



Adobament mixt vegetal-zinc

Josep Maria Morera i Prat

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.

Tesi doctoral presentada per En/Na

Josep Maria MORERA I PRAT

amb el títol

"Adobament mixt vegetal-zinc"

per a l'obtenció del títol de Doctor/a en

QUÍMICA

Barcelona, 16 de novembre de 1994

Facultat de Química
Departament de Enginyeria Química i Metal·lúrgia



UNIVERSITAT DE BARCELONA



A la Carne, al David i a la Mireia.

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, comprensió, confiança i bons consells del Dr. José Costa-López i del Dr. Agustí Marsal, Director i Tutor de la tesi respectivament, del Dr. Albert Manich i de les professores Esther Bartolí i M^a Dolors Borrás.

L'ajut financer otorgat pel Programa Sectorial de Promoción del Conocimiento de la DGI-CYT, PB 91/0067 i les facilitats proporcionades per l'Escola d'Adoberia d'Igualada també han sigut elements decisius per poder dur a terme aquesta tesi.

A tots ells, moltes gràcies.

ÍNDEX

I. Objectiu	1
II. Antecedents	5
III. Part teòrica	11
1. INTRODUCCIÓ	13
2. PROCÉS D'ADOBAMENT DE LA PELL	14
2. 1. Introducció	14
2. 2. Generalitats	14
2. 3. La matèria primera	15
2. 4. La conservació de la pell en brut	17
2. 5. Els recipients utilitzats	18
2. 6. Variables a tenir en compte	19
2. 7. El remull	19
2. 8. Pelada i calciner	20
2. 9. El descarnat	21
2.10. El dividit	22
2.11. El descalcinat	22
2.12. El rendit	23
2.13. El desgreixatge	24
2.14. El píquel	25
2.15. L'adobament	26
2.15.1. Generalitats	26
2.15.2. Productes adobants	28
2.15.3. Adobament amb crom i altres metalls	30
2.15.4. Adobament amb extractes vegetals	33
2.15.5. Adobament amb altres productes	34
2.16. Escorregut i rebaixat del cuir	34
2.17. El neutralitzat	35

2.18. El readobatge	36
2.19. La tintura	39
2.20. El greixatge	41
2.21. L'escorregut	42
2.22. El repassat o estirat	43
2.23. L'assecatge	43
2.24. Operacions mecàniques	44
2.25. L'acabat	45
2.26. Adobaments específics més relacionats amb el tema estudiat	47
2.26.1. Adobament mixt vegetal-alumini	47
2.26.2. Adobament amb zinc	49
2.26.3. Adobament mixt vegetal-zinc	50
3. EL ZINC	50
3. 1. Generalitats	50
3. 2. Química del zinc	52
3. 3. Sulfat i acetat de zinc	54
3. 4. Anàlisi del zinc	56
3.4.1. Introducció	56
3.4.2. Tècniques d'anàlisi del zinc	56
3.4.3. Determinació de zinc per espectrofotometria d'absorció atòmica	60
3.4.3.1. Metodologia per analitzar el zinc present en les pells i els banys residuals	61
4. METODOLOGIA DELS ASSAIGS FÍSICS SOBRE PELL	
REALITZATS EN LA PART PRÀCTICA	62
4. 1. Tallament de les mostres	62
4. 2. Presa de mostres	62
4. 3. Condicionament	63

4. 4. Mesura del gruix	64
4. 5. Mesura de la resistència a la tracció i del percentatge d'allargament a la tracció	64
4. 6. Mesura de la resistència a l'esquinçament	65
4. 7. Mesura de la distensió i resistència de la capa de flor en l'assaig de l'esclat	65
4. 8. Assaig dinàmic d'impermeabilitat de cuir per a empenya	66
4. 9. Temperatura de contracció	67
5. DISSENYS ESTADÍSTICS D'EXPERIMENTS	68
5. 1. Conceptes bàsics d'optimització	68
5. 2. Dissenys factorials a dos nivells	70
5. 3. Mètodes de superfície de resposta	73
6. BLOQUEIG DELS GRUPS REACTIUS DEL COL.LAGEN PER ESTUDIAR LA SEVA REACTIVITAT	75
6. 1. Introducció	75
6. 2. Bloqueig del grups carboxílics del col.lagen	76
6. 3. Bloqueig del grups carboxílics del col.lagen d'una pell	79
IV. Part experimental	81
1. INTRODUCCIÓ	83
2. MATERIAL I PRODUCTES EMPRATS	83
2. 1. Matèries primeres	83
2. 2. Utillatge	84
2. 3. Productes	84
3. PROVES PER ESTABLIR LA POSSIBILITAT D'UN ADOBAMENT VEGETAL-ZINC	85
3. 1. Determinació de l'efecte adobant del zinc	85
3. 2. Corbes de basificació	87
3. 3. Prova preliminar d'adobament mixt sobre corders	93
3. 4. Prova preliminar d'adobament mixt sobre vacú	96

3. 5. Proves preliminars d'adobament mixt sobre serratges	98
3. 6. Conclusions de l'estudi preliminar	101
4. ADOBAMENT MIXT VEGETAL-ZINC SOBRE SERRATGE VACÚ	102
4. 1. Introducció	102
4. 2. Primera prova	104
4.2.1. Objectiu	104
4.2.2. Desenvolupament	104
4.2.3. Resultats	105
4.2.4. Conclusions	106
4. 3. Segona prova	107
4.3.1. Objectiu	107
4.3.2. Desenvolupament	107
4.3.3. Resultats	107
4.3.4. Conclusions	108
4. 4. Tercera prova	109
4.4.1. Objectiu	109
4.4.2. Desenvolupament	109
4.4.3. Resultats	110
4.4.4. Conclusions	111
4. 5. Quarta prova	111
4.5.1. Objectiu	111
4.5.2. Desenvolupament	112
4.5.3. Resultats	112
4.5.4. Conclusions	113
4. 6. Cinquena prova	114
4.6.1. Objectiu	114
4.6.2. Desenvolupament	114
4.6.3. Resultats	114
4.6.4. Conclusions	115

4. 7. Sisena prova	115
4.7.1. Objectiu	115
4.7.2. Desenvolupament	115
4.7.3. Resultats	116
4.7.4. Conclusions	116
4. 8. Setena prova	117
4.8.1. Objectiu	117
4.8.2. Desenvolupament	117
4.8.3. Resultats	117
4.8.4. Conclusions	118
4. 9. Vuitena prova	118
4.9.1. Objectiu	118
4.9.2. Desenvolupament	118
4.9.3. Resultats	119
4.9.4. Conclusions	121
4.10. Novena prova	122
4.10.1. Objectiu	122
4.10.2. Desenvolupament	122
4.10.3. Resultats	123
4.10.4. Conclusions	124
4.11. Conclusions	125
5. ADOBAMENT MIXT VEGETAL-ZINC SOBRE PELLS DE CORDERS	126
5. 1. Introducció	126
5. 2. Part qualitativa	127
5.2.1. Objectiu	127
5.2.2. Desenvolupament	127
5.2.3. Resultats	132
5.2.4. Conclusions	137
5. 3. Part quantitativa	140

5.3.1. Objectiu	140
5.3.2. Desenvolupament	140
5.3.3. Resultats	143
5.3.4. Conclusions	192
6. CONSIDERACIONS SOBRE EL MECANISME	203
6. 1. Introducció	203
6. 2. Desenvolupament	204
6. 3. Resultats	205
6. 4. Conclusions	207
7. CONSIDERACIONS SOBRE L'IMPACTE ECOLÒGIC EN LES AIGÜES RESIDUALS	208
7. 1. Introducció	208
7. 2. Desenvolupament	208
7. 3. Resultats	209
7. 4. Conclusions	210
V. Annexos	211
ANNEX I	213
1. Introducció	213
2. Corbes de basificació	213
2. 1. Corbes amb extracte de quebratxo	213
2. 2. Corbes amb extracte de castanyer	215
3. Resultats absoluts de les proves adobades	217
3. 1. Proves adobades amb mimosa	217
3. 2. Proves adobades amb quebratxo	219
3. 3. Proves adobades amb castanyer	221
ANNEX II	223
1. Introducció	223
2. Primera Prova	224
2. 1. Resultats absoluts	224

2. 2. Anàlisi dels resultats percentuals	227
3. Segona Prova	231
3. 1. Resultats absoluts	231
3. 2. Anàlisi dels resultats percentuals	233
4. Tercera Prova	243
4. 1. Resultats absoluts	243
5. Quarta Prova	246
5. 1. Resultats absoluts	246
5. 2. Anàlisi dels resultats percentuals	249
6. Cinquena Prova	255
6. 1. Resultats absoluts	255
7. Sisena Prova	258
7. 1. Resultats absoluts	258
8. Setena Prova	261
8. 1. Resultats absoluts	261
8. 2. Anàlisi dels resultats percentuals	264
9. Vuitena Prova	272
9. 1. Resultats absoluts	272
9. 2. Anàlisi dels resultats percentuals	275
10. Novena Prova	287
10.1. Resultats absoluts	287
10.2. Anàlisi dels resultats percentuals	290
ANNEX III	296
1. Introducció	296
2. Resultats de les proves qualitatives sobre pell de corder	296
2. 1. Resultats absoluts de les proves d'adobament mixt	
extracte vegetal-zinc	296
2. 2. Resultats dels blancs	299
3. Anàlisi de la variança de cada prova	300

ANNEX IV	343
1. Introducció	343
2. Adobament mixt mimosa-zinc	344
3. Adobament mixt quebratxo-zinc	357
4. Adobament mixt castanyer-zinc	371
VI. Resum i Conclusions finals	385
VII. Recomanacions	395
VIII. Bibliografia	399

I. OBJECTIU

L'objectiu d'aquest treball és l'estudi de l'adobament mixt vegetal-zinc per tal d'obtenir les dades necessàries que permetin optimitzar el procés segons l'article final desitjat.

Per assolir aquest objectiu caldrà estudiar quins dels paràmetres físics i químics que formen part d'un procés d'adobament influeixen en els resultats obtinguts al realitzar sobre la pell adobada els assaigs físics i les anàlisis químiques que permeten avaluar la qualitat de la pell.

Perquè una pell sigui acceptable pel comprador que vol fabricar un article determinat, ha de complir unes exigències mínimes determinades i uns requisits puntuals que no sempre són els mateixos. Així, mentre que per a determinats articles convé que la pell costi molt d'estripar, per a altres articles convé més que la pell tingui una certa repel·lència a l'aigua, per a altres convé que en tibar-la no s'allargui, etc.

Per això, l'estudi de la variació de les principals propietats de la pell adobada respecte a les variacions efectuades en el procés, proporciona la informació necessària per poder dissenyar el procés més adequat d'adobament en funció de l'article final desitjat.

Fer aquest estudi serà, doncs, el camí a seguir més

lògic per tal d'assolir l'objectiu plantejat.

II. ANTECEDENTS

L'adobament de les pells és una tasca que es ve realitzant des de fa milers d'anys.

Per adobar les pells, o sigui, convertir la pell dels animals en un material que no es podreixi i apte per a l'ús de la gent, s'han fet servir al llarg del temps diversos productes que permeten, encara que amb diferents graus d'efectivitat, assolir aquesta fita. Aquests productes són coneguts en la indústria adobera amb el nom d'adobants.

Han estat utilitzats com a adobants, esmentats de forma cronològica, productes tals com els greixos, les sals d'alumini, els extractes vegetals i les sals de crom.

L'adobament amb sals bàsiques de crom(III) és segurament el més emprat avui en dia i permet obtenir uns cuirs amb unes propietats característiques, i diferents a les obtingudes si s'utilitza qualsevol dels altres adobants coneguts per processar la pell.

Aquest adobament permet obtenir cuirs amb una temperatura de contracció (temperatura a la qual les fibres dèrmiques es desnaturalitzen) superior als 100°C, cosa que a

la pràctica permet als sabaters l'aplicació de vapor d'aigua sobre el cuir per modelar-lo i donar la forma adequada a l'empenya de la sabata.

Aquesta operació no és indispensable per fer les sabates, però és la més fàcil i econòmica.

Com que l'adobament al crom és gairebé l'únic que permet assolir temperatures de contracció superiors a 100°C i és alhora un procés fàcil de realitzar i el més rendible econòmicament parlant, la major part de cuir emprat en les empenyes de les sabates i en moltíssims altres articles és adobat amb crom.

El segon adobament més emprat és l'adobament amb extractes vegetals. Aquest adobament permet obtenir cuirs amb temperatures de contracció de l'ordre dels 80°C en els casos més favorables.

Aquest adobament és útil per fer cuirs molt plens (soles de sabates) o d'aspecte més natural que els adobats al crom (marroquineria) però, quan es fa cuir per a empenya de sabata adobant amb extractes vegetals, el sabater ha de seguir un procés més delicat en fabricar la sabata i, a més, aquesta surt més cara.

Els altres tipus d'adobament emprats en l'actualitat es fan servir per obtenir articles molt concrets (p. ex. adobament a l'oli per obtenir pergamí) o en camps en què el color verd que dona el crom és un inconvenient (p. ex. en pelleteria).

Per tant, des de la seva introducció, l'adobament amb

crom ha significat una solució idònia i en molts casos única per a la fabricació de gran nombre d'articles de pell.

En els últims anys però, les pressions de tipus mediambiental referides al crom han fet que s'obrissin i es revisessin línies d'investigació per minimitzar l'ús del crom i per recuperar els residus provocats per la seva utilització (1/6). Aquest mateix cas es dóna quant al desenvolupament de processos d'adobament alternatius exents de crom (7/12). Dintre d'aquesta darrera línia esmentada s'ha estudiat més a fons l'adobament mixt extracte vegetal-alumini.

Les característiques d'aquest adobament mixt amb les cites bibliogràfiques corresponents es descriuen amb més detall en l'apartat teòric d'aquest treball, però en aquest punt és convenient remarcar que presenta la particularitat (cosa que només passa també amb l'adobament al crom) de permetre obtenir cuirs amb una temperatura de contracció superior als 100°C, condició indispensable per poder fabricar les sabates tal com es fa actualment.

S'ha postulat, a més, que els mecanismes de formació d'enllaços transversals entre les fibres de col.lagen de la pell, enllaços que són la raó per la qual la pell s'adoba, eren diferents als coneguts fins aleshores.

Aquest fet ha obert una sèrie de possibilitats d'adobament mixt extracte vegetal-metall inèdites fins al moment, i que no només és interessant estudiar per raons

purament científiques, sinó com a possibles alternatives a considerar en el cas que, pel motiu que fos, la utilització del crom com a adobant esdevingués impossible.

Una d'aquestes possibilitats, l'adobament mixt extracte vegetal-zinc, de la qual no s'ha trobat cap menció en la investigació bibliogràfica preliminar, és l'estudiada en aquest treball.

El fet que aparentment ningú no s'hagi preocupat d'investigar aquesta possibilitat rau, a més de la manca de pressions de tipus ecològic, en el poc efecte adobant del zinc per si sol i en el desconeixement fins fa poc del possible mecanisme de l'adobament vegetal-alumini.

III. PART TEÒRICA

1. Introducció

En tractar aquest treball d'un procés d'adobament, s'ha considerat que, el més adequat, seria proporcionar una informació de caire descriptiu i general d'aquest procés i aprofundir després en el cas concret de l'adobament vegetal-alumini, que és el més relacionat químicament amb l'adobament estudiat. També s'ha donat una visió dels estudis en els quals el zinc intervé d'alguna manera en un procés d'adobament i de les publicacions realitzades sobre l'adobament vegetal-zinc.

En un altre apartat es descriuen, també de forma general, algunes de les característiques del zinc i de les seves sals emprades en el treball. A aquesta descripció s'ha afegit un recull de mètodes d'anàlisi del zinc, així com el

mètode emprat en el treball per conèixer el contingut de zinc en les pells i els banys residuals.

Atesa la generalitat dels temes esmentats, tant en la descripció global dels processos d'adobament com en tractar de les propietats generals del zinc, s'ha considerat conseqüent donar com a referències bibliogràfiques una sèrie de llibres prestigiosos que tracten en profunditat i detall els temes descrits, ja que la informació continguda en ells permet obtenir una visió global dels temes, que és el que es pretén.

En aquest apartat teòric també 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. Procés d'adobament de la pell

2.1. INTRODUCCIÓ

La transformació de la pell d'un animal en el cuir que coneix el consumidor en forma de sabates, moneders, cinturons, jaquetes i molts altres articles, implica la realització de tot un seguit de processos (físics, químics i mecànics) cada un dels quals té una finalitat pròpia englobada dintre d'un objectiu final: el producte que

arribarà als compradors, que són els magatzemistes o els manufacturadors (fabricants de sabates, per exemple).

Aquí s'intentarà donar una idea sobre aquestes operacions necessàries per transformar la pell en brut, formada fonamentalment per proteïnes, i que en aquest estat es faria malbé ràpidament, en un producte estable, força resistent als atacs externs i que, degudament treballat, dóna lloc a uns productes manufacturats apreciats, en general, com a símbol de qualitat (13/16).

2.2. GENERALITATS

Les primeres operacions es coneixen entre la gent del ram com a "processos humits o de ribera" degut a la permanent i necessària presència de l'aigua en tots ells, tant en els banys que es fan servir per efectuar les reaccions químiques com dins de la pell en tot moment.

Són: el remull, la pelada, 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.

Les pells d'oví en les quals es vol conservar la llana i la pelleteria (visons, astracans, etc.) requereixen uns processos específics, per la qual cosa aquí no es tractaran a fons aquests articles.

Segons quin sigui el tipus de pell (boví, oví, porcí) i l'article final desitjat, la pell es sotmet o no a cada una

de les operacions de ribera. Així, si el producte final desitjat és una catifa amb pèl, no es fa ni la pelada ni el calciner, ja que l'eliminarien. També es varia en cada cas la intensitat amb què s'aplica el procés. Per exemple, una pell de vaca es desgreixa molt menys que una d'ovella, ja que de per si, aquesta última porta molt més greix natural.

De les operacions esmentades n'hi ha alguna en la qual l'efecte sobre la pell és purament mecànic (descarnat, dividit, rebaixat, etc.) i d'altres en les quals és físic i químic (la resta).

2.3. LA MATÈRIA PRIMERA

La pell que arriba a l'adober està formada per tres capes ben diferenciades: l'epidermis, la dermis i el teixit subcutani.

La part que interessa l'adober és la dermis i, en el curs dels processos humits, s'eliminen les altres dues parts.

La dermis està constituïda fonamentalment per fibres d'una proteïna anomenada col.lagen, però també conté fibres elàstiques, reticulina, vasos sanguinis, nervis, cèl.lules grasses i teixit muscular.

La composició percentual d'aquests components varia estatigràficament de la capa superior anomenada "flor" fins a la inferior anomenada "carn". L'estructura del col.lagen varia també entre diferents espècies (una pell d'ovella és molt diferent d'una pell de vaca) i, dintre d'una mateixa

espècie, amb l'edat, procedència, etc., de l'animal. De fet, els adobers diuen que "no hi ha cap pell que es comporti exactament igual".

Actualment es coneixen 19 tipus diferents de col.lagen en els vertebrats, de la majoria dels quals es coneix la composició i la seqüència dels seus aminoàcids.

Normalment, apareixen diversos tipus de col.lagen en la pell dels animals, però l'anomenat Tipus I és el majoritari.

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

La unió d'unes 7000-8000 protofibril·les forma una fibril·la. S'anomena fibra la unió de fibril·les i, un feix de fibres, que té un diàmetre aproximat de 5 micres, es forma per unió de les fibres.

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

Es considera que els principals grups químics que intervenen en l'adobament són els següents:

- Hidroxílic, contingut en la Serina, la Treosina, la Tirosina i la Hidroxiprolina.
- Àcids, continguts en els àcids Aspàrtic i Glutàmic.
- Amida, continguts en l'Asparagina i la Glutamina.

- Amina, contingut en la Lisina, l'Arginina, la Histidina i la Hidroxilisina.

Com que hi ha un lleuger excés de grups químics bàsics respecte als àcids, la pell tal com surt de l'animal té un pI entre 7 i 8.

Es pot definir l'adobament com el tractament del col.lagen de la pell que en comporta una estabilització.

2.4. LA CONSERVACIÓ DE LA PELL EN BRUT

Una vegada s'ha sacrificat l'animal a l'escorxador, s'ha separat la pell de la resta del cos i, fins que aquesta pell arriba a l'adober, se li apliquen uns tractaments que permeten la seva conservació temporal.

Aquests tractaments depenen del país d'origen, de les condicions climatològiques, del tipus d'animal, etc.

Els dos tractaments més habituals són l'assecatge i el salat. Tant l'un com l'altre busquen la no proliferació de bacteris en un camp abonat com és la pell, en la qual hi ha a més de les proteïnes, sang i cascària.

Tal com indiquen els noms dels tractaments, es tracta o bé d'assecar la pell o bé de conservar-la per mitjà de sal comuna. Tots dos procediments busquen la deshidratació de la pell i s'ajuden amb bactericides.

2.5. ELS RECIPIENTS UTILITZATS.

Els recipients on s'efectuen les reaccions químiques poden ser les tines, les molinetes o els 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. Els bombos donen major efecte mecànic que les molinetes i per tant, l'operació s'efectua en condicions més dràstiques.

Per a qui no n'hagi vist mai cap, es pot comparar una tina amb un safareig, una molineta amb el mateix safareig però amb unes pales agitadores, i un bombo amb el tambor d'una màquina de rentar automàtica amb uns pivots a dintre que colpegen les pells. Aquest tambor té una porta que es pot tancar hermèticament i un forat a l'eix que també es pot tapar, i no té els forats per on s'escorre l'aigua en la màquina de rentar.

Les molinetes i els bombos es fabriquen de fusta o de polièster i fibra de vidre, i les tines, d'obra en la majoria dels casos.

La capacitat útil de les molinetes i dels bombos pot variar molt. La quantitat de pell a tractar va relacionada amb l'article final. Normalment, en molineta es treballa amb pesos de 150-1000 Kg de pell i en bombo de 500-5000 Kg de pell.

2.6. VARIABLES A 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 a 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.

2.7. EL REMULL

Una vegada la pell en brut (fresca, salada o seca) arriba a l'adobar se li 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 humit: el remull.

El remull és un tractament de la pell en brut amb aigua i busca la humectació i netejar la pell de sang, cascàries, microorganismes, línfes, 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 normalment més 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. Baixen la tensió superficial de l'aigua afavorint la seva penetració dins la pell i alhora emulsionen part del greixos naturals. Els productes formats per la condensació de l'òxid d'etilè amb alcohols grassos són molt utilitzats.

- Productes alcalins tals com carbonat sòdic o sulfur sòdic, que neutralitzen els àcids grassos produïts per l'oxidació dels greixos naturals, formant sabons que afavoreixen la humectació de la pell.

- Sals neutres i enzims que ajuden a solubilitzar les proteïnes interfibril.lars.

- Antisèptics, que eviten el creixement bacterià en el remull.

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

2.8. PELADA I CALCINER

De fet son dues operacions però sovint es fan alhora.

La pelada consisteix en l'eliminació de l'epidermis i el pèl de la pell i el calciner en una hidròlisi de proteïnes que produeix un afluixament de l'estructura fibrosa del col.lagen o, dit en altres paraules, el calciner "buida" la pell.

Els productes que es fan servir per depilar són el sulfhidrat i el sulfur sòdic. Degut al seu caràcter reductor trenquen els ponts de disulfur de la queratina (proteïna del

pèl).

Pel calciner es fa servir l'hidròxid càlcic, que trenca els ponts d'hidrogen que existeixen entre les fibres de col.lagen.

La pelada i el calciner es poden fer, o bé en un dels recipients ja citats o bé per "empastifat".

En el primer cas, s'afegeixen els productes al recipient sobre l'últim bany de remull o sobre bany nou. Aquests productes es dissolen i van actuant. Les variables físiques i químiques són diferents segons l'article que es busca i la pell que es processa.

En el segon cas, es fa una pasta amb els productes i un espessant, i es "pinta" amb ella el cantó carn (on no hi ha el pèl). La pasta va penetrant i s'acaba el procés quan el pèl es pot arrencar tibant amb la mà. Es fa d'aquesta manera quan són pells ovines i es vol recuperar la llana.

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

2.9. 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 les 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.

2.10. EL DIVIDIT

Quan la pell és massa gruixuda per l'article que es busca, es passa per una màquina que té una cinta sense fi d'acer 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, per fabricar sabates esportives. En cas contrari, es fa servir per fabricar coles i gelatines.

2.11. EL DESENCALCINAT

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. Ens interessa eliminar-los perquè si no aquests compostos produirien problemes d'absorció impeding un bon adobament posterior i donant com a resultat defectes en el producte final, tals com taques, poca resistència i altres.

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

Aquesta operació s'efectua normalment a pH entre 8-9 i a una temperatura d'uns 35°C, tant per ajudar a la

solubilització com perquè el bany sigui adequat per aprofitar-lo en la següent operació: el rendit.

El desencalcat es fa en molineta o bombo i, segons l'article que es busca, es desencalcina totalment (articles tous) o no (articles durs).

Es regula la intensitat del desencalcat per la temperatura del bany, l'efecte mecànic, el temps i la quantitat de desencalcinant.

Si cal, es fa un segon desencalcat.

2.12. EL RENDIT

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

Químicament es pot explicar aquest efecte dient que els enzims utilitzats peptidisen 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.

El rendit es fa en molineta o en bombo i sobre el bany de desencalcat o en bany nou.

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

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

Les variables temps, efecte mecànic, quantitat i concentració del rendent, 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.

Si no es fa el desgreixatge sobre el bany de rendit, aquest es llença i es renten les pells amb aigua freda per interrompre d'aquesta manera l'acció dels enzims.

2.13. 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 entre 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 perjudiquen el resultat final de tot l'adobament. És per això que cal eliminar, almenys en part, aquest greix propi de la pell.

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

En el primer cas es pot fer servir, en un bany a 30-35°C de temperatura, un tensioactiu que emulsióni directament el greix i després, fer un bon rentat amb aigua

tèbia per eliminar l'emulsió.

En el segon cas es poden portar les pells a un pH 4.5-5 i dissoldre el greix amb petroli (o un dissolvent similar) emulsionat amb un tensioactiu no iònic. Després es renta diverses vegades amb solució d'aigua amb sal per eliminar el dissolvent i el greix dissolt o emulsionat.

2.14. 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'adobant a utilitzar posteriorment.

Un píquel fort (pH 1-1.5) també és un mètode per conservar pells ovines, fins i tot durant un any, sense danys per a la pell.

Al final del píquel generalment es deixa la pell a pH entre 2 i 3.5. Aquest grau d'acidesa inflaria la pell per òsmosis obstaculitzant 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 més utilitzats 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.

Les pells conservades per piquelat s'han de despiquejar

parcialment abans del desgreixatge. Es fa amb solució d'aigua saturada de clorur sòdic que conté àlcalis dèbils com el bicarbonat i l'acetat sòdic.

Una vegada acabat el piquelat (o el despiquelat) les pells estan a punt de ser adobades.

2.15. L'ADOBAMENT

2.15.1. Generalitats

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, assolint 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 només 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 pergami.

L'experiència demostra que els productes per adobar la pell tenen que ser almenys bifuncionals; generalment són polifuncionals a fi de poder reaccionar amb diferents cadenes del col·lagen al mateix moment.

L'experiència demostra també que, a més de polifuncionals, cal que tinguin una mida molecular adequada a fi de poder arribar als grups funcionals superficials de diferents cadenes del col·lagen. Aquesta mida no pot ser molt grossa, almenys al principi de l'adobament, ja que es corre el risc que no puguin introduir-se fins a la microestructura del col·lagen.

Els enllaços transversals en què es basa l'efecte adobant poden ser de diferents tipus, segons quin sigui l'adobant emprat.

Així, en l'adobament amb sals de crom i d'alumini, es creu que la fixació es basa principalment en la formació d'enllaços covalents entre els grups carboxílics del col·lagen i els complexos del metall. En el cas de l'adobament amb extractes vegetals, es creu que l'efecte adobant es produeix principalment degut a la formació de múltiples enllaços tipus pont d'hidrogen i d'enllaços dipolars amb la intervenció dels grups hidroxílics dels tanins i dels grups amídics o peptídics de la proteïna. Tot i això, no es descarta la participació d'altres efectes

enllaçants en ambdós tipus d'adobament.

El cas és que, de fet, encara que en la majoria de casos s'ha identificat el tipus d'enllaç que és el major responsable de l'adobament, s'estableixen altres tipus d'enllaç entre el col.lagen i l'adobant que, encara que secundàriament, també influeixen en l'efecte adobant final. Fins i tot hi ha casos en què no s'ha aclarit el pes real de la influència d'un tipus d'enllaç enfront d'un altre en l'efecte adobant aconseguit.

Com que la reacció es fa en medi aquós, els adobants han de ser solubles en aigua, o formar dissolucions coloidals de micel.la molt petita (molt disgregats).

2.15.2. Productes adobants

En les plantes hi ha el taní, contingut en més o menys quantitat en les diverses parts de la planta. Aquests tanins vegetals es classifiquen en dos grans grups: els hidrolitzables i els condensats. Els primers són ésters dels àcids gàlic i elàgic de pes molecular elevat, i els segons són semblants a productes de condensació del fenol. Junt amb el tanins, en les plantes hi ha els anomenats no tanins, que no són altra cosa que tanins de pes i mida molecular molt baixos i molt o gens polifuncionals. Com és comprensible, aquests no tanins reaccionen amb el col.lagen de forma limitada però no per això menys interessant.

Actualment, la indústria química extreu de les plantes que tenen més alt contingut de taní aquests tanins i no tanins, obtenint uns extractes tàncics amb continguts del 55%

al 80% de tanins. Els més importants, industrialment parlant, són els extractes de castanyer, quebratxo i mimosa, tot i que n'hi ha d'altres que s'usen en menys quantitat per a articles especials.

A més dels extractes vegetals, la indústria química subministra altres productes adobants i, d'entre ells, els més importants són les sals de crom III. El més freqüent és el sulfat monobàsic de crom III.

Es fa servir sulfat monobàsic de crom III per obtenir les característiques dites abans de ser soluble en aigua i al mateix temps tenir un grau d'agregació molecular alta per estar relativament a prop de la precipitació, perquè el sulfat dibàsic de crom III és ja insoluble en aigua.

Es fan servir les sals de crom III molt més que les dels altres metalls, perquè fins al moment present no es coneix (o si es coneix, no s'ha fet públic) un altre metall o producte assequible que tingui semblant poder de formar enllaços estables amb el col.lagen (poder adobant), i doni, un cop fixat en el col.lagen, una base a la pell prou apta per poder assolir les qualitats que el mercat demana als articles de consum fets amb pell o cuir.

Com a exemple tenim que dona una pell que pot aguantar 100°C sense cap encongiment, fet que és imprescindible en la fabricació de la majoria de sabates. Dona a la pell la possibilitat de poder assolir un tacte semblant a la pell humana viva i, per això, molt agradable.

A més de les sals de crom es fan servir les sals

d'alumini en forma de sulfat d'alumini, alum de roca o sals bàsiques preparades per adobar la pell i que freqüentment són clorurs o sals d'àcids orgànics.

Les sals d'alumini no donen molta estabilitat a l'aigua ni a la temperatura i, per això, es fan servir molt menys. La seva principal aplicació com a producte adobant es troba en el camp de la pelleteria, on el pèl natural evita el contacte amb l'aigua de la pluja.

De forma semblant a l'alumini es comporten el ferro III, el zirconi i el titani, que actualment tenen un ús limitat com a productes adobants.

Altres productes aptes per adobar pells són els aldehids, olis de peix oxidables, resines d'urea, melamina, acríliques, etc. Tots aquests productes que tenen un ús limitat com a productes adobants, es fan servir generalment com a productes complementaris de l'adobament al crom, a fi de complementar, en determinats articles, les característiques desitjades.

En general, es pot dir que molts productes poden ser adobants, doncs com s'ha dit només cal que siguin polifuncionals amb capacitat de formar enllaços covalents i de mida molecular alta, però el que és més difícil és que, a més, donin a la pell una base adequada per ser transformada en un article de qualitat.

Actualment, l'adobament de les pells es fa amb sals de crom per a articles de confecció (napa i vellut), i per a la major part de cuir per a sabates i per a tapisseria.

L'adobament amb extractes vegetals serveix per a certs tipus de pells per a sabates i principalment per a la sola, folres, plantilles i per a marroquineria. En cert nombre d'articles es fan servir els dos adobants un darrera l'altre.

2.15.3. Adobament amb crom i amb altres metalls

En un bombo o bóta igual o semblant al que es fa servir en les operacions de rentat, desencalçinat i piquelat es tracten les pells que estan aproximadament a un pH de 3.5 procedents del píquel, amb un 30-80% de bany salí, i d'un 6% a un 12% de sals de crom III (generalment sulfat monobàsic de crom III). Després de l'addició inicial de sals de crom, es va apujant a poc a poc el pH, neutralitzant alhora l'àcid que tenia la pell piquelada i el sulfúric que es lliura per la hidròlisi de les sals de crom. Així aquestes es van tornant més bàsiques, augmenten la seva mida molecular i la reactivitat pel col.lagen, produint-se el fenomen de l'adobat.

Per apujar a poc a poc el pH (basificar) es fan servir: carbonat sòdic, bicarbonat sòdic, formiat sòdic, carbonat càlcic i òxid de magnesi, entre altres. Les quantitats són de l'ordre de l'1% al 3%. El pH final per a l'adobament es situa entre 3.8 i 4.2 en la majoria del casos.

Aquesta basificació s'ha de fer a poc a poc a fi de donar temps a les sals de crom més bàsiques perquè puguin entrar fins a la microestructura del col.lagen abans de fer-se insolubles, evitant la precipitació en la superfície de

la pell, que la tacaria de forma quasi irreversible (taques de crom).

Molt sovint, a més dels productes basificants, es fan servir els denominats emmascarants que, generalment, no són altra cosa que sals d'àcids orgànics en les quals l'anió forma un complex amb el crom, anul.lant en part la seva activitat inicial, afavorint així la penetració abans que la fixació. Les quantitats no poden ser molt altes perquè anul.larien massa la reactivitat del crom i no s'adobaria la pell. Com és natural, es fan servir ja des dels primers moments de l'adobament. S'empren quantitats de l'ordre del 1-2% calculats com sempre sobre el pes tripa de la pell (pes després de descarnar i dividir).

El procés dura de 6 a 8 hores durant les quals molt sovint es procura escalfar progressivament el bany i les pells a fi d'afavorir la reacció progressiva del crom amb el col.lagen.

Un cop acabat el procés en el bombo es deixen reposar les pells apilades unes 24-48 hores abans de continuar la fabricació. Amb això acaba de reaccionar el crom amb el col.lagen i s'eliminen menys restes de crom en els posteriors tractaments aquosos a què s'ha de sotmetre encara la pell al crom.

Amb un tractament amb fungicides al final de l'adobament i procurant que no s'assequin, es poden guardar i comercialitzar les pells en aquest estat (Wet-Blue).

L'adobament amb sals d'alumini, zirconi, ferro i

titani, es regeix per les mateixes variables i es fa de forma semblant. Les diferències més importants són: el pH òptim és diferent, generalment més baix, i la quantitat d'emascarants és més alta perquè les sals adobants d'aquests metalls s'hidrolitzen fàcilment i es podrien produir precipitacions mai desitjades.

Les pells adobades amb alumini, titani i zirconi es poden guardar i comercialitzar de forma semblant al Wet-Blue, anomenant-se en aquest cas Wet-White.

2.15.4. Adobament amb extractes vegetals

Es fan servir bombos semblants als de l'adobament al crom i cap la possibilitat de fer les primeres dosificacions d'extracte en tines i fer la fase final en el bombo.

Les pells piquelades o molt descalcines es sotmeten a un tractament amb tanins poc reactius (no tanins), que poden ser banys residuals o productes sintètics fenòlics sulfonats preparats ja per a això o una barreja de les dues coses (Preadobament).

Quan ja s'ha aconseguit que aquests productes penetrin fins a dins de la pell es fa l'oferta de les primeres quantitats de tanins més reactius. Es continua addicionant extractes vegetals en diverses ofertes esglaonades, alhora que es procura que, per efecte mecànic, es produeixi un augment de la temperatura fins quasi 40°C.

El procés té una durada variable segons si el sistema és a bombo, o en tina i bombo; també varia el temps segons

quin sigui el gruix de la pell, ja que la pell més gruixuda triga més a ser penetrada pels extractes. Es pot dir, doncs, que l'operació pot durar de 6 a 10 hores per a articles prims i poc carregats d'extracte, que generalment seran folre o marroquineria, o quasi una setmana en el procés tina-bombo per a sola. L'adobament només a bombo pot durar de dos a tres dies.

La quantitat d'extractes vegetals ofertada varia en funció dels articles, ja que com més dur ha de ser l'article (sola), més extracte cal posar-hi. Les quantitats oscil·len per això entre un 20-40% aproximadament, sobre el pes de la pell en tripa.

Al final de l'adobament es procura fixar els tanins a la pell abaixant el pH en alguns articles, en altres emprant sals de metalls alcalins-terris (Magnesi), i en alguns casos resines catióniques.

En tots els casos el repòs de les pells ja adobades durant unes 24-48 hores es quasi imprescindible.

2.15.5. Adobament amb altres productes

Aldehids, olis, resines, etc., s'apliquen a la pell de forma semblant a l'adobat al crom en uns casos, o a l'adobament al vegetal en altres casos. S'ha de tenir sempre present que cal començar amb poca reactivitat del producte cap al col·lagen i anar augmentant-la a poc a poc durant un temps un xic llarg. Les variables que s'utilitzen en la majoria dels casos són modificacions de concentració, pH, temperatura i temps de reacció.

2.16. 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 prèviament escórrer la pell. L'escorregut consisteix a fer passar el cuir entre dos cilindres envoltats de feltre que pressionen la pell provocant la sortida del bany residual d'adobament d'entre les fibres. L'humitat del cuir escorregut és aproximadament d'un 60%.

El rebaixat és una operació que fa passar la pell entre dos cilindres metàl·lics, dels quals un és llis, mentre que l'altre té ganivetes en forma d'"V" que tallen, traient encenalls del cuir. Amb aquesta operació es pot regular i igualar la diferència de gruix d'una part a l'altra del mateix cuir, i també d'un cuir a un altre.

La distància entre els dos cilindres és graduable i això permet obtenir cuir de diferent gruix final segons la graduació en què fem treballar la màquina.

2.17. EL NEUTRALITZAT

Una vegada rebaixats els cuirs adobats al crom, es 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.

Aquesta operació comença amb un rentat previ dels cuirs amb aigua. Sovint, aquesta aigua s'acidula amb un àcid fluix tal com el fòrmic o l'acètic fins a pH=4.

Després del rentat es fa el neutralitzat pròpiament dit, que consisteix en un tractament al bombo dels cuirs amb aigua i sals alcalines. Les més utilitzades són:

- Bicarbonat sòdic o amònic.
- Formiat sòdic o càlcic.
- Carbonat sòdic.
- Sintètics neutralitzants que acostumen a ser derivats de l'àcid naftalensulfònic o similars.

Aquesta operació es fa addicionant el neutralitzant dissolt en aigua de forma lenta i contínua per tal d'evitar crispar la flor i possibles precipitacions de crom. Es regula la penetració i el pH final segons l'article desitjat.

És convenient efectuar un rentat posterior amb aigua a fi i efecte d'eliminar les sals formades en la neutralització que conté el cuir.

Fet aquest rentat es passa al readobatge.

2.18. EL READOBATGE

En aquesta operació s'introdueixen diferents substàncies dins el cuir ja adobat. Aquestes substàncies acostumen a tenir caràcter adobant per elles mateixes però el què 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.

Les possibilitats de combinació adobament/readobatge són múltiples i aquí només es parlarà dels readobatges més usuals sobre cuir adobat al crom, encara que part del que es digui és vàlid en cuirs adobats amb extractes vegetals.

Els productes readobants més usuals en cuirs adobats al crom són:

- Sals de crom de diferent basicitat 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.

Amb aquest readobatge es busca normalment aconseguir cuirs tous, de flor llisa i gra fi.

- Sals d'alumini basificades.

Són normalment sulfats o clorurs d'alumini en diferents

graus de basificació.

Amb aquest readobatge es busca sovint millorar propietats tals com la plenitud, la solidesa en les tintures i la capacitat d'esmerilat.

- Extractes vegetals.

Ja s'han descrit en l'apartat de l'adobament. Provoquen, entre altres coses, un augment de la plenitud del cuir, cosa que permet millorar els cuirs d'estructura buida. També modifiquen altres propietats tals com la capacitat d'esmerilat, el tacte, el color i la finura de flor, entre d'altres.

Segons quin sigui l'extracte vegetal emprat, aquestes modificacions es donaran en diferents graus i, a vegades, s'utilitza una barreja de diferents extractes per tal d'aconseguir unes propietats concretes. Els extractes més emprats són els de mimosa, quebratxo i castanyer. En aquest tipus de readobatge també s'utilitzen productes com els sintètics derivats dels àcids naftalensulfònics, que s'afegeixen prèviament o en la primera dosificació, per tal de disminuir l'astringència dels tanins respecte del cuir adobat al crom i facilitar la penetració.

- Sintètics.

Són compostos de base fenòlica o naftalensulfònica de comportament semblant als extractes vegetals i, a vegades, es fan servir combinats amb aquests.

Les modificacions que els sintètics sols produeixen en el cuir adobat al crom són més fluixes que les produïdes

pels extractes vegetals, la qual cosa és lògica si es considera que els sintètics tenen menys astringència i el pes molecular més baix.

Existeixen sintètics que tenen una bona solidesa a la llum i que donen color blanc. S'utilitzen per obtenir cuirs molts clars, encara que és convenient preparar la pell des de l'operació d'adobament, utilitzant en aquesta el mínim de sal de crom possible, i també per triar els productes greixants adequats en la posterior operació de greixatge.

- Aldehids.

Els més emprats són el formaldehid i el glutaraldehid, encara que avui en dia es substitueixen a vegades per productes que són altres aldehids modificats.

Amb aquests productes es busca sobretot obtenir cuirs molt tous.

Al final del readobatge és convenient rentar bé els cuirs amb bisulfit sòdic per tal d'eliminar les restes d'aldehid que queda sobre el cuir i que no ha reaccionat, ja que si no podria polimeritzar i provocar poca fermesa de flor, manca de resistència i engroguiment.

- Resines.

Potser les més emprades són les acríl.iques i les de urea-formol.

Amb aquests productes es busca fonamentalment omplir les parts més buides del cuir, sovint les faldes, per tal d'uniformitzar-lo.

Segons la resina i la manera d'aplicar-la poden variar

certes propietats del cuir obtingut, tals com duresa, tacte, etc.

Després del readobatge i, a vegades, després d'un repòs per tal d'augmentar la fixació dels productes readobants, es passa, si cal, a la tintura del cuir.

2.19. LA TINTURA

Aquesta operació serveix per canviar el color que té el cuir degut als productes adobants. El color obtingut després de tenyir es pot modificar en el greixatge i això es té en compte de cara al producte final desitjat. Molt sovint el color final s'assolirà amb l'acabat, però en la tintura es busca un color el més semblant 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 desastre.

Segons quin sigui el destí del cuir (si es veurà el tall o no), la tintura pot fer-se travessada o no. Això depèn del colorant i productes auxiliars emprats, concentracions, temps de rodatge, temperatura, pH, etc.

També és molt important que el colorant quedi fixat al cuir, ja que, si no es fixa bé, el producte final baixarà de qualitat (p. ex. cas de sabata que destenyeix-->peus i mitjons tenyits). Aquesta fixació depèn fonamentalment dels productes adobants incorporats al cuir ja que, per exemple, en general és molt més fàcil fixar un mateix colorant dels

emprats habitualment en un cuir adobat al crom que en un altre adobat al vegetal. En menor grau, els productes afegits després de la tintura també poden afectar la fixació, encara que és més perillós l'efecte sobre el matís final.

Avui en dia, la gran majoria de tintures es fan en bombo. A més del colorant, i junt o prèviament a ell, s'afegeix al bombo una sèrie de productes que regulen el pH i la càrrega del cuir per facilitar la penetració i la correcta distribució del colorant en el cuir. La fixació es pot fer en aquest bany, si es vol fer un assecatge intermedi, o bé després del greixatge, si aquest s'efectua en el mateix bany, afegint-hi un producte àcid, normalment àcid fòrmic.

Si es miren els colorants des del punt de vista químic, es pot veure que els més emprats en adoberia són colorants sintètics de diverses famílies, destacant potser els diazoics i els triazoics. Ara bé, els adobers classifiquen els colorants d'una altra manera, basant-se a la vegada en la seva càrrega, la seva constitució i la seva actuació en front del substracte cuir.

Els 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 catiònics. 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.

2.20. 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 que presenti una flexibilitat i un tacte adequats.

Els productes emprats en aquesta operació s'anomenen greixos, encara que de fet existeixen avui en 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 constitució química.

L'operació de greixatge es realitza en bombo i els greixos s'addicionen prèvia emulsió amb aigua calenta. El bany de greixatge es fa amb aigua una mica calenta per tal d'evitar el trencament prematur de les emulsions dels greixos, els quals quedarien dipositats sobre el cuir o en el bany i no complirien la seva missió.

És important triar bé els tipus de greixos i els percentatges emprats ja que, modificant aquests dos paràmetres, s'arriba a diferents articles.

L'origen dels greixos pot ser animal, vegetal, mineral o de síntesi.

Molts dels greixos emprats sofreixen modificacions per

tal de fer-los solubles en aigua, ja que la majoria de matèries primeres són insolubles i no es podrien incorporar al cuir en medi aquós, perquè precipitarien al bany. Aquestes modificacions poden ser químiques (p.ex. sulfitació, sulfonació, sulfatació, etc.) o també per emulsió amb tensioactius.

Químicament es poden classificar els productes greixants en no iònics o crus, aniònics (sulfitats, sulfonats, sulfatats, sulfoclorats, ésters fosfòrics, parafines sulfoclorades, etc.) i catiònics (compostos d'amoni quaternari).

Una vegada s'ha fet rodar el bombo el temps suficient perquè els greixos hagin passat del bany al cuir, normalment s'acaba d'esgotar el bany acidificant amb àcid fòrmic, el qual afavoreix la fixació dels greixos al cuir.

Després del greixatge es deixen els cuirs en repòs com a mínim una nit ben estirats sobre cavallet o palet per tal que s'escorrin una mica i augmenti la fixació de colorants i greixos.

A continuació es passen per la màquina d'escórrer.

2.21. L'ESCORREGUT

Per escórrer, es fan passar els cuirs per una màquina que té dos cilindres recoberts per feltre. En passar entre ells, el cuir expulsa part de l'aigua que té degut a la pressió a la qual es sotmet. Aquesta operació té a més per finalitat que el cuir quedi pla i sense arrugues, augmentant

al màxim la superfície.

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

2.22. 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.

Les màquines de repassar s'assemblen aparentment a les de descarnar però les ganivetes no tallen i permeten estendre el cuir. La pressió efectuada allisa el gra de flor i permet evitar pèrdues de superfície.

2.23. 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 desitjat 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.

Del primer tipus d'assecatge cal esmentar:

- A l'aire lliure. Els cuirs es pengen i s'assequen per acció de l'aire lliure.

- En cambra i en túnel. També es pengen els cuirs i s'assequen per acció d'aire calent.

- Per bomba de calor. Es pengen els cuirs i s'assequen amb aire a baixa temperatura i força sec. Ve a ser una imitació controlada de l'assecatge a l'aire lliure.

Del segon tipus cal destacar:

- El pasting. S'enganxa el cuir per la flor, estirat, a una placa de vidre, i es fa circular per un túnel d'assecatge.

- El secoterm. S'enganxa el cuir per la carn, estirat, a una placa metàl·lica, per l'interior de la qual circula un líquid calent.

- El buit. S'estén i s'estira la pell sobre una placa horitzontal calenta. Es fa baixar una altra placa que tanca de forma hermètica i després es provoca una forta baixada de pressió.

- També es poden assecar els cuirs a l'aire lliure o en cambra de forma tensionada si prèviament s'estiren les pells i es claven, es subjecten o s'enganxen sobre plaques de fòrmica o estructures no compactes de fusta o metall.

És de gran importància controlar la humitat final dels cuirs i és convenient deixar-los reposar, una vegada secs, en un lloc amb la humitat adequada, durant un parell de dies, per tal d'obtenir uns resultats més uniformes en el producte final.

2.24. 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:

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

- Estovat. S'estova el cuir per acció mecànica per flexibilitzar-lo.

- Assecatge final. S'asseca el cuir per permetre un correcte acabat.

- 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.

- Abatanat. 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.

2.25. L'ACABAT

S'entén per acabat la sèrie d'operacions que es basen en el tractament superficial del cuir per tal de donar-li 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.

En les operacions d'acabat s'utilitzen molts productes, entre els quals podem destacar:

- Els pigments i colorants.
- Les laques.

- Les ceres naturals i sintètiques.
- Els lligants proteïnics, tals com la caseïna.
- Les resines, sobretot les acríliques i els uretans.
- Els olis.

Aquests productes, o barreges de productes, s'apliquen sobre el cuir en diferents capes de molt diferent composició i amb assecatges intermedis. El solvent pot ser l'aigua o bé un dissolvent (p.ex. acetat de butil, isopropanol, etc.) segons quina sigui la naturalesa dels productes constituents de la capa d'acabat.

La manera d'aplicar les solucions de productes varia segons l'article i les possibilitats de cada empresa. Entre els més importants cal destacar:

- Amb felpa o raspall.
- Polvorització amb pistola (aerogràfica o air-less).
- Màquina de rodets.
- Màquina de cortina.

Entre capa i capa d'acabat, o al final, es fan diferents operacions mecàniques tant per fer reticular l'acabat (cas de les resines) com per donar un altre aspecte al cuir (cas de les laques).

D'aquestes operacions cal destacar:

- El planxat. Per obtenir flor llisa, reticular resines, fer pujar el color, etc.
- El setinat. Per setinar i fer brillar els cuirs.
- L'abrillantat. Per allisar el gra de la flor i augmentar la brillantor.

- El polit. Per polir el cuir.
- El cilindrada. Per donar compacitat al cuir.

De tipus d'acabats n'hi ha molts, en funció de l'ús final de l'article treballat. A grans trets i esmentant els extrems, es pot fer un acabat basat en productes proteínics o basat en resines, anomenats també termoplàstics. També es pot fer un acabat respectant el color natural del cuir, o bé posant-hi un colorant que no cobreixi (acabat tipus "pura anilina"), o bé posant-hi pigments, la qual cosa permetrà cobrir el cuir i tapar els defectes de flor (p.ex. ratllades). Entremig, i/o combinant els extrems citats, s'obtenen un ventall d'acabats força considerable. La feina del tècnic en acabats és trobar el més adequat als seus interessos a partir de la seva matèria primera que, en aquest cas, és el cuir ja adobat.

Una vegada finalitzat l'acabat el cuir es mesura, si es ven per superfície (peus², habitualment), i s'empaqueta. Si es ven per pes (Kgs), l'operació es fa a la inversa, és a dir, s'empaqueta i es pesa. Sigui com sigui, el cuir ja està a punt per passar de les mans de l'adober a les del client.

2.26. ADOBAMENTS ESPECÍFICS MÉS RELACIONATS AMB EL TEMA ESTUDIAT

2.26.1. Adobament mixt vegetal-alumini

La combinació d'adobs vegetals amb l'alumini es va començar a efectuar per millorar determinades característiques de la pell adobada al vegetal. Avui en dia s'estudia

dins el camp de les tecnologies que podrien substituir l'adobament al crom en el cas que l'ús d'aquest fos prohibit o prohibitiu degut a qüestions relacionades amb el medi ambient.

Aquest adobament mixt es coneix des de fa molt temps. Ja s'emprava en l'Edat Mitjana per fabricar les pells anomenades "dóngoles" i totes les seves variants. Al llarg dels anys, moltes investigacions es van centrar en aquest tipus d'adobament (17/47) i es van constatar tota una sèrie d'efectes que presentaven les pells adobades per aquest sistema, tals com l'augment de la temperatura de contracció fins a superar els 100°C, la disminució de substàncies rentables, la resistència enfront del SO₂ i el NO₂, la resistència a la suor, l'augment de combinació de taní amb la pell, la resistència al calor humit, la resistència als àcids, la resistència als fongs, etc.

En els últims anys, la investigació sobre aquest adobament s'ha reactivat degut a l'interès per trobar alternatives a l'adobament amb crom (48/68).

El mecanisme de la coordinació de l'extracte i l'alumini amb la pell en aquest tipus d'adobament no ha estat explicat fins fa pocs anys.

Aquesta explicació va ser donada pràcticament alhora per dos científics que havien treballat de forma totalment independent (69, 70) i corroborada posteriorment per altres autors (71, 72).

La novetat d'aquesta explicació va ser el plantejament,

d'una manera fins aleshores desconeguda, de formar enllaços transversals entre les fibres del col.lagen.

En efecte, l'adobament amb sals metàl·liques (crom i alumini, principalment) es basa en la reacció entre l'adobant i els grups carboxílics del col.lagen, i l'adobament amb extractes vegetals es basa fonamentalment en la formació de gran nombre de ponts d'hidrogen entre l'adobant i els grups peptídics i amídics del col.lagen.

En primera instància, es va creure que l'efecte sinèrgic que es dona en adobar amb una sal metàl·lica com és l'alumini i un extracte vegetal era conseqüència de la suma de l'efecte adobant independent de cada un d'ells, però en realitat, com es va descobrir en els dos treballs ja esmentats, el que realment passa és que l'alumini fa de pont, coordinant-se alhora amb els grups fenòlics de diferents molècules de l'extracte, de manera que augmenta el nombre d'enllaços transversals entre fibres de col.lagen, provocant un major efecte adobant i, conseqüentment, un augment considerable de la temperatura de contracció del cuir.

Aquest fet va ser comprovat en dos extractes de diferent tipus com són la mimosa i el castanyer, i va suposar l'obertura d'un camp d'investigació nou, ja que, per una part, molts metalls que fets servir de forma individual no presenten cap interès com adobants, poden tenir-lo combinats amb l'extracte i, per una altra part, certs compostos fenòlics que utilitzats en solitari no són bons

adobants, podrien ser emprats en adobaments mixtos del tipus esmentat.

2.26.2. Adobament amb zinc

Sobre l'adobament amb sals de zinc no s'ha trobat bibliografia que descrigui cap experiment realitzat aplicant simplement sal de zinc per obtenir pells adobades.

Com es pot veure en la part experimental es va realitzar la prova d'un possible adobament amb sal de zinc i els resultats obtinguts van ser de pells pràcticament no adobades amb aspecte cornificat.

En la bibliografia es troben articles que parlen d'adobaments mixtos amb sals de zinc. Així, es parla d'adobaments amb sulfit de zinc amb EDTA (73), crom més zinc (74 i 75), adobaments amb complexos de zinc (76), readobatge amb complex de zinc i complexona (77) i d'adobament amb clorur de zinc i EDTA (78).

2.26.3. Adobament mixt vegetal-zinc

A l'inici d'aquest treball no es va trobar en la bibliografia cap referència a aquest tipus d'adobament mixt. Actualment hi ha publicat part d'aquest treball (79/82).

3. El zinc

3.1. GENERALITATS

El zinc, de pes atòmic 65.38 g i n° atòmic 30, és un metall blanc brillant que es torna platejat a l'aire, amb

estructura de cristalls hexagonals. Pertany al grup IIB de la Taula Periòdica i al mateix subgrup al qual pertanyen el cadmi i mercuri. Només forma compostos divalents. Té 5 estats isotròpics, 64, 66, 67, 68 i 70, i la seva abundància és del 48.9%, 27.8%, 4.1%, 18.6% i 0.6% respectivament.

El zinc es troba en la natura majoritàriament com a sulfur, carbonat o silicat. El sulfur de zinc està quasi sempre associat amb els sulfurs d'altres elements, especialment de cadmi, ferro o coure.

El zinc es va utilitzar com a constituent del bronze, des de fa 2000 anys, abans que fos reconegut com a un sol element. Un mètode antic de la fabricació de bronze involucrava l'escalfament d'un tros de coure amb carbonat de zinc (calamina) i un agent reductor com era el carbó. L'art de fondre zinc es va originar a l'Índia, viatjant cap a Xina, i va ser portat després cap a Europa pels portuguesos als volts del 1600. Un segle després en va començar el comerç a Europa.

S'utilitza el zinc per prevenir la corrosió de l'acer, del ferro i d'altres metalls, ja que la humitat l'ataca i es forma una capa d'òxid molt prima que impedeix una oxidació profunda.

Aquest procés de protegir altres metalls per recobriments amb zinc s'anomena galvanitzat. Quan la deposició de zinc es fa electrolíticament el procés s'anomena electrogalvanitzat. El zinc és un metall de poca duresa. En l'escala de duresa del mètode Mohs per a minerals

es troba entre el gipsi i la calcita, amb un valor de 2.5.

El zinc comercial és dúctil a temperatures elevades, depenent també del ferro que conté. El zinc pur és dúctil fins i tot a temperatura ambient. El zinc no té definit un punt de deformació.

La transmissió a l'aire del zinc provinent dels automòbils, combustió, incineració i erosió del sòl és generalment $<1\mu\text{g}/\text{m}^3$ fins i tot en àrees urbanes. En aquesta concentració, el zinc en l'aire no és un problema, però la pluja incrementa la concentració en els rius, rieres, etc., prop de les ciutats, encara que l'aigua destinada a l'ús humà rarament conté més de 5 mg/l.

El zinc no és tòxic per als humans, fins i tot es pot ingerir sense patir cap efecte. Dosis de l'ordre de 10 g causen nàusees i diarrees. És recomenable en la dieta d'un adult una quantitat de 15 mg/dia. Els animals tenen alta tolerància pel zinc, fins i tot els cavalls, que són els més sensibles, n'ingereixen 3000 mg/Kg del seu pes sense mostrar efectes tòxics. Els organismes marins són més sensibles, encara que s'han trobat moluscs que contenen uns 4000 mg/Kg del seu pes.

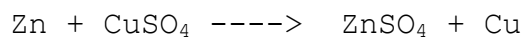
El zinc és necessari en la dieta per afavorir el creixement d'animals i humans.

3.2. QUÍMICA DEL ZINC

El zinc té un potencial d'electrode de +0,763. És electropositiu envers els altres metalls, excepte l'alumini

i el magnesi.

Un exemple de la capacitat del zinc per desplaçar altres metalls és la següent reacció:



La reacció completa és la base de la pila Daniell.

El zinc no és atacat significativament per l'aire a temperatura ambient, però l'atac comença a incrementar-se ràpidament a 225°C. La presència d'humitat en l'aire també influeix en l'atac encara que estigui a temperatura ambient; la presència de diòxid de carboni o diòxid de sofre també accelera l'atac.

En contacte amb altres metalls, el zinc es corrou més ràpidament que si no hi estigués i protegeix per acció electroquímica els metalls en contacte amb ell.

La pols de zinc es pot inflamar amb l'aire humit. El producte final d'una corrosió atmosfèrica és el carbonat bàsic hidratat.

El zinc pur es corroirà sota l'aigua només amb la presència d'aire, probablement degut a l'acció del diòxid de carboni que hi ha dissolt.

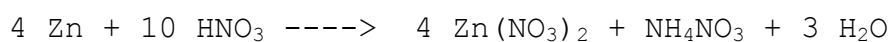
El clor, el fluor o el brom no ataquen el zinc a temperatura ambient, però la presència de vapor d'aigua fa que el zinc inflami fàcilment aquests elements. Aquests gasos, així com el HCl, i les seves solucions aquoses rarament ataquen el zinc. El zinc té una definida però limitada solubilitat en clor i brom fosos.

El zinc és un actiu agent reductor per a molts ions,

com el fèrric, el manganat i el cromat. Un altre exemple del seu poder reductor es veu en l'atac del zinc per l'àcid nítric.

En lloc de formar-se només nitrat de zinc, també es formen altres productes, com òxids de nitrogen, nitrogen i fins i tot nitrat amònic i hidroxilamina.

La reacció que produeix nitrat amònic es pot representar de la següent manera:



El zinc es dissol en bases fortes degut a la seva tendència a formar ions zincat, que generalment es representen com ZnO_2^{2-} , però que s'haurien de formular més correctament com $[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ o $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. No es coneix encara l'estructura de les espècies presents en la solució.

El producte de solubilitat del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ és de l'ordre de 10^{-11} , però en establir-se l'equilibri



a la pràctica és més soluble.

El zinc forma, en molts casos, compostos amb número de coordinació 6, però en general el número de coordinació és 4.

Els vapors de zinc redueixen el diòxid de carboni a monòxid de carboni, depenent de la temperatura, que sol ser de 1100°C .

Una barreja de pols de zinc i sulfur reacciona d'una forma explosiva i violenta.

El sulfur d'hidrogen ataca el zinc a temperatures normals, formant una capa de sulfur de zinc que evita un futur atac; a altes temperatures la reacció és bastant vigorosa.

3.3. SULFAT I ACETAT DE ZINC

El sulfat de zinc, de pes molecular 161.44, forma cristalls ortoròmbics incoloros de densitat 3.74 i índex de refracció 1.658, 1.669 i 1.670. La temperatura en la qual es descomposa en òxid de zinc i triòxid de sofre és d'uns 740°C. Les seves formes hidratades són $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ i $ZnSO_4 \cdot H_2O$. El sulfat monohidratat perd l'aigua per cristal·lització a la temperatura aproximada de 238°C.

La solubilitat en aigua és:

Temp. (°C)	0	10	20	30	40	50	60	80	100
g $ZnSO_4$ /100 ml aigua	42	48	54	62	70	74	72	66	61

El sulfat de zinc es prepara en un torrador porós de mineral de zinc amb àcid sulfúric. Es filtra el residu, tractant el licor filtrat amb pols de zinc per expulsar els metalls pesats. Quan el licor transparent filtrat s'ha

evaporat, cristal·litzat sulfat de zinc que es separa per filtració o centrifugació.

Una de les aplicacions més freqüents del sulfat de zinc és en la fabricació de "rayón". En aquesta manufactura, els filaments surten de la filera i es submergeixen en un bany que conté àcid sulfúric i sulfat sòdic. Es fa també una addició de glucosa per evitar la cristal·lització. Una altra utilització del sulfat de zinc és en agricultura que està agafant molta importància. També es fa servir en altres indústries tals com la d'electro galvanitzat, la de pintures i vernissos, la de fabricació de coles, etc.

L'acetat de zinc, de fórmula $Zn(C_2H_3O_2)_2$ i pes molecular 183.43, és blanc quan és pur, i cristal·lí en el sistema monocíclic. La seva densitat és d'1.84 i el seu punt de fusió és 235-237°C; la seva solubilitat en 100 ml d'aigua és de 30 g a 20°C i de 44.6 g a 100°C; la seva solubilitat en 100 ml d'alcohol és de 2.8 g a 25°C i de 166 g a 79°C.

L'acetat de zinc hidratat amb dues molècules d'aigua, és un sòlid estable en medi aquós per sota dels 100°C. Cristal·litzat en el sistema monocíclic formant grànuls incolors; té una densitat d'1.735 i una solubilitat en 100 ml d'aigua de 31.1 g a 20°C. La solució aquosa és neutra o lleugerament àcida (pH 5-6).

L'acetat de zinc es fabrica escalfant òxid de zinc amb àcid acètic, filtrant, acidificant el filtrat i evaporant-lo fins a la formació de cristalls. Durant el refredament la cristal·lització encara continua; els cristalls es separen

per centrifugació o filtració. S'utilitza en la protecció de fusta, com a mordent en tintures i en la fabricació de vernissos per pintura de porcellana. Una solució del 0,1-4% d'acetat de zinc s'usa com a astringent i antisèptic dèbil per a membranes mucoses i pell (83 i 84).

3.4. ANÀLISI DEL ZINC

3.4.1. Introducció

Els mètodes més freqüents per dur a terme l'anàlisi quantitativa de Zn són el colorimètric i el d'absorció atòmica. En el treball que ens ocupa es va optar per utilitzar la tècnica d'absorció atòmica per trobar el contingut de Zn tant en les pells ja readobades com en els banys residuals de l'operació de readobament.

3.4.2. Tècniques d'anàlisi del zinc

El Zn es pot determinar per mitjà de diferents tècniques. En aquest apartat se'n descriuen algunes i, en l'apartat següent, l'emprada en la part pràctica.

- Gravimetria:

Es determina el Zn com a 8-hidroxiquinaldinat.

El Zn pot ser precipitat per la 8-hidroxiquinaldina (2-metiloxina) en una solució d'àcid acètic-acetat, i d'aquesta manera el Zn pot ser separat de l'Al i del Mg. Si es tracta d'un compost pesat, com el $Zn(C_{10}H_8ON)_2$, es realitza després d'un assecatge previ a 130-140°C. El reactiu co-precipitat és volàtil a 130°C (85).

- Espectrofluorimetria:

El complex que forma el Zn amb l'oxina és fluorescent a la llum U.V. essent aquesta la base d'aquest mètode (86).

- Mètode polarogràfic:

El Zn es determina, després de fer una pre-electròlisi, per polarografia de redissolució anòdica impulsiva. El potencial del Zn és d'1 volt.

Els aparells necessaris són el polarògraf equipat amb una cèl·lula de tres electrodes, un de Hg anomenat Kemula, un contra-electrode de platí i un electrode de referència de calomelans; també es necessita un potenciostat i un enregistrator. Els reactius utilitzats són l'àcid perclòric superpur i nitrogen per fer bombollejar (87).

- Absorció atòmica electrotèrmica:

La solució s'injecta a l'interior d'un forn, on s'asseca, calzina i després, en una darrera fase, les sals de Zn es dissocien a l'estat de Zn atòmic.

Els aparells utilitzats són un forn d'atomització sense flama i un espectròmetre d'absorció atòmica equipat amb una làmpada de càtode de Zn i una de deuteri per evitar el soroll de fons, i també un enregistrator.

Les lectures es fan a una longitud d'ona de 213.9 nm i construint-se també una corba patró. El resultat s'expressa en mg/l (87).

- Procediment nefelomètric:

Les substàncies que interfereixen s'eliminen per mitjà de sulfur d'hidrogen; posteriorment s'enterboleix la solució mitjançant la seva reacció amb ferrocianur. Les concentra-

cions més apropiades per a la comparació directa amb estàndards són d'1-10 mg/l, ja que el contingut de Zn es concentra durant el procediment. El límit inferior de la mostra original és aproximadament 0.05 mg/l; el nivell òptim de comparació és d'uns 0,2 mg/l (88).

- Mètode turbidimètric:

Utilitza dietilditiocarbonat de sodi. El Zn es pot determinar amb ditizona (difeniltiocarbazona). El producte de reacció és vermell quan s'extrau en tetraclorur de carboni i s'usa per mesurar fotomètricament el contingut de Zn.

Per eliminar interferències s'utilitzen altres procediments que fan servir agents que formen complexos. D'entre aquests, es pot dir que el millor de tots és el bis-1-2-hidroxietil ditiocarbonat, que pot determinar quantitats de l'ordre de 0,01 mg/l de Zn (89).

- Mètode colorimètric directe:

Hi ha un mètode directe que usa Zircon per desenvolupar una coloració blava amb el Zn i metalls pesats ja que formen complexos amb el cianur. El Zn s'allibera selectivament amb hidrat de cloral i es combina d'una forma directa amb el reactiu del Zircon. Aquest procediment constitueix la base dels mètodes ASTM D1891, determinació de Zn en aigües industrials residuals. (90).

- Anàlisi de zinc pel mètode colorimètric:

El ferrocianur reacciona amb el zinc per donar un precipitat coloidal de ferrocianur de zinc susceptible a una

anàlisi colorimètrica.

Els reactius utilitzats són: àcid clorhídric ($d= 1,19$), solució de clorur d'amoni al 10%, solució de ferrocianur potàssic al 0,5%, solució patró de 1 g/l de zinc, en la qual hi ha 2.467 g de sulfat de zinc i 1000 ml d'aigua destil·lada, una altra solució patró de 0.010 g/l de zinc (10 ml del primer patró diluït a 1000 ml d'aigua destil·lada).

Per fer la corba patró s'agafen una sèrie de tubs on es posen els següents reactius:

n° dels tubs	0	1	2	3	4	5	6
Solució patró de 0.010 g/l zinc	0	1.25	2.5	3.75	5	6.25	12.5
Aigua destil·lada (ml)	25	23.7	22.5	21.2	20	18.7	12.5
HCl conc. (ml)	1	1	1	1	1	1	1
Clorur amònic (ml)	20	20	20	20	20	20	20
Sol. sulfat sòdic (gotes)	1	1	1	1	1	1	1
Correspondència mg zinc/l	0	0.5	1	1.5	2	2.5	5

S'agita cada tub i es deixa reposar uns minuts, després s'afegeix a cada tub 1 ml de solució de ferrocianur potàssic

0.5%. S'agita. Es deixa 5 minuts a les fosques i després s'efectuen les lectures amb espectròmetre a una longitud d'ona de 650 nm i es fa la corba patró.

Després es segueixen les següents instruccions:

Introduir en una proveta esmerilada de 50 ml, 25 ml d'aigua a analitzar. Afegir 1 ml d'àcid clorhídric, 20 ml de solució de clorur amònic 10% i una gota de solució de sulfat sòdic 10% i agitar després de cada addició. Al cap d'alguns minuts, afegir 1 ml de solució de ferrocianur potàssic 0.5%. Agitar. Deixar reposar en la foscor durant 5 minuts. Efectuar la lectura. Comparar el resultat amb la corba patró obtinguda anteriorment.

Per una presa de mostra de 25 ml, la corba dóna directament la concentració de zinc expresada en mg/l d'aigua.

Els límits d'utilització d'aquest mètode es situen entre 0.5 i 10 mg/l (87).

3.4.3. Determinació de Zn per espectrofotometria d'absorció atòmica

En l'espectrofotometria d'absorció atòmica es dirigeix un raig lluminós, a través d'una flama, a un monocromador i sobre un detector que mesura la quantitat de llum absorbida per l'element atomitzat en la flama. Cada metall té la seva pròpia longitud d'ona d'absorció característica. S'utilitza una làmpada de càtode buit de zinc, amb una longitud d'ona de 213'86 nm. Això proporciona un mètode relativament lliure d'interferències espectrals o de radiació. La quantitat

d'energia absorbida a una longitud d'ona característica és proporcional a la concentració de l'element en la mostra.

S'utilitza una flama d'aire-acetilè.

3.4.3.1. Metodologia per analitzar el zinc present en les pells i en els banys residuals

La metodologia seguida(91) va ser la següent:

- Anàlisi de zinc d'una pell:

Es pesen 0.40-0.48 g de pell trossejada, es posen en un Kjeldhal i s'hi afegeixen 3 ml d'àcid nítric i 10 ml de mescla d'àcid sulfúric-àcid perclòric (1:3). Es deixa bullir durant 30 minuts a foc lent, es deixa refredar i s'hi afegeixen 40 ml d'aigua destil·lada deixant bullir 15 minuts més. Es deixa refredar i s'enrasa fins a 1000 ml amb aigua destil·lada en un matrau aforat.

A partir d'aquesta solució i segons la concentració més o menys elevada de zinc, es fan les dilucions posteriors (10:100 o 20:50).

- Anàlisi de zinc d'un bany residual:

S'agafen 10 ml del bany i es posen en un Kjeldhal. S'hi afegeixen 5 ml d'àcid nítric concentrat i es deixa bullir durant 30 minuts a foc lent. Es deixa refredar i s'enrasa a 1000 ml amb aigua destil·lada.

A partir d'aquesta solució i segons la quantitat més o menys elevada de zinc es fan dilucions de 10:100 o 5:100.

Quan ja es tenen totes les mostres mineralitzades i diluïdes, ja estan a punt per ser llegides per l'aparell d'absorció atòmica.

Prèviament, es preparen uns patrons que contenen 2, 5 i 8 ppm de zinc amb els quals s'obtindrà la corba patró a partir de la qual s'aniran identificant les diferents concentracions de les mostres que contenen zinc.

4. Metodologia dels assaigs físics sobre pell realitzats en la part pràctica

4.1. TALLAMENT DE LES MOSTRES (I.U.P. 1)

Per obtenir les provetes correctament tallades, cal que els ganivets utilitzats hagin estat correctament esmolats. 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, en 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.

4.2. PRESA DE MOSTRES (I.U.P. 2)

Per a la presa de mostres per als assaigs físics el tros seleccionat per a l'obtenció de provetes ha de ser exent de defectes ostensibles, com esgarrinxades o talls fets durant l'escorxat.

Quan es tracta de pells senceres, cuirs i mitjos cuirs (fulles), les provetes per fer els assaigs físics 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 mig del crupó.

En la part 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.

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 de "blancs", tal com s'explica en la part pràctica.

4.3. CONDICIONAMENT (I.U.P. 3)

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

4.4. MESURA DEL GRUIX (I.U.P. 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'instrument utilitzat 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, té un diàmetre d'1 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 pesats que no siguin plans. El calibrador del disc està graduat per llegir directament 0.01 mm.

El mètode operatiu és el següent: es col.loca el cuir en el calibrador amb la cara de flor cap a dalt. S'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 en el centre de la proveta i una en cada extrem. El resultat es dona com a mitjana de les tres lectures.

4.5. MESURA DE LA RESISTÈNCIA A LA TRACCIÓ I DEL PERCENTATGE DE L'ALLARGAMENT A LA TRACCIÓ (I.U.P. 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 dels 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 kilograms 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.

4.6. MESURA DE LA RESISTÈNCIA A L'ESQUINÇAMENT (I.U.P. 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, l'única diferència és que es posen dos accessoris a la màquina per tal de subjectar la proveta. Es fa funcionar la màquina fins que la proveta s'esquinça i es considera com a càrrega d'esquinçament la càrrega màxima assolida.

4.7. MESURA DE LA DISTENSIÓ I RESISTÈNCIA DE LA CAPA DE FLOR EN L'ASSAIG DE L'ESCLAT (I.U.P. 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 milímetre per segon i observar el costat flor per poder veure l'aparició d'una fisura de flor. Un cop apareix la fisura 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.

4.8. ASSAIG DINÀMIC D'IMPERMEABILITAT DE CUIR PER EMPENYA (I.U.P. 10)

La proveta és un rectangle de 75 mm * 60 mm. L'aparell consisteix en dos cilindres de 30 mm de diàmetre, construïts amb un material rígid, inert i que sigui aïllant elèctric.

Un cilindre és fix i l'altre és mòbil en la direcció del seu eix. Un motor elèctric impulsa el cilindre mòbil cap a davant i cap enrera al llarg de l'eix, amb un moviment harmònic simple de 50 cicles per minut. Hi ha unes abraçadores per poder aguantar les provetes als cilindres, un dipòsit d'aigua destil·lada on es submergeix parcialment la proveta i un dispositiu accionat elèctricament que senyala el moment en que l'aigua ha travessat la proveta. Aquest dispositiu està format per una massa de virutes metàl·liques en espiral, un electrode de placa metàl·lica que fa contacte amb la part superior de les virutes i un circuit elèctric adequat.

Es tallen les provetes, es pesen, es fixa la proveta al cilindre, es posen les virutes metàl·liques en el canal del cuir i es baixa l'electrode de placa. Es posa el motor en marxa i, passat el temps necessari durant el qual s'ha de mesurar l'absorció de l'aigua, es para el motor, es treu la proveta, s'asseca lleugerament per separar la humitat superficialment adherida i es pesa. Si s'han de fer altres mesures sobre la mateixa proveta, s'ha de col·locar de nou el més ràpidament possible i posar el motor en marxa.

L'absorció d'aigua s'expressa mitjançant la següent fórmula:

$$\%Absorci = \frac{PesFinal - PesInicial}{PesInicial} * 100$$

4.9. 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 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 (4:1). S'enganxa la tira de cuir verticalment a l'aparell i es 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 posa en marxa la manta calefactora i l'agitador. L'aparell conté un indicador marcat mil.limètricament amb el qual es 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.

5. Dissenys estadístics d'experiments

5.1. CONCEPTES BÀSICS D'OPTIMITZACIÓ

En qualsevol procés existeixen una sèrie de variables

que poden ser controlades per l'investigador (pressió, temperatura, concentracions de reactius, etc.) i altres que depenen d'aquestes variables, anomenades resposta (qualitat, concentracions de productes de 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 del tipus

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

on:

y representa el valor de la resposta.

x_1, x_2, \dots, x_k són les variables controlades.

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

Generalment, els experimentadors estan interessats a estudiar relacions entre el valor mig 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 les 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 ja apareixen termes d'interacció entre variables.

Aquestes expressions poden estendre's a més variables, i per obtenir l'expressió representativa de la resposta és necessari determinar totes les constants, la qual cosa significa que s'haurien de realitzar, com a mínim, tantes experiències com constants hi ha en l'equació.

La zona corpòrea de la resposta que s'obté en funció dels diferents valors de les variables controlables es denomina superfície de resposta, i l'anàlisi permet esbrinar si hi ha en el seu interior les condicions òptimes del procés.

Un bon mètode d'optimització serà aquell que amb el menor nombre possible d'experiències doni una superfície de resposta al voltant del punt òptim el més ajustada possible a la realitat (92).

5.2. DISSENYYS FACTORIALS A DOS NIVELLS

Per realitzar un disseny factorial general, l'investigador selecciona un nombre fix de "nivells" o "versions" per cada una d'un conjunt de variables (factors) i després fa experiments amb totes les combinacions possibles. Si hi ha l_1 nivells per la primera variable, l_2 per la segona, ..., i l_k per la k-èsima, el conjunt de

totes les $l_1 * l_2 * \dots * l_k$ condicions experimentals s'anomena disseny factorial $l_1 * l_2 * \dots * l_k$.

Els més senzills són els dissenys factorials a dos nivells.

Aquests dissenys són importants per diversos motius:

1- Requereixen relativament pocs experiments i malgrat que no permeten explorar exhaustivament una ampla regió de l'espai dels factors, poden indicar tendències i així determinar una direcció prometedora per a futurs experiments.

2- Quan es necessita una exploració més completa, es poden augmentar de forma apropiada i senzilla per formar dissenys compostos o dissenys factorials a més nivells.

3- Són la base dels dissenys factorials fraccionals a dos nivells. Aquests dissenys són freqüentment de gran utilitat en els primers moments d'una investigació, on és aconsellable estudiar en un primer intent un gran nombre de variables superficialment en lloc d'estudiar un petit nombre d'aquestes.

4- Aquests dissenys i els seus corresponents fraccionals poden ser utilitzats en blocs per construir dissenys amb un grau de complexitat que s'ajusti a la sofisticació del problema.

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

Alguns termes utilitzats correntment en aquest tema

són:

- **Factors:** són les variables controlades del procés, que poden ser modificades a voluntat d'un assaig a 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.

En experimentació química es requereix gairebé sempre, l'examen dels efectes produïts per la variació de dos o més factors i es demostra que, per arribar a conclusions vàlides, no és suficient efectuar l'anàlisi fent variar solament un factor cada cop, sinó que és necessari estudiar totes les combinacions dels factors en tots els nivells, per determinar l'efecte de cada factor i les possibilitats de què cada un d'ells pugui ser modificat per la variació dels altres. En l'anàlisi dels resultats experimentals, l'efecte de cada factor pot ser determinat amb la mateixa precisió que es tindria si només un dels factors hagués variat cada cop i al mateix temps, poden establir-se les interaccions existents entre factors.

Per això, els plans d'experiències han de ser realitzats de manera que permetin trobar l'efecte d'un canvi en un factor independent dels altres. Una manera d'aconseguir aquest propòsit és fixar uns nivells o valors per cada un dels factors en estudi i efectuar el nombre necessari d'assaigs que englobi les possibles combinacions dels nivells de factors. En un disseny factorial, per tant, els efectes de tots els factors són investigats

simultàniament.

Dues propietats molt importants a tenir en compte quan es dissenya un experiment són:

- **Ortogonalitat:** és la propietat d'efectuar la experimentació de forma 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 interaccions poden estimar-se independentment sense interferències.

- **Interaccions:** quan no hi ha interaccions els factors actuen de forma independent. Al contrari, si hi ha interacció, l'efecte d'un factor depèn del nivell dels altres.

Les experiències factorials a dos nivells es solen representar per 2^k , essent k el número de factors(93).

En augmentar el nombre de factors també augmenta el nombre d'experiments, la qual cosa pot ser un gran inconvenient. Ara bé, si l'experimentador pot assegurar raonablement que certes interaccions d'ordre alt són menyspreables, aleshores la informació que es busca sobre els efectes individuals de cada variable i dels efectes de les interaccions d'ordre baix, poden ser obtingudes fent només una fracció del total d'experiments calculats. Aquests tipus de dissenys s'anomenen dissenys factorials fraccionats i són molt utilitzats en experiments en els quals es consideren molts factors a fi i efecte d'identificar quins

són els que influeixen fortament en els resultats del procés estudiat.

Un disseny factorial fraccionat 2^k contenint 2^{k-p} experiments s'anomena un disseny factorial fraccionat 2^{k-p} .

5.3. MÈTODES DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Els mètodes de superfície de resposta és un grup de tècniques utilitzades en els estudis empírics de les relacions entre una o varies respostes, com producció, índex de color o viscositat, per un costat, i una sèrie de variables de control, com temps, temperatura, pressió o concentració, per l'altre.

Aquests mètodes venen utilitzant-se 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 l'espai k-dimensional de les variables escollides, de forma que utilitzant la informació generada per aquests punts, puguin estimar-se tots els coeficients del polinomi de grau d (94).

En molts problemes es desconeix el tipus de relació entre la resposta i les variables independents, 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, donant 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 de 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 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 necessitar fer un nombre molt gran d'experiments.
- No necessitar massa nivells de les variables independents.
- Assegurar la simplicitat de càlcul dels paràmetres del model.

6. Bloqueig de grups reactius del col.lagen per estudiar la seva reactivitat

6.1. INTRODUCCIÓ

És possible inactivar o eliminar grups específics de la proteïna, com el grup amino del residu de la lisina (exemple clàssic) sense interferir amb altres grups o amb les propietats generals de la proteïna. En molts aspectes el col.lagen és un excel·lent substracte per a aquests tipus d'alteracions estructurals degut al seu alt grau d'estabilitat. És aparentment també la primera proteïna en la qual es van fer aquest tipus de modificacions estructurals, tant per investigar el paper que un grup concret de la proteïna juga en la fixació de reactius com per l'estudi de la reactivitat general.

En el col.lagen, els principals reactius són els agents adobants. Diversos autors (95/97) van investigar mètodes de modificació de proteïnes, particularment en els aspectes de la inactivació dels grups específics de la proteïna.

6.2. BLOQUEIG DELS GRUPS CARBOXÍLICS DEL COL.LAGEN

La inactivació dels grups carboxílics es realitza per esterificació. Sulfat de dimetil, diazometà, iodur i bromur de metil i 1,2-epòxids han estat emprats en proteïnes globulars i també en llana i col.lagen (98).

Els reactius esmentats necessiten un gran nombre de tractaments consecutius per a la completa esterificació, la qual cosa comporta una considerable degradació del col.lagen. A més, aquests reactius no són específics pel grup carboxílic i reaccionen amb altres grups de la proteïna. En el cas concret del col.lagen, els residus de guanina i lisina també reaccionen.

El millor procediment és la metilació emprant una solució 0.1 N d'àcid clorhídric en metanol (99). Els grups amino i amida no reaccionen. Per a les proteïnes globulars, es va trobar que el grup carboxílic quedava esterificat quasi quantitativament amb només un tractament, i el nombre de grups metoxi esdevenia en concordança amb el nombre de grups carboxílics presents en la proteïna original.

El mètode va ser emprat per Gustavson (100) en el col.lagen, obtenint resultats satisfactoris. Altres científics (101) ho van verificar independentment.

El mètode és el següent:

S'agafen 20 g de col.lagen trinxat fins a ser pols i deshidratat amb acetona, i s'agita intermitentment durant 7 dies en 2 litres d'una solució 0.1 N de HCl concentrat en

metanol. Quan s'ha completat la reacció s'afegeix una quantitat equivalent de NaOH i es remena durant 30 minuts.

La pols de pell emprada es separa mitjançant una filtració per succió i posteriorment es remena dues vegades consecutives amb 2 l d'aigua durant 10 minuts. Es deshidrata un altre cop posant la pell en acetona per dues vegades i s'asseca començant a una temperatura de 40°C i acabant a 60°C. El rendiment és de l'ordre del 80-85%. El col.lagen esterificat, que sembla el col.lagen original, té una forta tendència a l'inflament, i per usar-lo en experiments es recomana la presència de sals que evitin aquest inconvenient. Seguint aquest procediment s'obté un col.lagen amb les següents dades analítiques:

El contingut de nitrogen és del 17.2-17.3% en la substància seca lliure de cendres. El contingut de cendres (NaCl) és del 0.1-0.3% i el clorur combinat és del 2.4-2.6% com a Cl (0.7-0.75 mg equiv. de Cl per gram de col.lagen), present com a HCl fixat pels grups proteínics catiónics. El punt isoelèctric correspon a un valor de pH d'aproximadament 9.

El grau d'esterificació ve donat pel contingut de grups metoxi, que és de 2.55-2.70% de OCH₃ en substància seca lliure de cendres. Després de la correcció deguda al contingut de OCH₃ en la pols de pell original (0.03 mg equiv. de metionina) la quantitat de grups metoxi correspon a 0,80-0,85 mg equiv. de grups carboxílics esterificats per gram de col.lagen, la qual cosa equival aproximadament al

85-90% de la quantitat total de grups carboxílics del col.lagen original. La capacitat d'enllaç àcid (HCl 0,05 N) és de 0,10-0,12 mg equiv. per gram de col.lagen.

Ja que el col.lagen original té una capacitat d'enllaç àcid (HCl 0.1 N) de 0.92 mg equiv. per gram de col.lagen, el grau d'inactivació dels grups carboxílics és del 80-90%.

La gran concordança entre els grups metoxi i els grups carboxílics no combinats amb l'àcid indica que la metilació pràcticament no afecta altres grups que no siguin els carboxílics.

Es van estudiar (102) diversos sistemes d'adobaments utilitzant col.lagen metilat amb sulfat de dimetil i bromur de metil. Van ser necessaris un gran nombre de tractaments consecutius per aconseguir una completa esterificació dels grups carboxílics i el producte resultant aparentment estava molt degradat.

També s'ha de dir que es van utilitzar gasos utilitzats en guerres, tals com el gas mostassa $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ i N-mostassa, com a agents d'esterificació dels grups carboxílics (103). Com que el col.lagen de la pell és la primera proteïna involucrada en l'atac d'aquest tipus de gasos a l'organisme, l'interés d'aquest estudi no era només acadèmic.

Els epòxids també han estat utilitzats per a l'esterificació de grups carboxílics de proteïnes globulars en solucions aquoses a temperatura ambient. Així, Fraenkel-Conrat (104) va obtenir l'esterificació quasi completa dels

grups carboxílics mitjançant epòxids. El punt isoelèctric de la proteïna globular va variar augmentant en 3 unitats de pH. El grup amino no va ser afectat, però sí que van interaccionar els grups fenòlics i sulfhídrics.

6.3. BLOQUEIG DELS GRUPS CARBOXÍLICS D'UNA PELL

El mètode de bloqueig per metilació descrit en l'apartat anterior no és viable per a pells senceres, ja que aquestes es cornifiquen en acetilar i assecar. Si no es fan aquestes dues operacions el mètode funciona i permet obtenir resultats suficientment bons pel tipus de proves realitzades en aquest treball.

IV. PART EXPERIMENTAL

1. Introducció

En aquesta part es presenten les proves experimentals fetes al llarg del treball.

Per raons d'espai, en diversos casos, al llarg d'aquest apartat i en els annexos corresponents 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.
- ABS = Absorció d'aigua.
- 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. Material i productes emprats

2.1. MATÈRIES PRIMERES

- Serratges de vacú piquelats.
- Cuirs de vacú piquelats.
- Pells de corder piquelades.

2.2. UTILLATGE

- Bombos Simplex d'experimentació de 150 mm d'ample x 300 mm de diàmetre.
- Bombos de fibra de vidre de 450 mm d'ample x 750 mm de diàmetre.
- Espectrofotòmetre d'absorció atòmica Philips PU 9200.
- Balança analítica Mettler AJ 150.
- Granetaris.
- Mesurador de temperatures de contracció.
- Troqueladora JBA.
- Micròmetre JBA.
- Dinamòmetre JBA.
- Lastòmetre Mark II.
- Fleximper JBA.
- Phímetre Crison pH 2002.
- Altre material propi de laboratori (campana d'extracció, material fungible, etc.).

2.3. PRODUCTES

- Mimosa ME. 73.2% en tanins i 21.7% en no tanins.
- Mimosa FS. 74.5% en tanins i 24.3% en no tanins.
- Quebratxo. 78.8% en tanins i 14.2% en no tanins.

- Castanyer. 71.9% en tanins i 21.9% en no tanins.
- Sulfat de zinc heptahidratat. PA, 99% pur.
- Acetat de zinc dihidratat. PA, 99.5% pur.
- Petroli.
- Desgreixant no iònic.
- Clorur sòdic comercial.
- Tensioactiu greixant aniònic. 50% parafina clorada i 50% parafina sulfoclorada.
- Dispersant naftalensulfònic.
- Carbonat sòdic. PA, 99% pur.
- Hidròxid sòdic. PRS, 97% pur.
- Bicarbonat sòdic. PA, 99.5-101% pur.
- Glicerina. PA, 99.5% pur.
- Àcid sulfúric 96%. PA.
- Àcid perclòric 70% PA.
- Oli cru imitació del de pota de bou.
- Oli sulfatat de base natural i exent d'olis minerals.
- Oli sulfitat barreja de greixants naturals i sintètics.
- Acid clorhídric 35%. PA.
- Acid nítric 60%. PA.
- Hidròxid amònic 25% en NH₃. PA.
- Metanol. PA, 99.5% pur.
- Sulfat de crom (III). Basicitat 33%.
- Triclorur d'alumini. Basicitat 65%.

3. Proves per establir la possibilitat d'un adobament vegetal-zinc

3.1. DETERMINACIÓ DE L'EFECTE ADOBANT DEL ZINC

El primer pas de la investigació va ser provar el possible efecte adobant d'una sal de zinc sobre una falda de pell vacuna piquelada.

El procediment va ser el següent:

- Despiquelar la falda fins a un pH final 5.
 - Fer-ne quatre trossos i posar-los cada un en un bombo diferent. En cada bombo es va fer una prova diferent.
 - Afegir (sobre el pes tripa de cada tros) un 200% d'aigua i un 30% d'acetat de zinc. Rodar cinc hores.
 - Basificar amb una solució de carbonat sòdic al 10% a diferents valors del pH, un per cada prova:
 - * Prova 1. Basificació fins pH 6.
 - * Prova 2. Basificació fins pH 7.
 - * Prova 3. Basificació fins pH 8.
 - * Prova 4. Basificació fins pH 9.
- Rodar fins a basificació travessada.
- Deixar nit en repòs.
 - Mesurar les temperatures de contracció (Tc) de cada prova, així com la d'un tros de falda piquelada que s'havia reservat amb aquesta finalitat.
 - Greixatge amb barreja d'olis i greixos comercials (8% d'oferta sobre pes tripa).

L'aspecte final dels trossos va ser dolent ja que

quedaven uns cuirs durs i encartonats.

Les temperatures de contracció trobades van ser:

* Tc falda piq. = 57°C.

* Tc prova 1. = 67°C.

* Tc prova 2. = 69°C.

* Tc prova 3. = 76°C.

* Tc prova 4. = 78°C.

Tenint en compte que la Tc d'una pell en píquel és més baixa que la d'una pell en tripa i els resultats obtinguts en les proves realitzades, es pot afirmar que el zinc(II) té un cert poder adobant, sobretot a pH superior a 7. Cal remarcar que aquest efecte adobant no permet ni de bon tros assolir una Tc de 100°C.

3.2. CORBES DE BASIFICACIÓ

Per intentar obtenir una idea general del comportament de la barreja extracte vegetal-sal de zinc, es van preparar tres solucions aquoses d'aproximadament el 0.3% en pes bé en mimosa, bé en acetat de zinc o bé en sulfat de zinc. A partir d'aquestes solucions, se'n van preparar dues més, la primera de les quals era una barreja 1:1 de les solucions de mimosa i de sulfat de zinc i l'altra una barreja 1:1 de les solucions de mimosa i d'acetat de zinc. Les tres solucions mares es van diluir al 50%.

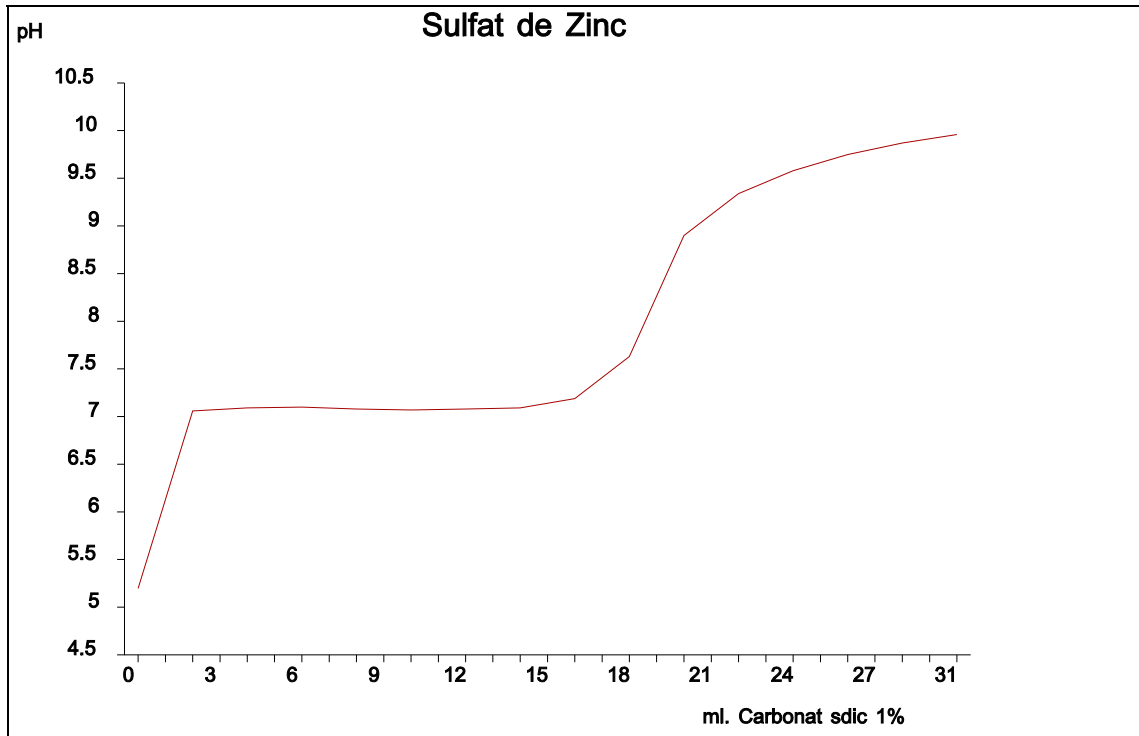
La barreja de mimosa i acetat de zinc presentava una lleugera terbolesa mentre que les altres quatre eren totalment transparents.

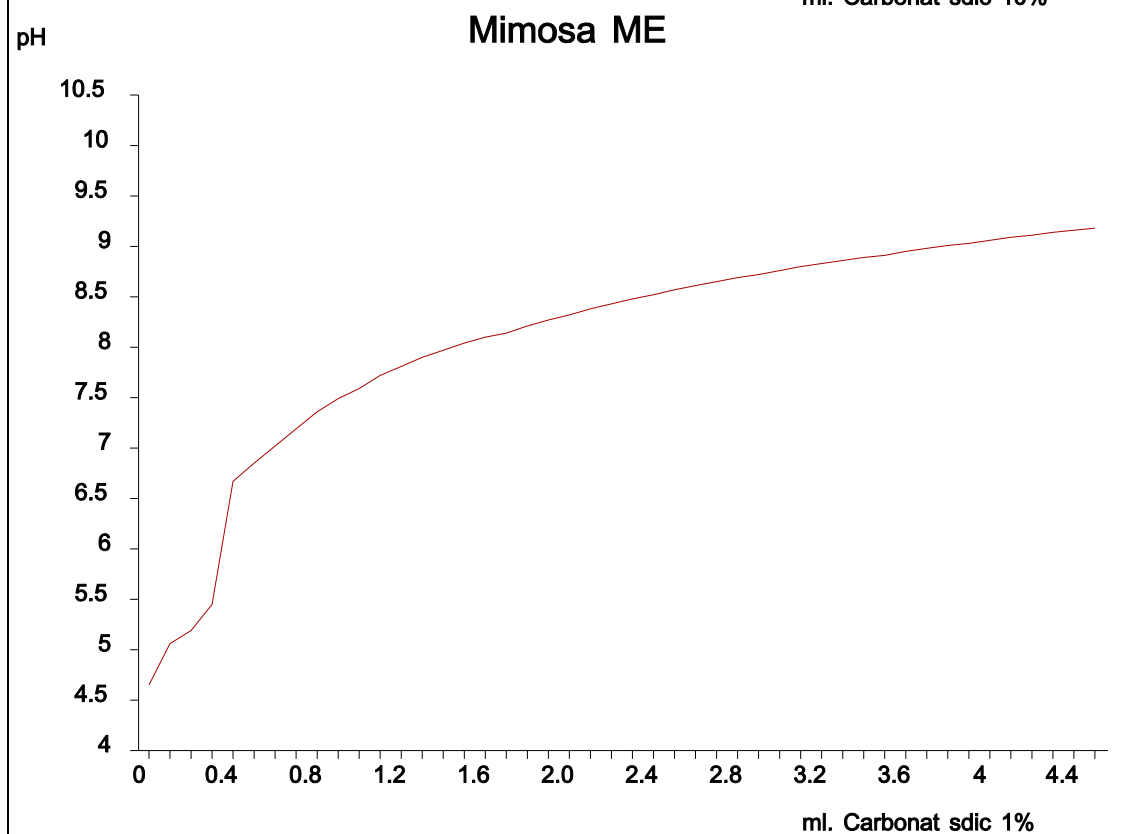
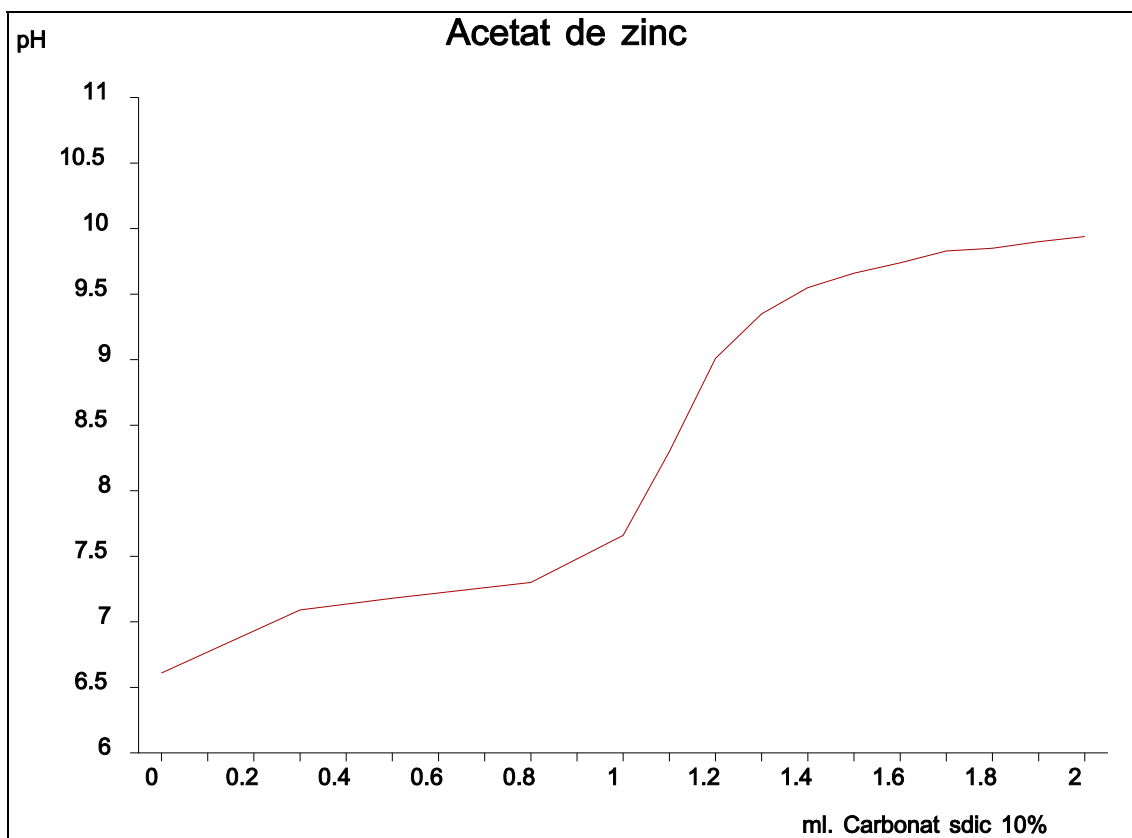
En basificar lentament les barreges amb solució aquosa de carbonat sòdic, aquestes es van anar fent més tèrboles, formant-se al voltant de pH 7 un precipitat de color marronós. La precipitació va anar en augment fins que, a valors de pH superiors a 9, el precipitat començà a redissoldre. En afegir més basificant, les solucions van esdevenir transparents.

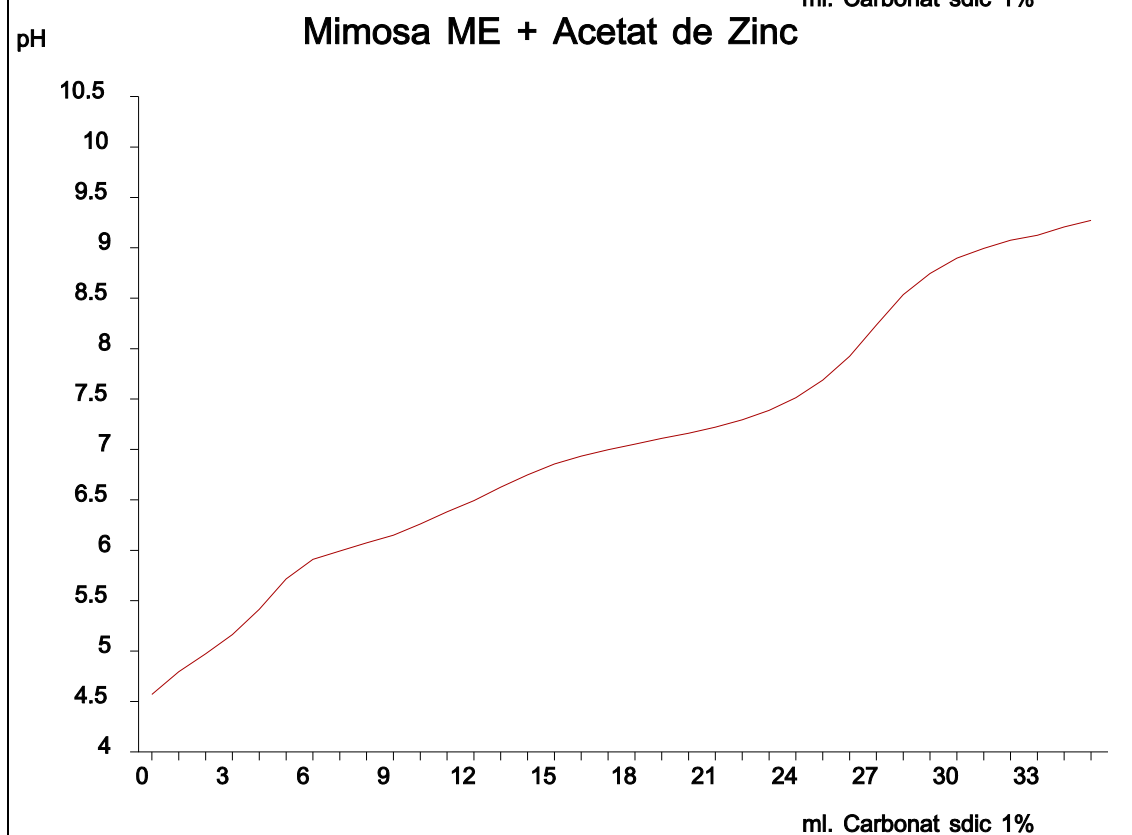
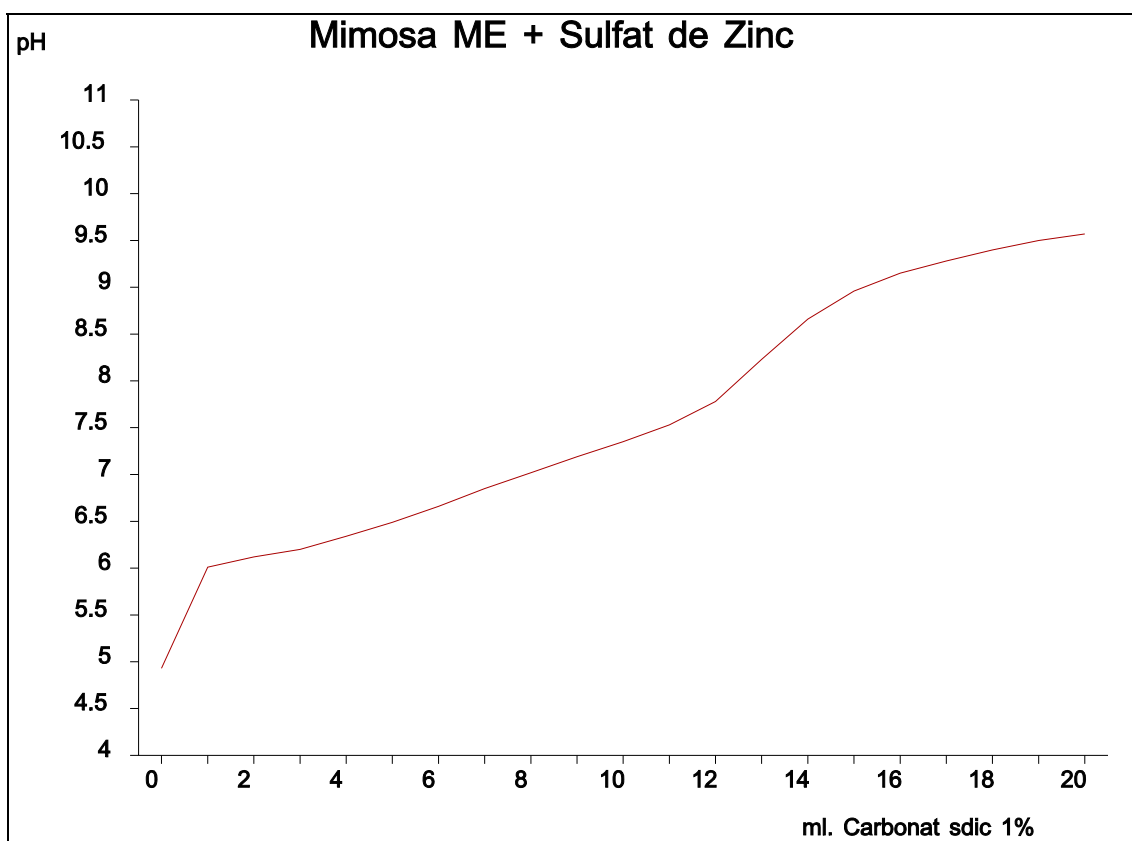
Per tal de representar gràficament aquest procés es va repetir la prova, dosificant la quantitat de basificant afegit i mesurant amb un pHímetre els pH de la solució després de cada addició de basificant.

En el cas de la barreja de mimosa i acetat de zinc, s'hi va afegir, abans de començar a basificar, una mica de solució d'àcid clorhídric 0.1 N per fer desaparèixer la terbolesa.

Les corbes obtingudes per les cinc solucions al 0.15% van ser les següents:







Una interpretació acurada de les corbes queda fora dels objectius d'aquest treball, però a partir dels trets fonamentals que presenten les esmentades corbes es poden formular diverses hipòtesis que sí que poden ser d'interès per al desenvolupament del treball.

Així s'observa que:

- Les corbes d'acetat i de sulfat de zinc són pràcticament iguals (la qual cosa és normal) i es poden interpretar sabent que al principi la solució conté ZnOH^+ i aquest, en anar basificant, es transforma en Zn(OH)_2 (part més plana de la corba) i després es formen diversos complexos intermedis del tipus $[\text{Zn(OH)}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ o $[\text{Zn(OH)}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ fins a formar-se el zincat ($[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$).

- La corba de la mimosa presenta una pujada brusca i un progressiu aplanament a mesura que va augmentant el valor del pH. Aquesta última circumstància ve acompanyada per un canvi de color (de marró a violeta) que indica un procés d'oxidació. Atès el gran nombre de grups fenòlics de la mimosa, podria ser que el salt brusc ja esmentat fos causat per la pèrdua d'hidrògens del grup fenòlic.

- En la corba de la barreja de mimosa i sulfat de zinc, hi ha una pujada brusca fins a pH 6, punt on comença la terbolesa i fa diverses pujades amb diferents pendents fins a pH 9 on la corba esdevé plana i la solució es torna transparent.

El comportament de la barreja de mimosa i acetat de zinc és semblant però, d'entrada, s'ha d'afegir una mica d'àcid per aclarir la solució, que és tèrbola de bon principi. En basificar torna a aparèixer la terbolesa a pH 6 i desapareix a partir de pH 8.8.

Els canvis de pendent entre pH 6 i pH 9 a les dues corbes són els mateixos i es produeixen pràcticament a iguals valors de pH.

Per tant, sembla versemblant suposar que, a partir de pH 6, la mimosa i el zinc es coordinen d'alguna manera, cosa que es fa palesa amb l'aparició d'una terbolesa. Quan augmenta el valor del pH, aquesta coordinació augmenta (la precipitació augmenta) i, finalment, a valors de pH propers a 9, aquesta coordinació es trenca (la solució esdevé transparent altre cop).

El fet que el color marró del precipitat que es forma en la barreja es mantingui igual durant tot el procés de precipitació-redissolució i el color de la solució de mimosa canviï de marró a violeta fosc als pH estudiats, dóna més força a la suposició exposada.

De cara a les proves d'adobament mixt vegetal-zinc, es pot concloure que, si el mecanisme és semblant al descrit en l'apartat teòric corresponent a l'adobament mixt mimosa-alumini, convindrà estudiar la basificació en un interval entre valors del pH de 6 i 9, ja que en aquest interval és on hi ha majors probabilitats d'establir una coordinació entre el col.lagen, l'extracte i el zinc.

Per a altres extractes vegetals (i fins i tot per a una mimosa de diferent composició) s'obtenen corbes semblants però no iguals i es poden obtenir també les mateixes conclusions que les exposades en el paràgraf anterior. En l'Annex I es presenten altres corbes de basificació realitzades emprant altres extractes vegetals d'ús corrent a les adoberies. Encara que el grau de precisió d'aquestes corbes és menor que les presentades en aquest apartat, els punts de concordança són evidents.

3.3. PROVA PRELIMINAR D'ADOBAMENT MIXT SOBRE CORDERS

Es va partir de cinc corders piquelats. El procés seguit (% d'oferta sobre pes escorregut) va ser:

- Despiquelar fins a pH 5.
- Adobar amb un 50% de mimosa FS.
- Readobar quatre trossos de forma diferent. El cinquè no es va readobar (blanc).
- Greixar els cinc trossos per separat amb una barreja d'olis i greixos (1.5% de cru, 1.5% de sulfitat i 5% de sulfatat).
- Assecar a l'aire.

Els quatre diferents readobaments van ser:

* Prova 1: Readobament amb un 50% de sulfat de zinc i basificació amb una solució al 10% de carbonat sòdic fins pH aproximadament 7. Repòs d'un dia abans de greixar.

* Prova 2: La variació respecte a la prova 1 va ser que abans de readobar es va basificar amb una solució al 10% de

carbonat sòdic fins a pH 9 i, després d'afegir el sulfat de zinc i rodar, s'acidificà amb solució al 10% d'àcid clorhídric fins a pH aproximadament 7.

* Prova 3: L'única variació respecte de la prova 1 va ser que es va readobar amb un 37% d'acetat de zinc.

* Prova 4: L'única variació respecte de la prova 1 va ser que es va readobar amb un 23.5% de clorur de zinc.

Els % de cada producte readobant van ser calculats perquè en cada readobament s'ofertés aproximadament el mateix % de zinc.

Posteriorment a l'operació d'assecatge es van realitzar diversos assaigs físics sobre les pells, excepte sobre la de la prova 2, que va quedar encartonada ja que havia sofert una cornificació. D'aquesta prova només es va buscar la temperatura de contracció que donà 81°C.

Els resultats dels assaigs físics van ser:

	Resistèn. tracció (Kp/cm ²)	Allargam. tracció (%)	Resistèn. esquinç. (Kp/mm)	Temperat. contrac. (°C)
Blanc	150.2	37.4	4.5	80
Prova 1	124.3	61.0	3.8	98
Prova 3	143.6	55.3	4.0	93
Prova 4	113.3	67.1	2.7	90

	Força Ruptura Flor (Kp)	Distensió Ruptura Flor (mm)	Força Ruptura Total (Kp)	Distensió Ruptura Total (mm)
Blanc	24	10.95	32	11.96
Prova 1	4	6.67	16	10.41
Prova 3	22	10.38	34	11.79
Prova 4	9	8.21	16	10.19

Les pells de les proves 1 i 3 van presentar un bon aspecte, regular la prova 4 i encartonada la prova 2.

Ja s'aprecia un augment significatiu de les temperatures de contracció de les proves respecte al blanc, així com una pèrdua de resistències tant a la tracció com a l'esquinçament.

El resultat de la prova 2 es pot justificar si s'admet que la mimosa i les formes presents de zinc a valors de pH inferiors a pH 9 formen un complex. En solubilitzar amb excés d'àlcali la sal de zinc es formen zincats i en disminuir el pH per addició d'àcid precipita l'hidròxid de zinc, dipositant-se sobre la pell de forma purament física.

L'aspecte de la pell de la prova 4 així com la toxicitat del clorur de zinc va fer que es decidís prescindir d'aquest producte en les proves posteriors.

3.4. PROVA PRELIMINAR D'ADOBAMENT MIXT SOBRE VACÚ

Aquesta prova es va realitzar sobre pell vacuna piquelada.

Els % d'oferta estan expressats sobre pes piquelat escorregut.

La pell piquelada a pH 4 es va partir en cinc trossos per realitzar la prova.

El procés seguit quant a l'adobament, el greixatge i l'assecatge va ser el mateix que en la prova anterior, variant només els readobaments.

Després de l'adobament es va fer:

* Blanc. Només greixatge.

* Prova 1: Readobament amb un 50% de sulfat de zinc i basificació fins a pH 7. Greixatge.

* Prova 2: Readobament amb un 37% d'acetat de zinc i basificació fins a pH 7. Greixatge.

* Prova 3: Readobament amb un 37% d'acetat de zinc sense basificació posterior. Greixatge.

Després de l'assecatge es van sotmetre els trossos a uns assaigs físics els resultats dels quals van ser:

	Resistèn. tracció (Kp/cm ²)	Allargam. tracció (%)	Resistèn. esquinç. (Kp/mm)	Temperat. contrac. (°C)
Blanc	136.0	56.3	>25	80
Prova 1	86.3	47.1	6.8	101
Prova 2	158.0	77.2	>25	106
Prova 3	114.9	59.3	7.9	90

	Força Ruptura Flor (Kp)	Distensió Ruptura Flor (mm)	Força Ruptura Total (Kp)	Distensió Ruptura Total (mm)
Blanc	66	15.9	>80	>17.0
Prova 1	40	14.9	52	19.3
Prova 2	38	13.8	>80	>17.8
Prova 3	56	14.0	>80	>15.6

En aquestes proves, hi va haver problemes de travessat en algun readobament degut al gruix dels cuirs.

En dues de les proves ja s'assoleixen temperatures de contracció superiors a 100°C, cosa que confirma les expectatives sobre aquest tipus d'adobament mixt.

Comparant els resultats de les proves 2 i 3 també es comprova la importància de la basificació.

3.5. PROVES PRELIMINARS D'ADOBAMENT MIXT SOBRE SERRATGES

En aquestes proves es van readobar amb acetat de zinc uns serratges adobats amb tres extractes vegetals diferents.

Dintre de cada prova es va basificar a diferents pHs. Aquest estudi buscava trobar els valors màxims quant a operativitat del pH de basificació, és a dir, trobar el pH al qual en afegir més basificant augmentés de forma considerable la precipitació en el bany i quasi no variés l'esmentat pH.

En aquestes proves, i buscant obtenir resultats més fiables atesa la irregularitat de la matèria primera, es va fer un blanc per a cada tros de cada prova. Aquest blanc era el tros de pell del costat de l'agafat per fer la prova i adobat només amb l'extracte vegetal corresponent.

Totes les ofertes estan expressades sobre pes sec.

Els canvis respecte del procés de la prova anterior quant a les operacions comunes van ser:

- Es van adobar tres serratges amb un extracte vegetal

diferent cada un.

- El greixatge va ser fet amb una oferta d'un 6% d'una barreja d'olis i greixos comercials (1.5% cru, 1.5% sulfitat i 3% sulfatat).

Les diferents proves van ser:

a. Proves sobre serratge vacú adobat amb un 60% de mimosa FS i readobades amb un 70% d'acetat de zinc

* Prova 1: Basificació fins a pH 6.5.

* Prova 2: Basificació fins a pH 7.

* Prova 3: Basificació fins a pH 7.5.

* Prova 4: Basificació fins a pH 8.

Tant els blancs com les proves es van sotmetre a una sèrie d'assaigs físics. Els resultats es troben en l'Annex I d'aquest treball. Amb els resultats obtinguts es va calcular la seva variació percentual entre blancs i proves aplicant la fórmula:

$$\%variaci = \frac{Valordelaprova - Valordelblanc}{Valordelblanc} * 100$$

Aquest procediment és el que s'ha seguit a l'hora d'expressar resultats en les proves en les quals s'han fet blancs al llarg de tot aquest treball.

Es van obtenir les següents variacions respecte dels blancs:

	Resistència racció	Allargam. tracció	Resistència esquinçam.	Ruptura Total		Temperat. contracció
				Força	Distensió	
Prova 1	-28.2	32.3	-54.4	-----	-----	44.7
Prova 2	-33.6	142.0	-65.9	-37.9	-47.3	26.3
Prova 3	-45.9	220.7	-43.5	-20.7	39.4	26.3
Prova 4	-50.2	-38.1	-57.7	9.5	-42.7	18.4

b. Proves sobre serratge vacú adobat amb un 60% de quebratxo i readobat amb un 60% d'acetat de zinc

- * Prova 1: Basificació fins a pH 5.7.
- * Prova 2: Basificació fins a pH 6.1.
- * Prova 3: Basificació fins a pH 6.7.
- * Prova 4: Basificació fins a pH 6.9.

Els resultats dels assaigs físics realitzats són a l'Annex I.

Els valors percentuals dels resultats de cada prova respecte dels blancs van ser:

	Resistència racció	Allargam. tracció	Resistència esquinçam.	Ruptura Total		Temperat. contracció
				Força	Distensió	
Prova 1	-15.3	1.4	0.0	-46.9	-15.7	22.5
Prova 2	-3.6	-32.6	-25.0	-31.7	-18.0	32.5
Prova 3	-34.0	-37.9	-38.8	-27.5	-28.8	37.5
Prova 4	-35.7	-13.0	-39.4	-51.8	11.4	40.0

c. Proves sobre serratge vacú adobat amb un 60% de castanyer i readobat amb un 60% d'acetat de zinc

* Prova 1: Basificació fins a pH 5.5.

* Prova 2: Basificació fins a pH 6.

* Prova 3: Basificació fins a pH 6.5.

* Prova 4: Basificació fins a pH 7.1.

Els resultats dels assaigs realitzats sobre els trossos són a l'Annex I.

Els valors percentuals obtinguts en operar els resultats són:

	Resistència racció	Allargam. tracció	Resistència esquinçam.	Ruptura Total		Temperat. contracció
				Força	Distensió	
Prova 1	-10.9	-24.2	-12.0	-32.1	-20.4	58.1
Prova 2	-8.9	-26.5	-21.4	-19.2	5.4	52.7
Prova 3	33.8	-40.6	-25.0	-11.6	-16.1	54.1
Prova 4	5.8	-27.9	-31.1	-25.0	-21.7	56.8

A la vista dels resultats obtinguts en aquestes proves fetes sobre serratge es pot destacar que:

a. Es produeix un augment de la temperatura de contracció de les proves readobades respecte als blancs segons quin sigui el pH final de basificació i l'extracte vegetal emprat. L'interval de pH entre 6.5-7 dona bons resultats en els tres casos estudiats.

b. Es produeix, en general, una disminució dels valors de les propietats físiques de les proves readobades respecte als blancs.

Aquests dos fets confirmen l'efecte adobant d'afegir una sal de zinc a un cuir adobat prèviament amb extracte vegetal.

3.6. CONCLUSIONS DE L'ESTUDI PRELIMINAR

Tenint en compte el quasi nul efecte adobant del zinc en l'interval de pH entre 6 i 7, la forma de les corbes de basificació de l'apartat 1.2. i l'espectacular augment de

les temperatures de contracció, al mateix temps que la no menys espectacular disminució quant a resistències que s'observa

en les proves readobades, es pot afirmar que existeix un augment de l'efecte adobant quan s'afegeix una sal de zinc a un cuir ja adobat amb extracte vegetal i es basifica fins a un pH adequat.

Aquest efecte recorda i sembla encaixar en les teories descrites sobre l'adobament mixt extracte vegetal-alumini, esmentades en la part teòrica d'aquest treball, que bàsicament l'atribueixen a la formació de complexos entre grups fenòlics de l'extracte vegetal i compostos més o menys hidroxilats d'alumini que augmenten la formació de cadenes transversals reticulants dins del cuir.

4. Adobament mixt vegetal-zinc sobre serratge vacú

4.1. INTRODUCCIÓ

Es van realitzar una sèrie de proves emprant un extracte vegetal i una sal de zinc (sulfat o acetat) com a adobants.

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

La matèria primera emprada van ser serratges de vacú piquelats. Es van trossejar i es van condicionar fins a pH

4.5. A partir d'aquí el procés seguit va ser:

- Adobament amb extracte.
- Nit en repós.
- Readobament amb sal de zinc.
- Basificació.
- Repós de 24 hores.
- Greixatge.
- Assecatge.

Totes les proves fetes sobre serratge de vacú tenen en comú el següent:

a. Els % d'ofertes van ser calculats sobre pes condicio-nat i escorregut en totes les proves.

b. L'adobament amb extracte es va fer repartint les ofertes en tres addicions i a més de l'extracte es va afegir un 1% de dispersant naftalensulfònic en cada addició i un 1% d'un producte tensioactiu-greixant aniònic en la primera addició.

c. La basificació es va fer diluint el basificant en aigua (1:10) i fent addicions cada 10 minuts fins arribar al pH final desitjat.

d. El greixatge es va fer amb una barreja d'olis i greixos (5% sulfatat, 1.5% cru i 1.5% sulfitat).

Per cada tros readobat amb sal de zinc es va adobar només amb extracte vegetal un altre tros tallat del costat del primer, a fi i efecte que servis de "blanc" per minimitzar el que fos possible la variabilitat pròpia quant a resistències que comporta utilitzar diferents pells o

diferents parts de la pell per fer cada prova.

Els resultats dels assaigs físics i de les temperatures de contracció es van calcular percentualment respecte als blancs seguint la fórmula:

$$\% = \frac{\text{ProvaReadobada} - \text{ProvaBlanc}}{\text{ProvaBlanc}} * 100$$

Amb aquests resultats percentuals es va fer una anàlisi de variança o de regressió lineal (segons cada cas en concret), per tal d'obtenir la informació buscada.

En el cas de l'assaig de la força i de la distensió de la ruptura total, els resultats percentuals no es van poder calcular ja que en fer l'assaig la proveta no va esclatar.

Els resultats absoluts dels assaigs físics, el contingut de Zn en cada tros i les temperatures de contracció es poden trobar en l'Annex II.

Les anàlisis de les variançes i de les regressions lineals dels resultats percentuals es poden trobar al mateix Annex.

4.2. PRIMERA PROVA

4.2.1. Objectiu

Comparació de resultats obtinguts amb diferents ofertes de mimosa FS i acetat o sulfat de zinc mantenint constants les altres variables.

4.2.2. Desenvolupament

Es va adobar amb mimosa FS i es va readobar amb el mateix % d'acetat de zinc o l'equivalent (quant a riquesa de Zn) de sulfat de zinc. El bany va ser de 1.8 litres i la basificació s'acabà a pH 6.5. Els % d'ofertes es poden veure en la següent taula:

ADOBAMENT AMB MIMOSA FS	READOBAMENT			
	ACET. DE ZINC		SULF. DE ZINC	
	PELL	%	PELL	%
5%	1	5	1'	6.55
10%	2	10	2'	13.1
15%	3	15	3'	19.6
20%	4	20	4'	26.2

4.2.3. Resultats.

Els resultats percentuals obtinguts van ser:

	Pr. 1	Pr. 1'	Pr. 2	Pr. 2'	Pr. 3	Pr. 3'	Pr. 4	Pr. 4'
% Zn pell	1.66	1.37	2.44	1.33	2.99	1.14	2.85	1.73
Temp. contr.	20.8	9.1	16.3	8.8	22.9	7.2	21.4	7.1
Resist. tracció	-33.3	-29.7	-30.2	-5.9	-41.9	21.7	-49.3	-22.2
Allarg. tracció	9.4	7.8	-18.3	-18.8	14.2	20.8	-38.0	-10.7
Resist. esquin.	-30.8	-16.9	-36.8	-28.8	-21.4	21.4	-25.6	-29.3
Força Rupt. Total	-5.6	-9.7	-	-	-32.8	20.7	-	-
Disten. Rupt. Total	41.8	60.3	-36.1	-	4.1	2.7	-	-

4.2.4. Conclusions

S'observa que al mateix pH final de basificació, en els trossos readobats amb acetat, l'absorció de zinc en la pell és superior que en els trossos readobats amb una quantitat equivalent de sulfat. Això comporta que s'obtinguin temperatures de contracció més baixes en els trossos

readobats amb sulfat.

4.3. SEGONA PROVA

4.3.1. Objectiu

Estudi de l'efecte de la variació del valor del pH final de basificació en un adobament mixt fet amb ofertes grans d'adobants.

4.2.2. Desenvolupament

Es va adobar amb un 30% de mimosa FS i es va readobar amb un 60% de sulfat de zinc en banys de 1.8 litres. L'única variació feta en cada tros va ser el valor del pH final de basificació, que van ser els següents:

- Tros 1: pH basif. 6.
- Tros 2: pH basif. 6.5.
- Tros 3: pH basif. 7.
- Tros 4: pH basif. 7.5.

4.3.3. Resultats

Els resultats percentuals obtinguts van ser:

	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 3	Pr. 4
% Zn en pell	1.16	1.48	1.62	1.78
Temperatura contracció	5.3	6.6	9.2	11.8
Resistència tracció	19.9	11.5	-10.1	-24.5
Allargament tracció	36.1	-11.1	2.0	0.0
Resistència esquinçament	-4.6	-15.9	-23.4	-33.8
Força Ruptura Total	-4.0	-4.2	13.0	-10.0
Distensió Ruptura Total	-14.4	-8.1	1.3	2.9

En aquesta prova també es va observar clarament que quan augmentava el pH final de basificació el tros resultant esdevenia més fosc.

4.3.4. Conclusions

Basant-se en les anàlisis de resultats efectuades (Annex II), es pot afirmar que el pH final de basificació té una influència decisiva en les propietats del cuir obtingut, ja que com més alt és el pH final de basificació més augmenten l'absorció de Zinc en la pell i la temperatura de

contracció, i pitjors són les resistències de la pell.

En aquest punt, i buscant un equilibri racional entre l'efecte adobant i les resistències, així com intentant en el possible evitar un enfosquiment excessiu de la pell, es va decidir que per a les altres proves el pH final de basificació, quan s'emprés el sulfat de zinc com a readobant, seria de 7.

4.4. TERCERA PROVA

4.4.1. Objectiu

Estudi de l'efecte, en un rang d'ofertes molt altes, de la variació de les ofertes mantenint constant la relació oferta extracte/oferta zinc.

4.4.2. Desenvolupament

Es va adobar amb mimosa FS i es va readobar amb el mateix percentatge d'acetat de zinc o bé amb l'equivalent de sulfat de zinc.

El bany va ser d'1.8 litres i, quan el readobant era l'acetat de zinc, el pH final de basificació era 6.5, mentre que en el cas del sulfat era 7.

Els percentatges d'oferta per cada tros van ser:

OFERTES EN ADOBAR AMB MIMOSA FS	READOBAMENT			
	ACETAT DE ZINC		SULFAT DE ZINC	
	PROVA	OFERTA	PROVA	OFERTA
20%	1	20%	1'	26.20%
25%	2	25%	2'	32.75%
30%	3	30%	3'	39.30%
35%	4	35%	4'	45.80%

4.4.3. Resultats

Quan es van voler fer els assaigs físics, el blanc dels trossos 1 i 1' no es va trobar. La resta de resultats percentuals van ser:

	Pr. 1	Pr. 1'	Pr. 2	Pr. 2'	Pr. 3	Pr. 3'	Pr. 4	Pr. 4'
% Zn en pell	3.33	2.86	3.68	3.47	3.15	3.95	3.57	5.06
Temp. contrac.	24.0	32.0	25.3	32.0	24.3	25.7	26.3	22.4
Resist. tracció	-	-	-21.7	-44.0	-34.3	-28.9	-39.1	-21.0
Allarg. tracció	-	-	-4.6	-20.8	11.9	-17.0	-0.5	13.2
Resist. esquinç.	-	-	-28.6	-22.9	-37.2	-37.2	-35.0	-25.2
Força Ruptura Total	-	-	-18.4	-18.4	-	-	-	-
Distens. Ruptura Total	-	-	-0.6	-8.6	-	-1.2	-	31.0

4.4.4. Conclusions

No es van observar diferències entre cada prova. Això vol dir que arriba un punt en què augmentar l'oferta d'adobants no té cap conseqüència notable.

4.5. QUARTA PROVA

4.5.1. Objectiu

Estudiar la influència de l'oferta de zinc i del tipus de sal de zinc en el producte final.

4.5.2. Desenvolupament

En aquesta prova es van adobar els trossos amb la mateixa oferta de mimosa FS (20%) i després es van readobar amb diferents ofertes d'acetat de zinc o el seu equivalent de sulfat de zinc.

El procés es realitzà en un bany d'1.8 litres.

Quan el readobant era l'acetat, es basificava fins a pH 6.5, i quan era el sulfat, fins a pH 7.

Les ofertes van ser les següents:

READOBAMENT	ACETAT DE ZINC		SULFAT DE ZINC	
	PROVA	OFERTA	PROVA	OFERTA
A	1	5%	1'	6.55%
B	2	10%	2'	13.10%
C	3	15%	3'	19.65%
D	4	20%	4'	26.20%

4.5.3. Resultats

Els resultats percentuals obtinguts van ser:

Pr. 1	Pr. 1'	Pr. 2	Pr. 2'	Pr. 3	Pr. 3'	Pr. 4	Pr. 4'
-------	--------	-------	--------	-------	--------	-------	--------

% Zn en pell	1.92	1.70	2.47	2.55	2.59	3.20	2.85	3.28
Temp. contr.	14.1	30.8	16.7	35.9	21.8	23.1	16.7	23.1
Resist. tracció	-24.9	-27.4	-31.4	-35.6	-10.8	-18.7	-43.2	-41.2
Allarg. tracció	-5.9	6.3	-17.3	-11.9	16.1	25.5	0.5	4.6
Resist. esquin.	-40.1	-12.1	-43.3	-32.8	-43.6	-25.0	-35.2	-32.0
Força Rupt. Total	-	-	-	-	-	-	0.0	0.0
Distens. Rupt. Total	-	-	-	-	-	-	60.2	50.8

4.5.4. Conclusions

S'aprecia que l'absorció de zinc a la pell i les temperatures de contracció són més altes si es readoba amb sulfat, probablement perquè el pH de basificació final era mig punt més alt. També es veu que l'absorció de zinc augmenta quan augmenta l'oferta, però amb valors alts d'oferta no s'observa un augment similar de la temperatura

de contracció, la qual cosa suggereix que les ofertes altes de zinc són més aviat contraproductes, ja que el zinc "sobrant" es diposita en la pell sense adobar.

4.6. CINQUENA PROVA

4.6.1. Objectiu

Estudiar l'efecte de l'addició conjunta o bé per separat dels dos productes adobants, així com la influència de la quantitat de bany emprat.

4.6.2. Desenvolupament

L'oferta de mimosa FS va ser del 10% i es va basificar fins a pH 6.5 quan s'emprava acetat, i fins a pH 7 quan s'emprava sulfat.

Per fer l'addició conjunta es va afegir 1/3 de l'oferta total de sal de zinc a cada addició de mimosa FS.

Les altres variables escollides van ser les següents:

READOB.	Acetat de Zn		Sulfat de Zn		Addició	Bany (l.)
	PROVA	OFER.	PROVA	OFER.		
A	1	2.5%	1'	3.28%	separ.	1.8
B	2	2.5%	2'	3.28%	junt.	1.8
C	3	2.5%	3'	3.28%	junt.	0.6

4.6.3. Resultats

Els resultats percentuals calculats van ser:

	Prova 1	Prova 1'	Prova 2	Prova 2'	Prova 3	Prova 3'
% Zn en pell	1.35	1.40	1.40	0.97	1.34	1.32
Temperat. contracció	6.5	13.0	10.5	13.2	13.0	11.7
Resistència tracció	-9.3	-6.0	-10.0	-19.0	-33.2	-37.1
Allargament tracció	-31.8	-1.3	18.5	-6.9	16.2	-2.5
Resistència esquinçam.	-20.0	2.0	-22.6	-24.8	-25.9	-13.7

4.6.4. Conclusions

En aquesta prova pràcticament no s'aprecia cap diferència en els resultats segons el tipus de procés emprat. Ara bé, l'addició conjunta fa que el procés sigui més curt.

4.7. SISENA PROVA

4.7.1. Objectiu

Repetir la prova anterior doblant les ofertes d'adobants i comparar els resultats.

4.7.2. Desenvolupament

L'oferta de mimosa FS va ser del 20%.

El pH final de basificació va ser el mateix que en la prova anterior.

Les altres variables van ser:

READOB.	Acetat de Zn		Sulfat de Zn		Addició	Bany (1.)
	PROVA	OFER.	PROVA	OFER.		
A	1	5%	1'	6.55%	separ.	1.8
B	2	5%	2'	6.55%	junt.	1.8
C	3	5%	3'	6.55%	junt.	0.6

4.7.3. Resultats

Els resultats percentuals obtinguts van ser:

	Prova 1	Prova 1'	Prova 2	Prova 2'	Prova 3	Prova 3'
% Zn en pell	1.81	1.33	1.53	1.88	1.53	1.58
Temperat. contracció	30.3	18.4	18.2	18.2	20.8	22.1

Resistència tracció	8.9	19.4	-19.6	-18.7	-30.2	-29.8
Allargament tracció	0.2	-16.8	-8.2	9.7	-13.3	0.4
Resistència esquinçam.	-34.5	-16.5	-22.6	-34.3	-9.5	-41.6

4.7.4. Conclusions

Exactament les mateixes que en la prova anterior, ampliades a un rang d'ofertes, ja que és lògic suposar que a valors intermedis entre les dues proves realitzades les respostes seran les mateixes.

4.8. SETENA PROVA

4.8.1. Objectiu

Estudiar l'efecte d'ofertes baixes de zinc sobre una oferta fixa d'extracte.

4.8.2. Desenvolupament

Es va adobar afegint conjuntament un 20% de mimosa FS i el corresponent percentatge d'acetat o sulfat de zinc emprant el mateix sistema que l'explicat en la cinquena prova.

El bany va ser de 0.6 litres i es va basificar fins a pH 6.5 en el cas de l'acetat i fins a pH 7 en el cas del sulfat.

Les ofertes de sal de zinc van ser:

ACETAT DE ZINC		SULFAT DE ZINC	
PROVA	OFERTA (%)	PROVA	OFERTA (%)
1	5	1'	6.55
2	4	2'	5.24
3	3	3'	3.43
4	2	4'	2.62

4.8.3. Resultats

Els resultats percentuals obtinguts van ser:

	Pr. 1	Pr. 1'	Pr. 2	Pr. 2'	Pr. 3	Pr. 3'	Pr. 4	Pr. 4'
% Zn pell	1.58	1.92	1.49	1.52	1.17	1.26	1.11	0.93
Temp. contr.	13.6	12.3	9.9	12.3	4.9	7.4	6.2	8.6

Resist. tracció	-39.1	-34.8	-23.2	-26.6	-15.3	-9.4	-7.9	-21.5
Allarg. tracció	-0.4	-3.9	-0.2	-16.5	-2.9	-18.3	5.7	2.3
Resist. esquin.	-45.5	-50.6	-23.6	-29.2	-20.2	-21.8	-0.9	-7.1

4.8.4. Conclusions

Quan augmenta l'oferta de zinc augmenta l'efecte adobant ja que augmenten les temperatures de contracció i baixen les resistències a la tracció i a l'esquinçament.

4.9. VUITENA PROVA

4.9.1. Objectiu

Estudiar la influència de la variació del pH final de basificació i de fer l'adobament mixt en banys junts o separats en serratges de vacú adobats amb quebratxo i readobats amb sulfat de zinc.

4.9.2. Desenvolupament

Les ofertes de quebratxo (20%) i de sulfat de zinc (10%) van ser constants al llarg de la prova.

La diferència bàsica entre fer el readobament en el mateix bany o en banys separats és que, en el segon cas, després d'adobar amb el quebratxo, es renta i es deixa reposar el tros durant 24 hores, fent després el readobament en bany nou. Aleshores s'obtenen dos banys residuals en

comptes d'un, però el seu contingut és totalment diferent i per tant s'afavoreix la seva recuperació.

Per cada prova es va intentar fer un duplicat. Així, per cada prova "x" hi ha una prova "x'" que és el duplicat.

Les diferències en cada prova van ser:

	Pr. 1	Pr. 1'	Pr. 2	Pr. 2'	Pr. 3	Pr. 3'	Pr. 4	Pr. 4'
pH final	6.4	6.5	7.0	7.0	7.3	7.5	7.8	8.1
Readob.	Separat	Separat	Separat	Separat	Separat	Separat	Separat	Separat

	Pr. 5	Pr. 5'	Pr. 6	Pr. 6'	Pr. 7	Pr. 7'	Pr. 8	Pr. 8'
pH final	6.5	6.5	7.0	7.0	7.5	7.7	8.0	7.9
Readob.	Junt	Junt	Junt	Junt	Junt	Junt	Junt	Junt

4.9.3. Resultats

Els resultats percentuals van ser:

	Pr. 1	Pr. 1'	Pr. 2	Pr. 2'	Pr. 3	Pr. 3'	Pr. 4	Pr. 4'
% Zn pell	2.11	2.03	2.57	3.44	2.28	2.69	2.67	3.76
Temp. contr.	6.3	11.5	21.5	22.8	23.1	23.1	23.1	21.8
Resist.	1.0	4.8	-29.2	-34.4	-12.0	-20.1	-21.9	-13.1

tracció								
Allarg. tracció	-11.1	3.6	-26.2	-12.5	-20.5	-5.5	-1.9	-8.6
Resist. esquin.	-13.6	4.2	-28.1	-51.0	-24.3	-21.4	-21.8	-42.4
Absorc. H₂O 5'	-4.3	2.3	-4.0	-3.0	-7.6	-3.0	-11.2	14.2
Absorc. H₂O 10'	-7.0	0.4	-5.8	-4.9	3.1	-7.6	-11.2	17.1
Absorc. H₂O 15'	-6.9	2.4	-5.3	-5.4	3.1	-8.3	-11.3	14.3

	Pr. 5	Pr. 5'	Pr. 6	Pr. 6'	Pr. 7	Pr. 7'	Pr. 8	Pr. 8'
% Zn pell	1.72	1.05	2.79	3.04	2.90	2.34	3.11	3.48
Temp. contr.	4.4	9.0	12.7	10.1	9.0	12.8	16.7	14.1

Resist. tracció	-32.6	16.4	-3.4	-34.6	-45.6	-36.1	-38.8	-52.6
Allarg. tracció	-26.0	22.4	-27.6	4.3	-22.1	-10.5	-27.2	-17.0
Resist. esquin.	-11.6	-19.4	-23.1	-39.4	-1.6	2.2	-6.0	-53.6
Absorc. H ₂ O 5'	4.4	-14.9	-4.1	-12.9	5.8	6.2	16.3	15.8
Absorc. H ₂ O 10'	0.6	-10.6	-1.7	-12.2	12.5	-4.5	20.2	17.6
Absorc. H ₂ O 15'	1.2	-8.3	-6.2	-11.8	13.8	-3.9	20.9	15.7

4.9.4. Conclusions

L'anàlisi dels resultats percentuals dóna uns coeficients de correlació baixos, però s'observen certes tendències en relació amb el pH final de basificació.

Així, quan augmenta el pH augmenten l'absorció de Zn, les temperatures de contracció i l'absorció d'aigua, mentre que disminueix la resistència a la tracció.

No s'observa cap relació entre el fet d'efectuar l'adobament mixt en el mateix bany o en banys separats.

4.10. NOVENA PROVA

4.10.1. Objectiu

Estudiar les variacions que provoca en les propietats del producte final el fet de fer l'adobament mixt a temperatura ambient o en calent (40°C) i d'emprar diferents basificants.

4.10.2. Desenvolupament

En aquesta prova es van adobar els trossos amb un 20% d'oferta de quebratxo i es van readobar, en bany a part, amb un 10% d'oferta de sulfat de zinc. L'escalfament es va fer en el bany de readobament engegant les resistències del bombo i mantenint constant la temperatura gràcies al termostat que porten incorporats.

El pH final de basificació va ser de 7 en totes les proves.

Per basificar es van fer servir, segons la prova, solucions al 10% de carbonat sòdic, hidròxid sòdic i bicarbonat sòdic.

En aquesta prova també es van fer duplicats i la nomenclatura emprada és la mateixa que en la prova anterior.

Les proves realitzades van ser:

	Prova 1	Prova 1'	Prova 2	Prova 2'	Prova 3	Prova 3'
Basificant	Na_2CO_3	Na_2CO_3	NaOH	NaOH	NaHCO_3	NaHCO_3
Temperat.	Ambient	Ambient	Ambient	Ambient	Ambient	Ambient

	Prova 4	Prova 4'	Prova 5	Prova 5'	Prova 6	Prova 6'

Basificant	Na₂CO₃	Na₂CO₃	NaOH	NaOH	NaHCO₃	NaHCO₃
Temperat.	40°C	40°C	40°C	40°C	40°C	40°C

4.10.3. Resultats

Els resultats percentuals obtinguts van ser:

	Prova 1	Prova 1'	Prova 2	Prova 2'	Prova 3	Prova 3'
% Zn en pell	3.49	2.73	2.86	1.71	1.62	2.50
Temperatura contracció	11.9	11.5	12.2	9.0	7.3	12.8
Resistència tracció	-30.9	-34.5	-40.8	-0.6	-19.2	0.4

Allargament tracció	-11.8	5.6	-23.1	3.4	6.3	9.7
Resistència esquinç.	-18.4	-1.7	-6.2	33.6	-21.3	-1.0
Absorció H₂O 5 min.	6.8	2.3	19.2	18.0	3.3	-4.3
Absorció H₂O 10 min.	7.3	0.0	12.4	14.8	0.1	-7.7
Absorció H₂O 15 min.	3.5	0.7	12.9	15.7	-0.7	-6.0

	Prova 4	Prova 4'	Prova 5	Prova 5'	Prova 6	Prova 6'
% Zn en pell	1.79	1.87	2.98	1.37	2.98	1.59
Temperatura contracció	7.1	12.8	9.8	11.5	11.0	10.3
Resistència tracció	-31.9	-23.7	-32.7	3.3	-31.9	-11.9

Allargament tracció	-3.0	-2.9	-11.7	6.5	0.0	8.1
Resistència esquinç.	-2.9	54.6	34.5	63.9	-22.0	10.4
Absorció H ₂ O 5 min.	-12.7	-40.8	-31.6	-33.2	-21.3	-19.4
Absorció H ₂ O 10 min.	-6.3	-34.7	-20.7	-19.5	-14.5	-9.2
Absorció H ₂ O 15 min.	-5.9	-31.9	-15.1	-12.3	-11.9	-10.7

4.10.4. Conclusions

Una vegada analitzats els resultats es comprovà que l'única diferència clara segons si s'escalfava el bany de readobament o no, era que quan es feia el procés a temperatura ambient els trossos finals absorbien més aigua una vegada secs.

El fet de fer servir un o altre basificant no influeix en els resultats, encara que quan es basifica amb hidròxid sòdic s'enfosqueix bastant el producte resultant, comportant això la impossibilitat d'obtenir cuirs de tons clars.

4.11. CONCLUSIONS

El conjunt de proves realitzades sobre serratges de vacú permeten establir una sèrie de conclusions que encaixen en el coneixements que tenim sobre l'adobament en general i d'altres que són propis del procés en concret. Val a dir que el substracte utilitzat és suficientment bo per establir certs paràmetres generals però, en fer servir un procés molt simple per poder assegurar què produïa les diferències en el resultat final, a vegades surten problemes, com per exemple la dificultat d'un travessat complet, que poden fer que els resultats no siguin prou bons per fer un estudi més en profunditat. Per això es va decidir fer les següents proves amb pell de corder que, a més de ser més prima, té flor i permet ampliar el camp de l'estudi.

També es va decidir establir per a futures proves un pH final de basificació de 7, tant si la sal de zinc era acetat com sulfat, ja que permetia obtenir bones temperatures de contracció perjudicant el menys possible les resistències i enfosquant poc la pell resultant.

Es va situar el punt de referència de les ofertes en un 20% d'extracte i un 10% de sulfat de zinc ja que són els valors que semblen lògics a partir de les proves fetes (ni en falta ni se'n llença).

Quant el basificant, cal refusar l'hidròxid sòdic ja que enfosqueix massa la pell.

5. Adobament mixt vegetal-zinc sobre pells de corders

5.1. INTRODUCCIÓ

Una vegada fets els assaigs previs i les proves sobre serratge vacú, es va voler continuar l'estudi del procés d'adobament mixt vegetal-zinc sobre pell de corder del tipus "entrefí país".

Amb aquest tipus de pell, si el procés d'adobament està raonablement dissenyat, no es presenten problemes quan els productes travessen totalment la pell, fet imprescindible si es volen obtenir resultats fiables en els assaigs físics efectuats posteriorment. A més, es van triar pells piquelades sense defectes visibles ja que aquest fet també podria distorsionar els resultats.

Aquesta fase es va desenvolupar a partir de dissenys experimentals que permeten obtenir molta informació fent un nombre reduït de proves i mitjançant un tractament estadístic adequat.

Cal distingir entre dues parts clarament diferenciades:

- En la primera part, que s'ha anomenat qualitativa, es va fer un estudi per veure si una sèrie de variables amb les quals es "juga" normalment a l'hora d'adobar (p.ex. escalfar o no el bany on s'adoba) i d'altres pròpies del procés concret estudiat (p.ex. l'anió de la

sal de zinc emprada) influïen en el resultat final obtingut.

- En la segona part, que s'ha anomenat quantitativa, es va estudiar, seguint un procés dissenyat amb l'ajut dels resultats obtinguts en la primera part, la influència de la variació de les ofertes d'extracte i de zinc en les propietats de la pell final obtinguda. Aquest estudi es va fer per cada un dels tres extractes vegetals més emprats en la indústria: mimosa, quebratxo i castanyer.

5.2. PART QUALITATIVA

5.2.1. Objectius

L'objectiu d'aquesta part va ser estudiar la possible influència en el producte final del fet de variar en el procés determinats paràmetres propis d'un procés d'adobament.

5.2.2. Desenvolupament

Es van triar cinc paràmetres, quatre dels quals influeixen en determinats adobaments en el producte final i un (el tipus d'anió de la sal de zinc emprada) que és propi de l'adobament mixt estudiat.

Per tal de poder veure clarament la influència de cada paràmetre o variable es va decidir provar-les en les situacions o nivells més extrems possibles.

Les variables i nivells escollits van ser els següents:

Variable	Nivell 0	Nivell 1
A= Tipus extracte	Mimosa	Castanyer
B= Tipus de sal de Zinc	Acetat de Zinc	Sulfat de Zinc
C= Addició dels readobants	Junts	Per separat
D= Temperatura	40 °C	Ambient
E= Addició del basificant	Dosis	Gota a Gota

Amb aquestes premisses (5 variables i 2 nivells) va semblar raonable escollir un disseny experimental del tipus 2_v^{5-1} i fer posteriorment una anàlisi de varianza dels resultats obtinguts.

El model desenvolupat va ser el següent:

Experim. n°	A Extracte	B Sal de Zn	C Addició readob.	D Temperat.	E Addició basif.
1	0	0	0	0	0
2	1	0	0	0	1
3	0	1	0	0	1
4	1	1	0	0	0
5	0	0	1	0	1

6	1	0	1	0	0
7	0	1	1	0	0
8	1	1	1	0	1
9	0	0	0	1	1
10	1	0	0	1	0
11	0	1	0	1	0
12	1	1	0	1	1
13	0	0	1	1	0
14	1	0	1	1	1
15	0	1	1	1	1
16	1	1	1	1	0

Es va optar també, com en proves anteriors, per fer "blancs", ja que no es podien fer totes les proves en la mateixa pell i això podia falsejar el resultat. Per tant, cada pell es va dividir en quatre trossos i amb un d'aquests trossos es va seguir tot el procés excepte l'operació de readobament que no es va fer, passant directament de l'adobament amb extracte vegetal al greixatge i posterior assecatge.

Es va procurar seguir el procés més senzill possible per evitar interferències que distorsionessin els resultats.

Com que en adobar pell de corder el travessat no és

problemàtic, es va fer servir un tipus de mimosa diferent a l'emprada fins al moment. El tipus escollit no penetra tan ràpidament com l'anterior però omple més la pell i és més lògica la seva comparació amb un extracte de castanyer comercial.

Sobre la matèria primera, pells de corder "entrefí país" piquelades, es va seguir el següent procés (els % d'oferta de productes i bany són sobre la pesada prèvia de la pell):

- **Pesar.**

- **Desgreixar:**

* 15% petroli.

* 0.75% tensioactiu no iònic. Rodar-2h.

- **Rentar dues vegades:**

* 100% aigua.

* 10% sal comuna. pH 3.5-4

- **Escòrrer a mà.**

- **Pesar.**

- **Adobar i readobar.**

Una de les variables experimentals a estudiar era l'adobament conjunt o separat i, per tant, es van seguir dos procediments diferents, un per cada cas.

- **PER SEPARAT:**

* 100% aigua.

* 1% tensioactiu-greixant aniònic.

Afegir en tres addicions iguals i a intervals de 15 min. una oferta total de:

* 20% extracte vegetal.

* 3% dispersant naftalensulfònic.

Rodar-3h.

Comprovar travessat.

Reposar nit.

Rentar a fons.

* 100% aigua. (Segons la prova a 40°C o T. amb.)

* 10% sulfat de zinc o 7.63% acetat de zinc.

Rodar-2h.

- CONJUNTAMENT:

L'oferta de productes és la mateixa que en el cas anterior. La diferència rau en el fet que l'oferta de sal de zinc s'afegeix repartida en les mateixes tres addicions de l'extracte.

En les proves amb temperatura s'engega la resistència del bombo quan es fa la tercera addició d'adobants ja que així la pell ja no s'encongeix gràcies a l'extracte ja fixat.

- **Basificar.**

* Solució al 10% de bicarbonat sòdic afegida lentament fins a pH 7.2.

Rodar-2h.

Comprovar travessat.

Nit en bany.

pH 7.

- **Rentar a fons.**

- **Reposar 24 h.**

- **Greixar.**

* 100% aigua a 40°C.

* 5% oli sulfatat.

* 1.5% oli cru.

* 1.5% oli sulfitat.

Rodar-2h.

- **Assecar.**

A l'aire amb les pells plantades per la carn sobre fòrmica.

- **Estovar a mà.**

5.2.3. Resultats

Una vegada fets tots els assaigs físics corresponents a les resistències a la tracció i a l'esquinçament, l'absorció d'aigua per la pell i els de les ruptures de flor i total i les anàlisis del zinc de tots els trossos, es van calcular els valors percentuals amb l'equació:

$$\% = \frac{\text{ProvaRe} - \text{adob.} - \text{ProvaBlanc}}{\text{ProvaBlanc}} * 100$$

Els resultats absoluts es poden trobar en l'Annex III.

Els resultats percentuals van ser els següents:

Prova nº	Zn en pell (%)	Absorció H ₂ O (%)		Temp. contr. (%)	Resist. Tracció (%)	Allarg. (%)	Resist. Esquinç. (%)
		5'	10'				
1	4.17	-27.8	-24.7	47.4	30.7	-35.3	-17.8
2	4.34	-5.7	-0.4	44.9	-31.2	12.2	-11.0
3	4.21	-17.1	-17.8	46.8	-29.0	-18.0	-8.7
4	4.59	-9.7	-5.1	42.0	-30.2	26.8	-22.8
5	4.31	-22.6	-16.3	45.5	18.4	-11.9	-2.9
6	4.97	22.3	16.2	40.6	-1.8	52.1	-10.7
7	3.97	-17.7	-15.5	35.1	15.2	-2.1	-3.2

8	4.62	3.9	14.4	35.3	-28.2	3.1	18.2
9	4.04	-10.5	-11.8	32.1	-10.3	-28.6	-5.6
10	3.88	10.3	18.6	30.9	-30.6	16.6	-24.2
11	4.11	-1.0	-0.1	32.5	8.6	-10.0	-31.1
12	4.12	-10.0	-3.0	32.4	-52.4	-0.9	-38.9
13	4.30	2.4	0.0	26.0	-29.8	-1.6	7.2
14	5.23	-3.5	-2.9	48.5	-49.4	5.0	-4.9
15	4.46	-11.9	-10.2	33.8	-8.5	31.6	-6.9
16	5.14	-2.6	4.0	42.7	-18.9	-2.0	32.6
Prova nº	Ruptura flor		Ruptura total		% Rup. flor/Rup. total		
	Força (%)	Distensió (%)	Força (%)	Distensió (%)	Força (%)	Distensió (%)	
1	-55.6	-24.4	-33.3	-6.1	-33.3	-19.5	
2	-37.5	-17.9	-11.1	-11.8	-29.8	-6.9	
3	-33.3	-30.8	11.1	-13.5	-40.0	-19.9	
4	-12.5	-18.2	33.3	-6.9	-34.5	-12.2	
5	-60.0	-30.7	0.0	1.5	-60.0	-31.8	
6	-12.5	0.6	11.1	4.9	-21.3	-4.1	
7	-40.0	-18.0	30.0	6.2	-53.8	-22.7	

8	-26.7	7.4	-26.7	13.4	0.0	-5.3
9	-33.3	-19.2	-11.1	-8.3	-25.0	-11.8
10	-40.0	-14.8	-26.7	-4.2	-18.2	-11.1
11	-60.0	-29.6	0.0	-3.9	-60.0	-26.7
12	-60.0	-10.8	-60.0	-10.8	0.0	0.0
13	-33.3	-19.9	22.2	-0.3	-45.5	-19.7
14	-9.1	6.8	-9.1	13.2	0.0	-5.7
15	-44.4	-21.1	22.2	0.0	-54.5	-21.1
16	-36.4	9.8	-27.3	64.6	-12.5	-33.3

Basant-se en els resultats percentuals obtinguts, es va estudiar la possible influència en cada propietat analitzada de la pell final d'un o altre nivell de cada variable.

Això es va fer mitjançant la tècnica d'anàlisi de la variança. En l'Annex III s'inclouen els resultats d'aquesta anàlisi formats per dues taules (anàlisi de variança i mínims quadrats) per cada propietat final analitzada respecte de les cinc variables estudiades i els gràfics de les variables que mostren una diferència significativa entre nivells respecte de la propietat estudiada.

Per interpretar aquesta anàlisi dels resultats percentuals cal fixar-se, per cada propietat final

analitzada, en la columna que quantifica el nivell de significació de la taula de l'anàlisi de variances i en la columna de mitjanes de la taula de mínims quadrats.

La columna del nivell de significació especifica el grau amb què els resultats corroboren el supòsit d'una diferència significativa entre operar amb un o altre nivell de la mateixa variable. Els resultats estan expressats en tants per ú. Es van considerar tres intervals pels valors del nivell de significació: fins a l'1%, de l'1% al 5% i del 5% al 10%. En el primer cas es considera que la diferència és gran, en el segon cas, mitjana, i en el tercer cas, fluixa. Per a valors superiors al 10% es considera que no hi ha diferències significatives entre operar amb un o altre nivell.

La columna de mitjanes de la taula de mínims quadrats indica, per a cada nivell de cada variable, el valor mig obtingut en les anàlisis fetes d'una propietat determinada. Per comparació entre la mitjana d'un nivell respecte a l'altra d'una variable concreta es dedueix quin dels dos nivells permet obtenir una pell de millor qualitat (per a una propietat final determinada).

Les dades obtingudes de l'observació de les dues columnes esmentades es poden veure en la següent taula:

		A	B	C	D	E
% Zn pell		** (1)		** (1)		
Temp. contr.					* (0)	
Res. tracció		*** (0)			* (0)	* (0)
All. tracció		** (0)				
Res. esquinq.				** (1)		
Abs. 5 min.		** (0)				
Abs. 10 min.		*** (0)				
Rupt. Flor	Força	* (1)				
	Dist.	*** (1)		*** (1)		
Rupt. Total	Força					

	Dist.			** (1)		
% RF/RT	Força	*** (1)				
	Dist.	** (1)				

Els diferents símbols signifiquen:

- * : Nivell de significació entre el 5% i el 10%.
- ** : Nivell de significació entre l'1% i el 5%.
- *** : Nivell de significació entre el 0% i l'1%.
- Número entre parèntesi: Nivell amb el qual s'obtenen millors resultats respecte a una propietat del producte final.

5.2.4. Conclusions

La taula precedent indica que de les cinc variables estudiades n'hi ha dues en les quals operar amb un o altre nivell implica obtenir resultats diferents. Així, el tipus de sal de zinc, la temperatura de treball i el tipus d'addició de basificant, o bé no influeixen o bé les indicacions d'influència són sobre poques propietats i a més avalades per nivells de significació baixos (entre el 5% i el 10%).

La interpretació de la columna referida al tipus d'extracte vegetal emprat porta a les següents conclusions:

- % de Zinc absorbit per la pell

Les pells adobades amb castanyer absorbeixen més Zn

que les adobades amb mimosa.

- Resistència a la tracció

La variació percentual és menys negativa respecte als blancs en les pells sotmeses a l'adobament mixt mimosa-zinc.

Això vol dir que les pells sempre perden resistència a la tracció si es readoben amb zinc respecte a les pells no readobades i que, percentualment, les adobades amb mimosa en perden menys.

- Allargament a la tracció

La variació percentual és negativa (s'allarguen menys) respecte als blancs en les pells adobades amb mimosa i positiva (s'allarguen més) en les adobades amb castanyer.

- Absorció d'aigua als 5 i 10 minuts

La variació percentual és negativa (absorbeixen menys aigua) respecte als blancs en les pells adobades amb mimosa i positiva (absorbeixen més aigua) en les pells adobades amb castanyer.

- Força i Distensió de Ruptura de Flor

La variació percentual és més negativa (trenca abans la flor) respecte als blancs en les pells adobades amb mimosa que en les pells adobades amb castanyer.

Per tant, encara que la flor resulti perjudicada quan es readoba amb zinc, es nota menys en les pells adobades amb castanyer.

- % de Forces i Distensions de la relació entre Ruptura de Flor i Ruptura Total

Es compleix el mateix que en el cas anterior.

Es pot justificar aquest resultat tenint en compte les conclusions respecte a la Ruptura de Flor i que no s'observen diferències significatives en la Ruptura Total.

Els resultats de la columna referida al tipus d'addició del readobant porten a les següents conclusions:

- % Zinc absorbit per la pell

Les pells en les quals la sal de zinc es va addicionar en bany separat al de l'extracte absorbeixen més zinc.

- Resistència a l'esquinçament

Les pells en les quals la sal de zinc es va addicionar en bany separat al de l'extracte presenten un resultat mig positiu respecte als blancs, mentre que les d'addició conjunta el presenten negatiu.

Per tant, si es readoba en bany separat, s'obtenen pells amb millor resistència a l'esquinçament.

- Distensions de les Ruptures de Flor i Total

Les pells en les quals la sal de zinc es va addicionar en bany separat al de l'extracte presenten un resultat mig menys negatiu que les d'addició conjunta respecte als blancs.

Això implica que s'obtenen pells amb majors distensions si es readoba per separat.

Simplement per comprovar si el fet de no fer servir "blancs" hagués influït o no en les conclusions finals, es va fer l'anàlisi de varianza dels resultats absoluts de les setze proves readobades i es van obtenir quasi les mateixes conclusions. La variació més important va ser que, segons l'anàlisi, la temperatura de contracció depèn de l'extracte emprat. Això no és cap contradicció respecte de l'anàlisi precedent ja que, tant les pells adobades amb mimosa-zinc com els "blancs" de mimosa tenen, respectivament, temperatures de contracció superiors a les pells adobades amb castanyer-zinc i als "blancs" de castanyer i, encara que els resultats absoluts són significativament diferents, quan es fan les diferències percentuals surten resultats del mateix ordre.

Per tant, es pot afirmar que:

- Segons el tipus d'extracte emprat (mimosa o castanyer) en l'adobament mixt, s'obtiniran pells amb característiques diferents ja que, mentre la utilització d'un extracte dona millors resultats respecte a unes propietats concretes, l'altre extracte en millora unes de diferents.

- Es recomanable addicionar separatament l'extracte i el zinc ja que es milloren una sèrie de propietats del producte final.

Cal remarcar que aquestes conclusions són vàlides per a les quantitats ofertades en l'adobament mixt d'extracte vegetal i zinc i que, quan ens allunyem d'aquestes

ofertes, poden perdre la seva validesa.

5.3. PART QUANTITATIVA

5.3.1. Objectiu

L'objectiu d'aquesta part va ser estudiar el grau d'influència de les ofertes de diversos extractes vegetals comercials i de sulfat de zinc en el producte final.

5.3.2. Desenvolupament

Es va realitzar l'estudi en base a un disseny experimental centralitzat de segon ordre de dues variables i cinc nivells.

Les dues variables estudiades van ser l'oferta d'extracte vegetal i l'oferta de sulfat de zinc.

Els nivells escollits van ser:

Variables	Nivells				
	-1.414	-1	0	1	1.414
x_1 =Extracte	15%	16.46%	20%	23.54%	25%
x_2 =ZnSO ₄ ·7H ₂ O	5%	6.46%	10%	13.54%	15%

Els assaigs efectuats van ser:

Número Assaig	x_1	x_2

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

Aquests assaigs es van fer per a tres extractes vegetals comercials diferents: mimosa, quebratxo i castanyer.

No es van realitzar "blancs", però en cada sèrie d'assaigs hi ha cinc proves idèntiques (9/13) que serveixen per mesurar la variabilitat dels resultats en el model emprat.

Sobre la matèria primera, pells de corder "entrefí

país" piquelades, es va seguir el següent procés (els % d'oferta de productes i bany són sobre la pesada prèvia de la pell):

- Pesar.

- Desgreixar:

* 15% petroli.

* 0.75% tensioactiu no iònic.

Rodar-2h.

- Rentar dues vegades:

* 100% aigua.

* 10% sal comuna.

pH 3.5-4

- Escòrrer a mà.

- Pesar.

- Adobar.

* 100% aigua.

* 1% tensioactiu-greixant aniònic.

Afegir en tres addicions iguals i a intervals de 15 min. una oferta total de:

* x% extracte vegetal.

* 3% dispersant naftalensulfònic.

Rodar-3h.

Comprovar travessat.

Reposar nit.

- Rentar a fons.

- Readobar.

* 100% aigua.

* y% sulfat de zinc.

Rodar-2h.

- Basificar.

* Solució al 10% de bicarbonat sòdic afegida lentament fins a pH 7.2.

Rodar-2h.

Comprovar travessat.

Nit en bany.

pH 7.

- Rentar a fons.

- Reposar 24 h.

- Greixar.

* 100% aigua a 40°C.

* 5% oli sulfatat.

* 1.5% oli cru.

* 1.5% oli sulfitat.

Rodar-2h.

- Assecar.

A l'aire amb les pells plantades per la carn sobre fòrmica.

- Estovar a mà.

Una vegada condicionades les pells es van realitzar els assaigs físics corresponents a les resistències a la tracció i l'esquinçament, l'absorció d'aigua per la pell i els relatius a les ruptures de flor i total, i les anàlisis de zinc en la pell i en el bany residual de readobament.

5.3.3. Resultats

Els resultats obtinguts de les anàlisis i assaigs fets van ser:

- Adobament mixt mimosa-zinc

Prova nº	Zn en pell (%)	Zn en bany (ppm)	Temp. cont. (°C)	Res. trac. (Kp/cm ²)	Allargam. (%)	Res. Esq. (Kg/mm)
1	3.05	236	92	146.4	53.1	5.7
2	2.94	437	97	135.8	51.4	4.2
3	5.18	1442	99	123.1	37.2	3.4
4	5.25	1557	106	115.0	39.3	3.6
5	4.39	986.5	105	143.0	40.6	4.3
6	4.22	936.5	97	142.2	40.7	5.0
7	2.57	201.8	94	171.4	50.2	5.5
8	4.59	2285	107	110.0	41.0	4.2
9	4.24	632.5	101	154.9	43.7	5.5
10	4.41	745	101	144.6	39.4	4.0
11	4.30	1119	106	105.7	43.9	4.2
12	4.28	1066	98	89.9	32.9	3.0
13	4.29	870	101	110.1	42.1	3.5

Prova nº	Absorció H ₂ O (%)		Ruptura flor		Ruptura total		% R. flor/R. total	
	5'	10'	Força (Kp)	Distens. (mm)	Força (Kp)	Disten. (mm)	Força (Kp)	Disten. (mm)
1	132.4	134.0	37	8.15	40	8.48	92.5	96.1
2	142.9	143.3	25	7.18	36	8.34	69.5	86.1
3	126.6	128.2	31	7.73	36	8.25	86.1	93.7
4	139.3	140.1	18	6.62	31	8.40	58.1	78.8
5	124.5	134.7	34	8.19	34	8.19	100	100
6	146.0	149.2	16	6.62	31	8.46	51.6	78.3
7	134.8	139.7	13	7.21	40	10.2	32.5	70.8
8	131.6	133.3	27	7.44	35	8.22	77.1	90.5
9	134.9	135.6	14	6.29	25	8.18	56.0	76.9
10	137.4	137.4	18	6.83	26	8.42	69.2	81.1
11	134.1	137.9	16	5.91	28	7.52	57.1	78.6
12	123.1	132.5	26	8.46	32	9.37	81.3	90.3

13	141.5	144.9	17	6.30	35	8.58	48.6	73.4
----	-------	-------	----	------	----	------	------	------

- Adobament mixt quebratxo-zinc

Prova nº	Zn en pell (%)	Zn en bany (ppm)	Temp. cont. (°C)	Res. trac. (Kp/cm ²)	Allargam. (%)	Res. Esq. (Kg/mm)
1	3.27	488	100	134.8	52.8	6.1
2	3.42	390	100	98.2	49.9	5.3
3	5.19	1152	102	97.3	43.1	3.0
4	4.80	3016	104	91.2	41.8	3.8
5	4.89	1071	102	101.2	40.3	3.4
6	3.95	1054	105	127.9	42.9	4.0
7	2.82	972	96	153.6	53.1	4.3
8	5.64	2132	108	85.5	35.7	2.8
9	4.76	1024	107	114.4	46.8	4.4
10	4.36	1360	105	129.1	50.0	3.7
11	4.59	1320	107	141.5	52.8	4.5
12	4.41	1329	104	120.9	33.4	3.7
13	4.76	946	107	127.8	40.2	3.5

Prova nº	Absorció H ₂ O (%)		Ruptura flor		Ruptura total		% R. flor/R. total	
	5'	10'	Força (Kp)	Distens. (mm)	Força (Kp)	Disten. (mm)	Força (Kp)	Disten. (mm)
1	149.7	154.8	28	11.14	41	11.6	68.3	95.6
2	148.8	149.8	22	8.92	30	10.2	73.3	87.1
3	159.1	159.6	30	8.85	30	9.82	100	90.1
4	150.5	154.8	24	7.96	39	9.38	61.5	84.9
5	159.3	164.9	28	8.53	28	8.53	100	100
6	150.6	155.1	14	6.13	25	7.84	56.0	78.2
7	151.0	165.1	26	8.47	28	9.10	92.9	93.1
8	156.6	160.9	26	7.56	32	8.28	81.3	91.3
9	146.0	148.2	26	11.44	31	12.1	83.9	94.3
10	145.9	148.9	36	10.22	37	10.1	97.3	93.1
11	149.1	149.2	33	11.34	33	11.3	100	100
12	147.1	151.3	30	9.75	31	10.1	96.8	96.6
13	144.1	154.1	28	9.40	41	10.8	68.3	86.6

- Adobament mixt castanyer-zinc

Prova nº	Zn en pell (%)	Zn en bany (ppm)	Temp. cont. (°C)	Res. trac. (Kp/cm ²)	Allargam. (%)	Res. Esq. (Kg/mm)
1	2.52	77.5	82	120.1	51.5	4.0
2	4.21	128.5	83	137.8	51.1	3.9
3	6.94	408	96	183.6	63.3	7.2
4	6.68	210	104	158.2	53.4	5.9
5	5.59	89	90	182.7	57.1	7.2
6	4.92	225	93	113.4	52.2	4.7
7	3.67	201	88	118.1	49.2	5.3
8	6.32	504	93	138.4	59.2	5.4
9	5.91	205	100	111.9	50.9	5.0
10	5.90	265	100	142.8	49.1	5.4
11	4.91	253	95	122.3	43.8	5.9
12	5.31	337	89	124.9	62.5	6.9
13	5.69	245	90	158.1	49.4	5.3

Prova nº	Absorció H ₂ O (%)		Ruptura flor		Ruptura total		% R. flor/R. total	
	5'	10'	Força (Kp)	Distens. (mm)	Força (Kp)	Disten. (mm)	Força (Kp)	Disten. (mm)
1	136.1	161.7	19	7.79	28	9.29	67.9	83.9
2	158.9	191.0	20	8.11	28	9.93	71.4	81.7
3	158.4	152.9	18	8.32	34	11.7	52.9	71.0
4	144.9	156.9	18	7.43	33	10.4	54.5	71.6
5	150.4	158.3	22	8.02	32	10.3	68.8	77.7
6	201.4	210.6	18	8.26	30	11.2	60.0	74.1
7	144.9	156.2	20	7.95	31	9.66	64.5	82.3
8	136.9	137.7	21	7.68	44	11.2	47.7	68.8
9	152.6	153.9	29	8.88	36	10.6	80.6	83.6
10	154.3	158.7	18	7.22	22	9.83	81.8	73.4
11	124.6	148.4	28	8.42	38	9.90	73.7	85.1
12	129.2	151.2	23	8.15	32	10.1	71.9	80.4
13	129.5	145.2	30	9.36	33	9.80	90.9	95.5

Aquests resultats es van analitzar per regressió lineal múltiple.

L'anàlisi de la varianza de la regressió indica, entre altres coses, el grau amb 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 que s'explica en un paràgraf posterior.

Es van analitzar les regressions dels nous models i es van representar gràficament les superfícies de resposta.

En aquest apartat s'han inclòs les representacions tridimensionals de les superfícies de resposta 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.

En l'Annex IV s'inclouen les anàlisis de les regressions del model matemàtic corregit i les projeccions sobre el pla X-Y (contour) de les representacions gràfiques presentades en aquest apartat.

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

a. La columna Sig. Level de les taules d'anàlisi de varianza 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 la variable, 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 aquest nivell de confiança, s'ha ampliat l'estudi a les variables que presenten fins a un nivell de confiança del 90%. Quan no se n'ha trobada cap, ja no s'ha fet l'estudi, cosa que només ha passat en dues respostes de les quaranta-dues estudiades.

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.

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 substracte no uniforme com és la pell, la qual cosa introdueix una sèrie de variables incontrolables, la influència de les quals es reflecteix

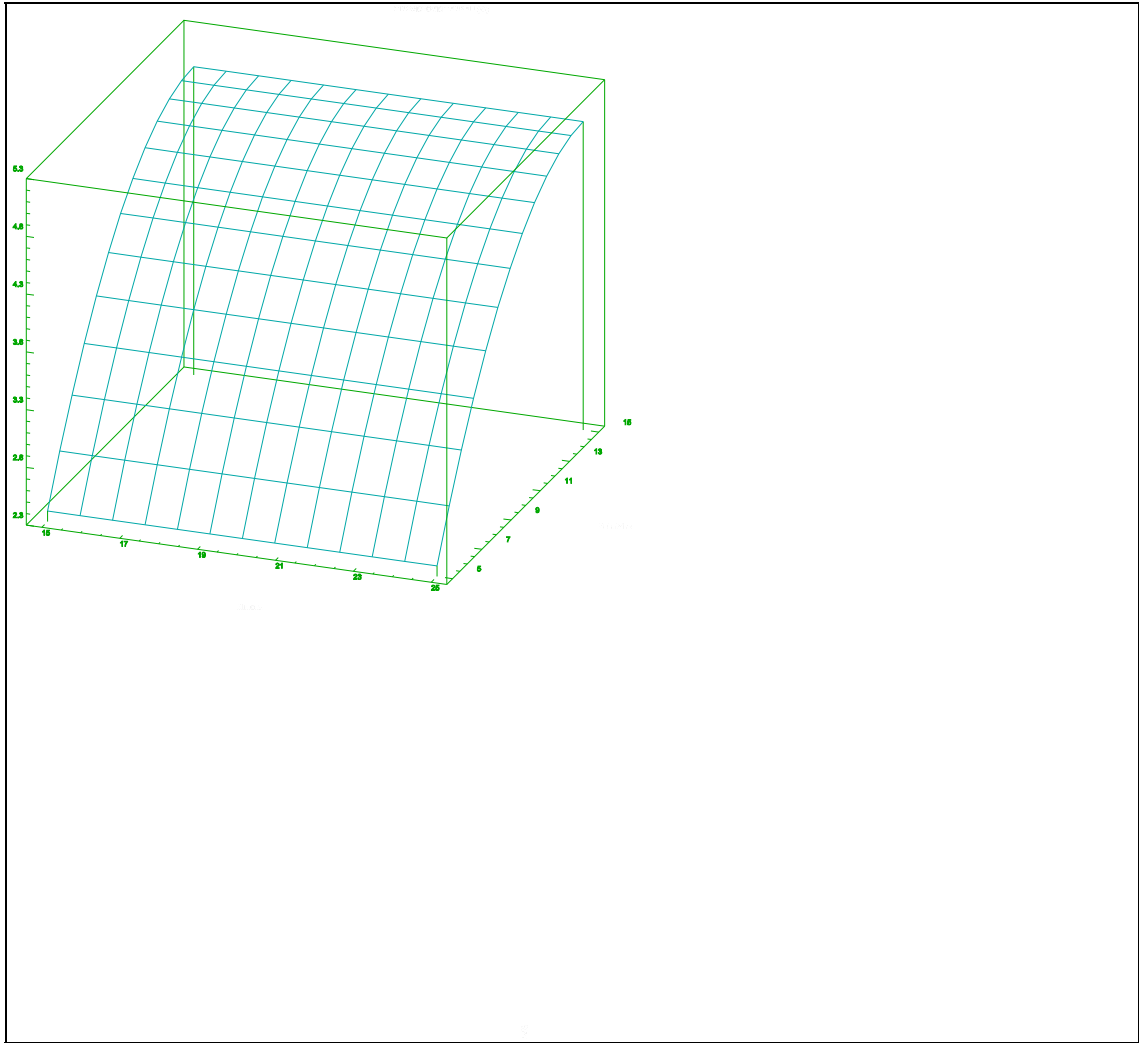
en els resultats amb diferent força, segons quina sigui la propietat estudiada.

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:

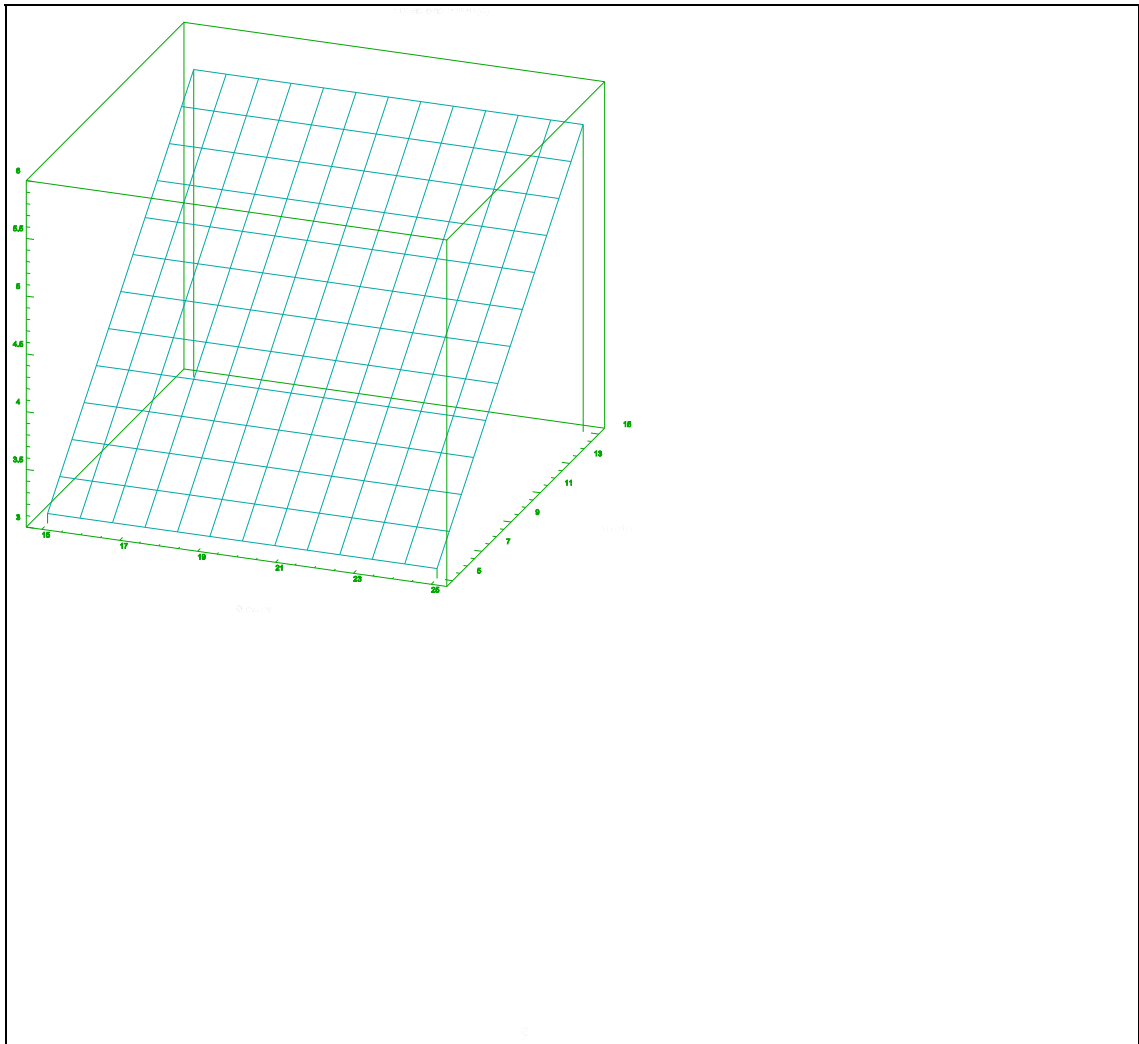
- A = % oferta d'extracte.
- B = % oferta de sulfat de zinc.

Les representacions i equacions obtingudes s'exposen a continuació:

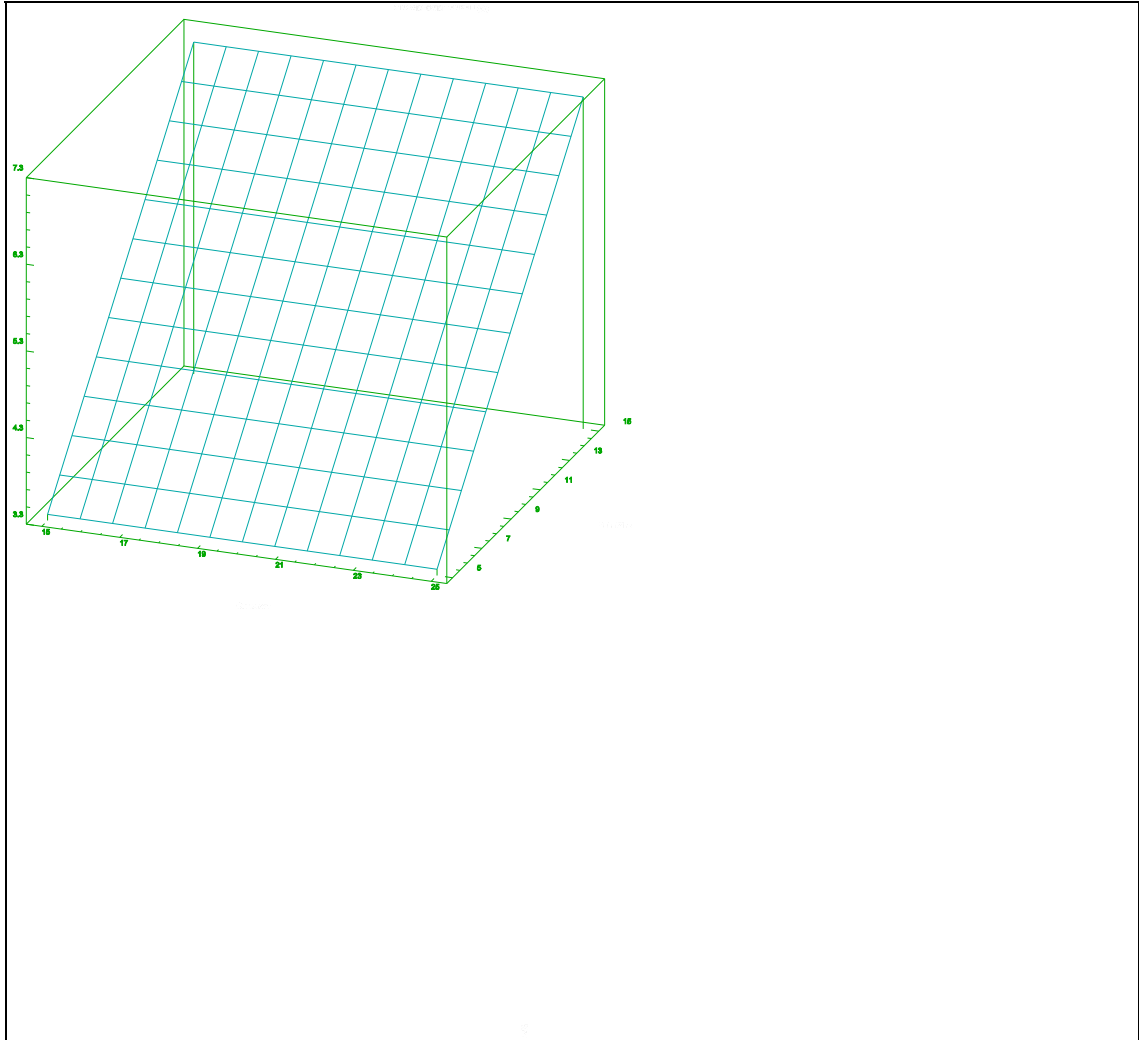
- % de Zinc absorbit per la pell (%).



$$\% \text{ Zn} = - 0.857176 + 0.780118 \text{ B} - 0.0261134 \text{ B}^2.$$

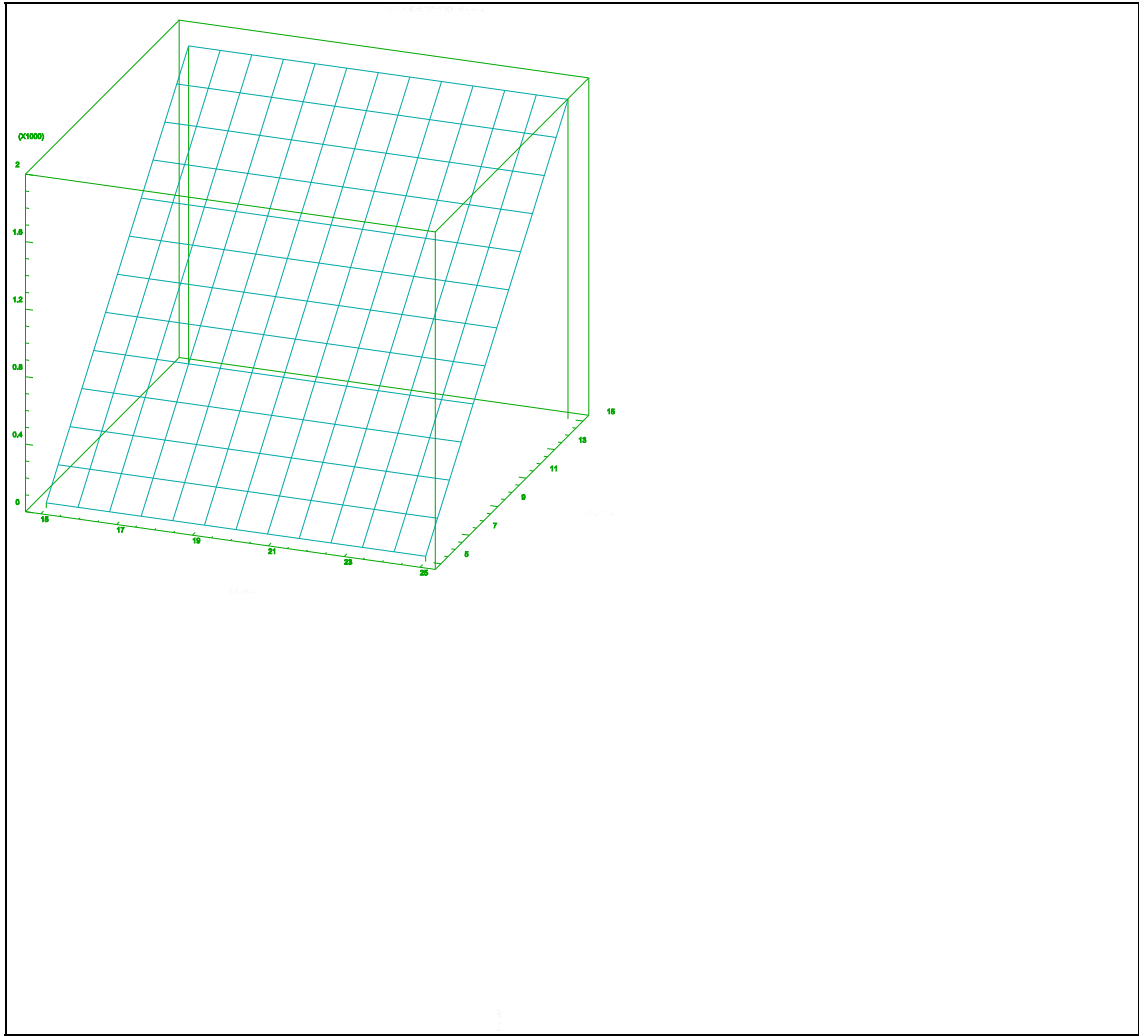


$$\% \text{ Zn} = 1.7989 + 0.257495 \text{ B.}$$

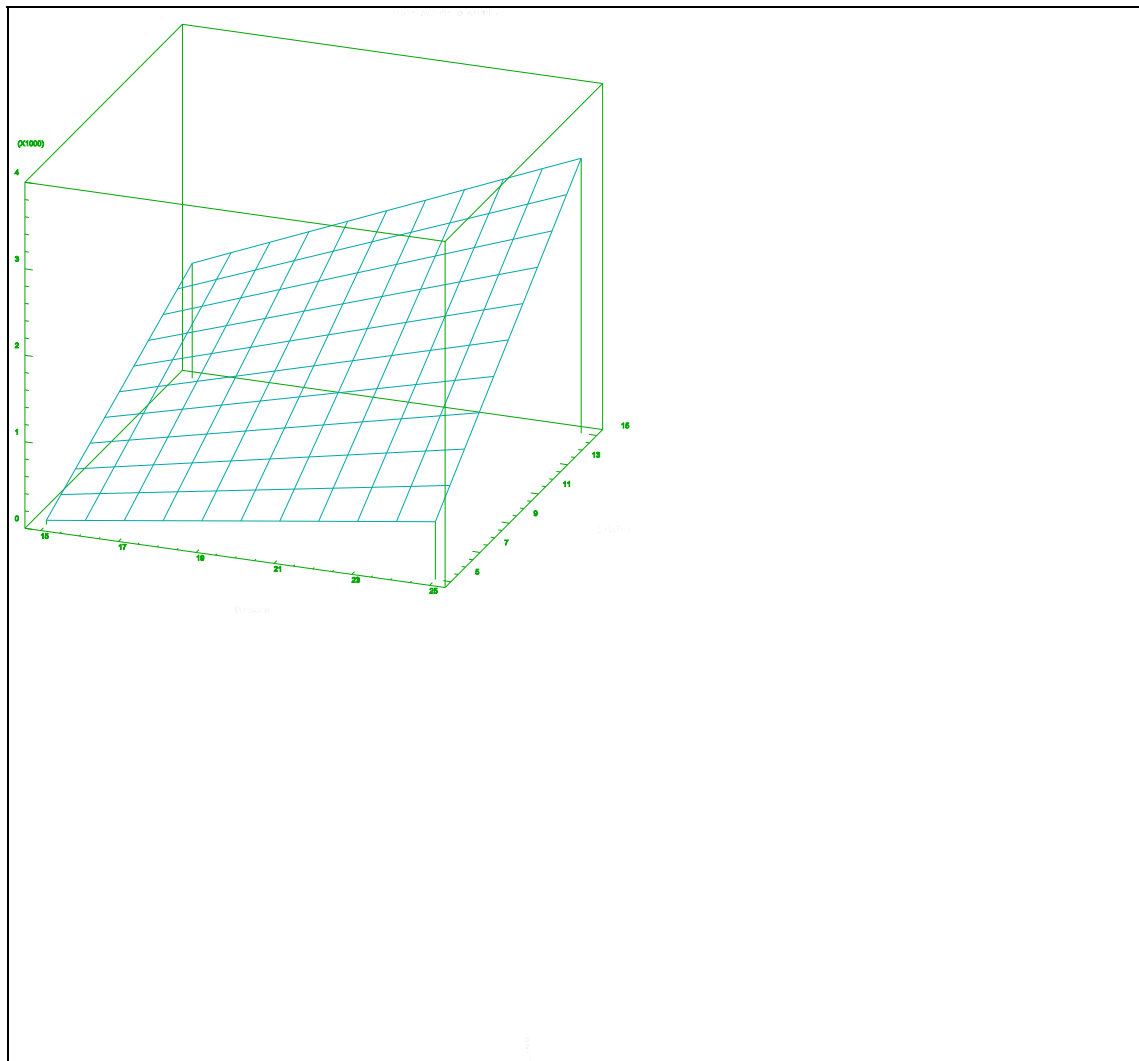


$$\% \text{ Zn} = 1.49223 + 0.375931 \text{ B.}$$

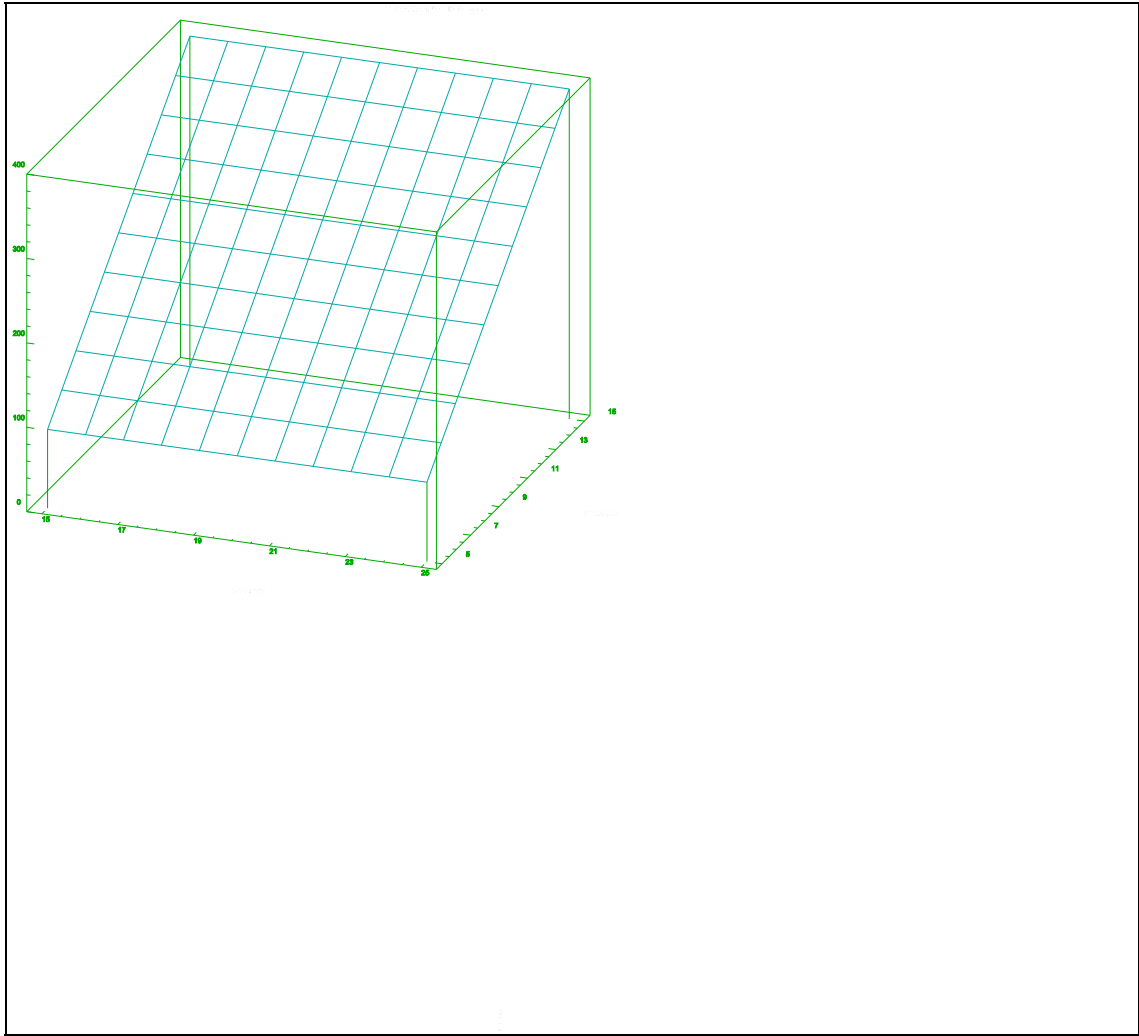
- Zinc en el bany residual (ppm).



$$\text{ppm. Zn en bany} = - 900.04 + 186.267 B.$$

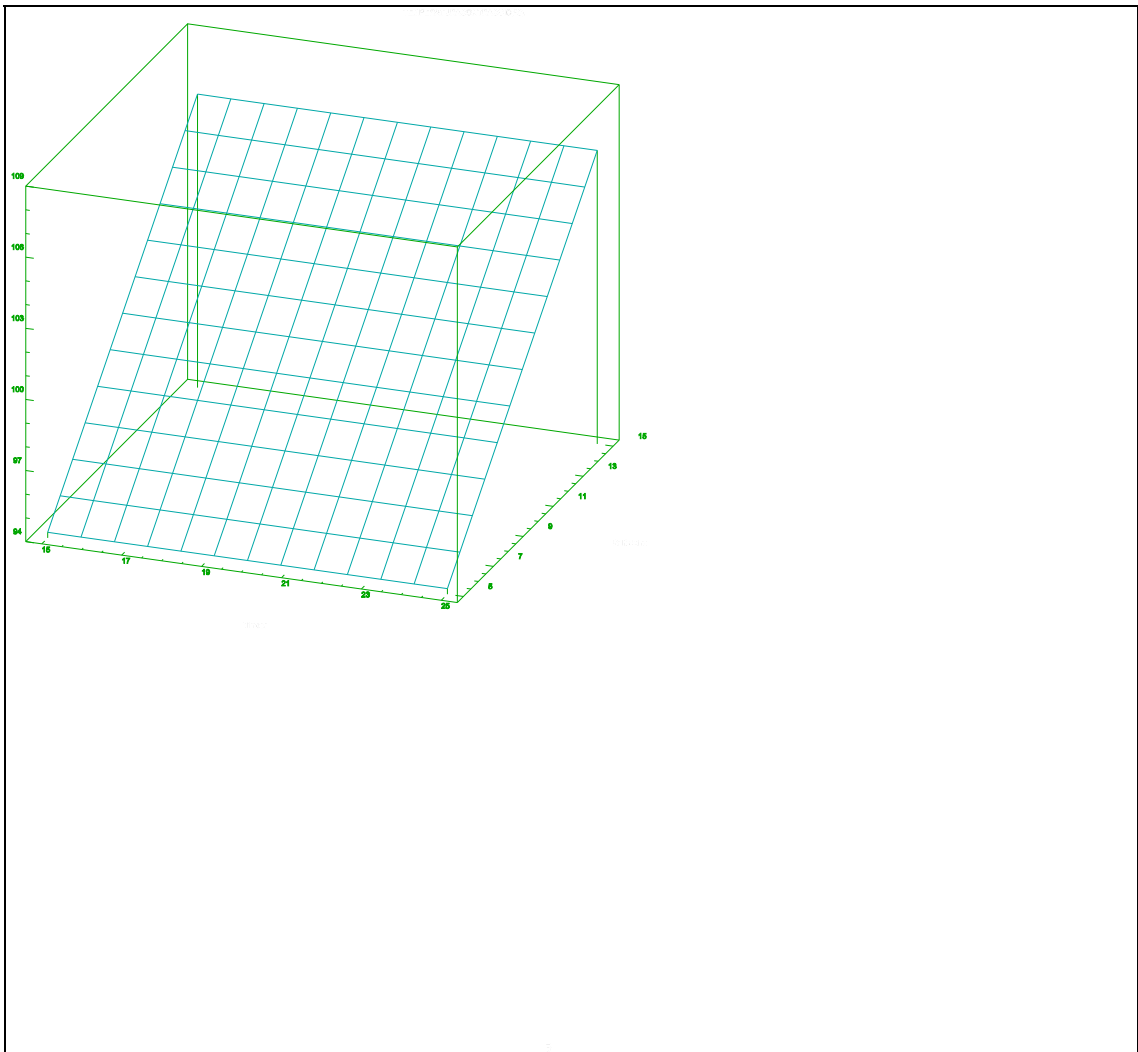


ppm. Zn en bany = - 588.744 - 56.8433 B + 12.3237 A·B.

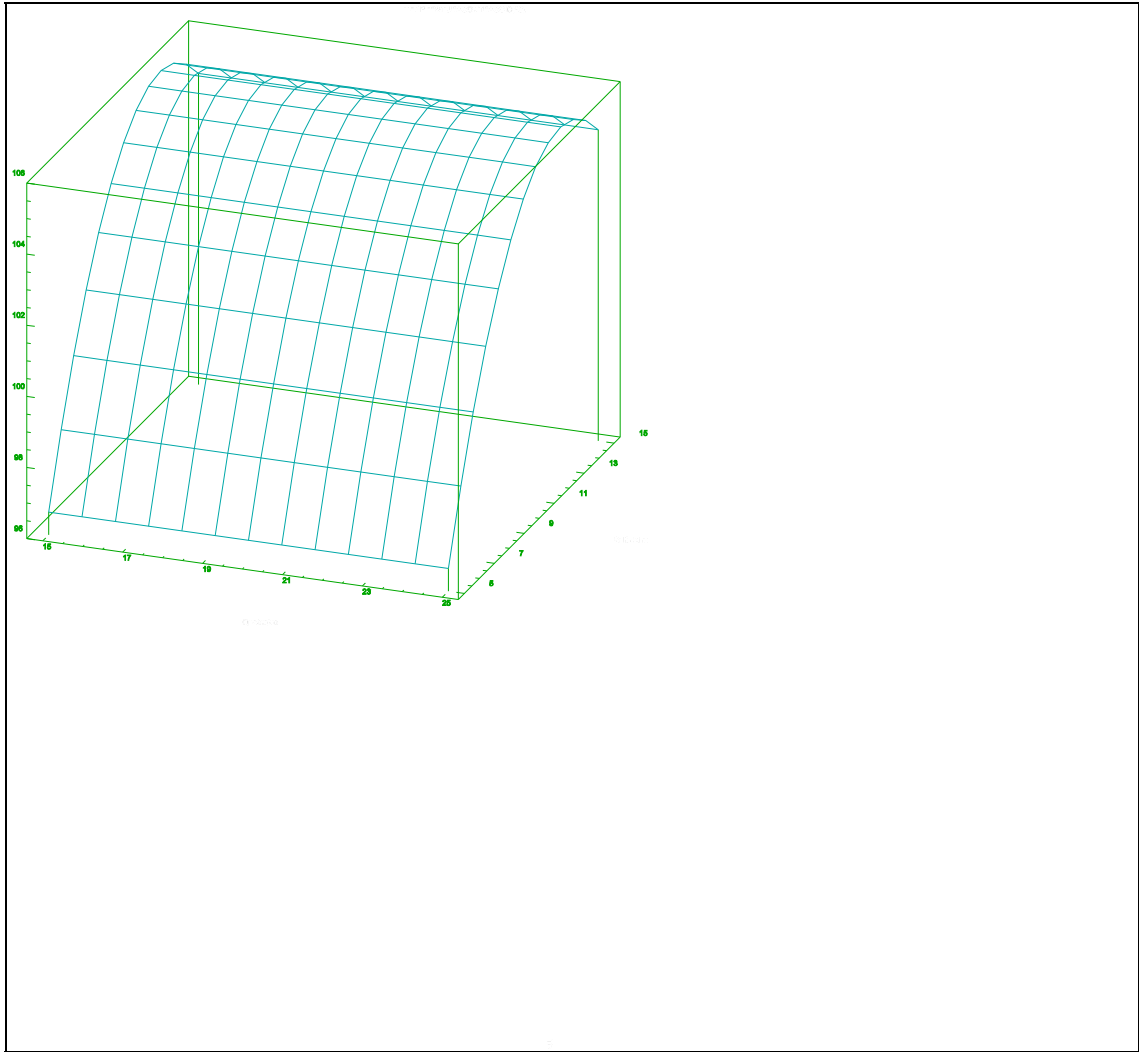


$$\text{ppm. Zn en bany} = -55.6143 + 29.6973 B + 1.95181 \cdot 10^{-3} A^2.$$

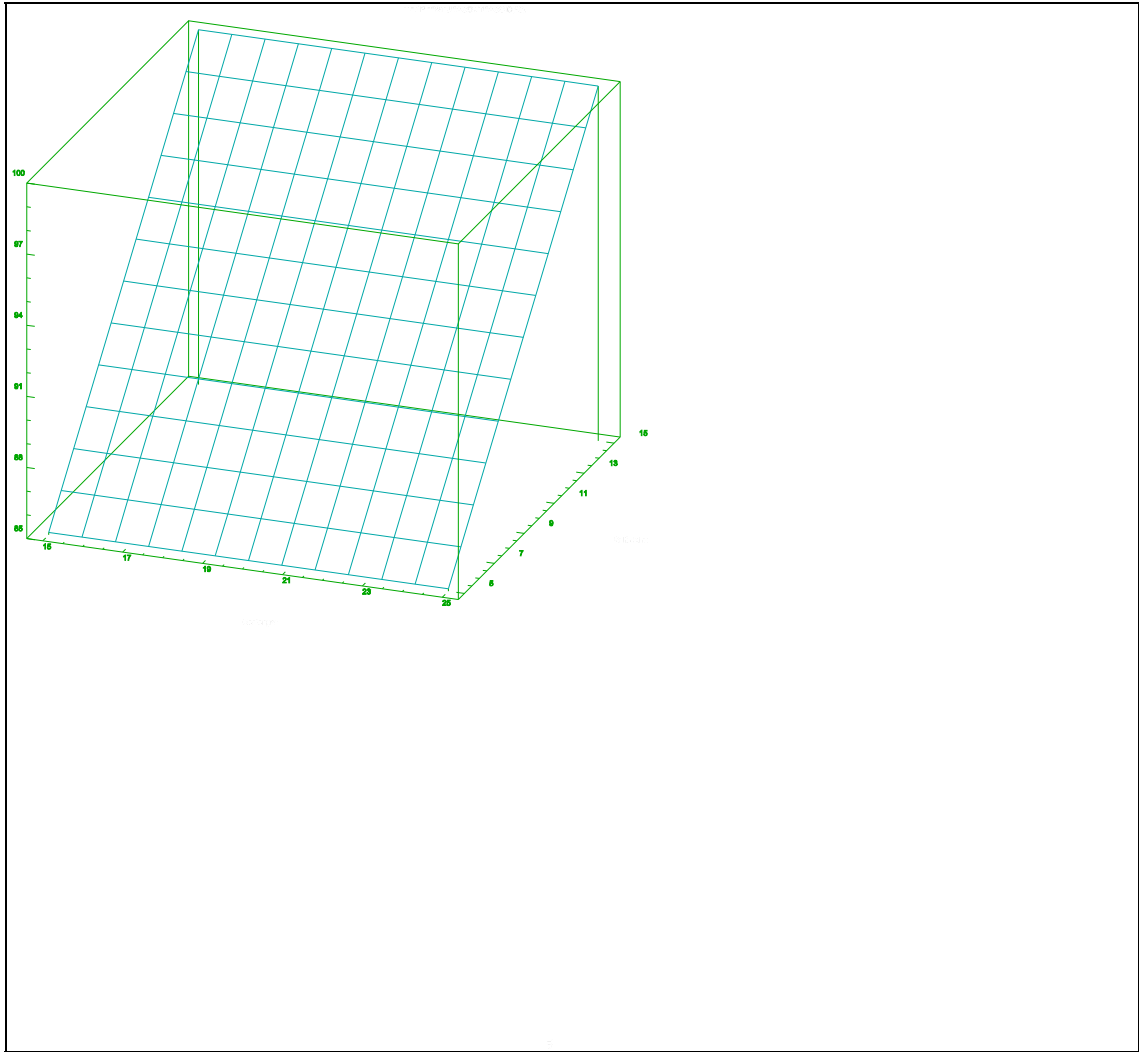
- Temperatura de contracció (°C).



$$T_c (\text{°C}) = 88.159 + 1.21486 B.$$

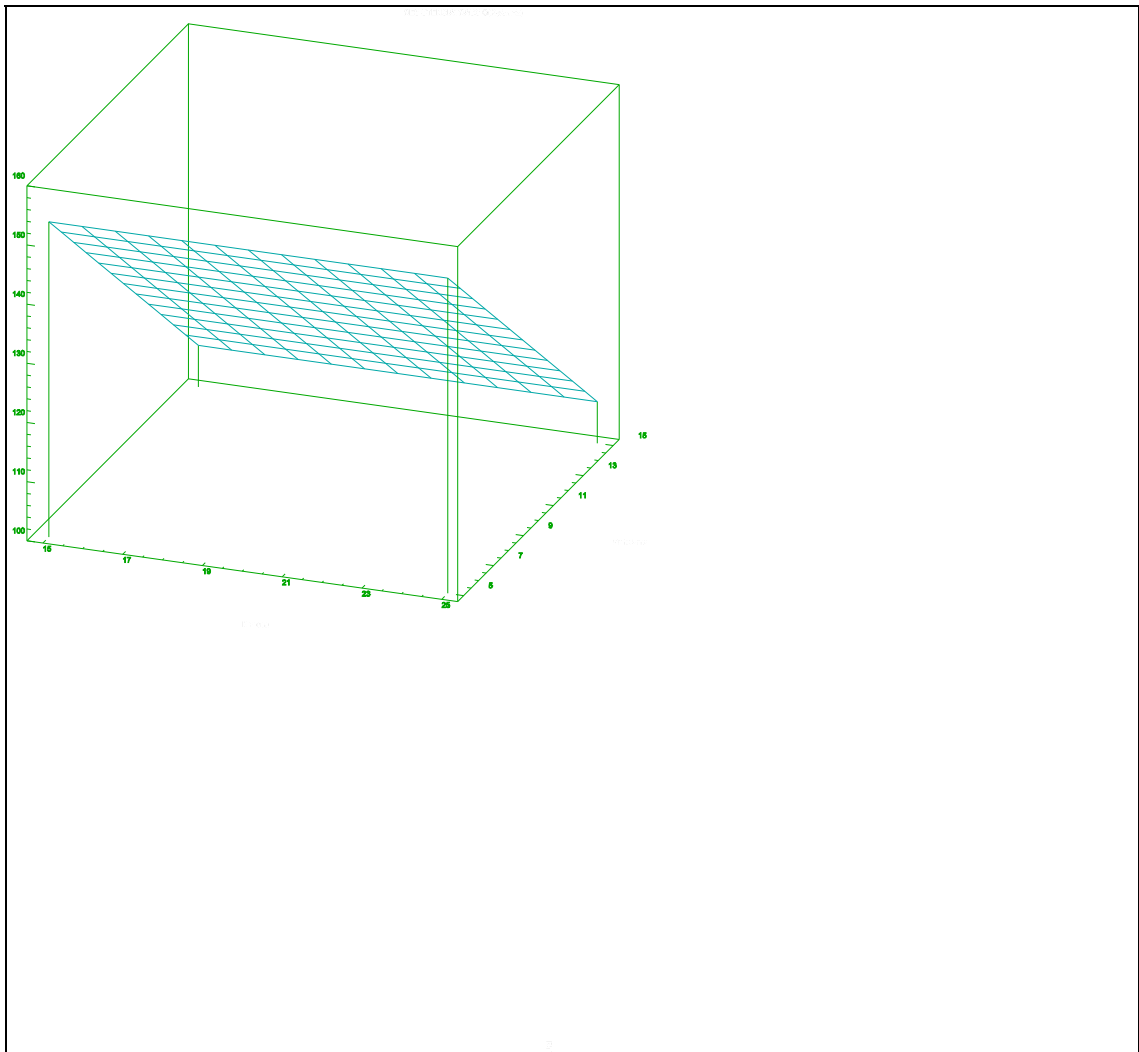


$$T_c (\text{°C}) = 79.9262 + 4.18641 B - 0.168752 B^2.$$

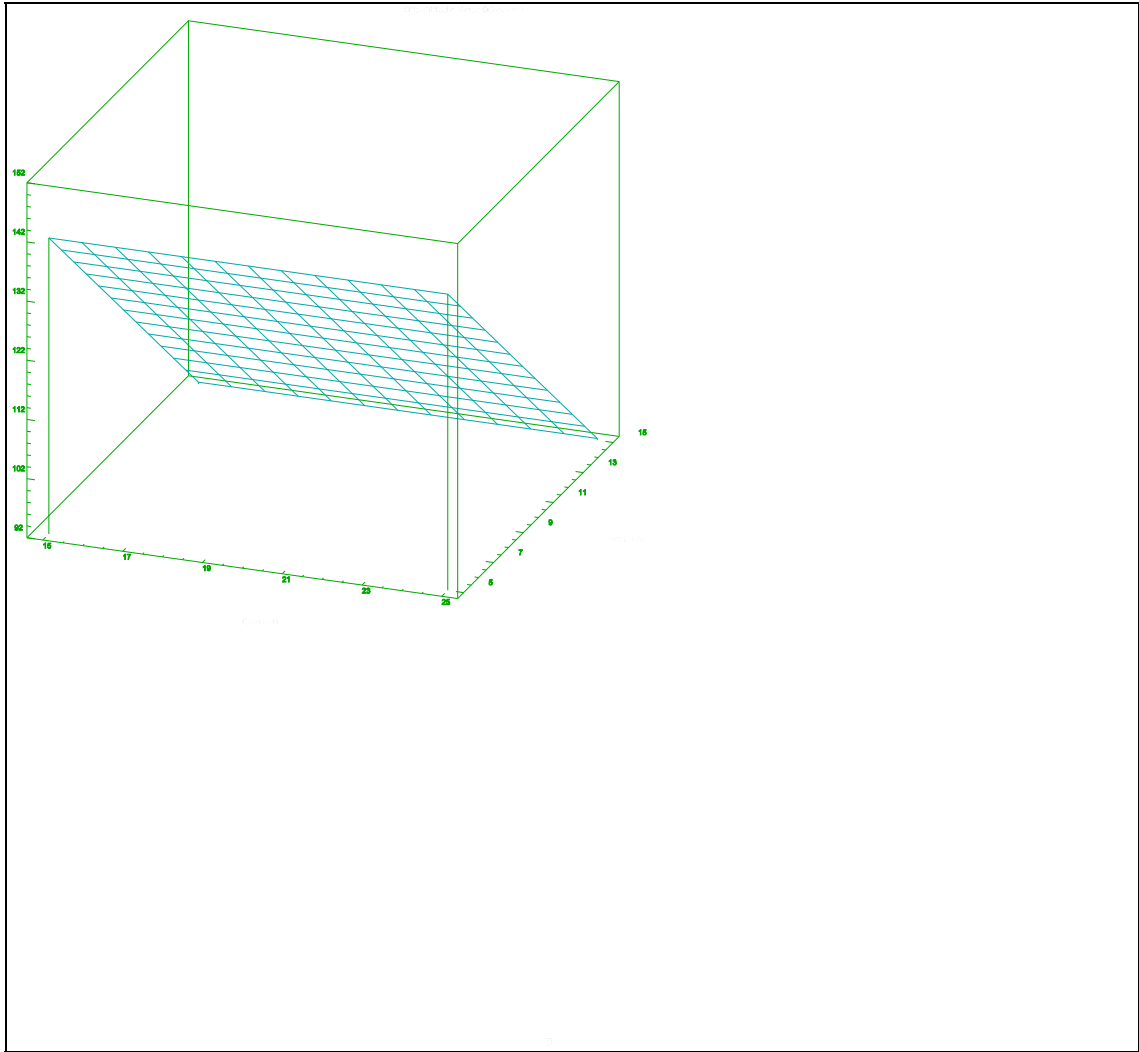


$$T_c (\text{°C}) = 77.6673 + 1.48712 B.$$

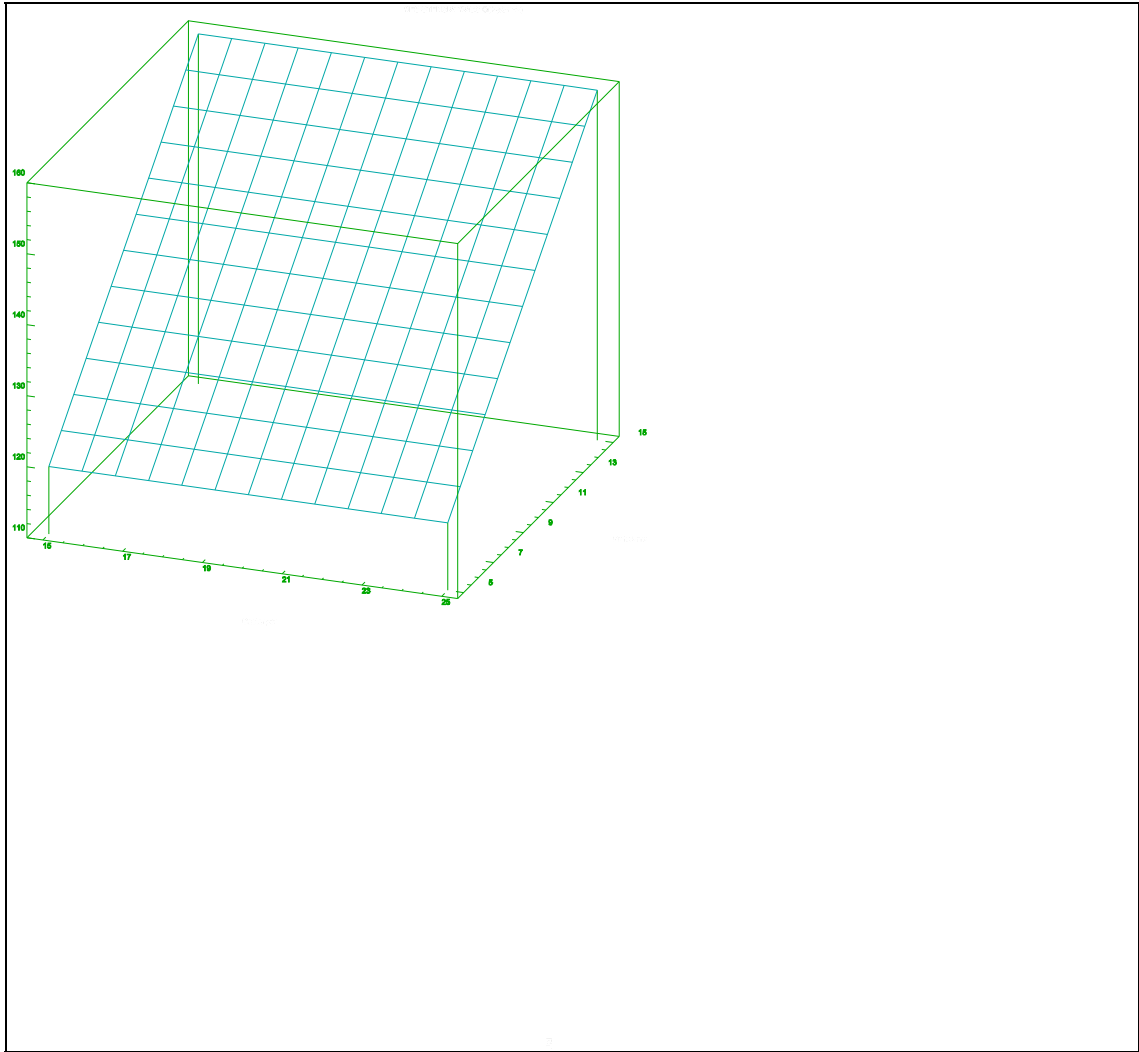
- Resistència a la tracció (Kp/cm^2).



$$RT \text{ (Kp/cm}^2\text{)} = 176.414 - 4.62529 B.$$

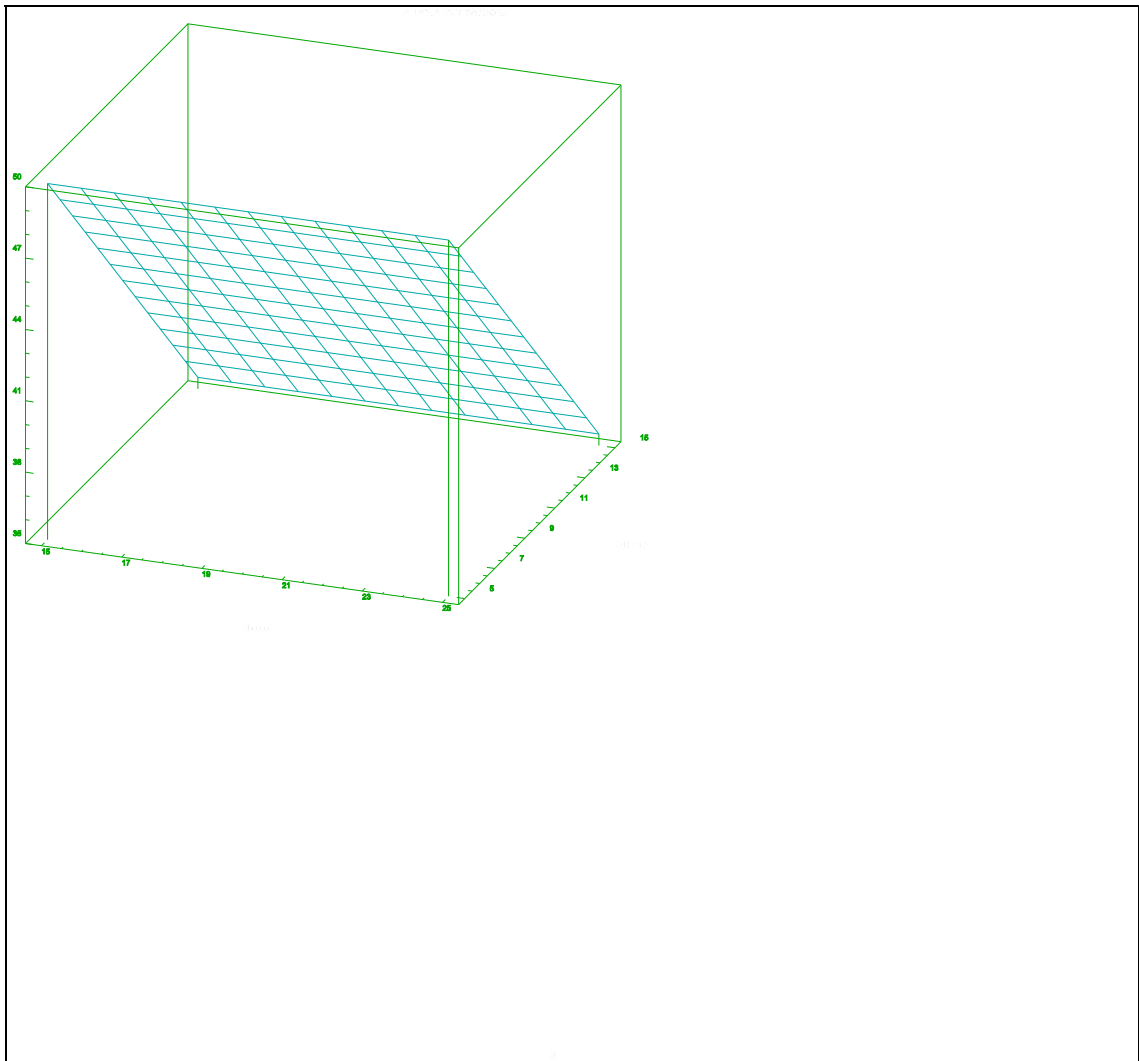


$$RT \text{ (Kp/cm}^2\text{)} = 166.925 - 4.97401 B.$$

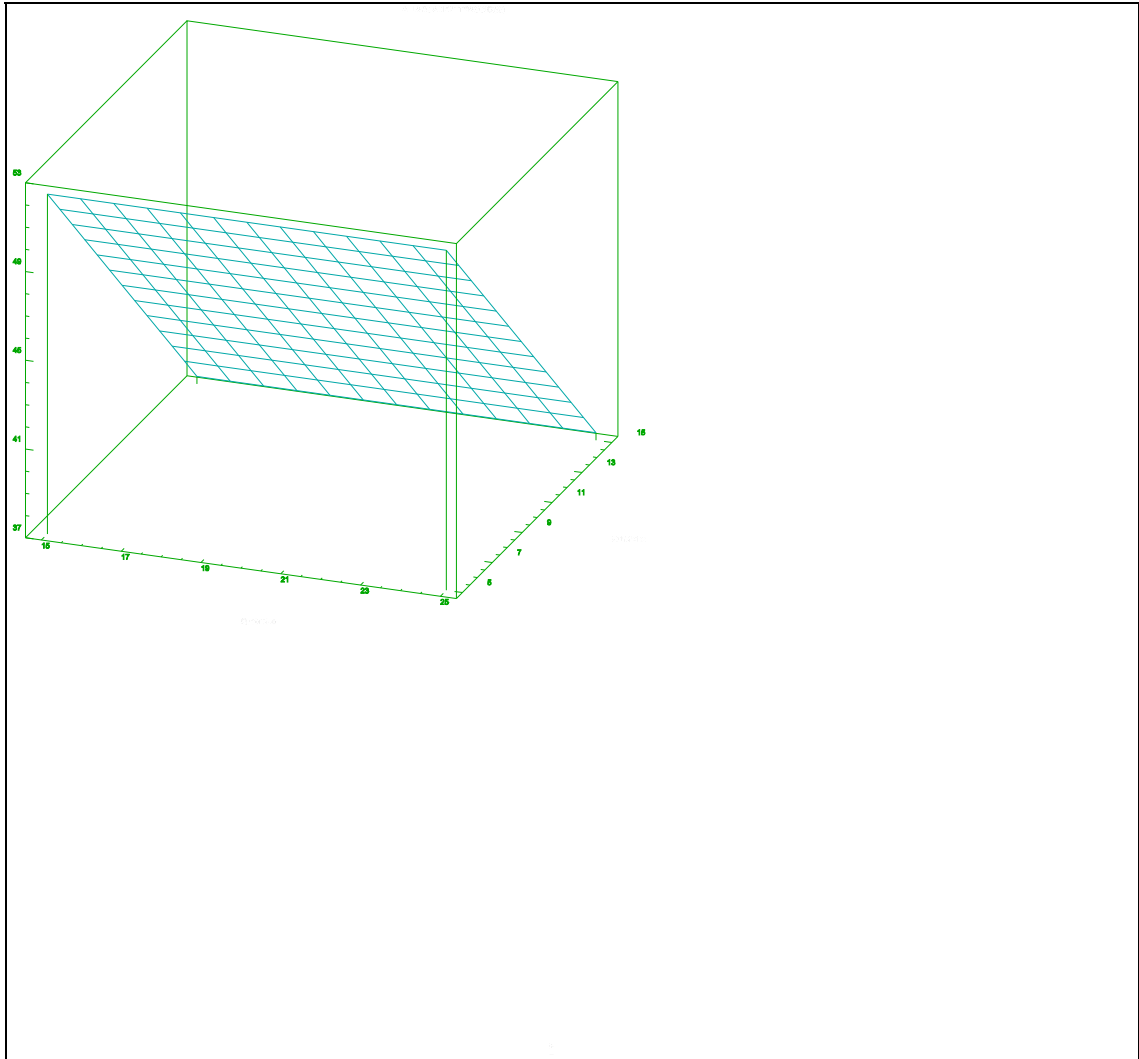


$$RT \text{ (Kp/cm}^2\text{)} = 99.6074 + 3.98003 B.$$

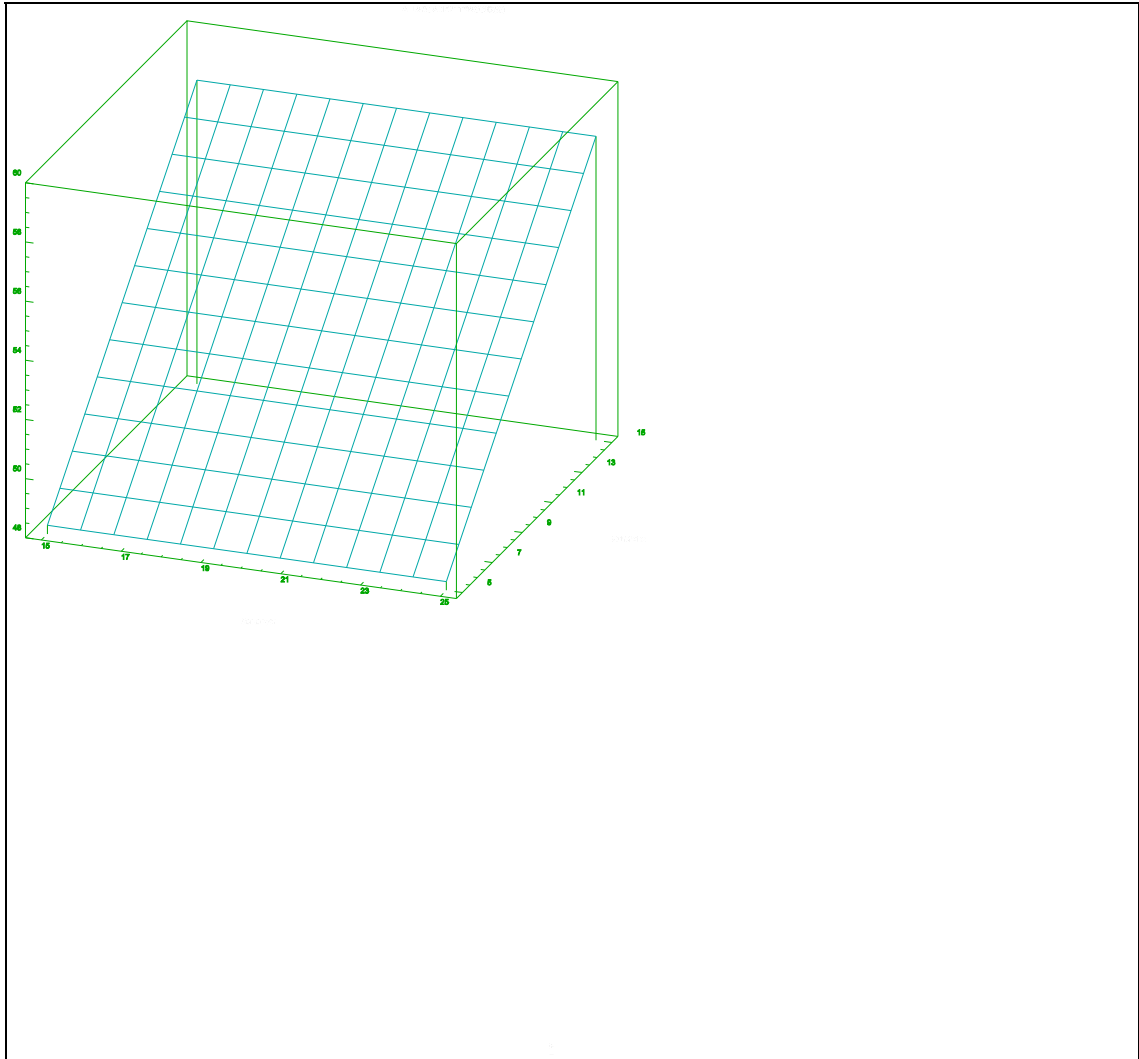
- Allargament a la tracció (%).



$$A_{11} (\%) = 57.2244 - 1.44937 B.$$

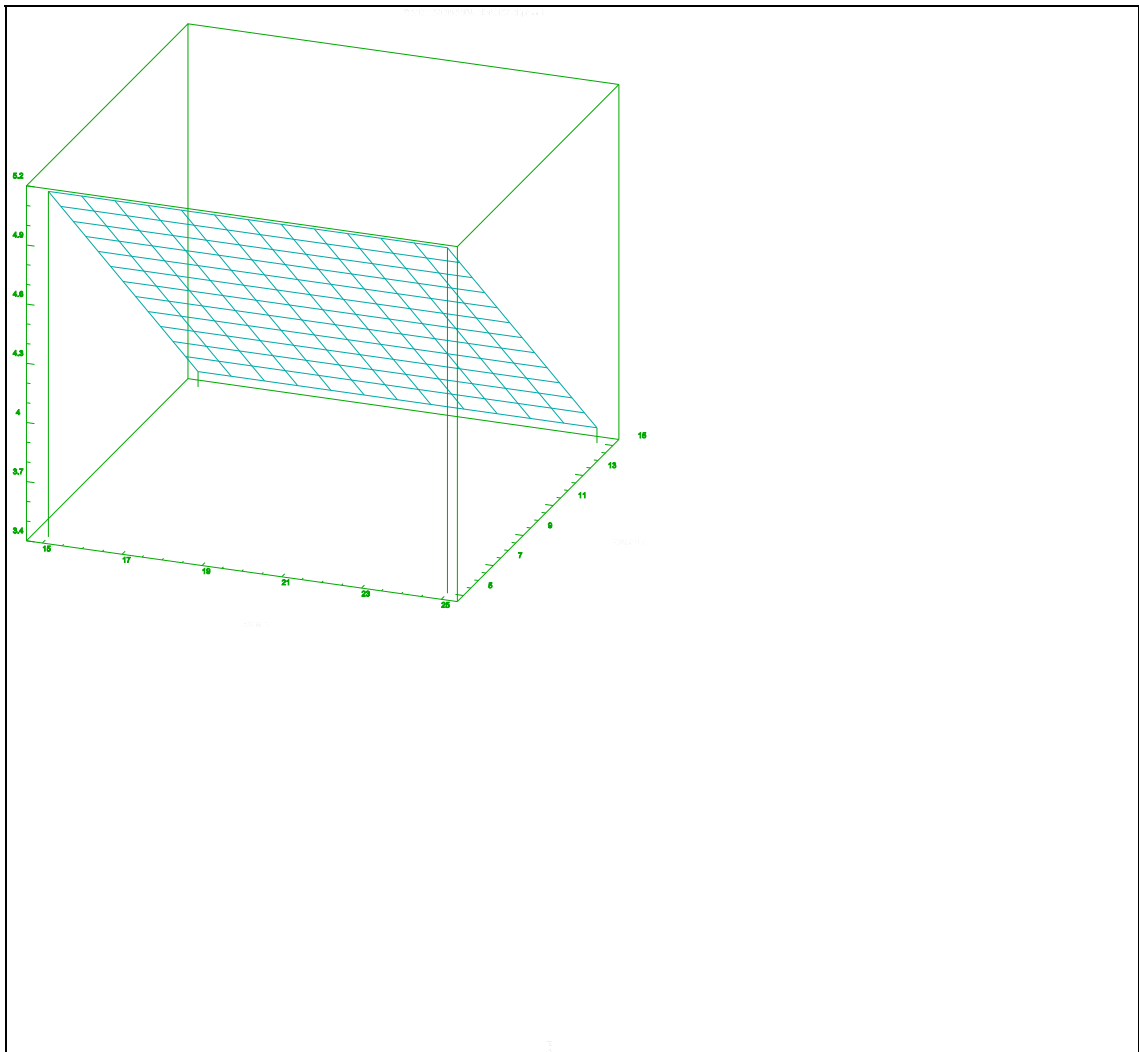


$$A_{11} (\%) = 59.813 - 1.49823 B.$$

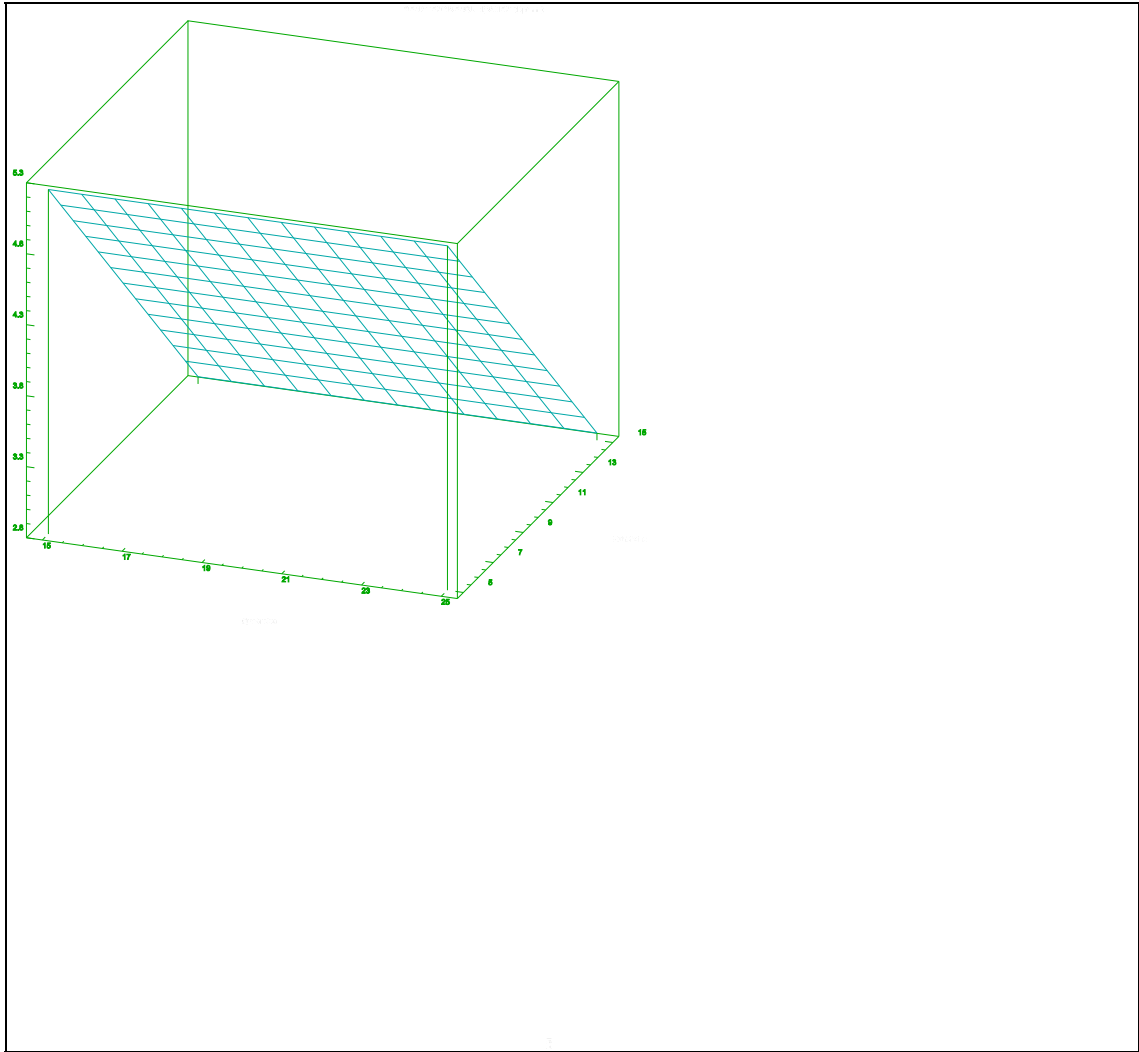


$$A_{11} (\%) = 43.3058 + 0.997879 B.$$

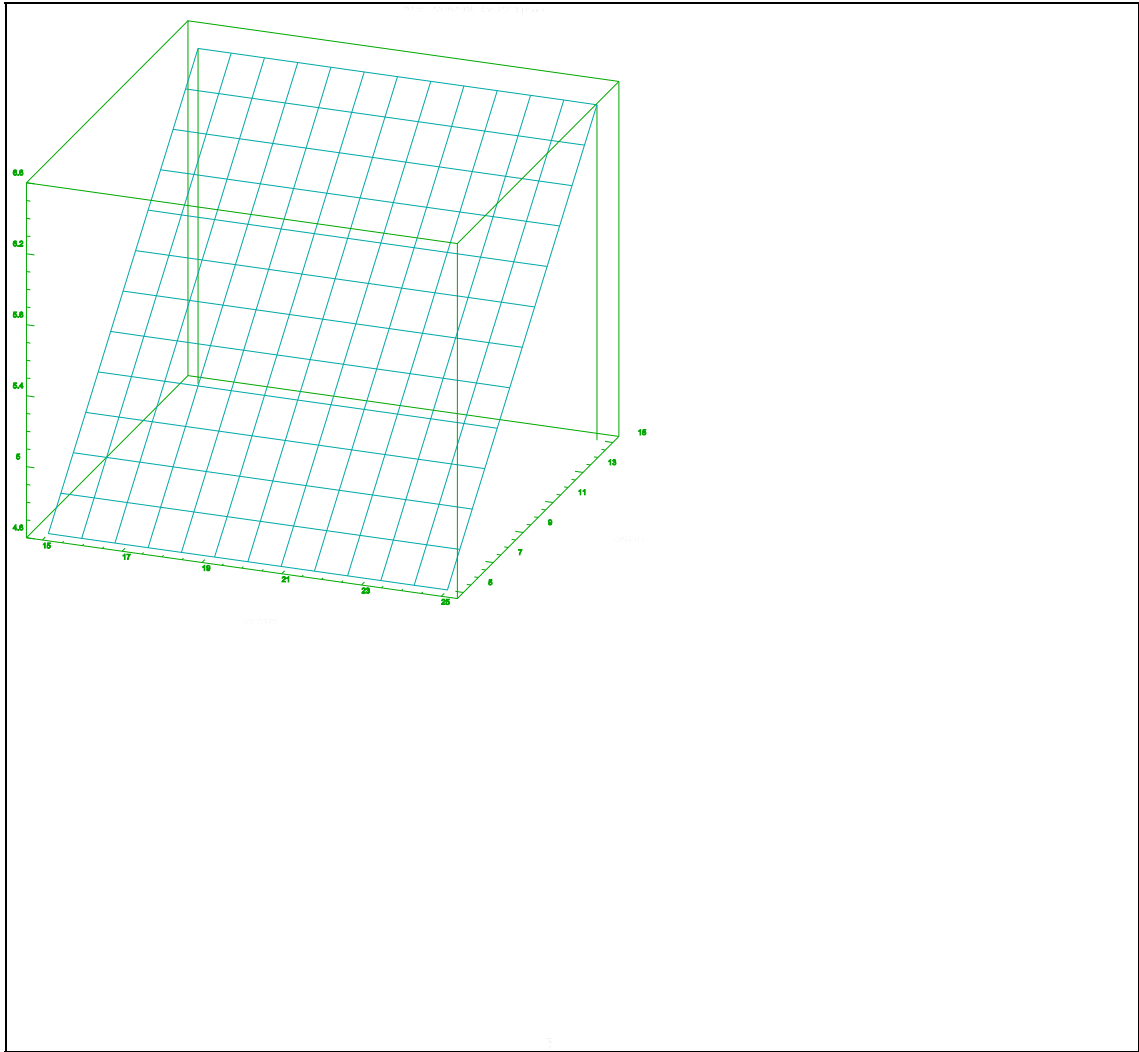
- Resistência a l'esquinçament (Kp/mm).



$$RE \text{ (Kp/mm)} = 5.98987 - 0.167448 B.$$

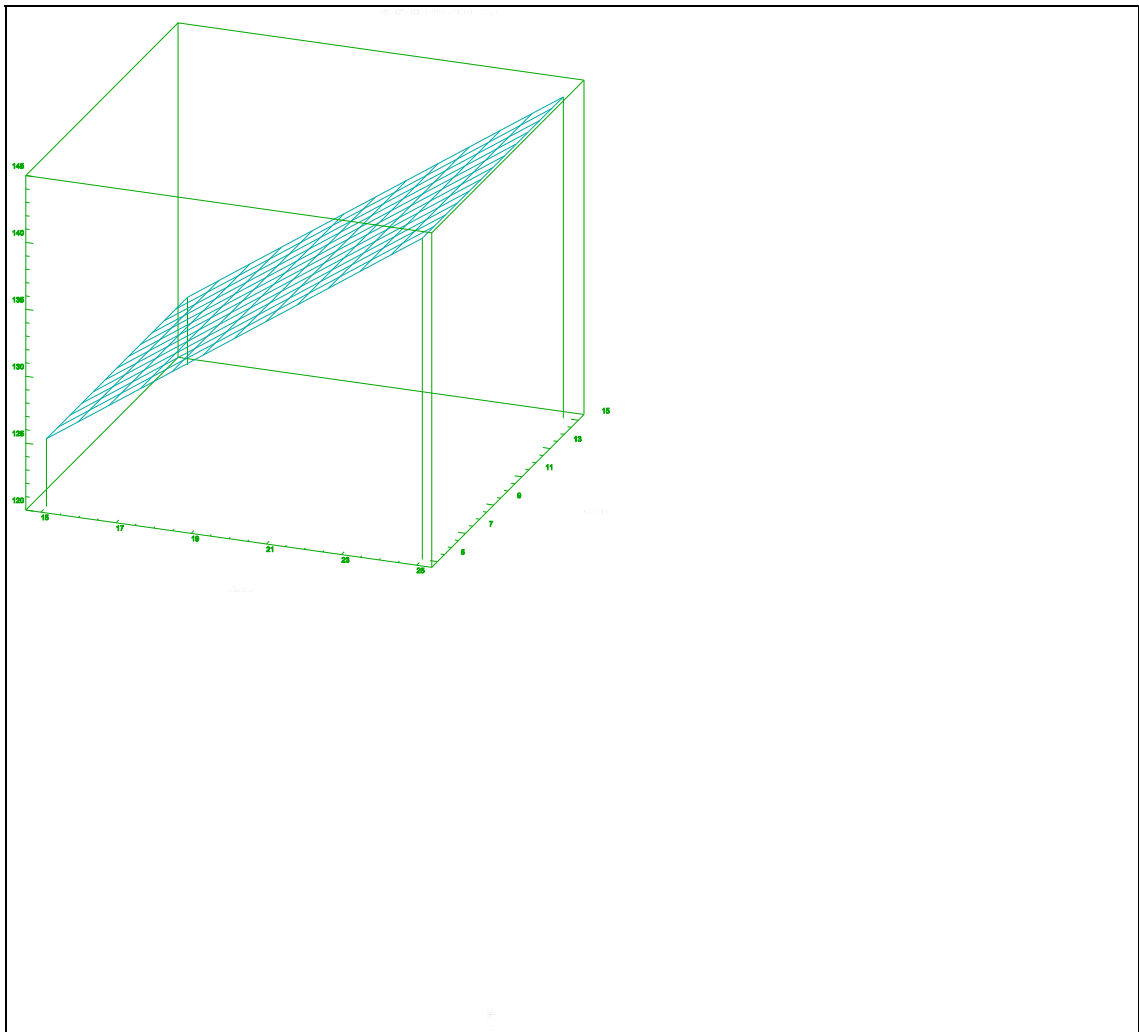


$$RE \text{ (Kp/mm)} = 6.41386 - 0.23754 B.$$

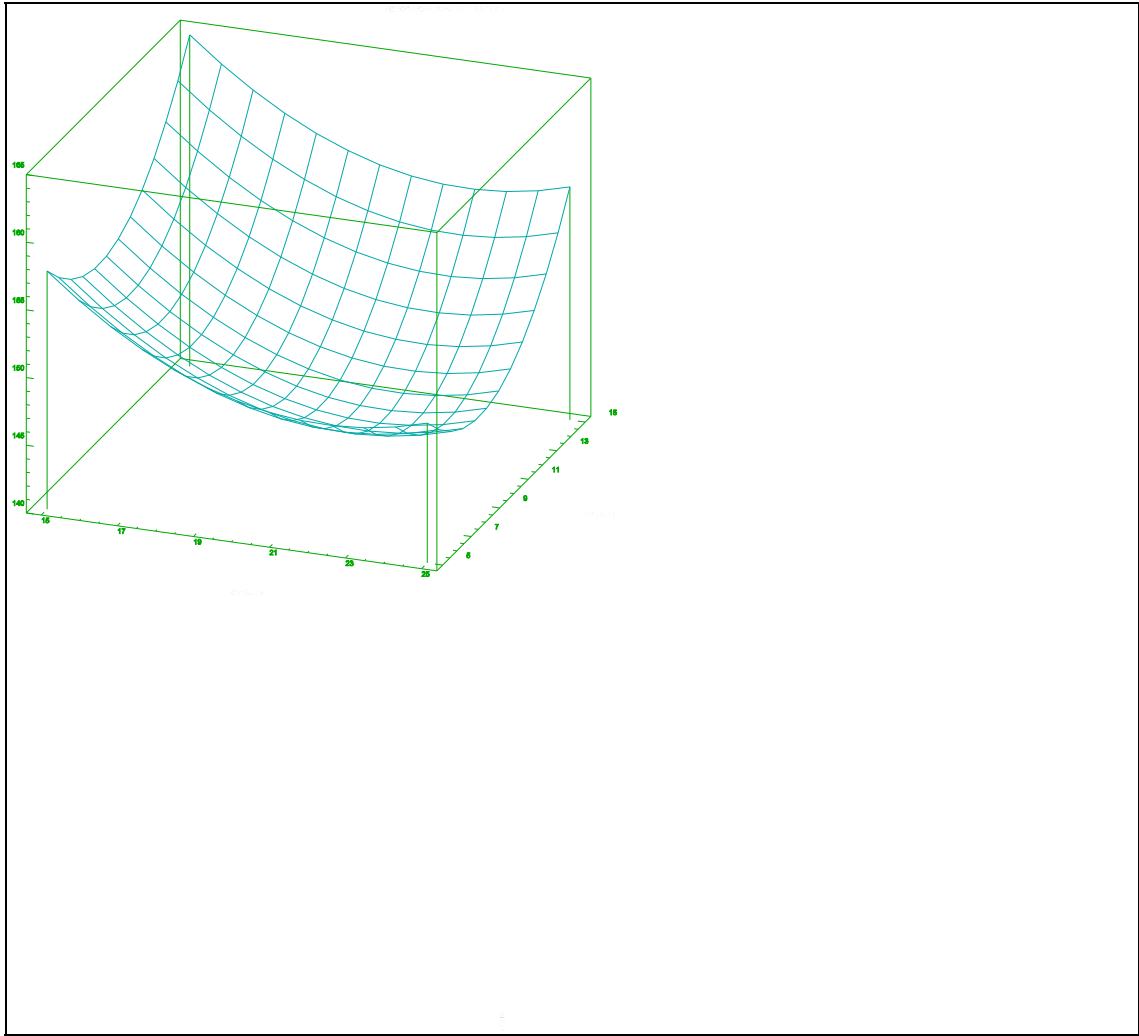


$$RE \text{ (Kp/mm)} = 3.65774 + 0.188841 B.$$

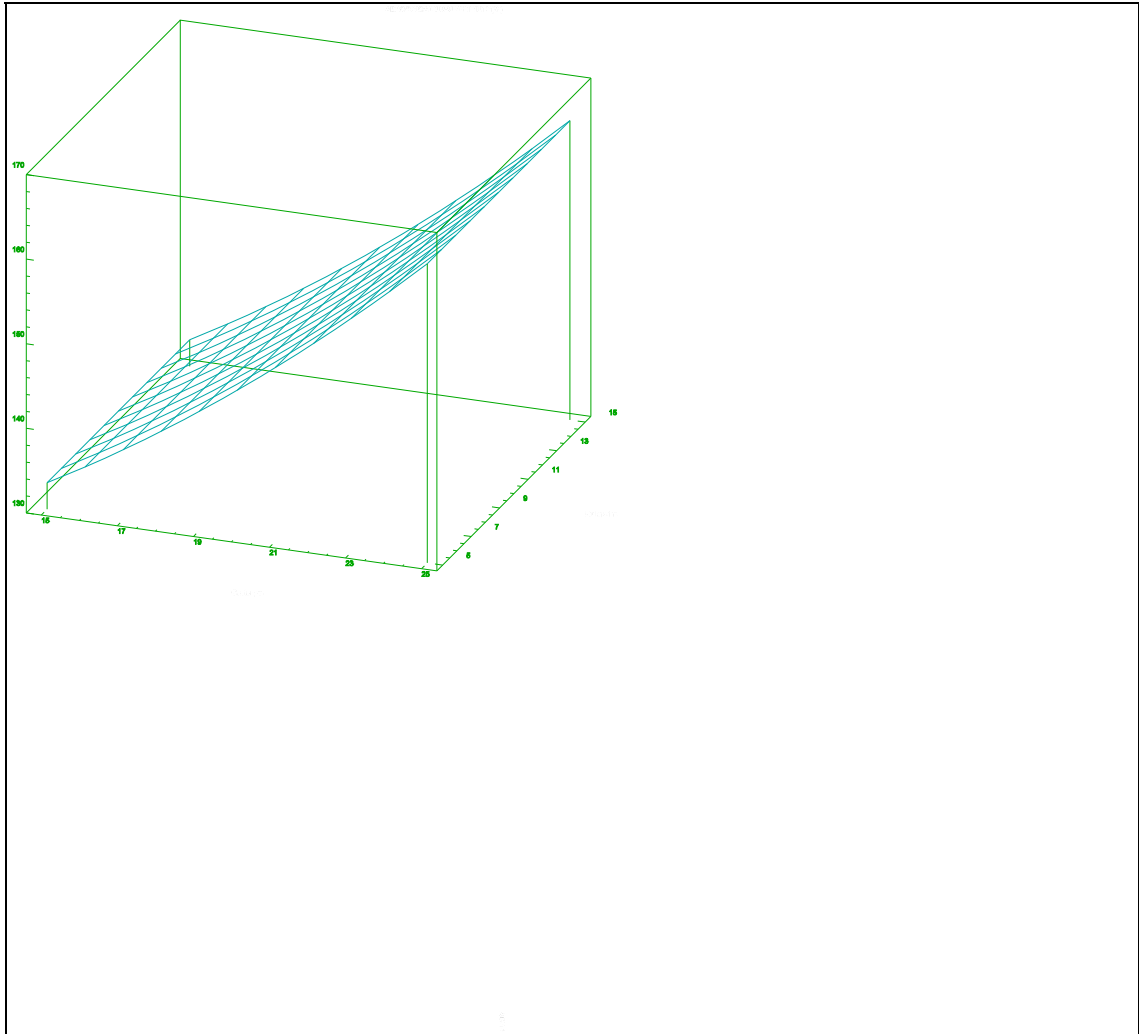
- Absorció d'aigua als 5 minuts (%).



$$\text{ABS } 5' (\%) = 96.6544 + 1.89424 A.$$

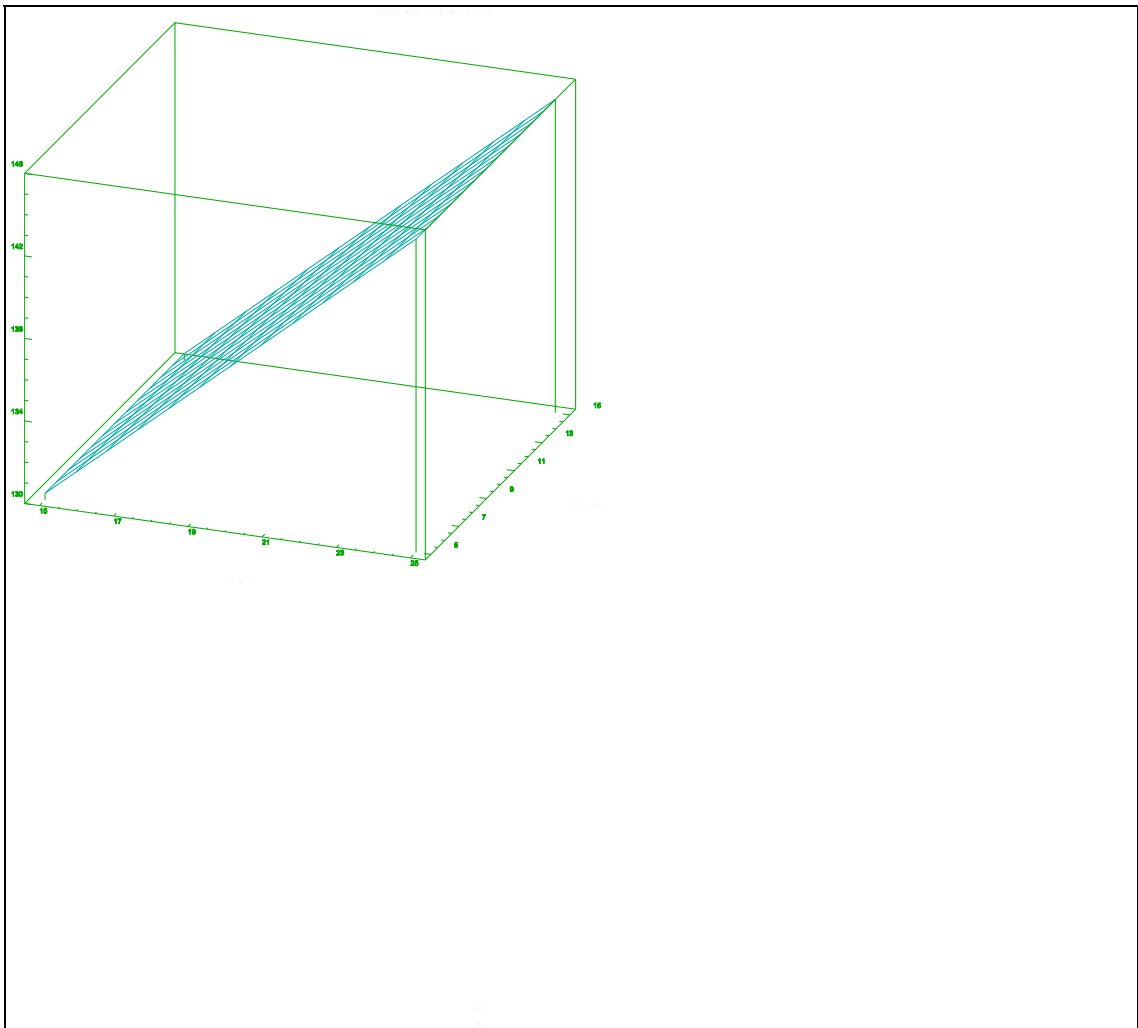


$$\text{ABS } 5' \text{ (\%)} = 243.908 - 7.10462 A - 4.39178 B + 0.159435 A^2 + 0.254042 B^2.$$

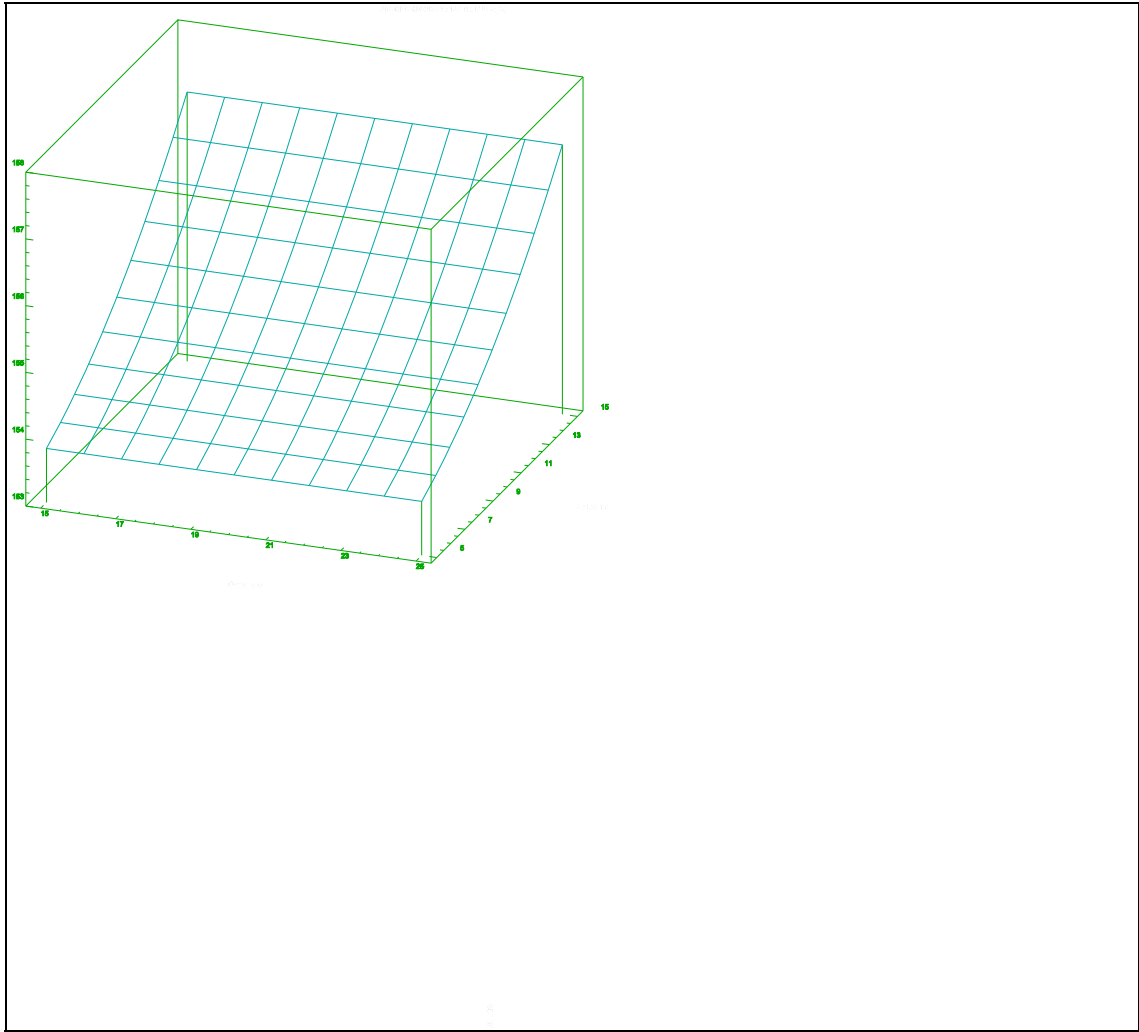


$$\text{ABS } 5' (\%) = 115.023 + 0.0805643 A^2.$$

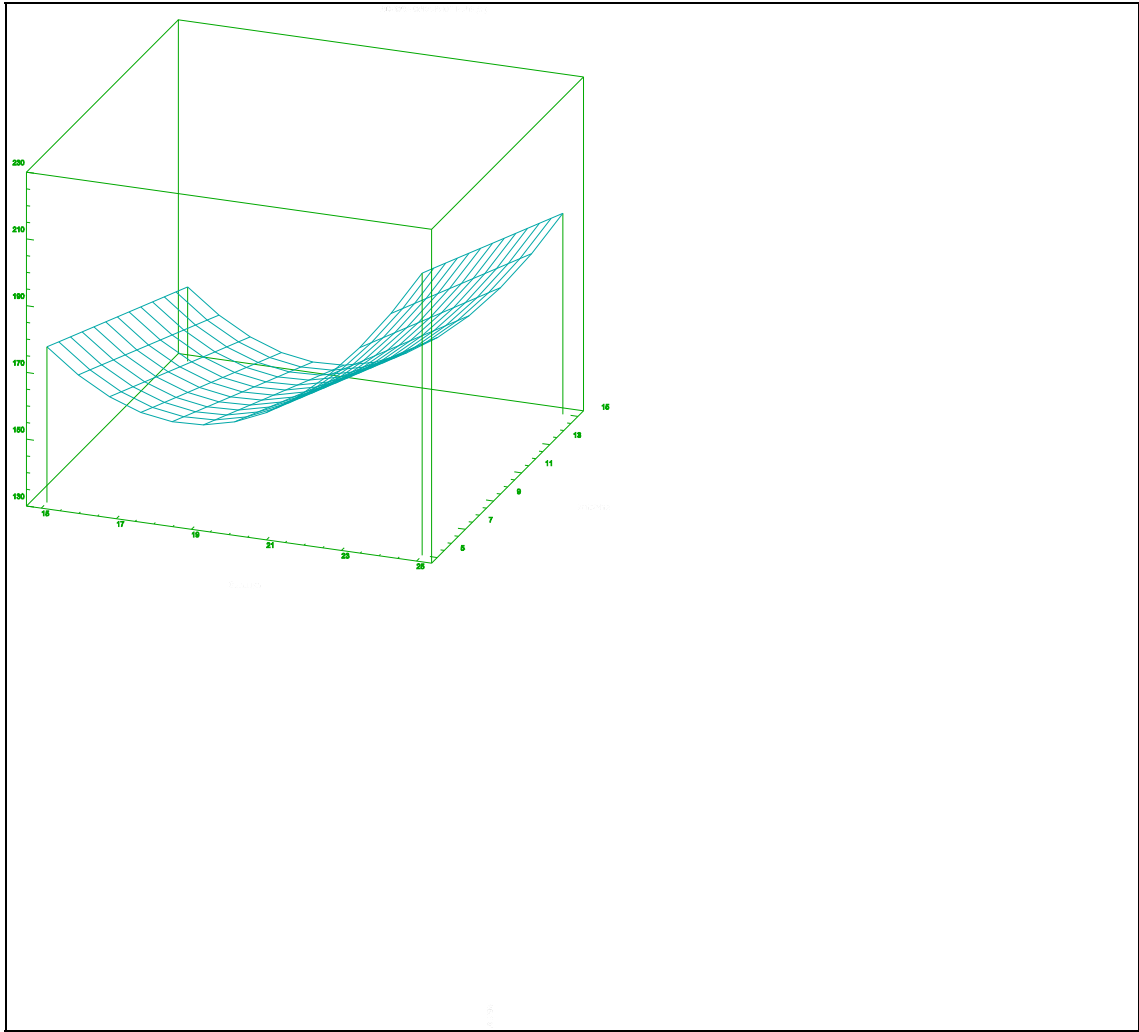
- Absorció d'aigua als 10 minuts (%).



ABS 10' (%) = 108.039 + 1.48574 A.

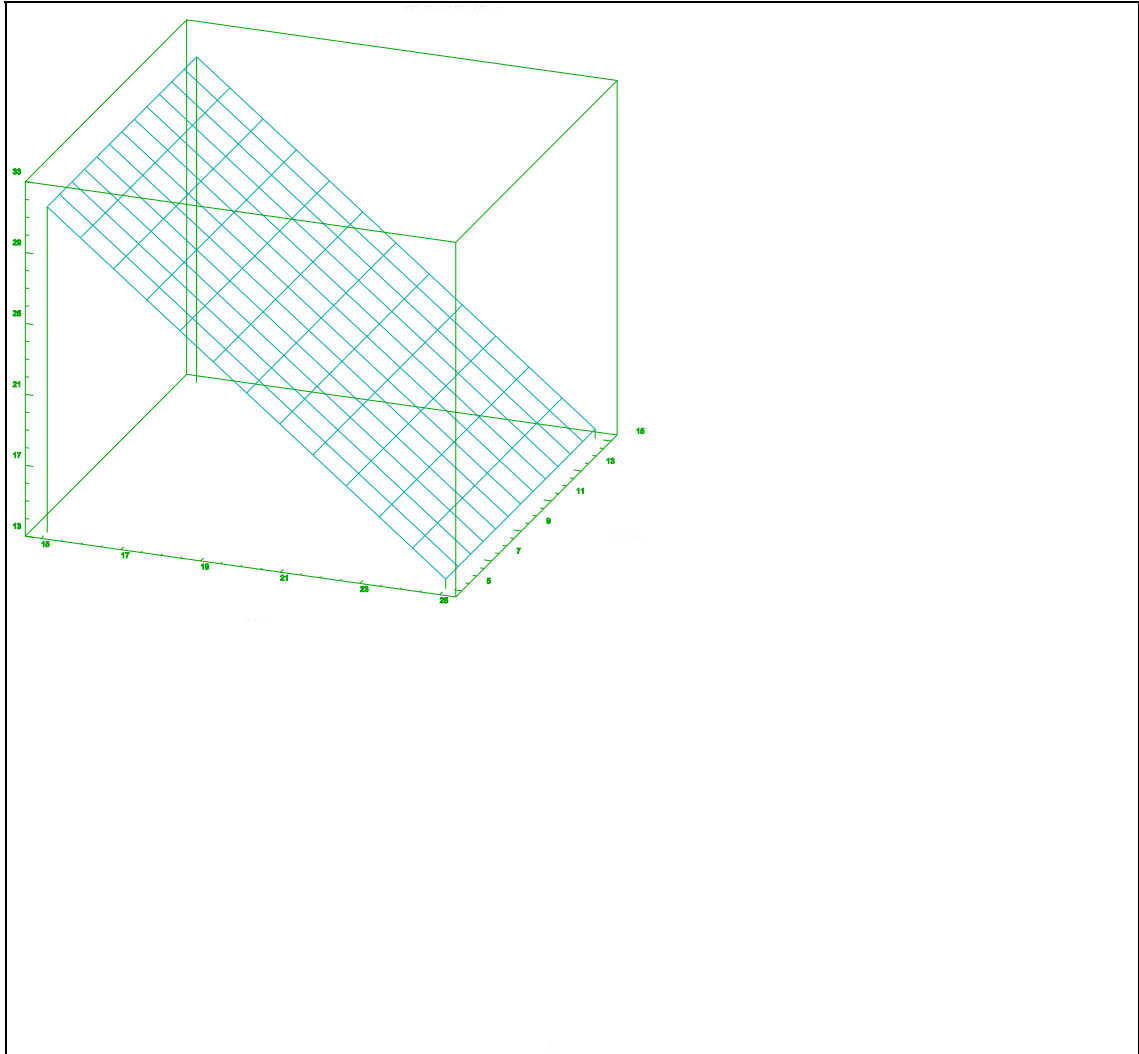


$$\text{ABS } 10' (\%) = 153.406 + 0.0161308 B^2.$$

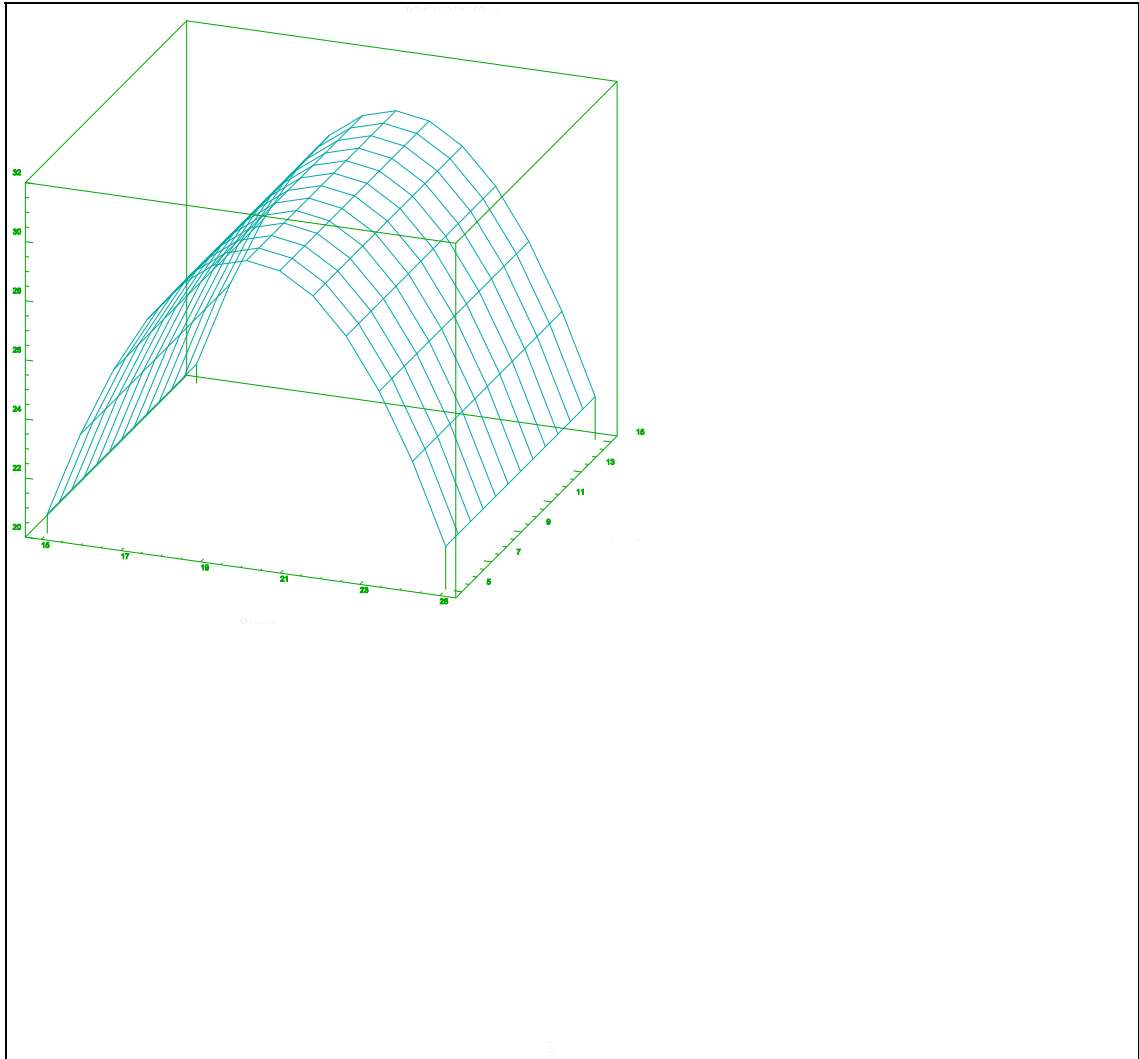


$$\text{ABS } 10' (\%) = 635.042 - 49.874 A - 2.43483 B + 1.34166 A^2.$$

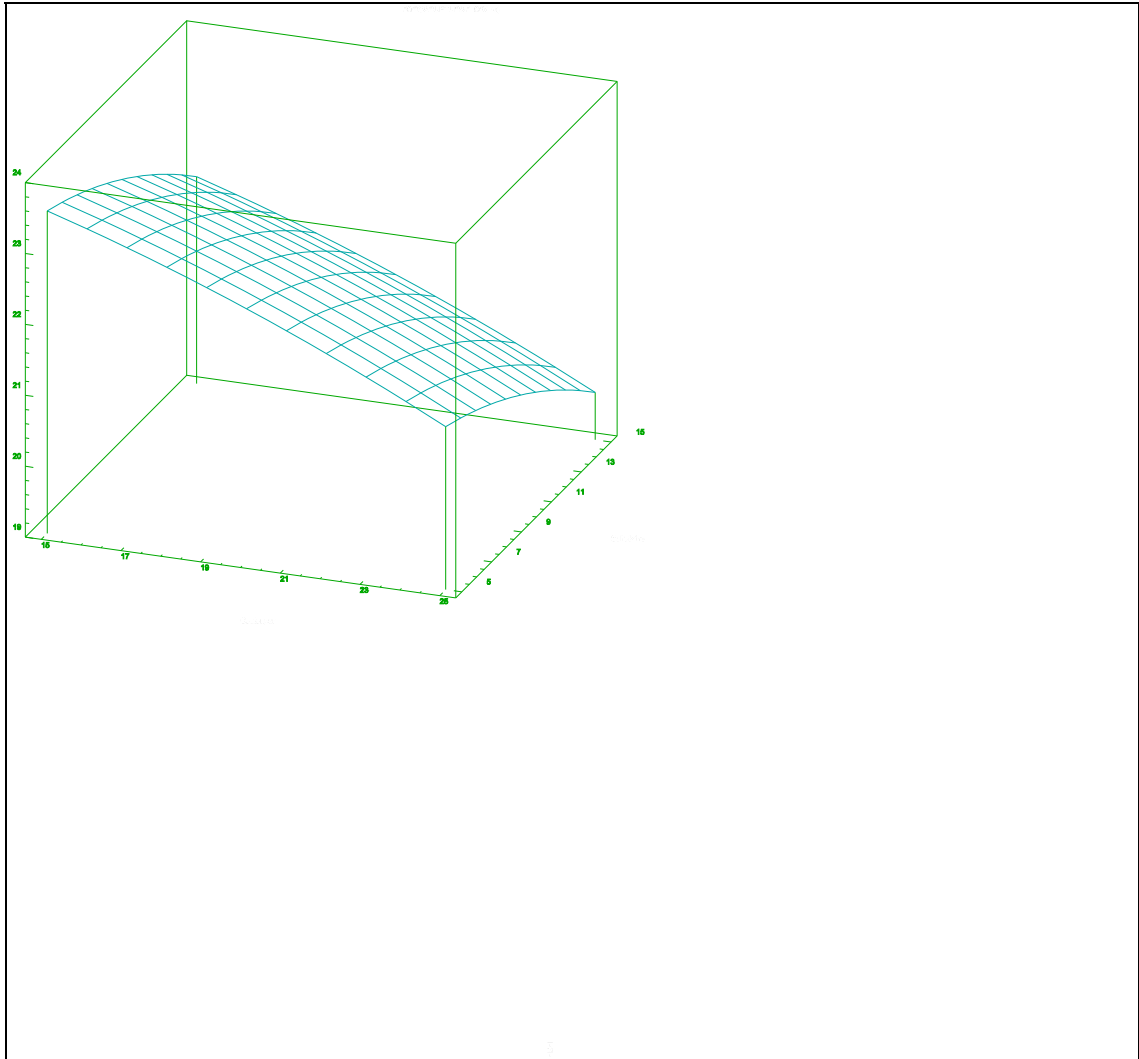
- Força de la Ruptura de flor (Kp).



$$FRF (Kp) = 58.1165 - 1.78275 A.$$

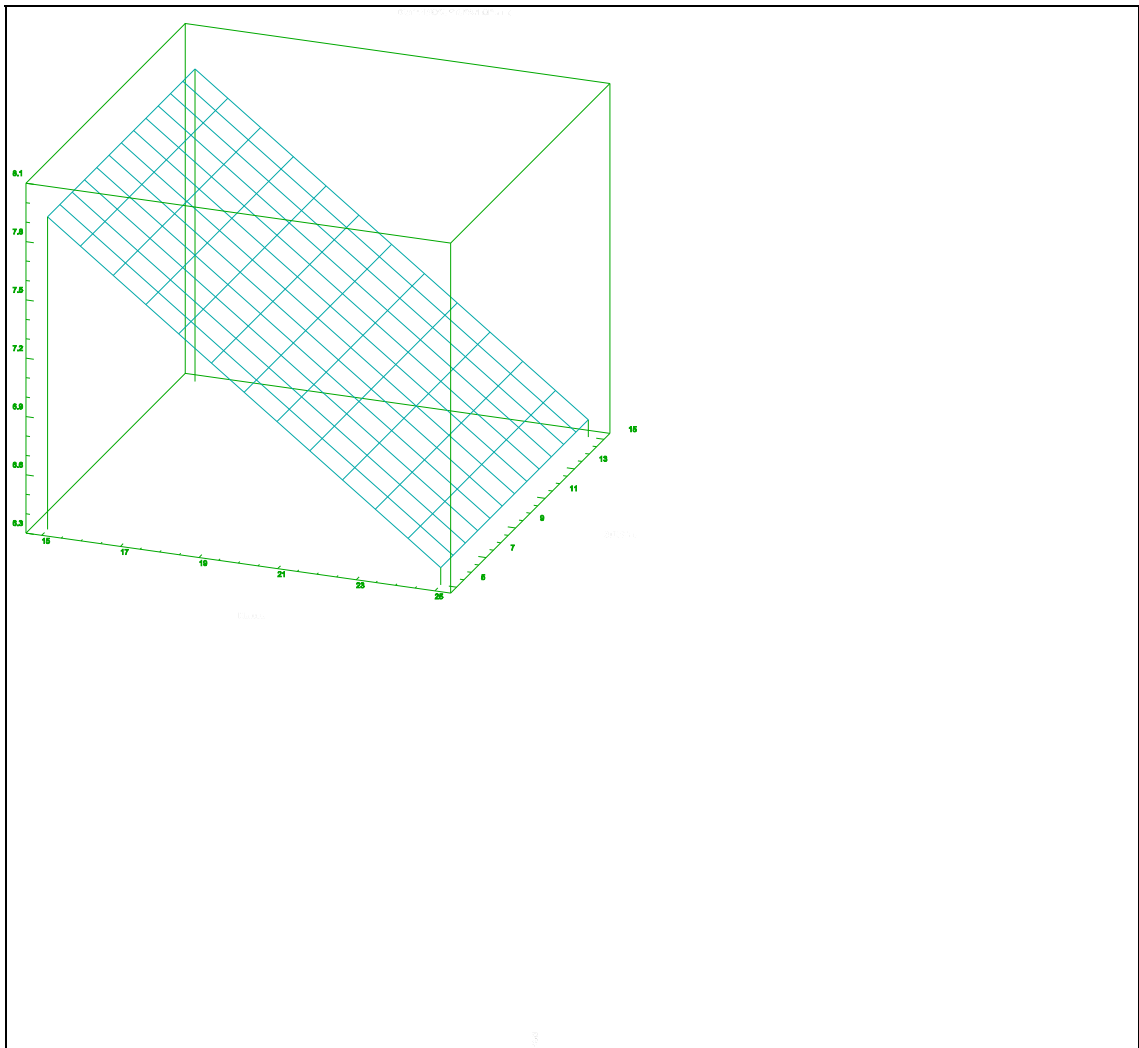


$$\text{FRF (Kp)} = - 117.421 + 14.6801 A - 0.364992 A^2.$$

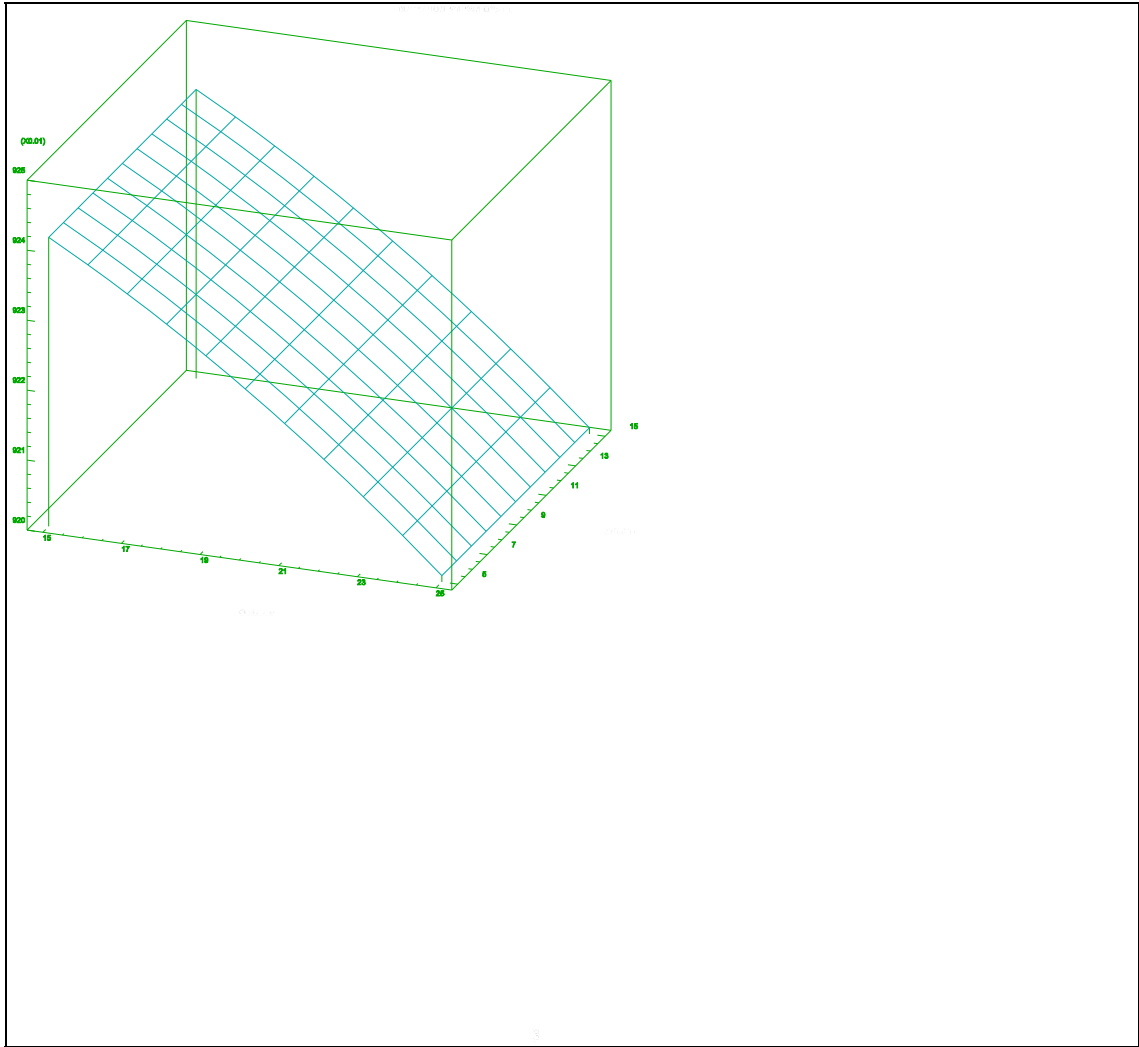


$$FRF \text{ (Kp)} = 25.0172 - 5.6232 \cdot 10^{-3} A^2 - 8.15673 \cdot 10^{-3} B^2.$$

- Distensió de la Ruptura de flor (mm).

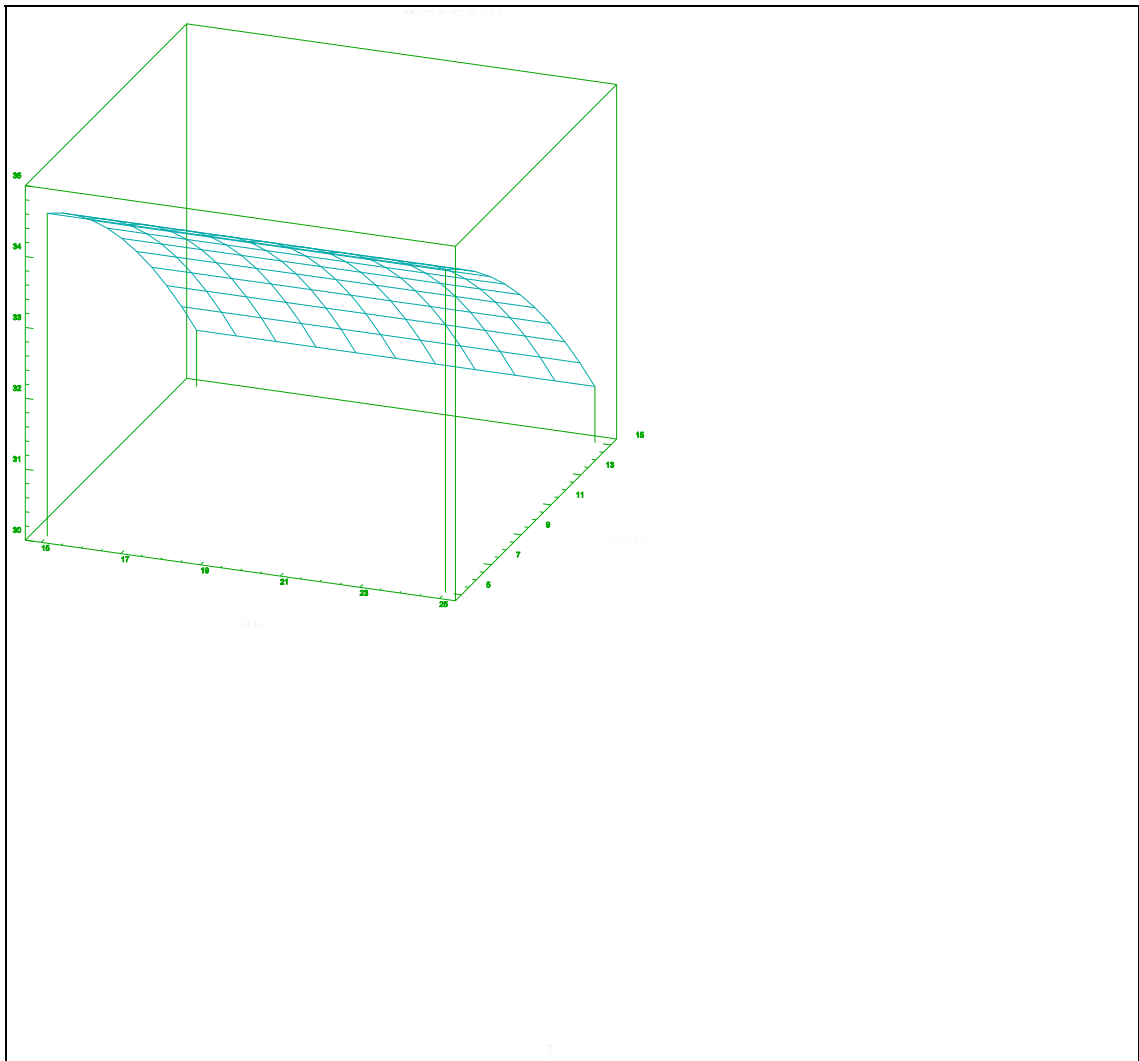


$$\text{DRF (mm)} = 10.1873 - 0.15194 A.$$

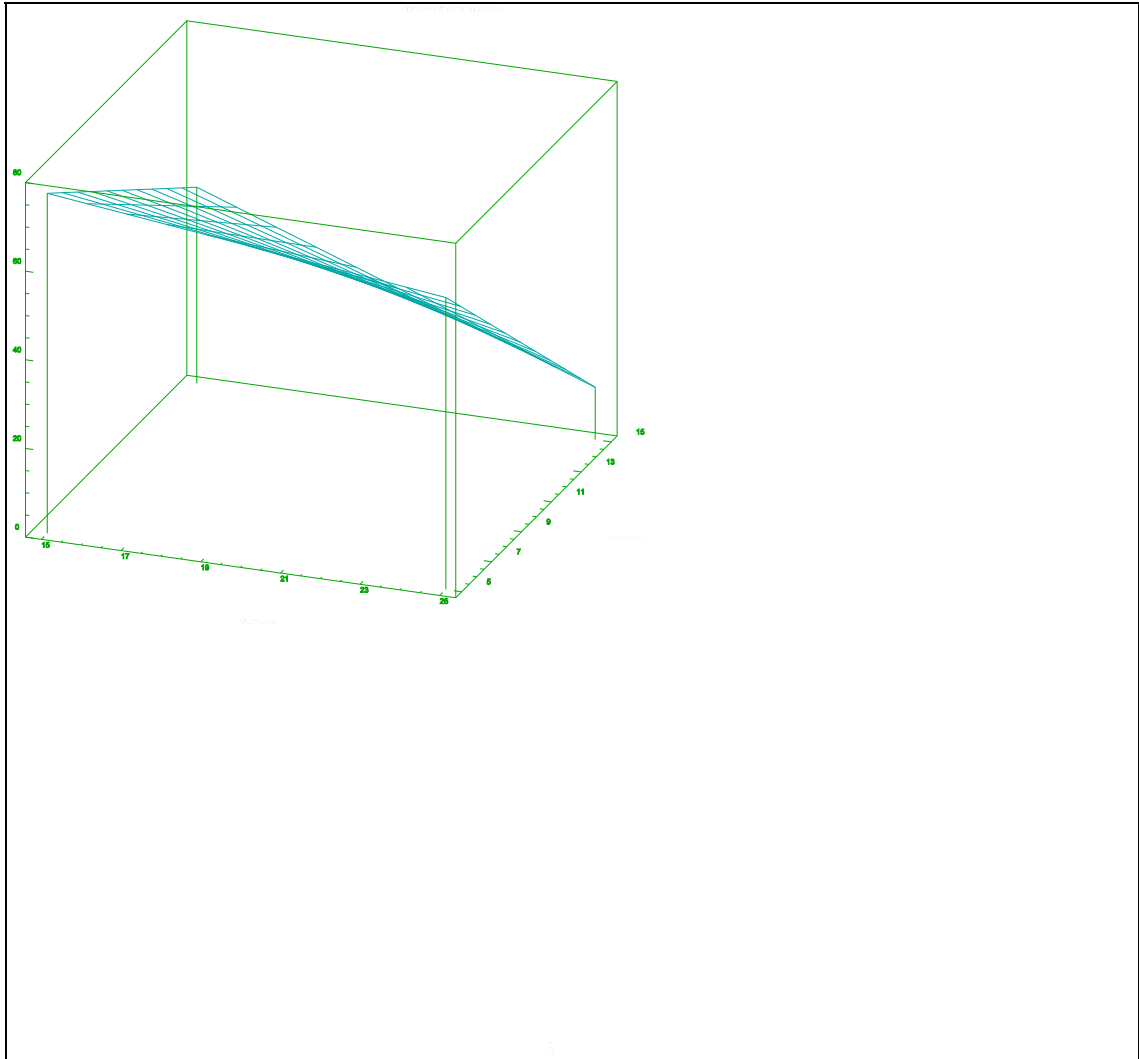


$$DRF \text{ (mm)} = 9.26404 - 1.0104 \cdot 10^{-4} A^2.$$

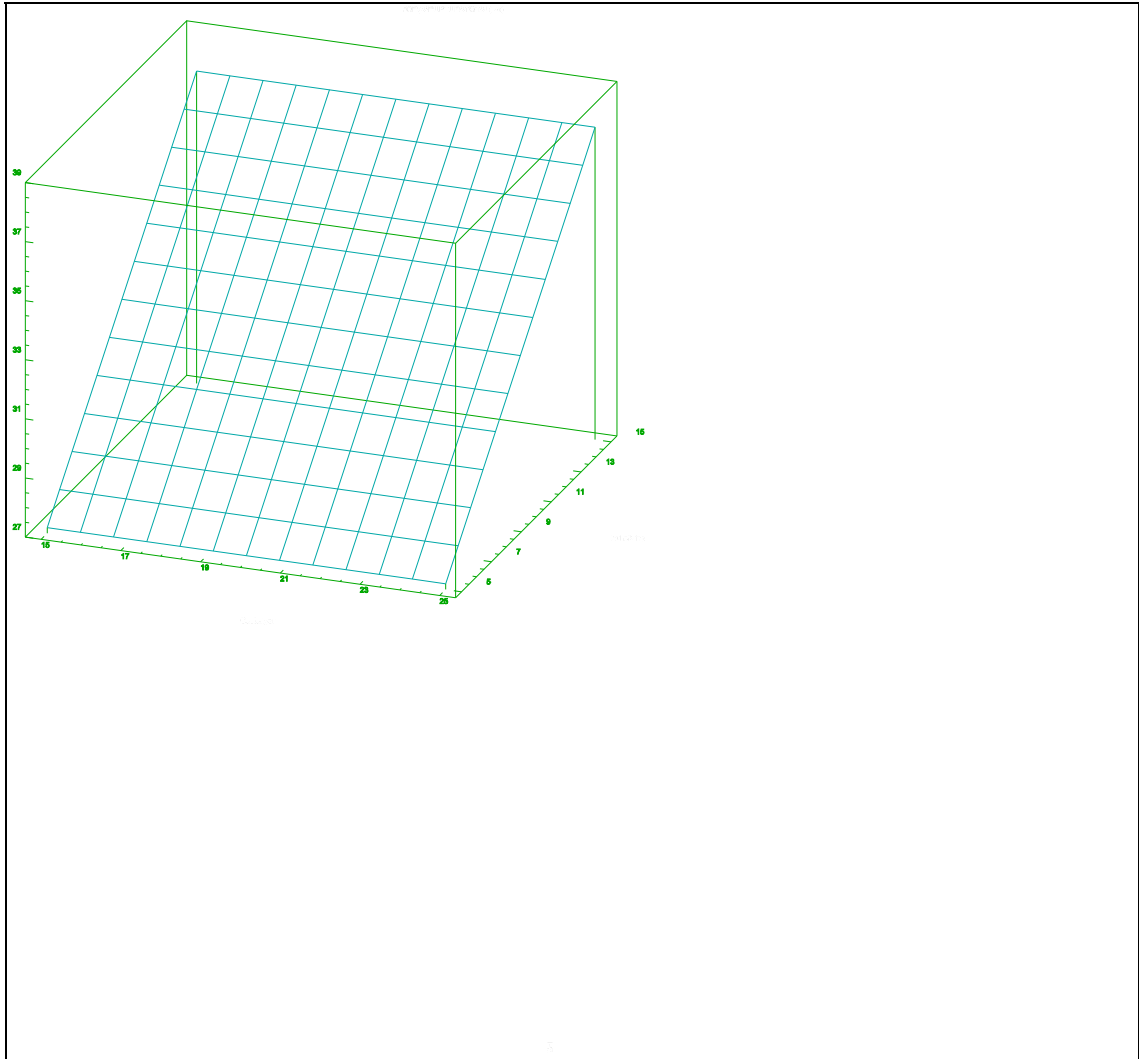
- Força de la Ruptura total (Kp).



$$\text{FRT (Kp)} = 35.0263 - 0.0188143 B^2.$$

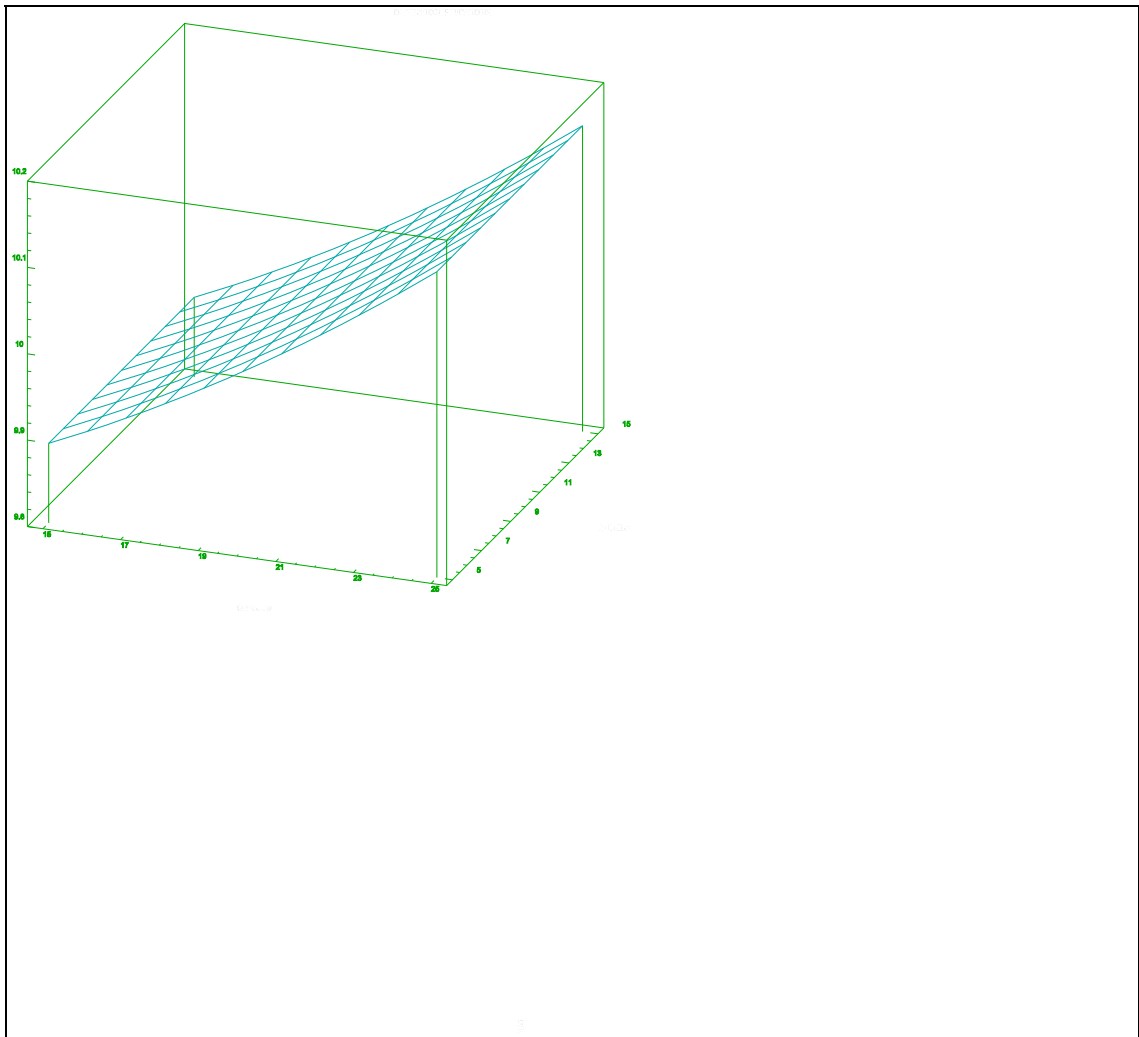


$$FRT (Kp) = 92.9618 - 0.216374 A \cdot B.$$

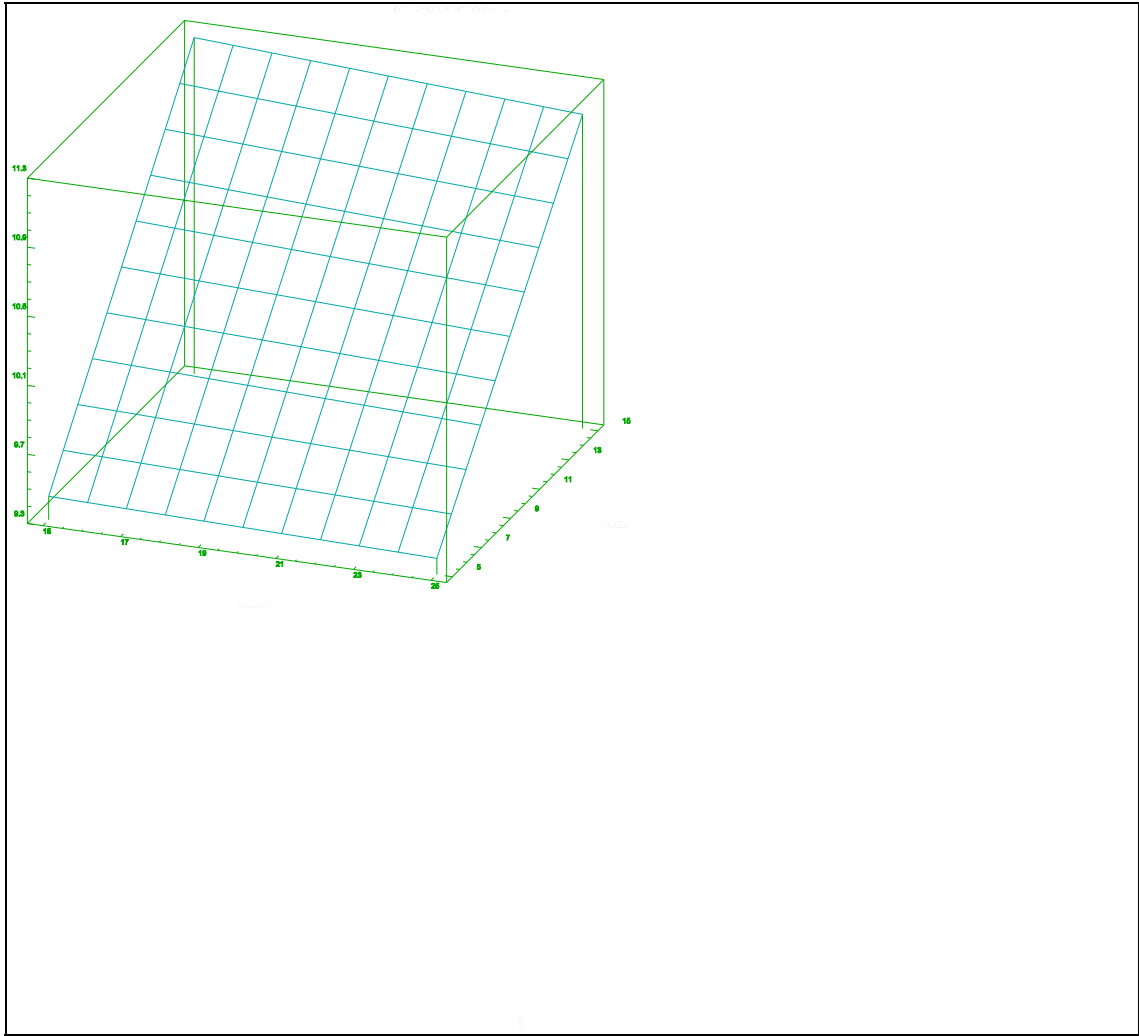


$$\text{FRT (Kp)} = 22.0037 + 1.03809 B.$$

- Distensió de la Ruptura total (mm).



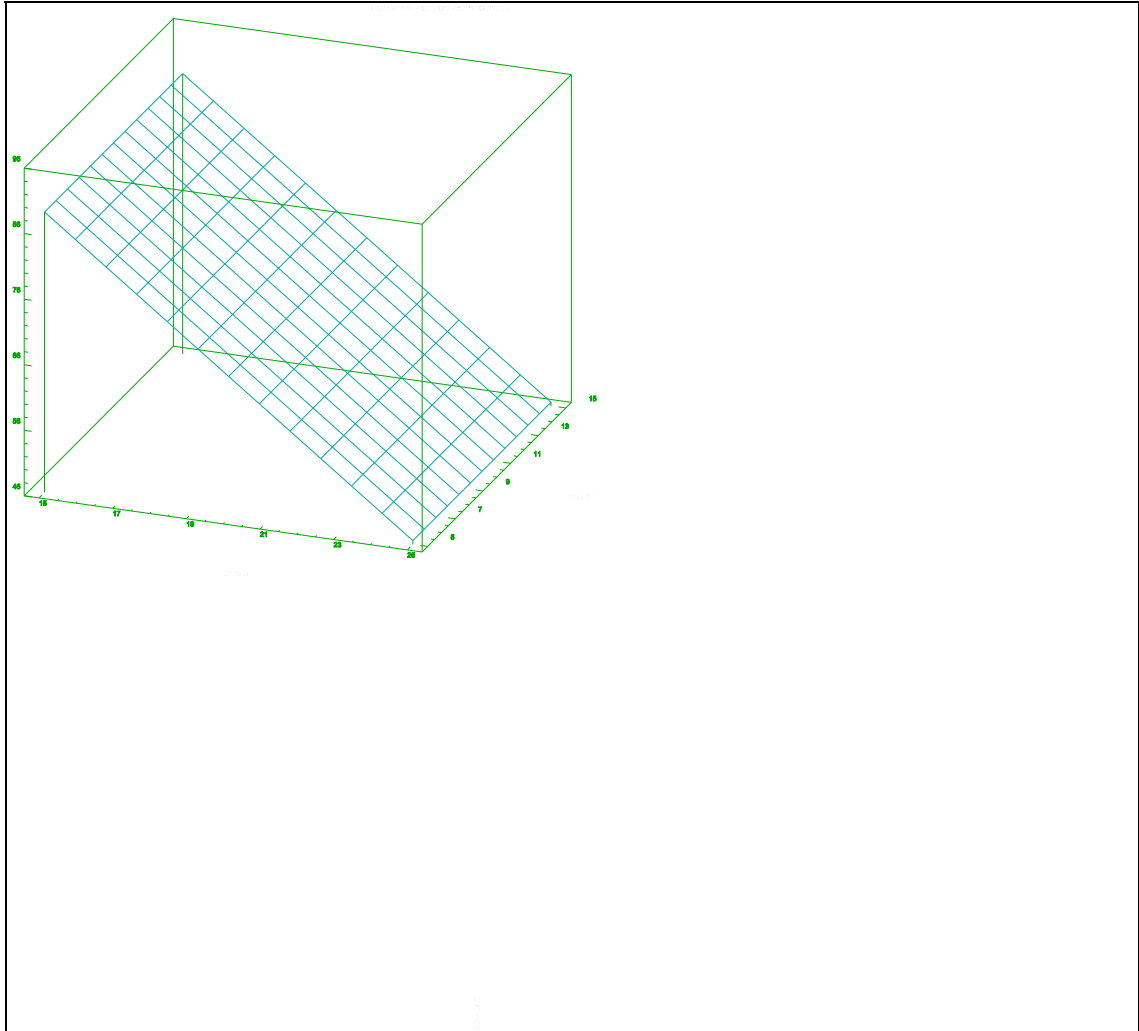
$$\text{DRT (mm)} = 9.74472 + 6.55302 \cdot 10^{-4} A^2.$$



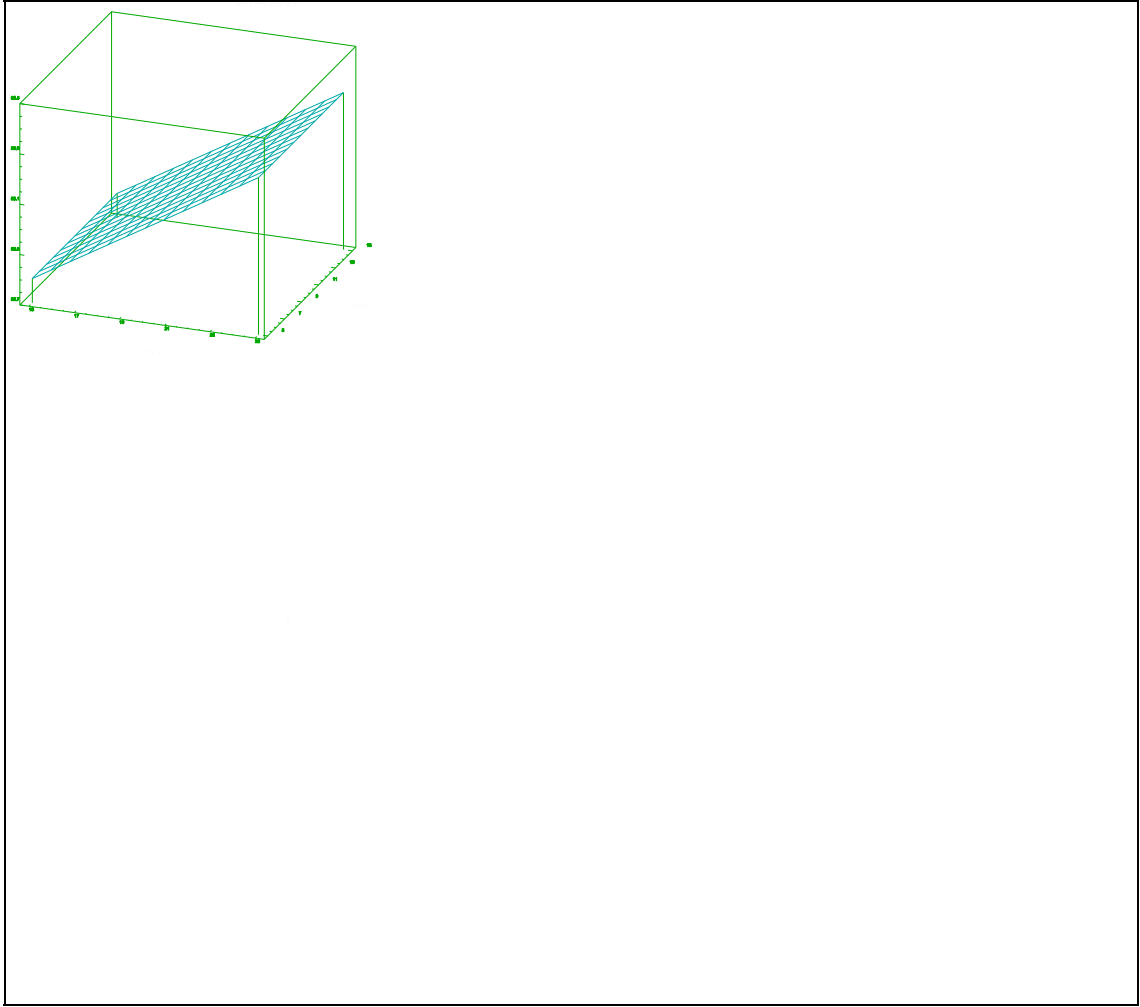
$$\text{DRT (mm)} = 8.53049 + 0.193926 B - 8.52556 \cdot 10^{-4} A \cdot B.$$

- Relació entre les Forces de les Ruptures de flor i

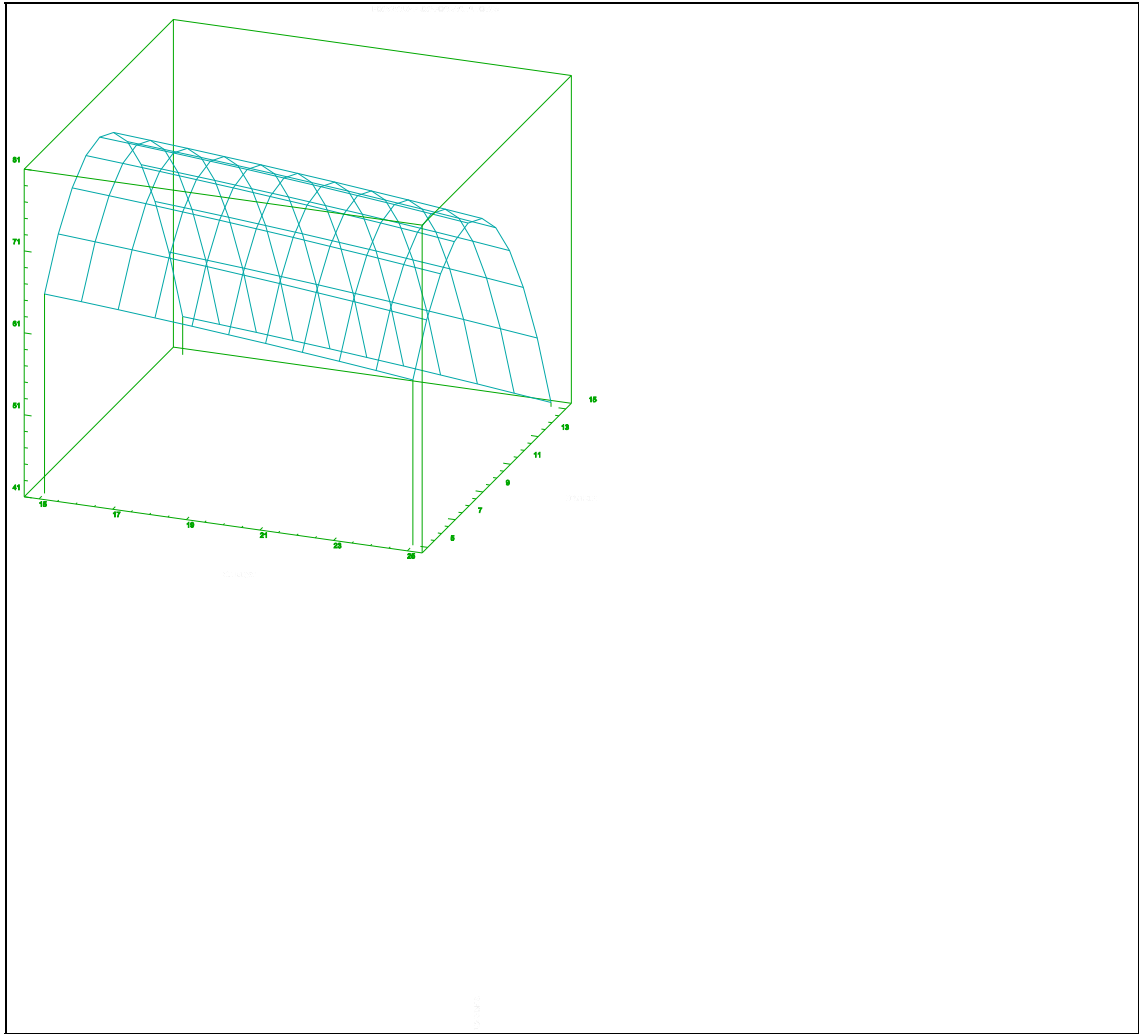
total (%).



$$\text{FRF/FRT (\%)} = 152.063 - 4.22007 A.$$



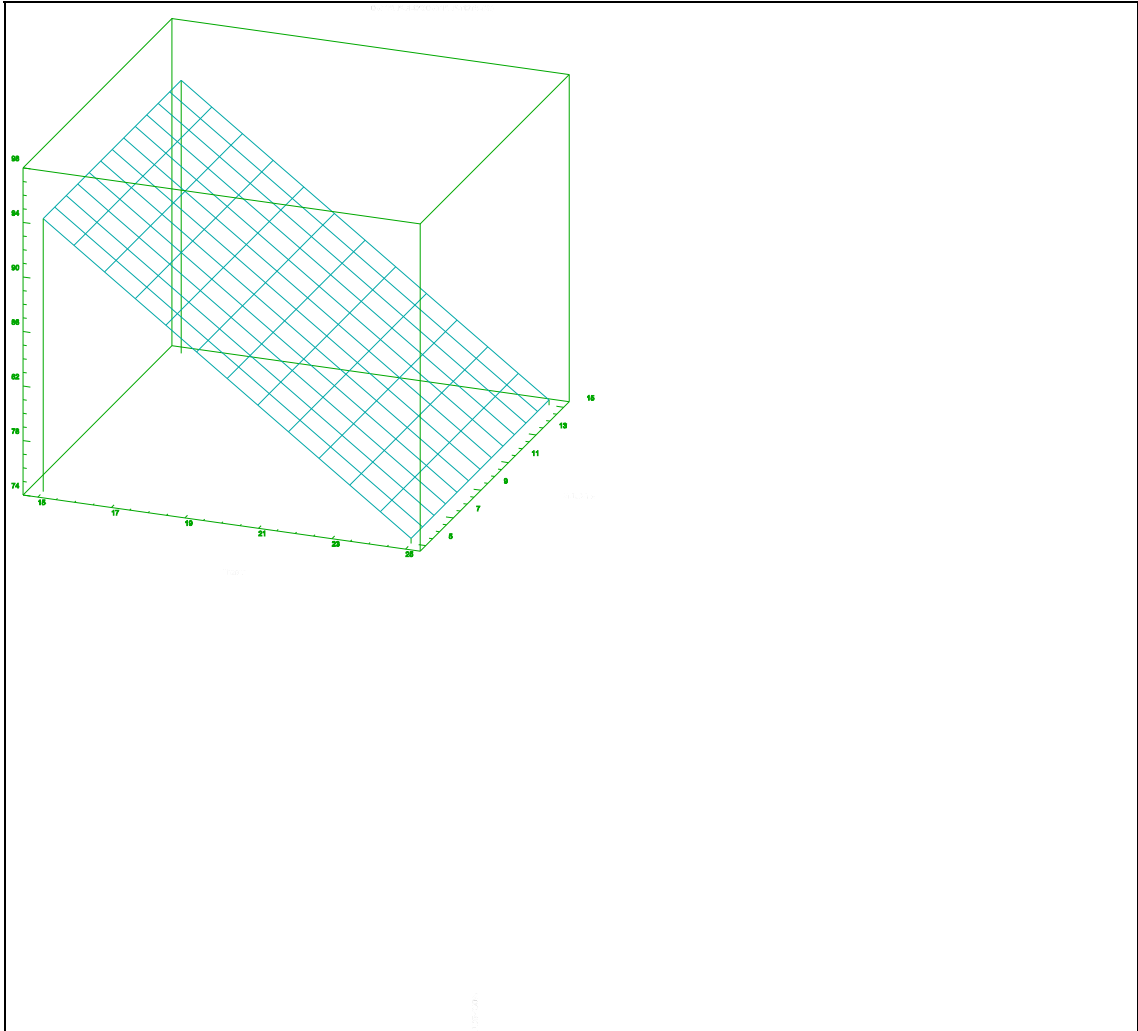
$$\text{FRF/FRT (\%)} = 82.0052 + 0.0527636 A.$$



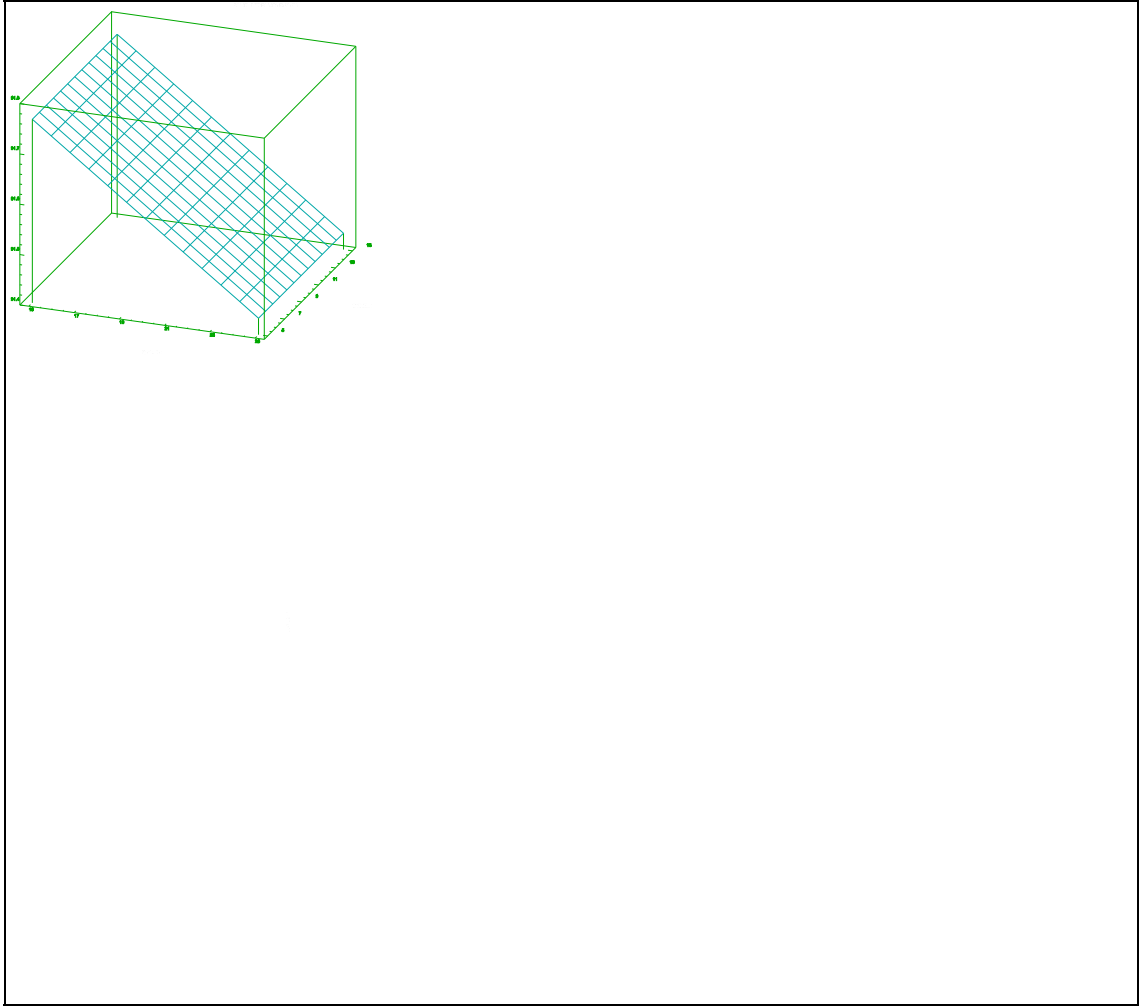
$$\text{FRF/FRT (\%)} = 14.2645 + 14.8999 B - 0.010387 A^2 - 0.843334 B^2.$$

- Relació entre les Distensions de les Ruptures de

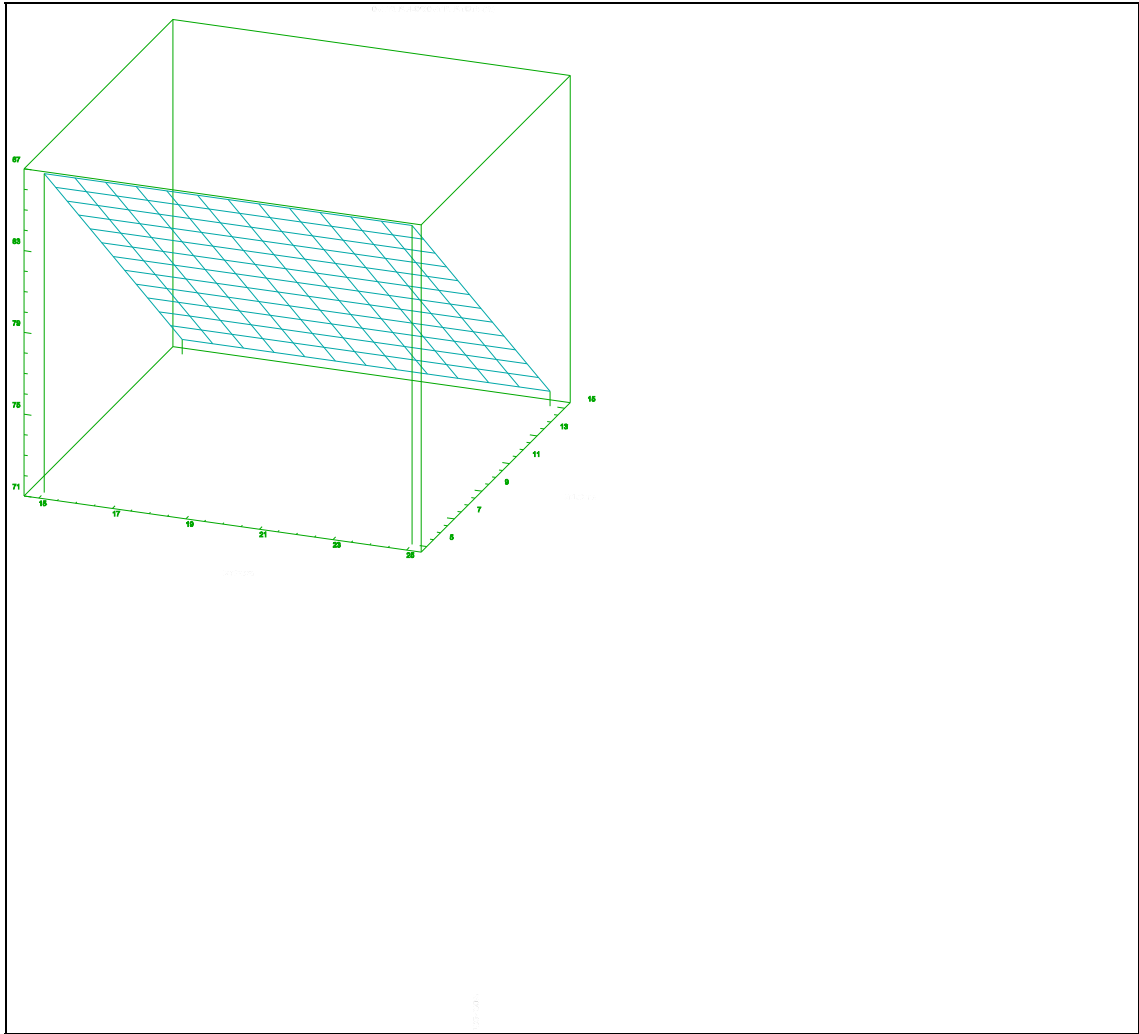
flor i totals (%).



$$\text{DRF/DRT (\%)} = 123.48 - 1.96398 A.$$



$$\text{DRF/DRT (\%)} = 92.2624 - 0.0331868 A.$$



$$\text{DRF/DRT (\%)} = 94.0347 - 1.48732 B.$$

5.3.4. Conclusions

De la interpretació de les anàlisis dels resultats, classificades segons les propietats finals de les pells, es treuen les següents conclusions:

- % Zinc absorbit en la pell

Depèn de la quantitat de zinc ofertada. Com més zinc s'oferta, més zinc absorbeix la pell.

El percentatge d'absorció varia segons l'extracte emprat com a adobant. Així, a igual oferta d'extracte, el castanyer és, amb diferència, el que absorbeix més zinc. El quebratxo absorbeix una mica més de zinc que la mimosa i, a més, emprant aquest extracte, s'observa un principi de saturació a ofertes altes, és a dir, s'arriba a un punt on encara que s'oferti més zinc en el readobament, la pell ja no n'absorbeix.

- Zinc en el bany residual

Amb els tres extractes vegetals emprats s'observa que, quan augmenta l'oferta de zinc, augmenta també la seva presència en el bany residual.

Ara bé, mentre que en el cas de la mimosa no apareix cap altre efecte significatiu, en el cas del quebratxo la relació entre les ofertes de quebratxo i de zinc també influeix significativament ja que, a iguals ofertes de zinc, les ofertes baixes de quebratxo faciliten l'esgotament del zinc del bany.

En el cas del castanyer, l'efecte predominant és l'oferta de zinc. Quan augmenta aquesta, disminueix l'esgotament. La influència de l'oferta de castanyer és

mínima.

Les proves adobades amb castanyer presenten, amb diferència, els banys més esgotats, seguides de les adobades amb mimosa i de les adobades amb quebratxo.

La discrepància amb els resultats de les anàlisis de zinc absorbit en la pell, en les quals s'observa que les pells amb quebratxo absorbeixen una mica més de zinc que les pells amb mimosa, indica que part del zinc que conté una pell després de basificar el bany de readobament no està fixat químicament a la pell i es perd en les operacions posteriors (rentats, escorregut, etc.).

- Temperatura de contracció

Depèn de la quantitat de zinc ofertada. Com més zinc s'oferta més augmenta la Tc.

A igual oferta d'extracte, les pells adobades amb quebratxo presenten una major Tc, fins que arriba un punt en què una major oferta de zinc quasi no fa variar la Tc.

En les pells adobades amb mimosa, va augmentant de forma constant la Tc fins assolir un valor màxim pràcticament idèntic al de les pells adobades amb quebratxo.

En les pells adobades amb castanyer, les Tc augmenten de forma lineal respecte a l'oferta de zinc, i els valors de les Tc assolides són sensiblement inferiors a les de les pells adobades amb els altres extractes vegetals experimentats.

- Resistència a la tracció

Si els extractes vegetals emprats són la mimosa o el quebratxo, la resistència a la tracció disminueix quan s'augmenta l'oferta de zinc. Si l'extracte emprat és el castanyer, la resistència a la tracció augmenta quan augmenta l'oferta de zinc.

S'han obtingut valors més alts emprant mimosa que emprant quebratxo com a adobants i, a la franja central de les ofertes de zinc estudiades, els resultats de resistència a la tracció de les pells amb castanyer són els millors.

- Allargament a la tracció

En els adobaments amb mimosa i quebratxo disminueix l'allargament quan augmenta l'oferta de zinc. A més, per a ofertes iguals de zinc, s'obtenen resultats molt similars amb variacions d'aproximadament un 2% més d'allargament en les pells amb quebratxo.

En les pells adobades amb castanyer augmenta l'allargament a mesura que augmenta l'oferta de zinc. A partir d'un 7% d'oferta de sulfat de zinc ja s'obtenen valors més alts d'allargament respecte a les pells adobades amb mimosa i quebratxo.

- Resistència a l'esquinçament

Varia amb l'oferta de zinc.

Per a les pells adobades amb mimosa i quebratxo

disminueix quan augmenta l'oferta de zinc, mentre que per a les pells adobades amb castanyer, passa el contrari.

A partir d'un 7% d'oferta de sulfat de zinc, les pells amb castanyer presenten millors resistències que les altres.

Quan augmenta l'oferta de zinc, la pèrdua de resistències és més acusada en les pells amb quebratxo que en les pells amb mimosa.

- Absorció d'aigua als 5 i 10 minuts

En les pells adobades amb mimosa depèn de l'oferta d'extracte. Quan augmenta l'oferta, augmenta l'absorció.

Comparant els resultats absoluts s'observa que als 5 minuts les pells ja estan pràcticament saturades d'aigua, ja que els resultats no varien sensiblement dels obtinguts als 10 minuts.

En les pells adobades amb quebratxo, l'absorció als 5 minuts depèn de les ofertes d'extracte i de zinc, ja que les ofertes fins al 8% de sulfat de zinc o fins al 22% de quebratxo disminueixen l'absorció, mentre que ofertes superiors la fan augmentar.

En canvi, l'absorció als 10 minuts depèn només de l'oferta de zinc. L'absorció augmenta en augmentar aquesta oferta. En augmentar l'oferta aquest efecte es fa més important.

Aquestes diferències de comportament vénen donades pel fet que les pells als 5 minuts no estan encara saturades d'aigua, cosa que ja no s'aprecia als 10 minuts.

En les pells adobades amb castanyer també s'aprecien diferències segons que la pell es mulli durant 5 o 10 minuts. Així, als 5 minuts, l'absorció augmenta en augmentar l'oferta d'extracte. En augmentar l'oferta aquest efecte es fa més important, mentre que als 10 minuts a més d'aquest efecte també s'observa que, en augmentar l'oferta de zinc, disminueix l'absorció.

En general, es pot dir que les pells adobades amb mimosa són les menys higroscòpiques per a totes les ofertes estudiades. Qualsevol comparació entre les pells adobades amb quebratxo i castanyer s'ha de fer de forma puntual.

- Força de la ruptura de flor

En les pells adobades amb mimosa depèn fonamentalment de l'oferta d'extracte. Quan augmenta aquesta, disminueix la força mesurada.

En les pells adobades amb quebratxo també depèn del mateix, però els valors van augmentant fins a una oferta del 20% de quebratxo, per després tornar a disminuir. Això pot ser a causa que altres factors no estudiats influeixin en els resultats. De fet, les pells es sotmeten a diverses operacions després de l'adobament, tals com el greixatge i l'assecat, i, encara que la mecànica sigui la mateixa per a totes les pells, la introducció de factors desconeguts (pressió sobre la flor en assecar, interaccions greix-extracte-zinc, etc.) és inevitable.

En les pells adobades amb castanyer els valors de la

força són màxims quan les ofertes d'extracte i zinc són baixes, trobant-se un màxim aproximadament en les ofertes més baixes de castanyer i de sulfat de zinc.

Tenint en compte els resultats obtinguts, es pot dir que el millor comportament el presenten les pells adobades amb quebratxo ja que, almenys dins de l'interval estudiat, no varia gaire el rang dels resultats obtinguts. Les pells adobades amb castanyer presenten un rang més ampli i les adobades amb mimosa el presenten força ampli.

- Distensió de la ruptura de flor

En les pells adobades amb mimosa els resultats obtinguts estan relacionats amb l'oferta d'extracte. Quan augmenta aquesta, disminueixen els valors obtinguts.

En les pells adobades amb quebratxo passa quasi el mateix, però la rapidesa en la disminució de valors de la distensió disminueix en augmentar l'oferta de quebratxo.

En les pells adobades amb castanyer les variables estudiades no influeixen en els resultats.

S'obtenen valors més alts de la distensió emprant quebratxo que mimosa.

- Força de la ruptura total

Les pells adobades amb mimosa i castanyer es comporten de manera contrària. Adobant amb mimosa, en augmentar l'oferta de zinc disminueix la força de ruptura mesurada. Aquesta disminució es fa més important a ofertes altes de sulfat de zinc. En canvi, adobant amb castanyer, en augmentar l'oferta de zinc, augmenta linealment la

força de ruptura mesurada.

En les pells adobades amb quebratxo, els resultats presenten una dependència de la relació entre les ofertes conjuntes d'extracte i de zinc. Com més baixes siguin les ofertes d'ambdós adobants més alts seran els valors de la força de ruptura obtinguts.

Com en els dos casos anteriors, és l'adobament amb quebratxo el que permet obtenir millors resultats absoluts, mentre que els obtinguts adobant amb mimosa són semblants als obtinguts adobant amb castanyer.

- Distensió de la ruptura total

En les pells adobades amb mimosa, els resultats obtinguts no tenen cap relació amb les variables estudiades.

En les pells adobades amb quebratxo, en augmentar l'oferta d'aquest, augmenten els valors de la distensió. Aquest augment s'incrementa a ofertes altes de quebratxo.

En les pells adobades amb castanyer influeixen en els resultats tant l'oferta de zinc com la relació entre les ofertes de zinc i castanyer. Així, com més alta és l'oferta de zinc, més alt és el valor de la distensió obtingut i, a iguals ofertes de zinc, en disminuir l'oferta d'extracte, augmenta lleugerament l'esmentat valor.

- Percentatge entre les Forces de les ruptures de flor i total

En les pells adobades amb mimosa i quebratxo els

resultats estan relacionats amb l'oferta d'extracte emprat, encara que les tendències són just al contrari. Així, en augmentar l'oferta de mimosa, el percentatge obtingut baixa, mentre que en augmentar l'oferta de quebratxo, el percentatge puja.

En les pells adobades amb castanyer, els resultats estan relacionats amb les ofertes de castanyer i de zinc. Respecte de l'oferta de castanyer, en augmentar l'oferta disminueixen els percentatges obtinguts. Respecte a l'oferta de zinc, s'obtenen els percentatges més alts amb ofertes properes al 9% de sulfat de zinc.

Quant als resultats absoluts, cal significar la poca dispersió, dintre l'interval estudiat, dels resultats obtinguts en les pells adobades amb quebratxo.

- Percentatge entre les Distensions de les ruptures de flor i totals

Tant en les pells adobades amb mimosa com en les adobades amb quebratxo, els resultats obtinguts estan relacionats amb l'oferta d'extracte, de tal manera que, en ambdòs casos, en augmentar l'oferta d'extracte disminueixen els percentatges obtinguts.

Quan s'empra castanyer com a adobant, la relació s'estableix amb l'oferta de zinc ja que, a menor oferta de zinc, més elevat és el percentatge obtingut.

Els percentatges més alts s'obtenen emprant mimosa o quebratxo com a adobants, amb l'avantatge per part

d'aquest últim, que els valors obtinguts dintre l'interval estudiat experimenten una variació mínima. Les pells adobades amb castanyer presenten els percentatges més baixos i una dispersió semblant a la de les pells adobades amb mimosa.

A part d'estudiar individualment les propietats de la pell adobada, aquestes propietats es poden agrupar segons la relació existent entre elles i treure unes conclusions més generals.

Si s'observen els resultats obtinguts en les proves d'absorció de zinc en la pell, de contingut de zinc en el bany residual i de temperatura de contracció, s'arriba a la conclusió que l'oferta de zinc influeix decisivament en les tres propietats, la qual cosa és lògica considerant que és la presència de zinc la que fa augmentar la reticulació transversal entre les fibres de col.lagen, que és a la vegada la causa d'un augment de la temperatura de contracció.

També s'aprecia un fet quantitatiu remarcable com és el diferent comportament del castanyer enfront de la mimosa i el quebratxo. El castanyer absorbeix més zinc però dóna temperatures de contracció més baixes. L'explicació d'aquest fet rau en la composició química dels extractes emprats. Mimosa i quebratxo estan classificats dintre del grup dels extractes tàncics condensats o catequínics, anomenats així perquè es considera la catequina com la matèria primera, a partir de

condensacions de la qual s'originen els tanins d'aquest tipus. El castanyer està classificat en el grup dels extractes tàncics hidrolitzables elàgics, ja que per hidròlisi dóna àcid elàgic i glucosa. La diferent estructura química dels extractes emprats comportarà resultats diferents, cosa que ja passa quan només s'adoba amb extracte i, en el present cas, sembla força lògic pensar que el castanyer, que té més grups fenòlics que els altres dos extractes, reacciona amb més zinc, però molta part d'aquest no ajuda a formar enllaços transversals, sinó que només es coordina amb una molècula de taní i, per tant, no provoca un augment de la Tc.

Observant els resultats de les proves de resistència i allargament a la tracció i de resistència a l'esquinçament, es confirma que el castanyer es comporta de forma diferent que la mimosa i el quebratxo, ja que mentre que adobant amb aquests la resposta obtinguda segueix els paràmetres generals de qualsevol adobament clàssic (més adobament=pitjors resistències), adobant amb castanyer la tendència s'inverteix. El fet que en les tres propietats estudiades es marquin les mateixes tendències fa pensar que realment una part del zinc absorbit pel castanyer no contribueix a formar enllaços transversals sinó que, a més, d'alguna manera contribueix a minvar la rigidesa de la disposició dels adobants dins del cuir, fent possible una millora en les resistències.

Pel que fa als resultats obtinguts en les mesures de

l'absorció d'aigua als 5 i 10 minuts, cal dir que cada extracte es comporta diferent i presenten, a més, unes capacitats d'absorció ben diferenciades. Els tractaments químics als quals es sotmet l'extracte per tal de comercialitzar-lo influeixen molt en la capacitat d'absorbir aigua. En adobaments només amb extracte, però, les pells adobades amb el castanyer emprat en aquest treball absorbeixen menys aigua que les adobades amb mimosa. Quan es readoba amb zinc aquest efecte s'inverteix, de la qual cosa es conclou que l'absorció d'aigua no ve justificada només per les propietats intrínseques del tipus d'extracte emprat, sinó també pel tipus de transformació que la pell experimenta quan es readoba amb zinc, variant aquesta transformació segons quin sigui l'extracte emprat. És interessant observar la relació entre l'absorció de zinc en la pell i el valors absoluts obtinguts, en el sentit que les pells adobades amb mimosa, que són les que absorbeixen menys zinc, també són les menys higroscòpiques, seguides de les adobades amb quebratxo i seguides de les adobades amb castanyer, que són les que poden absorbir més quantitat d'aigua.

Per últim, el conjunt de resultats obtinguts en les proves de ruptures de flor i total permeten observar un comportament ben diferenciat segons l'extracte emprat en l'adobament.

Així, en les pells adobades amb mimosa, les ofertes d'aquesta s'han d'ajustar al mínim possible si no es vol

que la flor es trenqui amb facilitat. En canvi, els resultats obtinguts en les pells adobades amb quebratxo indiquen que, per tots els nivells estudiats, s'obtenen pells amb una flor ferma. Finalment, en les pells adobades amb castanyer, els resultats aconsellen evitar treballar amb ofertes altes tant d'extracte com de zinc.

Aquests resultats es poden explicar considerant que normalment la flor es trenca quan s'ha sobre-adobat, és a dir, quan a la capa de flor hi ha massa presència d'adobant.

L'alta absorció de zinc per part del castanyer fa que aquest tipus d'adobament mixt sigui més sensible que els altres dos estudiats respecte a la fermesa de flor, ja que aquesta es carrega més fàcilment d'adobant i, per tant, es trenca amb més facilitat.

En l'adobament amb mimosa, com que no hi ha tant zinc en la flor, el principal efecte a controlar és l'oferta de mimosa.

El fet que en adobar amb quebratxo s'assoleixen resultats força bons en tot l'interval estudiat és segurament conseqüència d'un bon efecte dels rentats efectuats després de la basificació, que eliminen de la flor part dels adobants, donant com a conseqüència una flor molt més ferma. Aquest fet ve confirmat en certa manera pels resultats obtinguts en analitzar el zinc absorbit en la pell i el zinc del bany residual de basificació, dels quals es dedueix una pèrdua més gran de

zinc durant les operacions posteriors al basificat que en el cas d'adobar amb mimosa.

6. Consideracions sobre el mecanisme

6.1. INTRODUCCIÓ

Els productes, el seu comportament en el procés i els resultats obtinguts en fer un adobament mixt vegetal-zinc fan pensar que existeix una coordinació semblant a la postulada per a l'adobament mixt vegetal-alumini ja exposada en la part teòrica d'aquest treball.

Per tant, és possible que l'efecte adobant estudiat, que produeix un augment considerable respecte a la T_c (temperatura de contracció) d'una pell adobada només amb extracte vegetal, es fonamenti en una coordinació del tipus col.lagen-taní-zinc-taní-col.lagen, que augmenta el nombre d'enllaços transversals entre fibres de col.lagen.

El fet que el zinc, per ell sol, té un poder adobant mínim, tal i com es conclou dels resultats obtinguts en l'apartat 1 d'aquesta part experimental, així com l'aparició d'un precipitat marró en fer les corbes de basificació presentades en el mateix apartat, ja són indicacions que avalen aquesta teoria.

Per tal de poder aclarir una mica més aquesta qüestió, encara que sense pretendre estudiar-la a fons, cosa que cau fora dels objectius del present treball, es

van fer una sèrie de proves comparant la diferència de Tc entre dos trossos de pell, un metilat i l'altre no, després d'adobar-los. Això es va fer per a diversos tipus d'adobament.

La metilació de la pell provoca el bloqueig dels grups carboxílics del col.lagen, que és on s'enllacen preferentment adobants tals com les sals de crom i les d'alumini, i no afecta els altres grups reactius del col.lagen.

6.2. DESENVOLUPAMENT

Es van fer les proves emprant com a adobants una sèrie de productes comercials: sulfat de crom del 33% de basicitat, triclorur d'alumini del 65% de basicitat, extractes vegetals de mimosa, quebratxo i castanyer. També s'emprà sulfat de zinc heptahidratat.

Com que no es disposava de cap aparell per mesurar la Tc de la pols de pell, es van metilar trossos de pell, la qual cosa, encara que pot provocar una pèrdua d'exactitud dels resultats, permet fer proves comparatives.

Per tal de poder establir l'error comès i treure conclusions vàlides de l'experimentació, a més de fer les proves relacionades amb l'adobament mixt vegetal-zinc, se'n van fer unes altres relacionades amb els adobaments mixtos vegetal-alumini i vegetal-crom que uns altres autors, ja citats en la part teòrica del treball, havien realitzat sobre pols de pell.

Les proves es van fer sobre corder "entrefí país".

Es van tallar primer sis trossos i cada tros d'aquests va ser partit per la meitat, destinant-se una de les meitats a ser metilada i adobada i l'altra a ser adobada amb el mateix adobant sense metilació prèvia.

Es van adobar els trossos seguint fórmules convencionals en els casos del crom, l'alumini i els extractes vegetals, i se'n va tallar un tros per mesurar les Tc. Després es van fer els readobaments sobre els trossos adobats amb extractes vegetals i es van tornar a mesurar les Tc.

Es van calcular les variacions de la Tc atribuïbles a cada adobament i a cada readobament en concret emprant les fórmules:

$$\Delta Tc = Tcadob.sensemec. - Tcadob.met.$$

$$\Delta Tcreadob = (Tcreadob. - Tcadob.)sensemec. -$$

$$-(Tcreadob. - Tcadob.)met.$$

6.3. RESULTATS

Es va repetir tot el procés dues vegades més i es van amitjanar el resultats, que van ser els següents:

Adobant	Readobant	ΔT_c adobam.	ΔT_c readob.
Crom		33	
Alumini		26	
Mimosa		2	
Quebratxo		-1	
Castanyer		2	
Mimosa	Crom		10
Mimosa	Alumini		12
Mimosa	Zinc		12
Quebratxo	Zinc		12
Castanyer	Zinc		2

Les variacions de la T_c dels adobants que es fixen a

la pell pels grups carboxílics del col.lagen (crom i alumini) són molt superiors a les dels adobants que no s'hi fixen (extractes vegetals), en els quals les variacions de la Tc són pràcticament nul·les, cosa que és lògica ja que a aquests adobants no els afecta per res la metilació.

Les variacions de Tc degudes als readobaments amb metalls (crom, alumini o zinc) haurien de ser del mateix ordre que les obtingudes en el cas dels extractes vegetals si es suposa que els adobaments mixts vegetal-crom i vegetal-zinc segueixen el mateix mecanisme que l'acceptat actualment per a l'adobament mixt vegetal-alumini, ja que l'augment de reticulació entre fibres de col.lagen es produeix a causa d'una coordinació entre molècules de taní i de metall, sense intervenció dels grups carboxílics.

S'observa que, excepte en el cas del castanyer-zinc, en els altres readobaments es produeix una variació de la Tc de 10-12 °C.

Aquesta discordància de resultats respecte als obtinguts amb pols de pell és explicable si es té en compte que, per a qüestions purament físiques (major dificultat de penetració), les pells metilades absorbeixen menys metall (per tant, menys coordinació), que les pells sense tractar, cosa que no passa amb la pols de pell. En el cas del castanyer-zinc, a causa de la major absorció de zinc per part del castanyer respecte a la mimosa i el quebratxo, com es va fer palès en les experiències de

l'apartat 3 d'aquesta part pràctica, la variació de la Tc és la mateixa que en el cas de la d'un extracte vegetal.

6.4. CONCLUSIONS

Tenint en compte els treballs i les conclusions dels autors citats en la part teòrica (69) i (70) i els resultats de les proves exposades aquí, es pot concloure dient que l'augment considerable de la Tc respecte a un adobament vegetal que es produeix en un adobament mixt vegetal-zinc és degut, principalment, a una coordinació del tipus col.lagen-taní-zinc-taní-col.lagen, que augmenta la reticulació entre les fibres de col.lagen de la pell.

Considerant, a més, els valors de pH als quals es produeix la coordinació esmentada, és lògic pensar que el zinc es troba en forma hidroxilada. Una explicació més acurada del fenomen requeriria un estudi molt més profund que cau fora dels objectius del present treball.

7. Consideracions sobre l'impacte ecològic en les aigües residuals

7.1. INTRODUCCIÓ

La presència de concentracions elevades de zinc en les aigües que han de ser tractades en una depuradora biològica comporta un problema greu ja que en pot provocar la inutilització en desactivar els fangs activats emprats.

Es va fer una prova per tal d'esbrinar si un pre-tractament dels banys residuals de readobament (font principal de zinc) podria minimitzar o obviar aquest problema.

7.2. DESENVOLUPAMENT

La prova va consistir a basificar un bany residual (pH 7) de concentració de Zn coneguda amb una solució concentrada de NaOH fins a dos valors diferents de pH (9 i 11), centrifugar els banys, decantar-los i analitzar la concentració de Zn en aquests banys.

7.3. RESULTATS

Els resultats obtinguts van ser:

Tipus de bany	ppm de Zinc en el bany
Sense basificar (pH 7)	333.5
Basificat a pH 9	10.0
Basificat a pH 11	2.5

Tenint en compte que el bany analitzat representa una part petita del total de l'aigua abocada en un procés complet d'adobament, on actualment la comissió IUE de la IULTCS estima que la despesa mitja d'aigua és de 30 l

d'aigua per Kg de pell en brut pel cuir vacú i de 200 l d'aigua per a la pell de corder, l'impacte ecològic en les aigües residuals és pràcticament nul sense cap tractament previ.

Tot i això, en el cas de trobar-se en la necessitat de disminuir el contingut de zinc en les aigües residuals o de voler re-utilitzar l'aigua emprada en el bany de readobament, es pot pensar en diverses alternatives que probablement, un cop estudiades a fons (cosa que cau fora de l'objectiu d'aquest treball), es podrien dur a la pràctica i de les quals, a tall d'exemple, es citen les següents:

- Separació per precipitació a valors de pH entre 9 i 11 del zinc present en el bany.

- Re-utilització del bany, o part d'ell, prèvia acidificació a pH 5, en el procés de readobament.

Evidentment, qualsevol alternativa va lligada al procés concret emprat però, a primer cop d'ull, aquestes dues alternatives semblen força lògiques.

7.4. CONCLUSIONS

De les dades exposades en l'apartat anterior, es pot concloure que la utilització d'un adobament mixt vegetal-zinc no ha de comportar cap problema mediambiental que no tingui una solució fàcil i probablement barata si es compara amb el cost necessari per solucionar problemes derivats, per exemple, de l'adobament amb sals de crom.

V. ANNEXOS

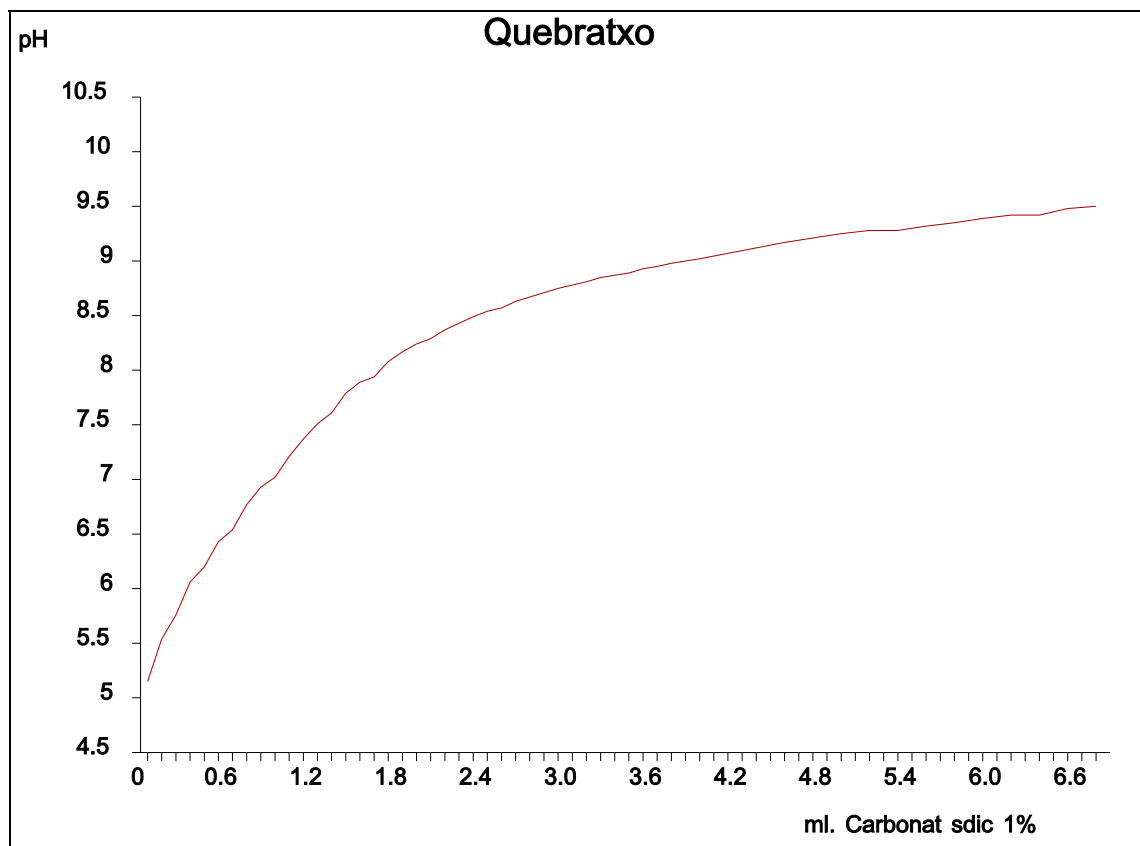
Annex I

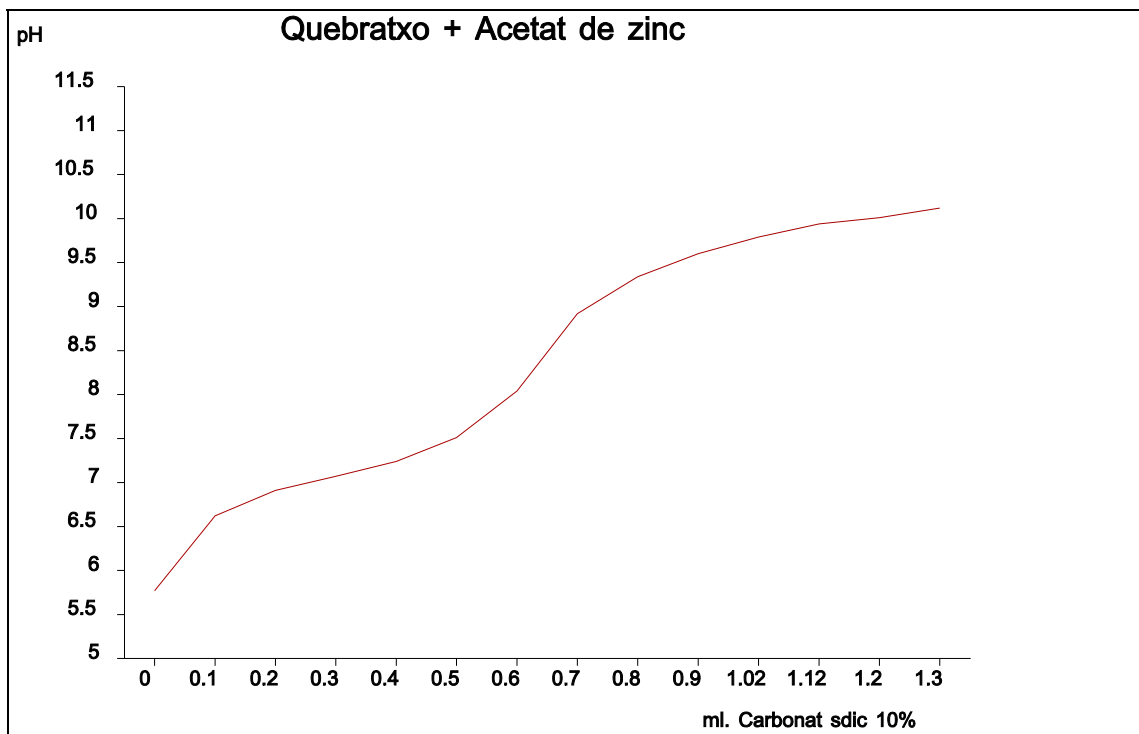
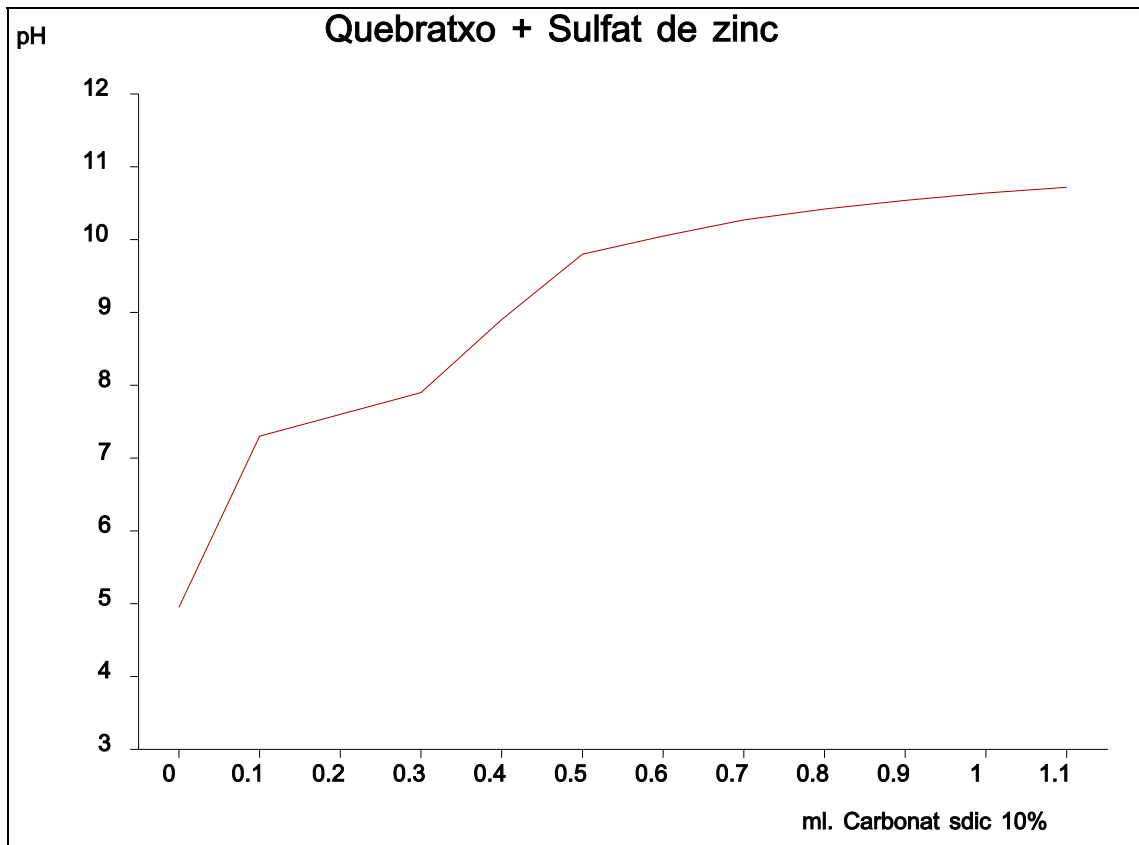
1. INTRODUCCIÓ

Aquest Annex conté les corbes de basificació esmentades en l'apartat 1.2. de la part pràctica i els resultats absoluts de les proves preliminars d'adobament mixt sobre serratge vacú descrites en l'apartat 1.4. de la part experimental.

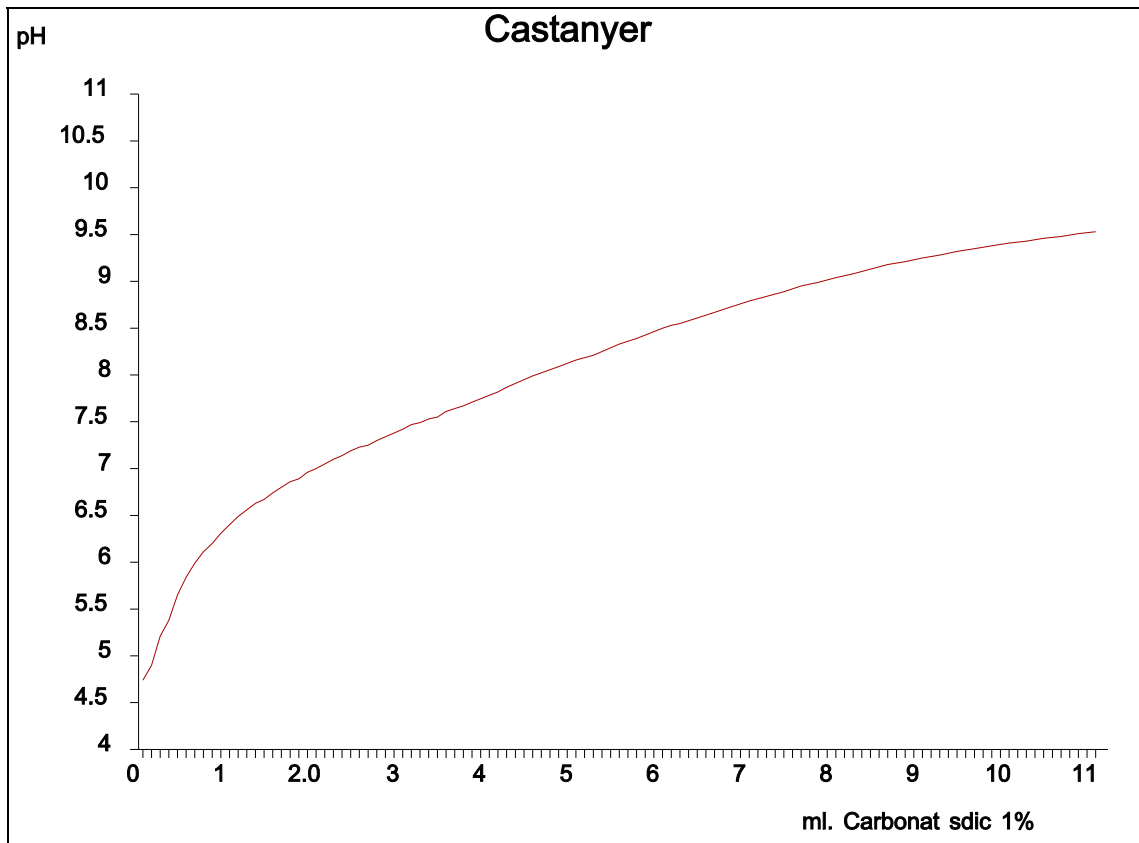
2. CORBES DE BASIFICACIÓ

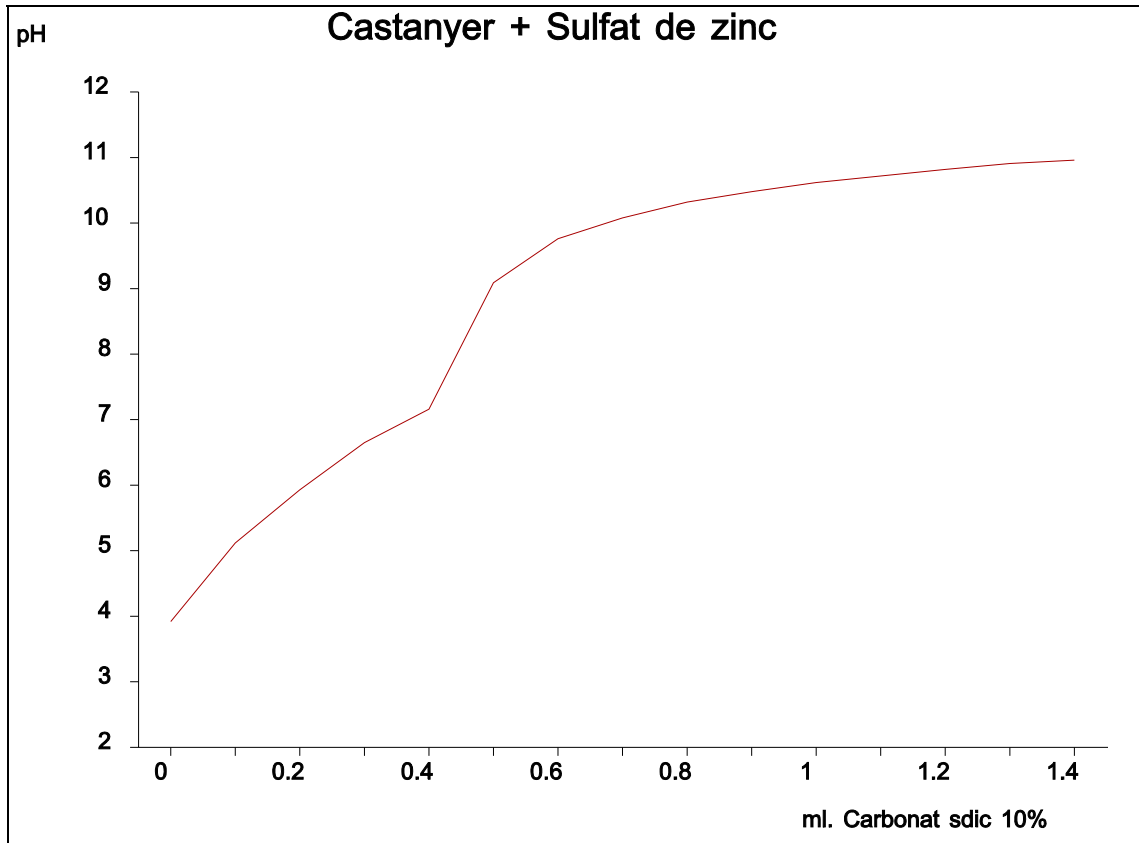
2.1. Corbes amb extracte de quebratxo

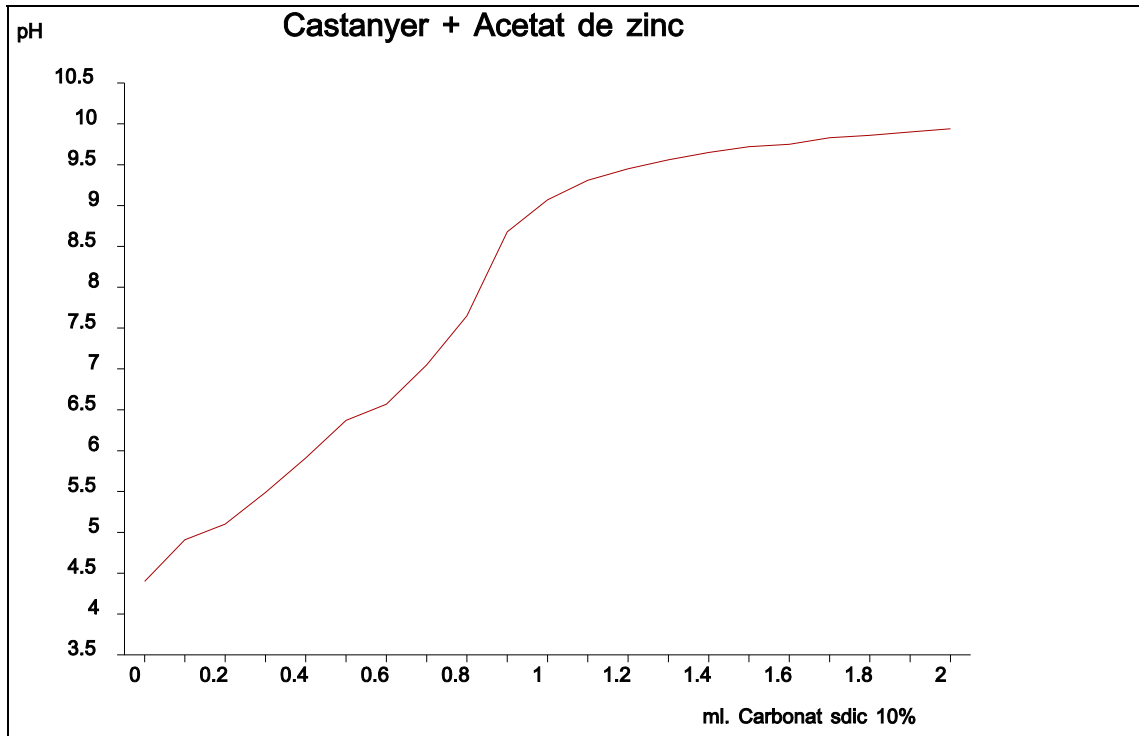




2.2. Corbes amb extracte de castanyer







3. RESULTATS ABSOLUTS DE LES PROVES ADOBADES

3.1. Proves adobades amb mimosa

Resultats:

	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	
Temperatura contracció (°C)	110	96	96	90	
Resistència tracció (Kp/cm ²)	82.7	87.9	104.4	60.5	
Allargament tracció (%)	39.3	31.7	29.5	21.8	
Resistència esquinçament (Kp/mm)	3.6	2.9	3.9	3.0	
Ruptura total	Força (Kp)	34	36	46	46
	Dist. (mm)	7.6	8.8	13.8	8.6

		Blanc 1	Blanc 2	Blanc 3	Blanc 4
Temperatura contracció (°C)		76	76	76	76
Resistència tracció (Kp/cm ²)		115.2	132.4	192.9	121.6
Allargament tracció (%)		29.7	13.1	9.2	35.2
Resistència esquinçament (Kp/mm)		7.9	8.5	6.9	7.1
Ruptura total	Força (Kp)	>46	58	58	42
	Dist. (mm)	>19.3	16.7	9.9	15.0

3.2. Proves adobades amb quebratxo

Resultats absoluts:

		Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4
Temperatura contracció (°C)		98	106	110	112
Resistència tracció (Kp/cm ²)		115.9	83.1	105.2	77.9
Allargament tracció (%)		35.2	30.8	31.4	32.0
Resistència esquinçament (Kp/mm)		4.8	5.4	4.1	4.0
Ruptura total	Força (Kp)	26	43	29	27
	Dist. (mm)	9.1	11.4	9.4	14.7

		Blanc 1	Blanc 2	Blanc 3	Blanc 4
Temperatura contracció (°C)		80	80	80	80
Resistència tracció (Kp/cm ²)		136.9	86.2	159.4	121.1
Allargament tracció (%)		34.7	45.7	50.6	36.8
Resistència esquinçament (Kp/mm)		4.8	7.2	6.7	6.6
Ruptura total	Força (Kp)	49	63	40	56
	Dist. (mm)	10.8	13.9	13.2	13.2

3.3. Proves adobades amb castanyer

Resultats absoluts:

		Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4
Temperatura contracció (°C)		117	113	114	116
Resistència tracció (Kp/cm ²)		159.3	129.3	130.2	175.1
Allargament tracció (%)		32.0	27.2	25.6	29.0
Resistència esquinçament (Kp/mm)		6.6	5.5	5.4	5.1
Ruptura total	Força (Kp)	38	42	38	36
	Dist. (mm)	7.8	9.7	7.8	7.2

		Blanc 1	Blanc 2	Blanc 3	Blanc 4
Temperatura contracció (°C)		74	74	74	74
Resistència tracció (Kp/cm ²)		178.8	141.9	97.3	165.5
Allargament tracció (%)		42.2	37.0	43.1	40.2
Resistència esquinçament (Kp/mm)		7.5	7.0	7.2	7.4
Ruptura total	Força (Kp)	56	52	43	48
	Dist. (mm)	9.8	9.2	9.3	9.2

Annex II

1. INTRODUCCIÓ

Aquest annex conté els resultats absoluts i les anàlisis dels resultats percentuals per regressió lineal i variança que permeten extreure les conclusions de les proves fetes sobre serratge vacú descrites en l'apartat 2 de la part experimental.

2. PRIMERA PROVA

2.1. Resultats absoluts:

		Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4
Zn en pell (%)		1.66	2.44	2.99	2.85
Temperatura contracció (°C)		93	93	102	102
Resistència tracció (Kp/cm ²)		113.5	130.9	108.6	117.9
Allargament tracció (%)		35.0	50.4	45.0	32.5
Resistència esquinçament (Kp/mm)		4.5	4.8	4.4	6.1
Ruptura total	Força (Kp)	68	47	39	75
	Dist. (mm)	16.49	12.47	11.79	11.11

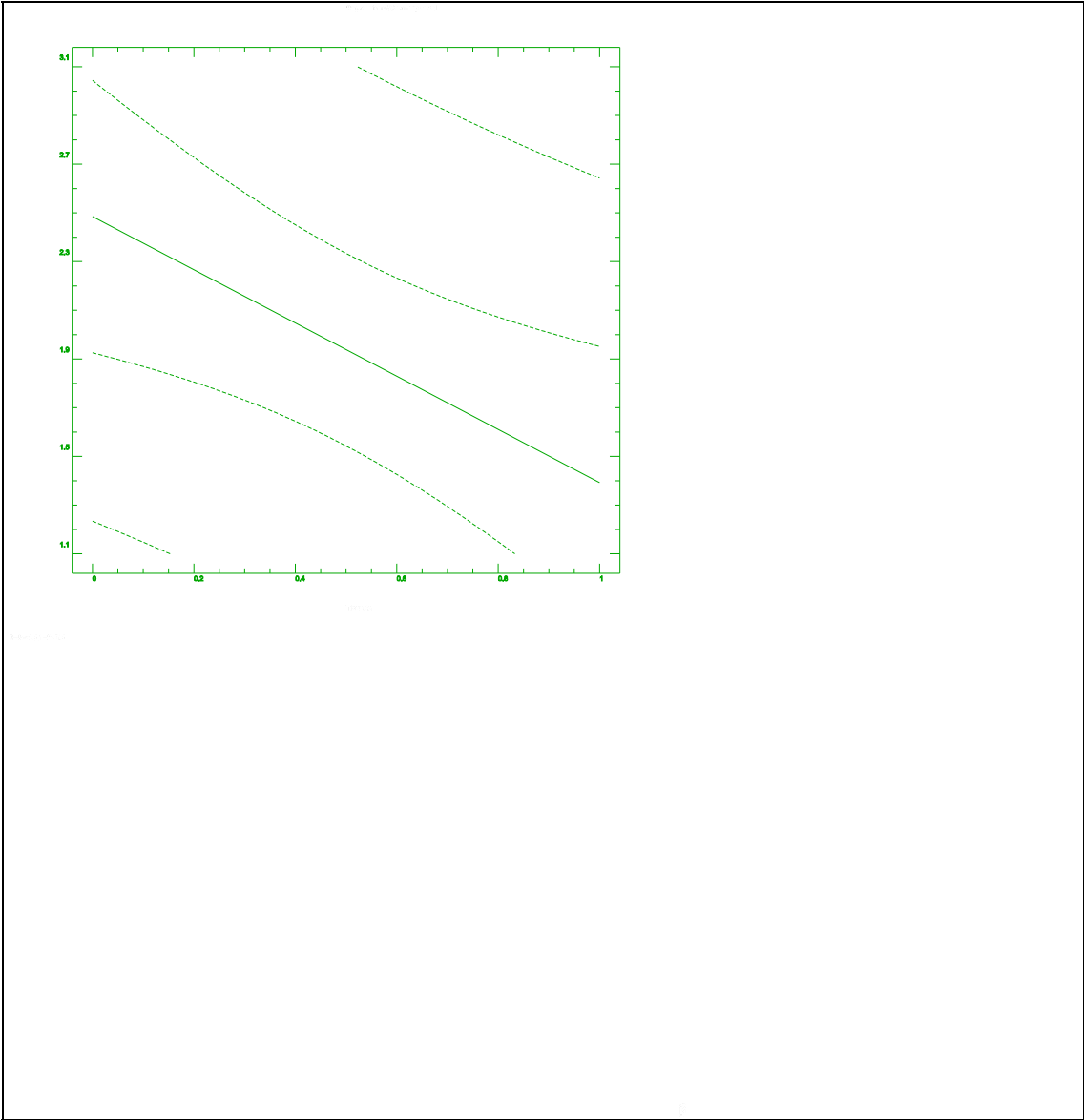
		Prova 1'	Prova 2'	Prova 3'	Prova 4'
Zn en pell (%)		1.37	1.33	1.14	1.73
Temperatura contracció (°C)		84	87	89	90
Resistència tracció (Kp/cm ²)		119.6	176.5	227.4	180.9
Allargament tracció (%)		34.5	50.1	47.6	46.8
Resistència esquinçament (Kp/mm)		5.4	5.4	6.8	5.8
Ruptura total	Força (Kp)	65	>90	70	72
	Dist. (mm)	18.64	>17.66	11.64	11.55

	Blanc 1	Blanc 2	Blanc 3	Blanc 4
--	---------	---------	---------	---------

Zn en pell (%)		-	-	-	-
Temperatura contracció (°C)		77	80	83	84
Resistència tracció (Kp/cm ²)		170.1	187.5	186.9	232.5
Allargament tracció (%)		32.0	61.7	39.4	52.4
Resistència esquinçament (Kp/mm)		6.5	7.6	5.6	8.2
Ruptura total	Força (Kp)	72	>70	58	>90
	Dist. (mm)	11.63	19.52	11.33	>16.79

2.2. Anàlisi dels resultats percentuals:

Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$					
Dependent variable: % Zn			Independent variable: Tipus Sal		
Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level	
Intercept	2.485	0.228489	10.8758	.00004	
Slope	-1.0925	0.323132	-3.38097	.01484	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	2.387113	1	2.387113	11.43093	.01484
Residual	1.2529750	6	.2088292		
Total (Corr.)	3.6400875	7			
Correlation Coefficient = -0.809805			R-squared = 65.58 percent		
Std. Error of Est. = 0.456978					



Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$

Dependent variable: %Tc

Independent variable: Tipus Sal

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	20.35	1.07044	19.0109	.00000
Slope	-12.3	1.51383	-8.12511	.00019

Analysis of Variance

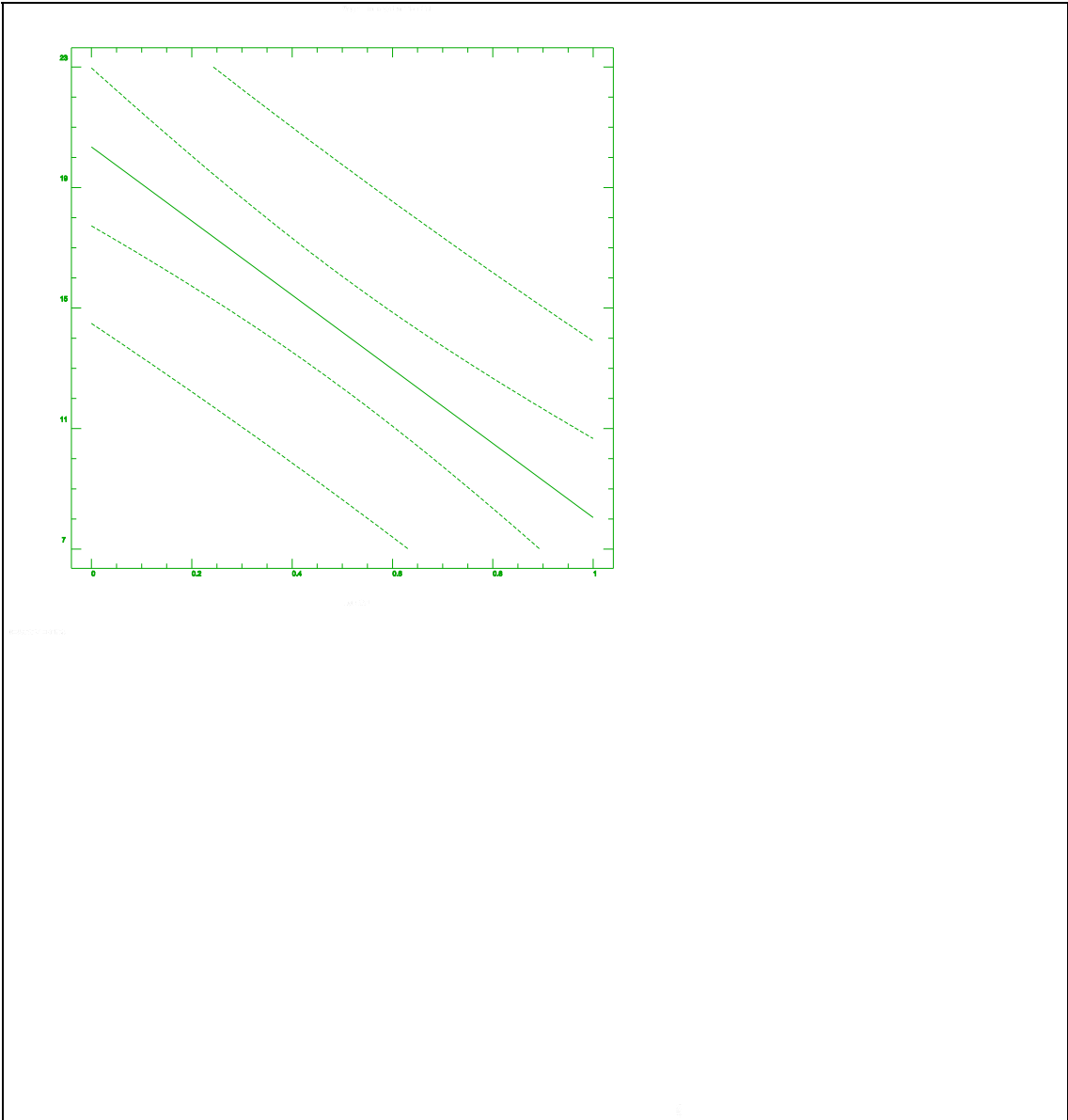
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	302.58000	1	302.58000	66.0175	.00019
Residual	27.500000	6	4.583333		

Total (Corr.) 330.08000 7

Correlation Coefficient = -0.957438

R-squared = 91.67 percent

Std. Error of Est. = 2.14087



3. SEGONA PROVA

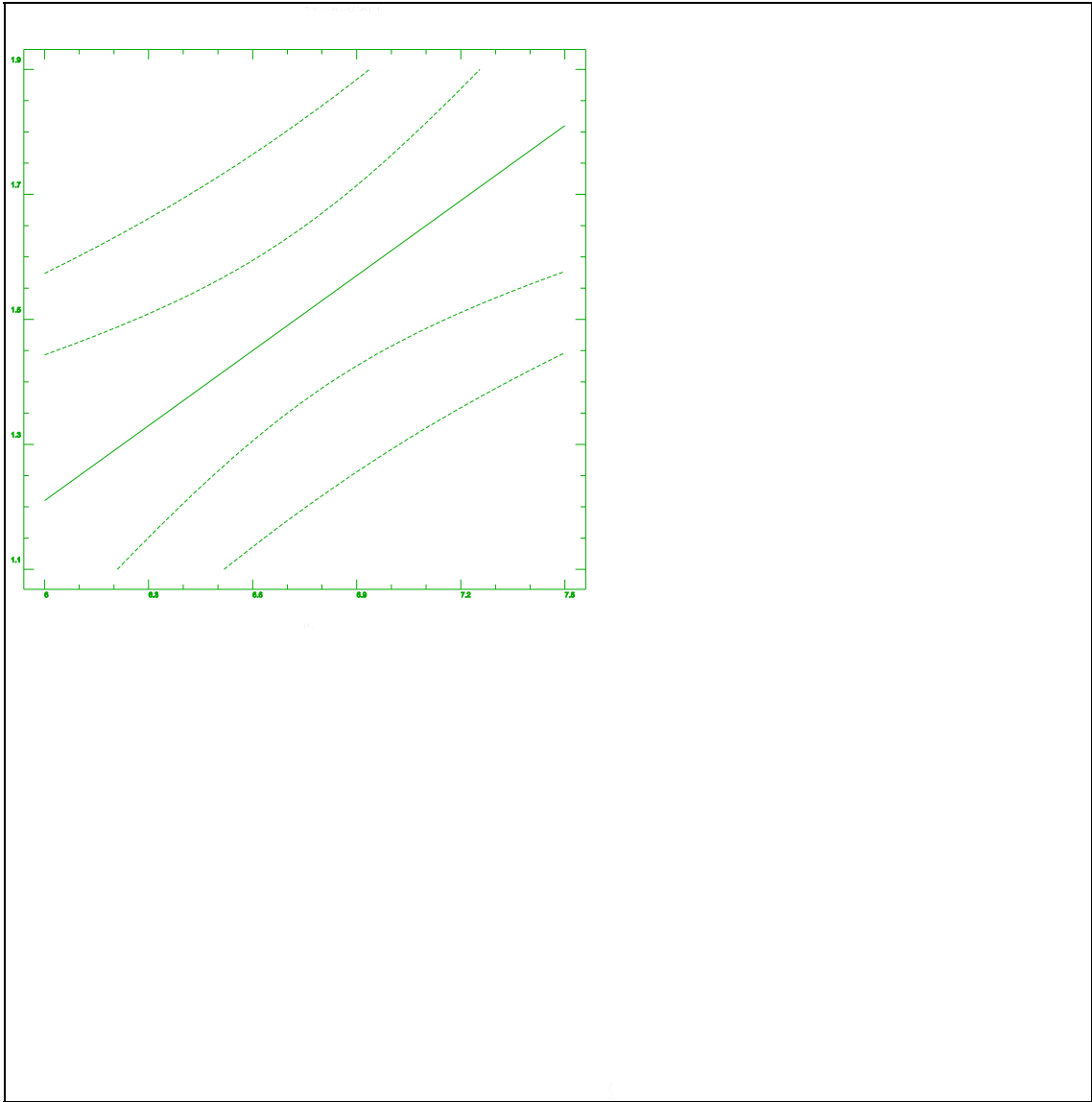
3.1. Resultats absoluts:

		Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4
Zn en pell (%)		1.16	1.48	1.62	1.78
Temperatura contracció (°C)		80	81	83	85
Resistència tracció (Kp/cm ²)		163.3	116.4	133.5	120.5
Allargament tracció (%)		49.0	40.9	50.8	37.2
Resistència esquinçament (Kp/mm)		6.2	7.4	4.9	4.7
Ruptura total	Força (Kp)	50	46	52	36
	Dist. (mm)	9.50	8.91	10.30	9.28

		Blanc 1	Blanc 2	Blanc 3	Blanc 4
Zn en pell (%)		-	-	-	-
Temperatura contracció (°C)		76	76	76	76
Resistència tracció (Kp/cm ²)		136.2	104.5	148.4	159.6
Allargament tracció (%)		36.0	46.0	49.8	37.0
Resistència esquinçament (Kp/mm)		6.5	8.8	6.4	7.1
Ruptura total	Força (Kp)	52	48	46	40
	Dist. (mm)	11.10	9.70	10.17	9.02

3.2. Anàlisi de resultats percentuals:

Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$					
Dependent variable: % Zn			Independent variable: pH		
Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level	
Intercept	-1.19	0.392607	-3.03102	.09379	
Slope	0.4	0.0579655	6.90066	.02036	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.200000	1	.200000	47.61905	.02036
Residual	.0084000	2	.0042000		
Total (Corr.)	.2084000	3			
Correlation Coefficient = 0.979639			R-squared = 95.97 percent		
Std. Error of Est. = 0.0648074					



Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$

 Dependent variable: %Tc Independent variable: pH

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	-21.61	3.05016	-7.08488	.01935
Slope	4.42	0.450333	9.81495	.01022

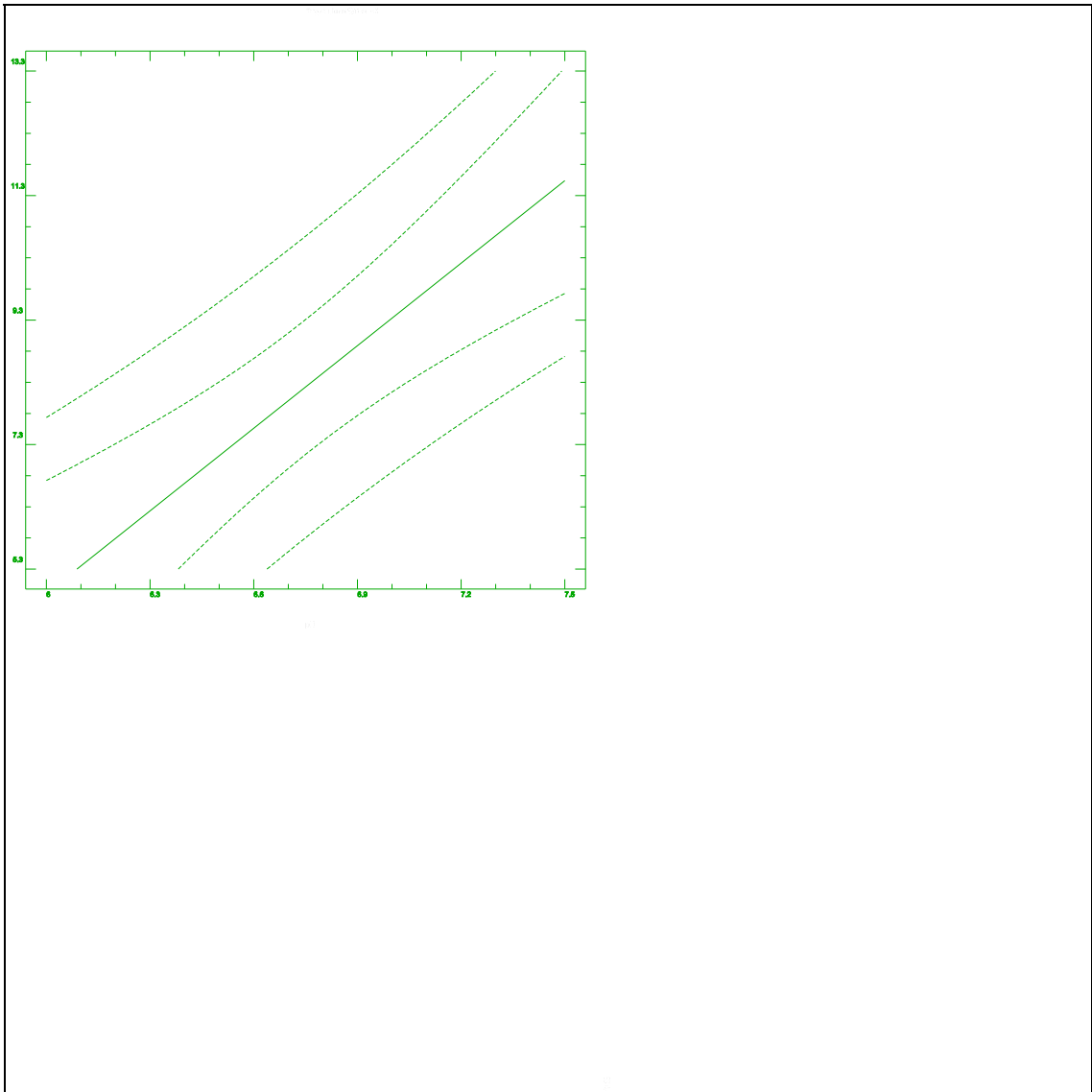
 Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	24.420500	1	24.420500	96.33333	.01022
Residual	.5070000	2	.2535000		

 Total (Corr.) 24.927500 3

Correlation Coefficient = 0.989778 R-squared = 97.97 percent

Std. Error of Est. = 0.503488



Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$

Dependent variable: %RT

Independent variable: pH

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	208.18	23.3875	8.90132	.01239
Slope	-30.96	3.453	-8.96612	.01221

Analysis of Variance

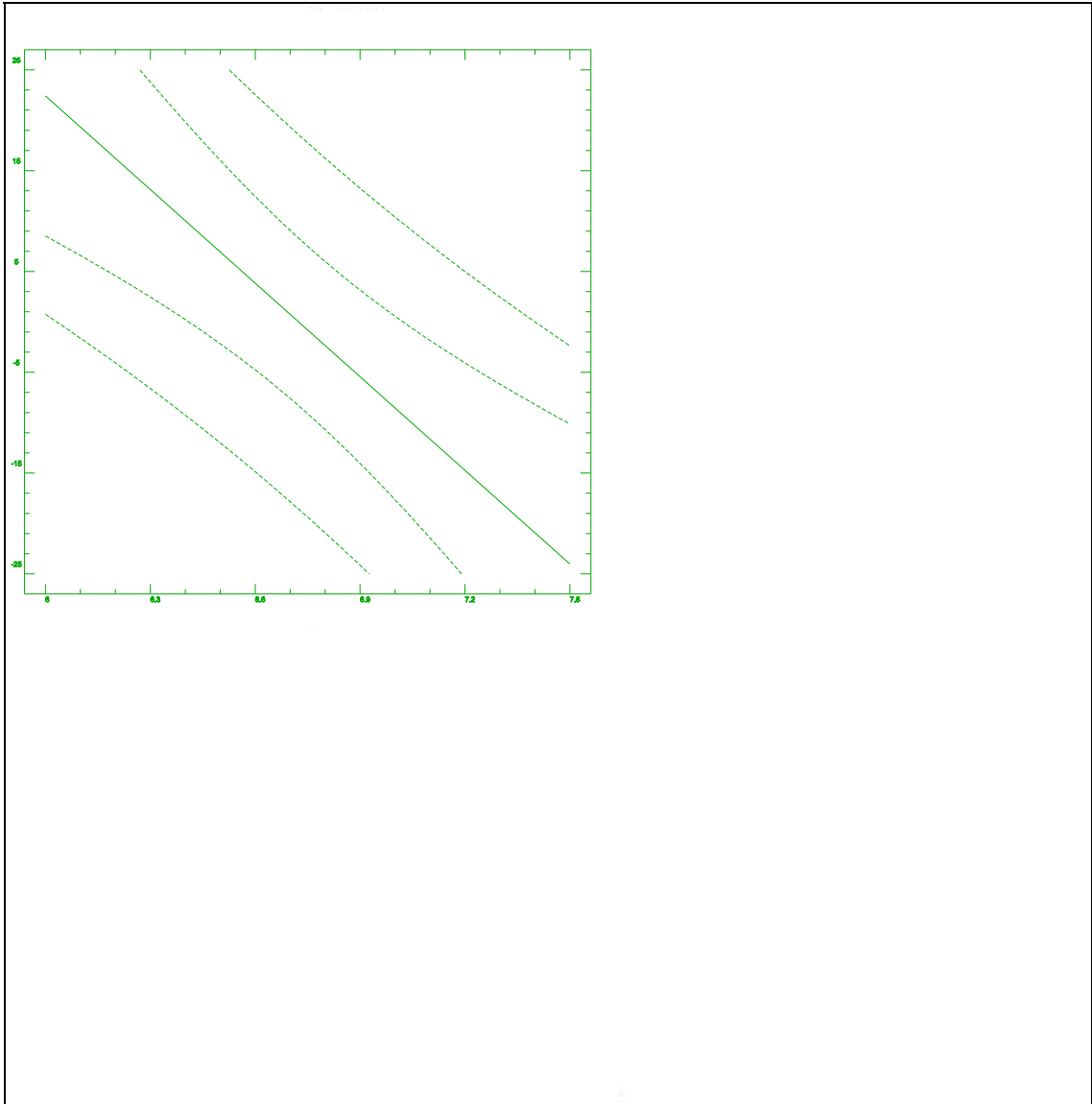
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	1198.1520	1	1198.1520	80.391	.01221
Residual	29.808000	2	14.904000		

Total (Corr.) 1227.9600 3

Correlation Coefficient = -0.987788

R-squared = 97.57 percent

Std. Error of Est. = 3.86057



Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$

Dependent variable: %RE

Independent variable: pH

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	108.96	6.70093	16.2604	.00376
Slope	-19.02	0.989343	-19.2249	.00269

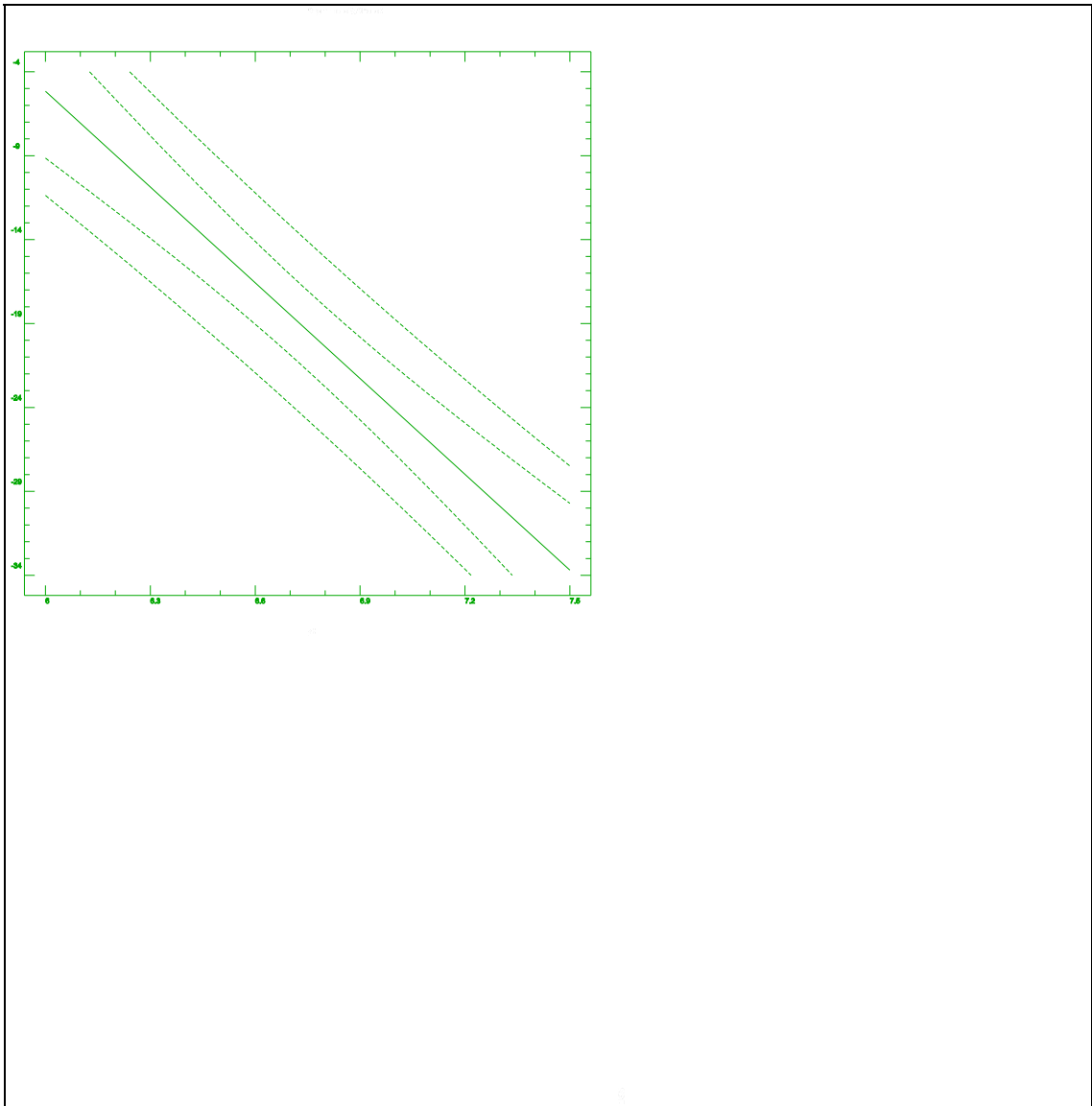
Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	452.20050	1	452.20050	369.5958	.00269
Residual	2.4470000	2	1.2235000		

Total (Corr.) 454.64750 3

Correlation Coefficient = -0.997305 R-squared = 99.46 percent

Std. Error of Est. = 1.10612



Regression Analysis - Linear model: $Y = a+bX$

Dependent variable: %DRT

Independent variable: pH

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	-87.33	14.5033	-6.02138	.02649
Slope	12.26	2.14131	5.72547	.02918

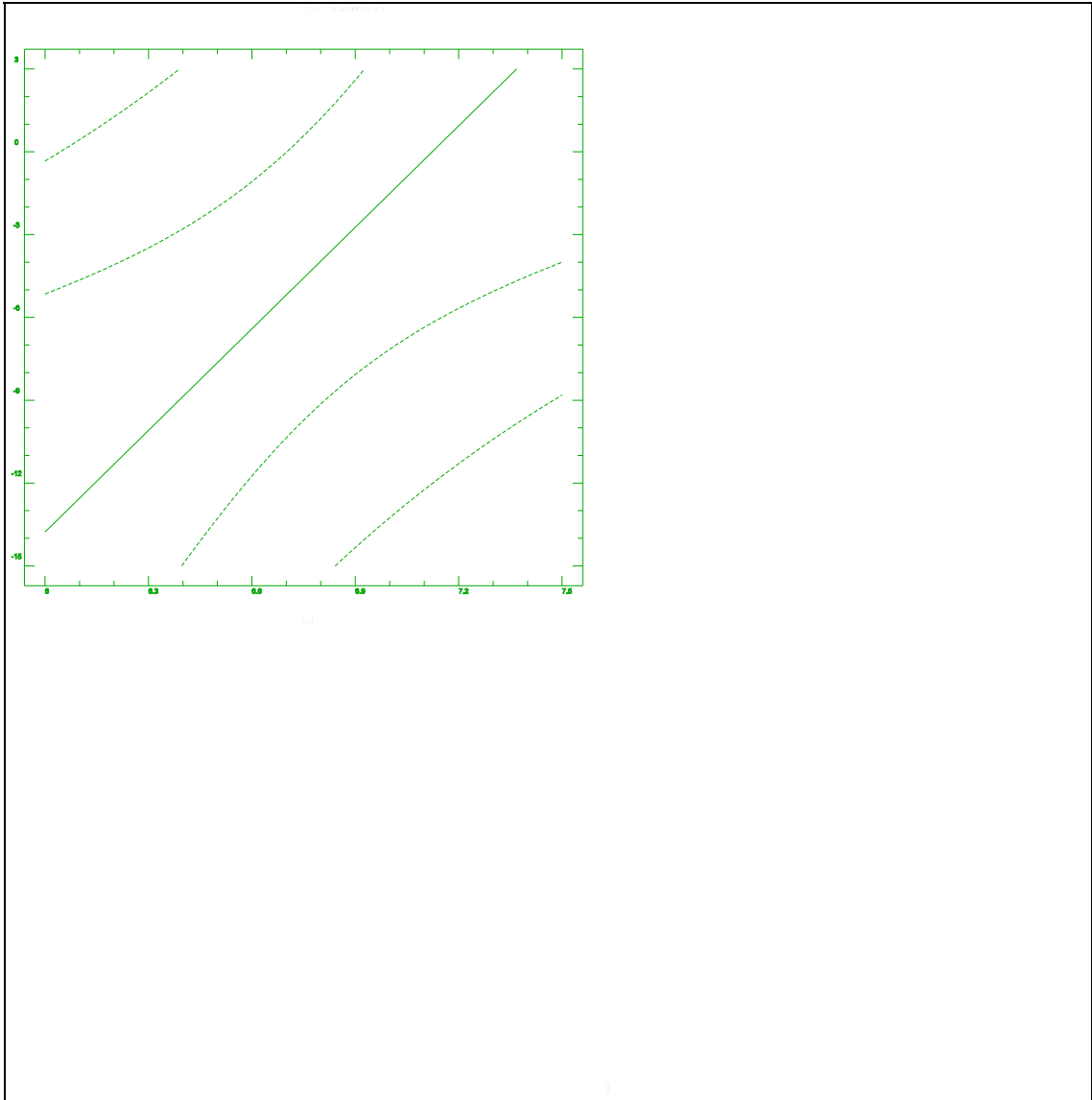
Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	187.88450	1	187.88450	32.7810	.02918
Residual	11.463000	2	5.731500		

Total (Corr.) 199.34750 3

Correlation Coefficient = 0.970823 R-squared = 94.25 percent

Std. Error of Est. = 2.39406



4. TERCERA PROVA

4.1. Resultats absoluts:

		Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4
Zn en pell (%)		3.33	3.68	3.15	3.57
Temperatura contracció (°C)		93	94	92	96
Resistència tracció (Kp/cm ²)		152.6	171.8	152.5	140.1
Allargament tracció (%)		45.2	43.2	52.6	41.5
Resistència esquinçament (Kp/mm)		5.5	5.0	5.4	6.7
Ruptura total	Força (Kp)	>80	62	>80	>80
	Dist. (mm)	>11.09	10.60	>13.89	>14.56

		Prova 1'	Prova 2'	Prova 3'	Prova 4'
Zn en pell (%)		2.86	3.47	3.95	5.06
Temperatura contracció (°C)		99	99	93	93
Resistència tracció (Kp/cm ²)		114.0	123.0	165.0	181.7
Allargament tracció (%)		38.0	35.9	39.0	47.2
Resistència esquinçament (Kp/mm)		4.3	5.4	5.4	7.7
Ruptura total	Força (Kp)	50	62	66	>80
	Dist. (mm)	10.34	9.74	18.17	14.41

	Blanc 1	Blanc 2	Blanc 3	Blanc 4
--	---------	---------	---------	---------

Zn en pell (%)		-	-	-	-
Temperatura contracció (°C)		75	75	74	76
Resistència tracció (Kp/cm ²)		-	219.5	232.1	229.9
Allargament tracció (%)		-	45.3	47.0	41.7
Resistència esquinçament (Kp/mm)		-	7.0	8.6	10.3
Ruptura total	Força (Kp)	-	76	>80	>80
	Dist. (mm)	-	10.66	18.39	11.00

5. QUARTA PROVA

5.1. Resultats absoluts:

		Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4
Zn en pell (%)		1.92	2.47	2.59	2.85
Temperatura contracció (°C)		89	91	95	91
Resistència tracció (Kp/cm ²)		185.0	196.0	168.5	156.1
Allargament tracció (%)		41.6	36.9	43.3	37.2
Resistència esquinçament (Kp/mm)		6.4	7.6	7.9	7.9
Ruptura total	Força (Kp)	>80	>80	>80	80
	Dist. (mm)	>10.47	>12.20	>15.83	15.09

	Prova 1'	Prova 2'	Prova 3'	Prova 4'
--	----------	----------	----------	----------

Zn en pell (%)		1.70	2.55	3.20	3.28
Temperatura contracció (°C)		102	106	96	96
Resistència tracció (Kp/cm ²)		178.8	184.0	153.5	161.4
Allargament tracció (%)		47.0	39.3	46.8	38.7
Resistència esquinçament (Kp/mm)		9.4	9.0	10.5	8.3
Ruptura total	Força (Kp)	>80	>80	>80	80
	Dist. (mm)	>12.60	>13.71	>16.01	14.21

	Blanc 1	Blanc 2	Blanc 3	Blanc 4
--	---------	---------	---------	---------

Zn en pell (%)		-	-	-	-
Temperatura contracció (°C)		78	78	78	78
Resistència tracció (Kp/cm ²)		246.4	285.8	188.8	274.8
Allargament tracció (%)		44.2	44.6	37.3	37.0
Resistència esquinçament (Kp/mm)		10.7	13.4	14.0	12.2
Ruptura total	Força (Kp)	>80	>80	>80	80
	Dist. (mm)	>10.01	>8.54	>12.64	9.42

5.2. Anàlisi dels resultats percentuals:

Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$

 Dependent variable: %Tc Independent variable: Tipus Sal

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	17.325	2.49395	6.94681	.00044
Slope	10.9	3.52698	3.09046	.02138

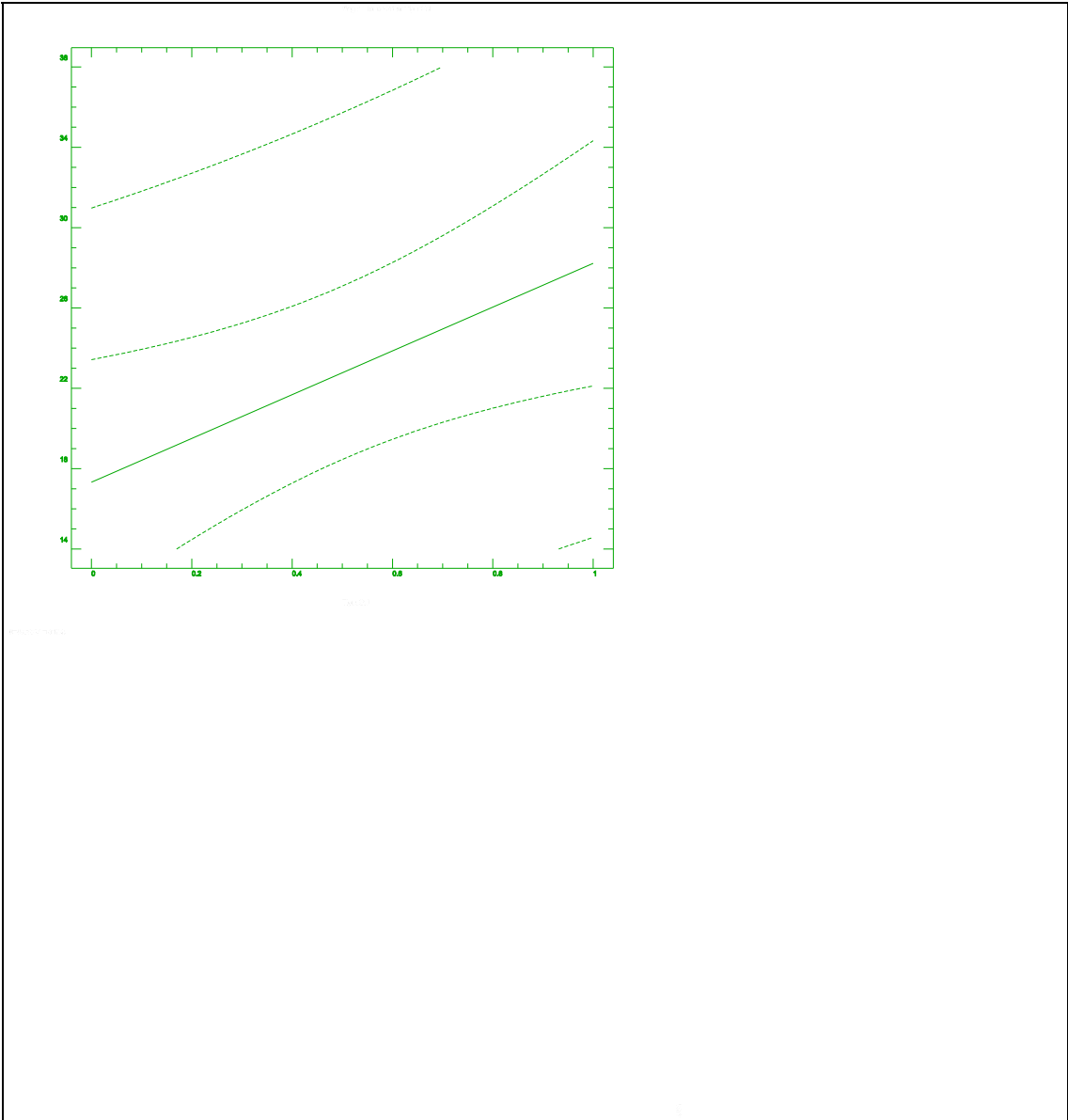
 Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	237.62000	1	237.62000	9.5510	.02138
Residual	149.27500	6	24.87917		

 Total (Corr.) 386.89500 7

Correlation Coefficient = 0.783691 R-squared = 61.42 percent

Std. Error of Est. = 4.9879



Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$

 Dependent variable: %RE Independent variable: Tipus Sal

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	-40.55	3.6574	-11.0871	.00003
Slope	15.075	5.17234	2.91454	.02682

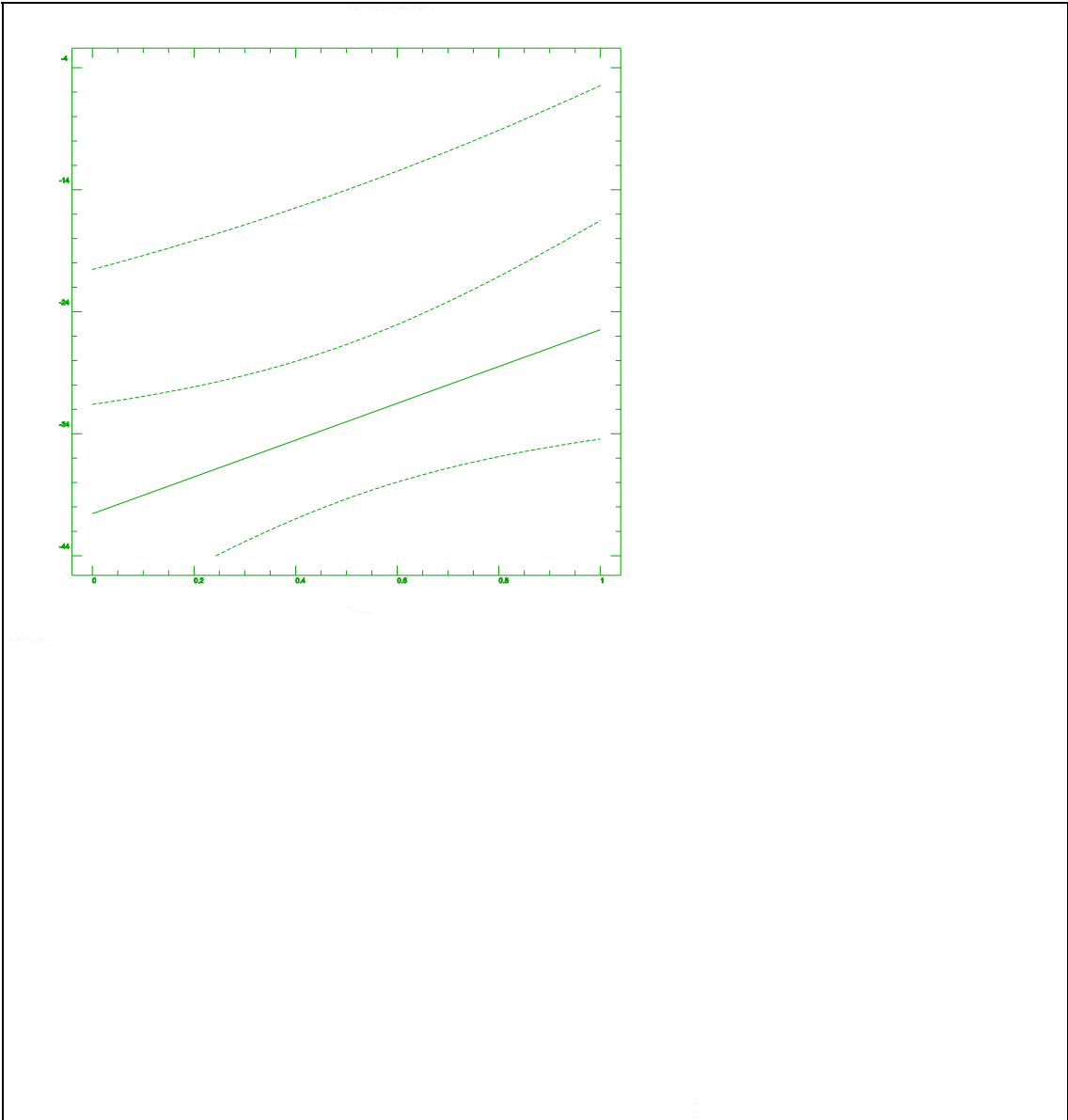
 Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	454.51125	1	454.51125	8.4945	.02682
Residual	321.03750	6	53.50625		

 Total (Corr.) 775.54875 7

Correlation Coefficient = 0.76554 R-squared = 58.61 percent

Std. Error of Est. = 7.3148



Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$

 Dependent variable: % Zn Independent variable: Oferta

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	1.5325	0.236471	6.4807	.00064
Slope	0.083	0.0172694	4.80618	.00298

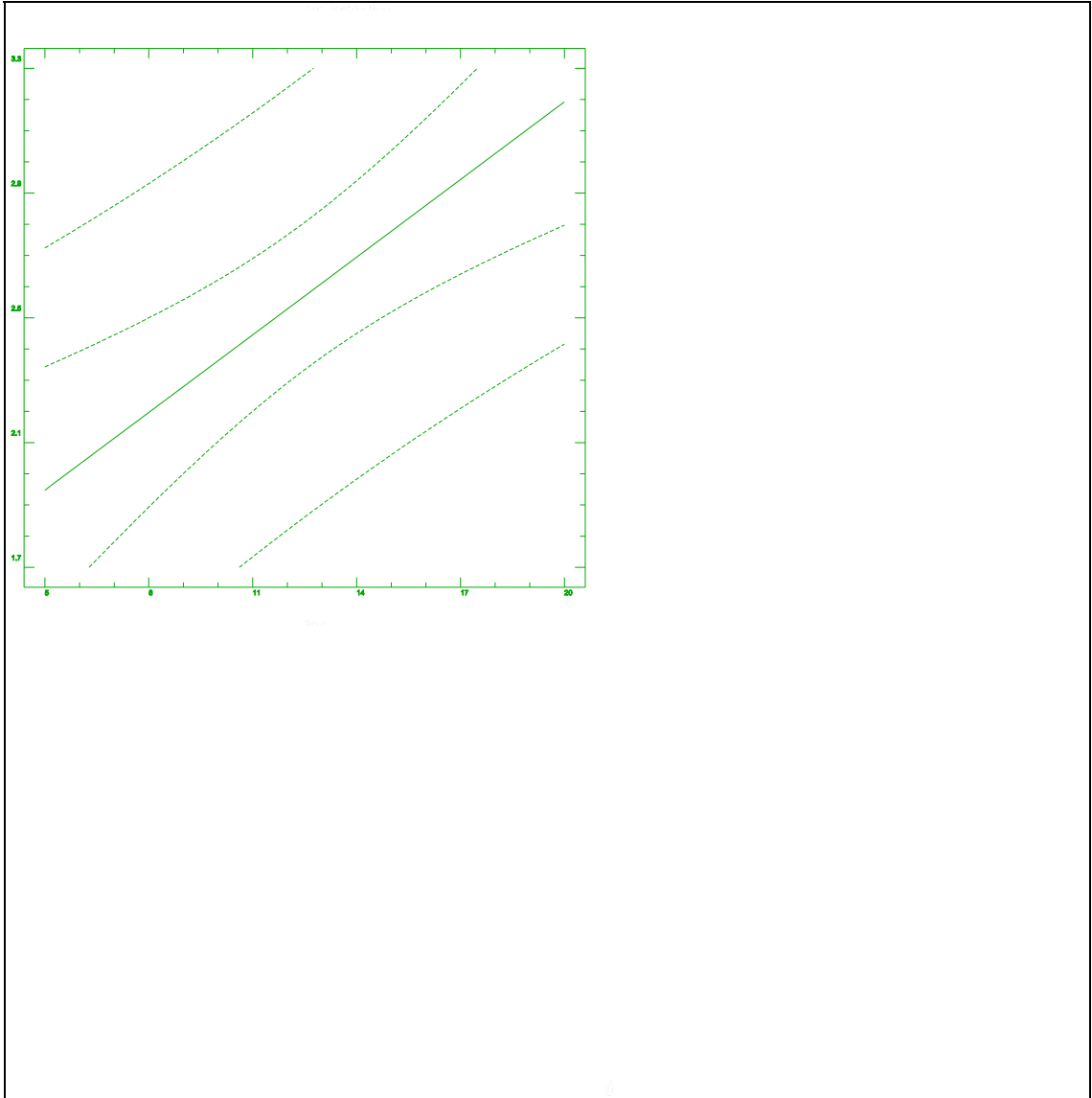
 Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	1.722250	1	1.722250	23.09936	.00298
Residual	.4473500	6	.0745583		
Lack-of-fit	.1414500	2	.0707250	.924812	.46759
Pure error	.3059000	4	.0764750		

 Total (Corr.) 2.1696000 7

Correlation Coefficient = 0.89096 R-squared = 79.38 percent

Std. Error of Est. = 0.273054



6. CINQUENA PROVA

6.1. Resultats absoluts:

		Prova 1	Prova 2	Prova 3
Zn en pell (%)		1.35	1.40	1.34
Temperatura contracció (°C)		82	84	87
Resistència tracció (Kp/cm ²)		239.8	284.9	263.4
Allargament tracció (%)		25.3	44.8	45.9
Resistència esquinçament (Kp/mm)		8.4	10.3	10.3
Ruptura total	Força (Kp)	>80	>80	>80
	Dist. (mm)	>7.9	>8.8	>9.2

		Prova 1'	Prova 2'	Prova 3'
Zn en pell (%)		1.40	0.97	1.32
Temperatura contracció (°C)		87	86	86
Resistència tracció (Kp/cm ²)		248.5	256.4	247.8
Allargament tracció (%)		36.6	35.2	38.5
Resistència esquinçament (Kp/mm)		10.7	10.0	12.0
Ruptura total	Força (Kp)	>80	>80	>80
	Dist. (mm)	>8.8	>8.2	>8.7

		Blanc 1	Blanc 2	Blanc 3
Zn en pell (%)		-	-	-
Temperatura contracció (°C)		77	76	77
Resistència tracció (Kp/cm ²)		264.5	316.3	394.0
Allargament tracció (%)		37.1	37.8	39.5
Resistència esquinçament (Kp/mm)		10.5	13.3	13.9
Ruptura total	Força (Kp)	>80	>80	>80
	Dist. (mm)	>7.9	>9.3	>9.3

7. SISENA PROVA

7.1. Resultats absoluts:

		Prova 1	Prova 2	Prova 3
Zn en pell (%)		1.81	1.53	1.53
Temperatura contracció (°C)		99	91	93
Resistència tracció (Kp/cm ²)		229.1	237.2	205.9
Allargament tracció (%)		54.7	42.8	40.4
Resistència esquinçament (Kp/mm)		8.7	10.6	12.4
Ruptura total	Força (Kp)	>80	>80	>80
	Dist. (mm)	>16.9	>16.3	>12.3

		Prova 1'	Prova 2'	Prova 3'
Zn en pell (%)		1.36	1.88	1.58
Temperatura contracció (°C)		90	91	94
Resistència tracció (Kp/cm ²)		251.3	239.9	207.3
Allargament tracció (%)		45.4	51.1	46.8
Resistència esquinçament (Kp/mm)		11.1	9.0	8.0
Ruptura total	Força (Kp)	>80	>80	>80
	Dist. (mm)	>15.0	>17.6	>16.8

		Blanc 1	Blanc 2	Blanc 3
Zn en pell (%)		-	-	-
Temperatura contracció (°C)		76	77	77
Resistència tracció (Kp/cm ²)		210.4	295.1	295.1
Allargament tracció (%)		54.6	46.6	46.6
Resistència esquinçament (Kp/mm)		13.3	13.7	13.7
Ruptura total	Força (Kp)	>80	>80	>80
	Dist. (mm)	>14.1	>12.7	>12.7

8. SETENA PROVA

8.1. Resultats absoluts:

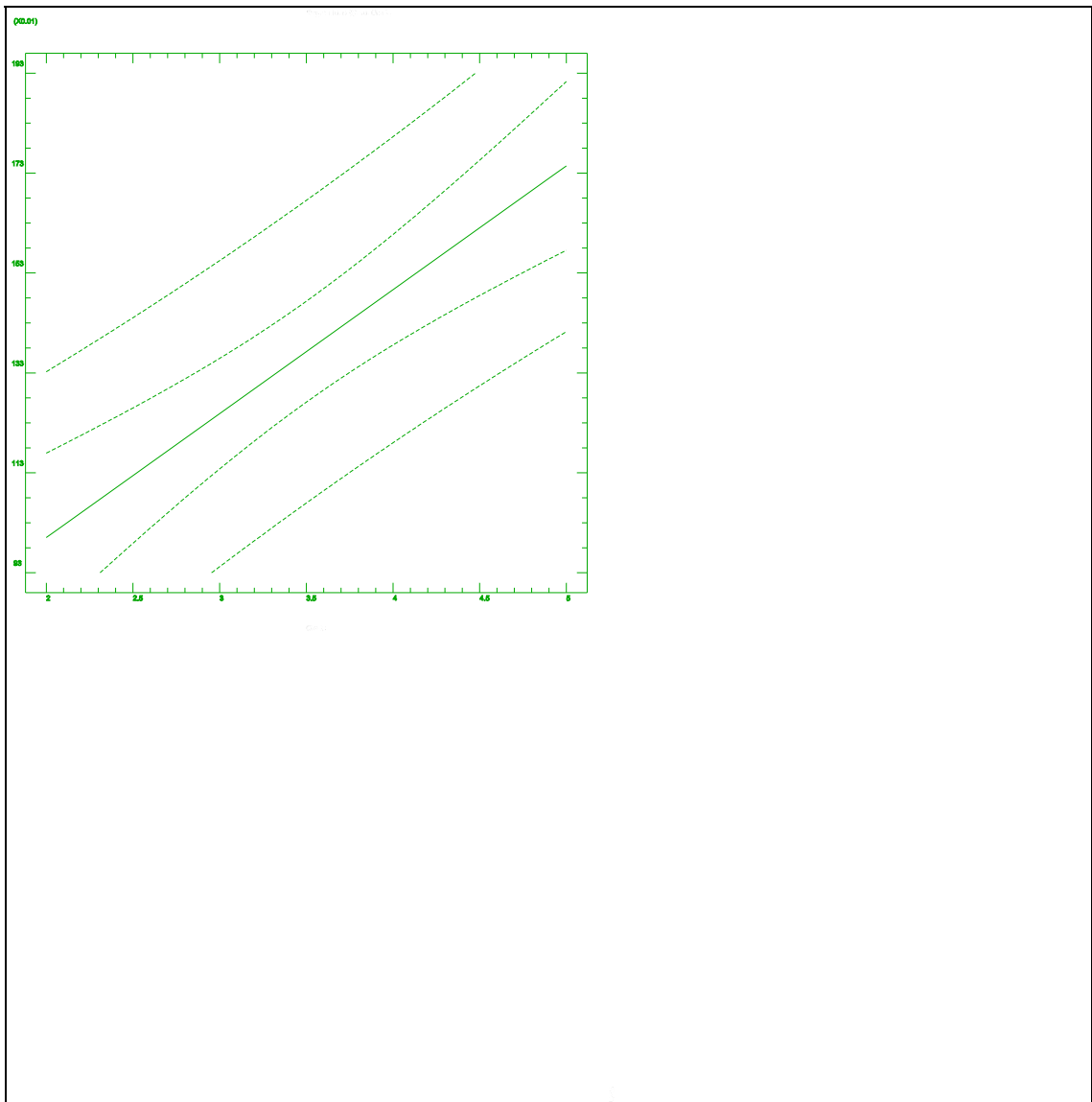
		Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4
Zn en pell (%)		1.58	1.49	1.17	1.11
Temperatura contracció (°C)		92	89	85	86
Resistència tracció (Kp/cm ²)		164.7	219.4	212.0	218.1
Allargament tracció (%)		51.3	56.3	53.6	49.8
Resistència esquinçament (Kp/mm)		8.4	8.1	9.9	11.1
Ruptura total	Força (Kp)	>80	>80	>80	72
	Dist. (mm)	>11.80	>18.40	>12.10	11.80

		Prova 1'	Prova 2'	Prova 3'	Prova 4'
Zn en pell (%)		1.92	1.52	1.26	0.93
Temperatura contracció (°C)		91	91	87	88
Resistència tracció (Kp/cm ²)		176.4	209.7	226.8	186.0
Allargament tracció (%)		49.5	47.1	45.1	48.2
Resistència esquinçament (Kp/mm)		7.6	7.5	9.7	10.4
Ruptura total	Força (Kp)	74	>80	>80	>80
	Dist. (mm)	18.60	>10.40	>10.40	>10.50

		Blanc 1	Blanc 2	Blanc 3	Blanc 4
Zn en pell (%)		-	-	-	-
Temperatura contracció (°C)		81	81	81	81
Resistència tracció (Kp/cm ²)		270.4	285.8	250.2	236.9
Allargament tracció (%)		51.5	56.4	55.2	47.1
Resistència esquinçament (Kp/mm)		15.4	10.6	12.4	11.2
Ruptura total	Força (Kp)	>80	>80	>80	>80
	Dist. (mm)	>10.60	>11.50	>10.80	>11.50

8.2. Anàlisi dels resultats percentuals:

Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$					
Dependent variable: % Zn		Independent variable: Oferta			
Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level	
Intercept	0.5045	0.13559	3.72077	.00984	
Slope	0.248	0.036903	6.72032	.00053	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.615040	1	.615040	45.16265	.00053
Residual	.0817100	6	.0136183		
Lack-of-fit	.0032100	2	.0016050	.081783	.92297
Pure error	.0785000	4	.0196250		
Total (Corr.)	.6967500	7			
Correlation Coefficient = 0.939535			R-squared = 88.27 percent		
Std. Error of Est. = 0.116698					



Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$

 Dependent variable: %Tc Independent variable: Oferta

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	1.84	2.28394	0.805624	.45120
Slope	2.16	0.621611	3.47484	.01323

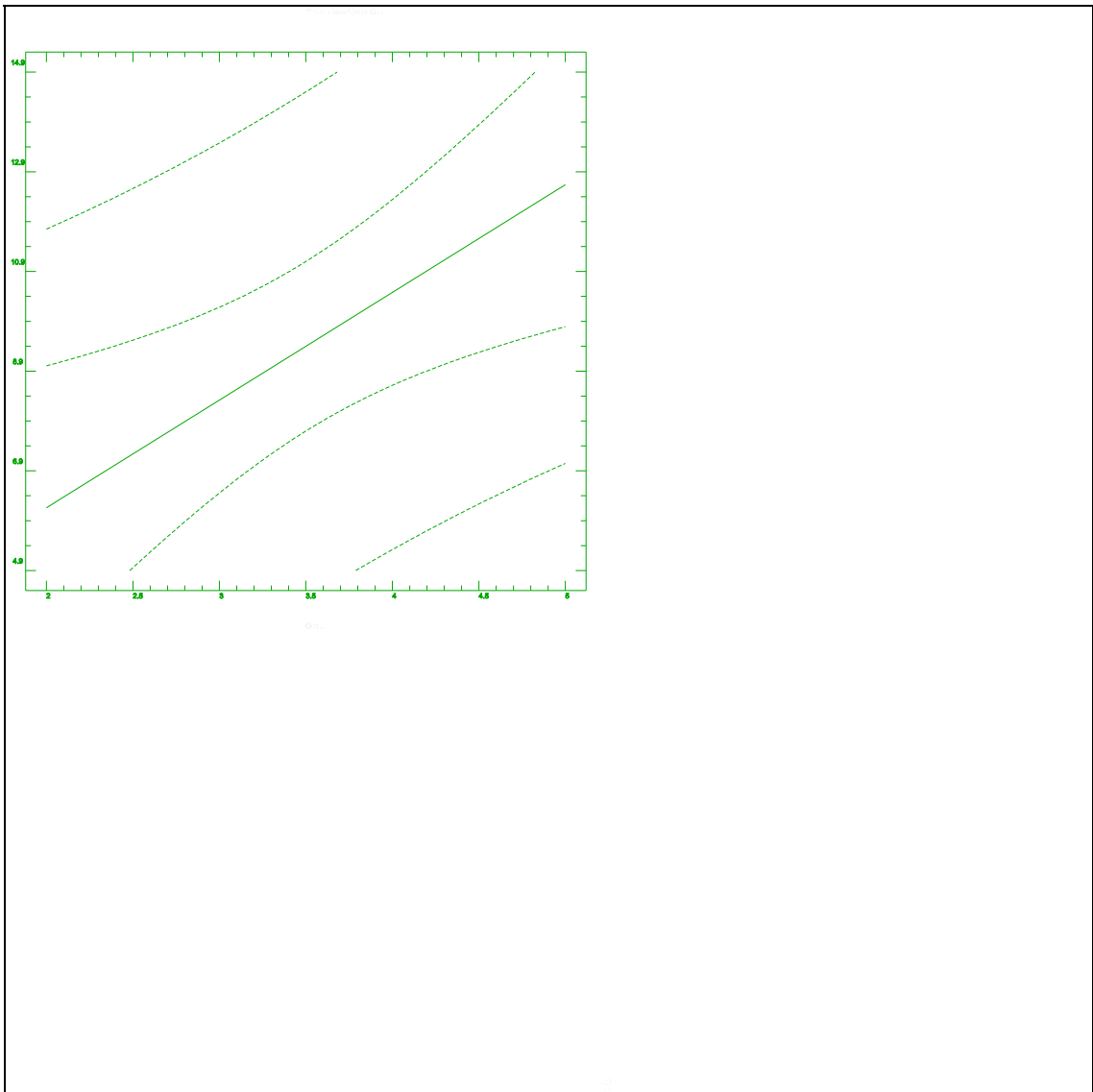
 Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	46.656000	1	46.656000	12.07453	.01323
Residual	23.184000	6	3.864000		
Lack-of-fit	13.454000	2	6.727000	2.76547	.17614
Pure error	9.7300000	4	2.4325000		

 Total (Corr.) 69.840000 7

Correlation Coefficient = 0.817338 R-squared = 66.80 percent

Std. Error of Est. = 1.96571



Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$

 Dependent variable: %RT Independent variable: Oferta

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	5.53	7.53451	0.733956	.49065
Slope	-7.93	2.05063	-3.8671	.00829

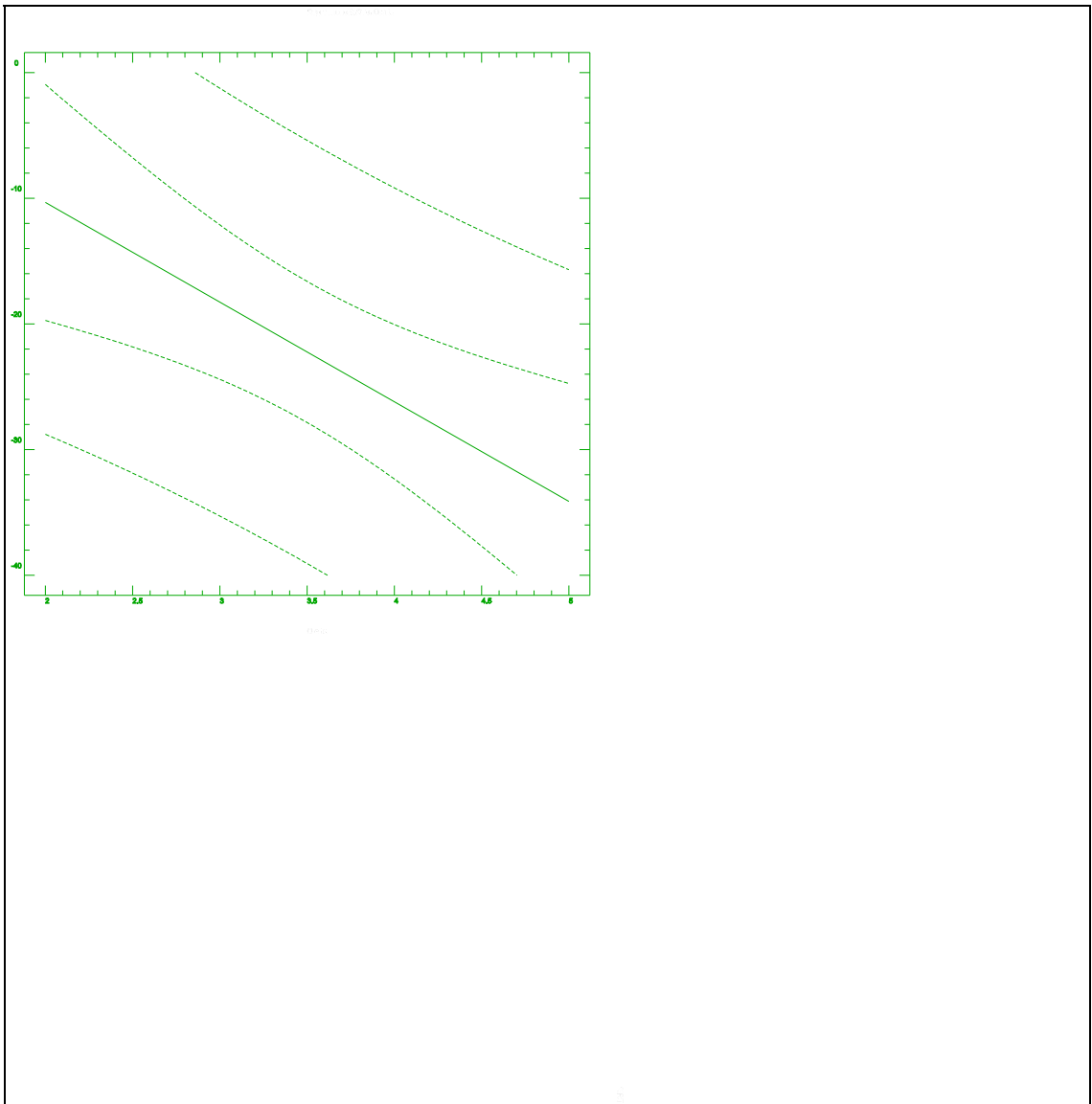
 Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	628.84900	1	628.84900	14.9544	.00829
Residual	252.30600	6	42.05100		
Lack-of-fit	127.39600	2	63.69800	2.0398	.24510
Pure error	124.91000	4	31.22750		

 Total (Corr.) 881.15500 7

Correlation Coefficient = -0.844787 R-squared = 71.37 percent

Std. Error of Est. = 6.48467



Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$

 Dependent variable: %RE Independent variable: Oferta

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	23.28	5.56333	4.18454	.00578
Slope	-13.755	1.51415	-9.08432	.00010

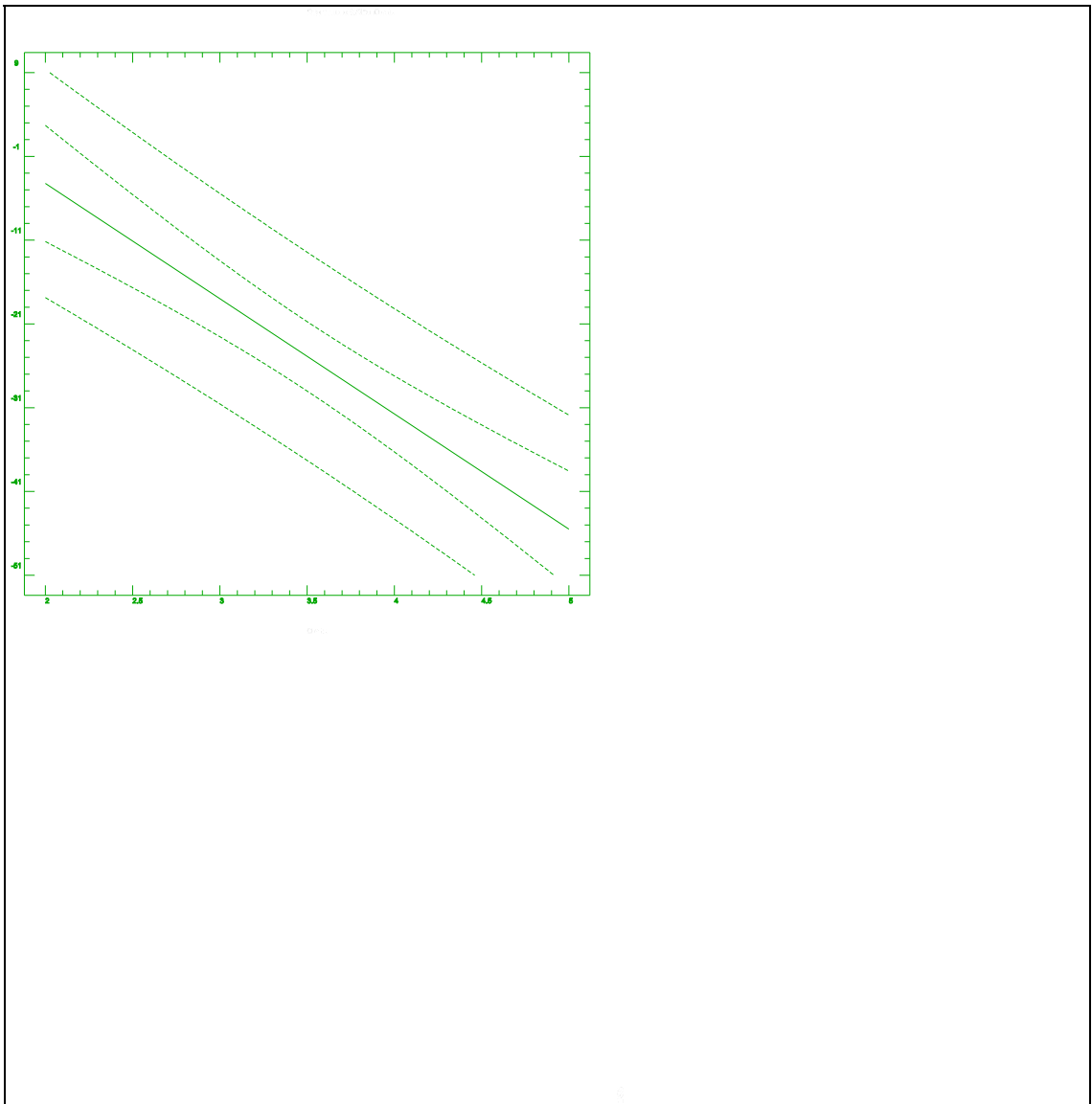
 Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	1892.0003	1	1892.0003	82.525	.00010
Residual	137.55850	6	22.92642		
Lack-of-fit	88.373500	2	44.186750	3.59351	.12785
Pure error	49.185000	4	12.296250		

 Total (Corr.) 2029.5588 7

Correlation Coefficient = -0.965517 R-squared = 93.22 percent

Std. Error of Est. = 4.78815



9. VUITENA PROVA

9.1. Resultats absoluts:

	Pr. 1	Pr. 1'	Pr. 2	Pr. 2'	Pr. 3	Pr. 3'	Pr. 4	Pr. 4'
% Zn en pell (%)	2.11	2.03	2.57	3.44	2.28	2.69	2.67	3.76
Temp. contrac. (°C)	85	87	96	97	96	96	96	95
Resist. tracció (Kp/cm ²)	336.3	279.7	211.6	253.6	287.6	198.3	238.0	208.1
Allarg. tracció (%)	37.3	33.6	33.6	31.8	35.3	34.3	36.6	38.7
Resist. esquinç. (Kp/mm)	12.9	11.3	9.2	7.7	9.3	6.5	9.3	6.7
Absorció H ₂ O 5' (%)	64.9	66.0	64.1	62.5	58.0	62.9	54.3	71.2
Absorció H ₂ O 10' (%)	67.1	67.5	65.3	63.4	65.1	66.9	55.7	73.3
Absorció H ₂ O 15'	67.4	69.0	65.7	63.9	65.4	65.4	55.8	73.8

(%)								
-----	--	--	--	--	--	--	--	--

	Pr. 5	Pr. 5'	Pr. 6	Pr. 6'	Pr. 7	Pr. 7'	Pr. 8	Pr. 8'
% Zn en pell (%)	1.72	1.05	2.79	3.04	2.90	2.34	3.11	3.48
Temp. contrac. (°C)	84	85	89	87	85	88	91	89
Resist. tracció (Kp/cm ²)	224.5	310.7	288.6	252.8	177.9	158.7	186.4	113.6
Allarg. tracció (%)	31.0	39.7	33.0	37.9	34.6	32.5	27.2	35.2
Resist. esquinç. (Kp/mm)	13.3	8.8	9.8	9.5	12.1	8.4	11.2	5.4
Absorció H ₂ O 5' (%)	70.8	54.9	64.1	56.2	66.5	68.9	71.1	72.2
Absorció H ₂ O 10'	72.6	60.2	68.2	58.5	71.0	69.2	75.3	73.6

(%)								
Absorció H ₂ O 15' (%)	73.3	61.8	65.1	59.6	72.1	70.6	76.0	74.6

Blancs	1 - 5	2 - 6	3 - 7	4 - 8	1'- 5'	2'- 6'	3'-7'	4'-8'
% Zn en pell (%)	-	-	-	-	-	-	-	-
Temp. contrac. (°C)	80	79	78	78	78	79	78	78
Resist. tracció (Kp/cm ²)	332.9	298.7	326.9	304.8	266.8	386.3	248.2	239.4
Allarg. tracció (%)	41.9	45.6	44.4	37.3	32.4	36.3	36.3	42.4
Resist.								

esquinç. (Kp/mm)	15.0	12.8	12.3	11.9	10.9	15.6	8.2	11.6
Absorció H ₂ O 5' (%)	67.8	66.8	62.8	61.2	64.6	64.4	64.9	62.4
Absorció H ₂ O 10' (%)	72.2	69.3	63.1	62.7	67.3	66.7	72.4	62.6
Absorció H ₂ O 15' (%)	72.4	69.4	63.4	62.9	67.4	67.6	73.4	64.5

9.2. Anàlisi dels resultats percentuals:

Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$

Dependent variable: % Zn

Independent variable: pH

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	-3.54005	1.66693	-2.12369	.05200
Slope	0.852384	0.229833	3.70871	.00234

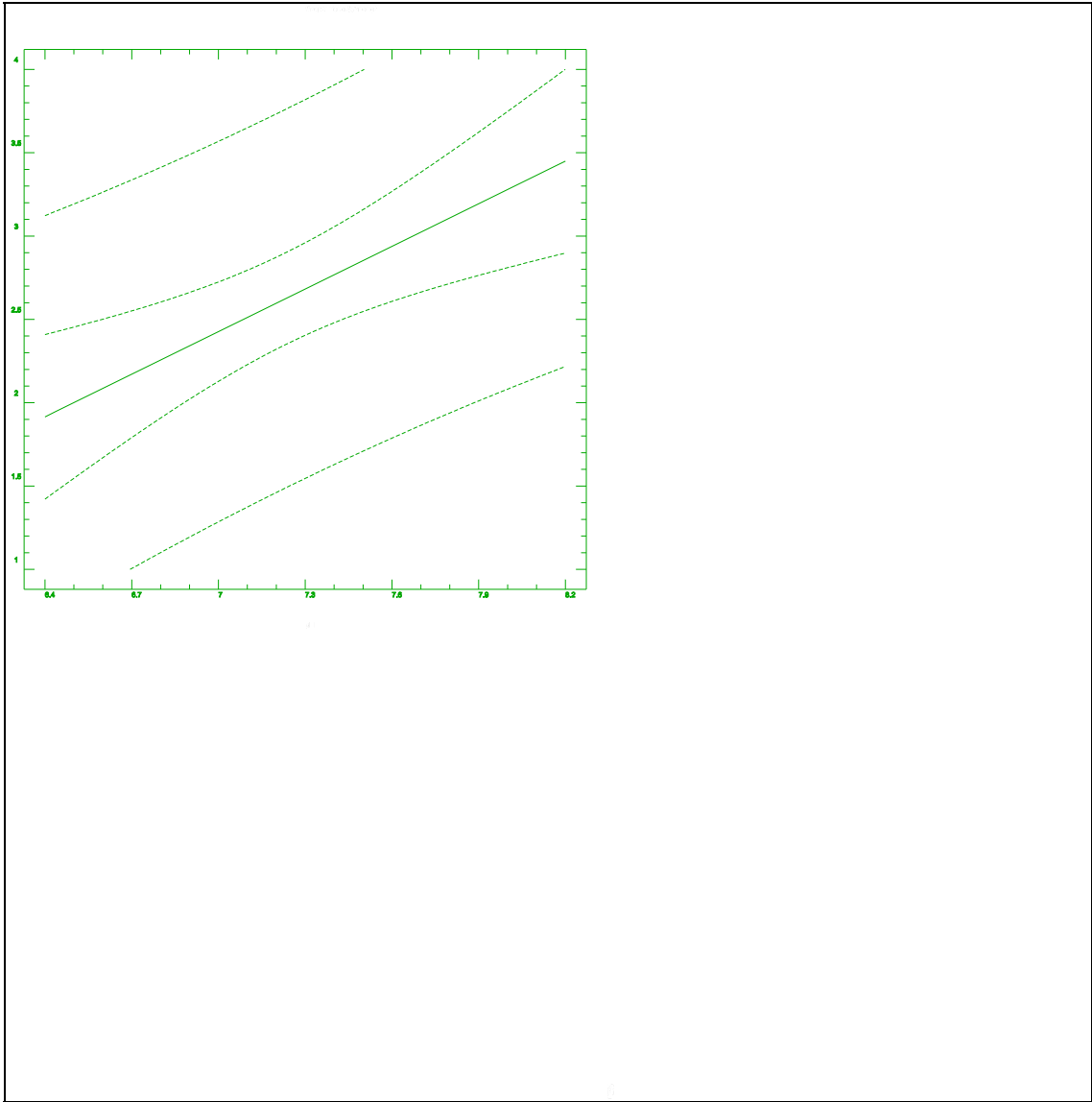
Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	3.628705	1	3.628705	13.75451	.00234
Residual	3.693470	14	.263819		
Lack-of-fit	2.7518201	8	.3439775	2.191754	.17734
Pure error	.9416500	6	.1569417		

Total (Corr.) 7.322175 15

Correlation Coefficient = 0.703973 R-squared = 49.56 percent

Std. Error of Est. = 0.513633



Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$

Dependent variable: %Tc

Independent variable: pH

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	-30.6244	18.5248	-1.65316	.12054
Slope	6.32662	2.55415	2.47699	.02662

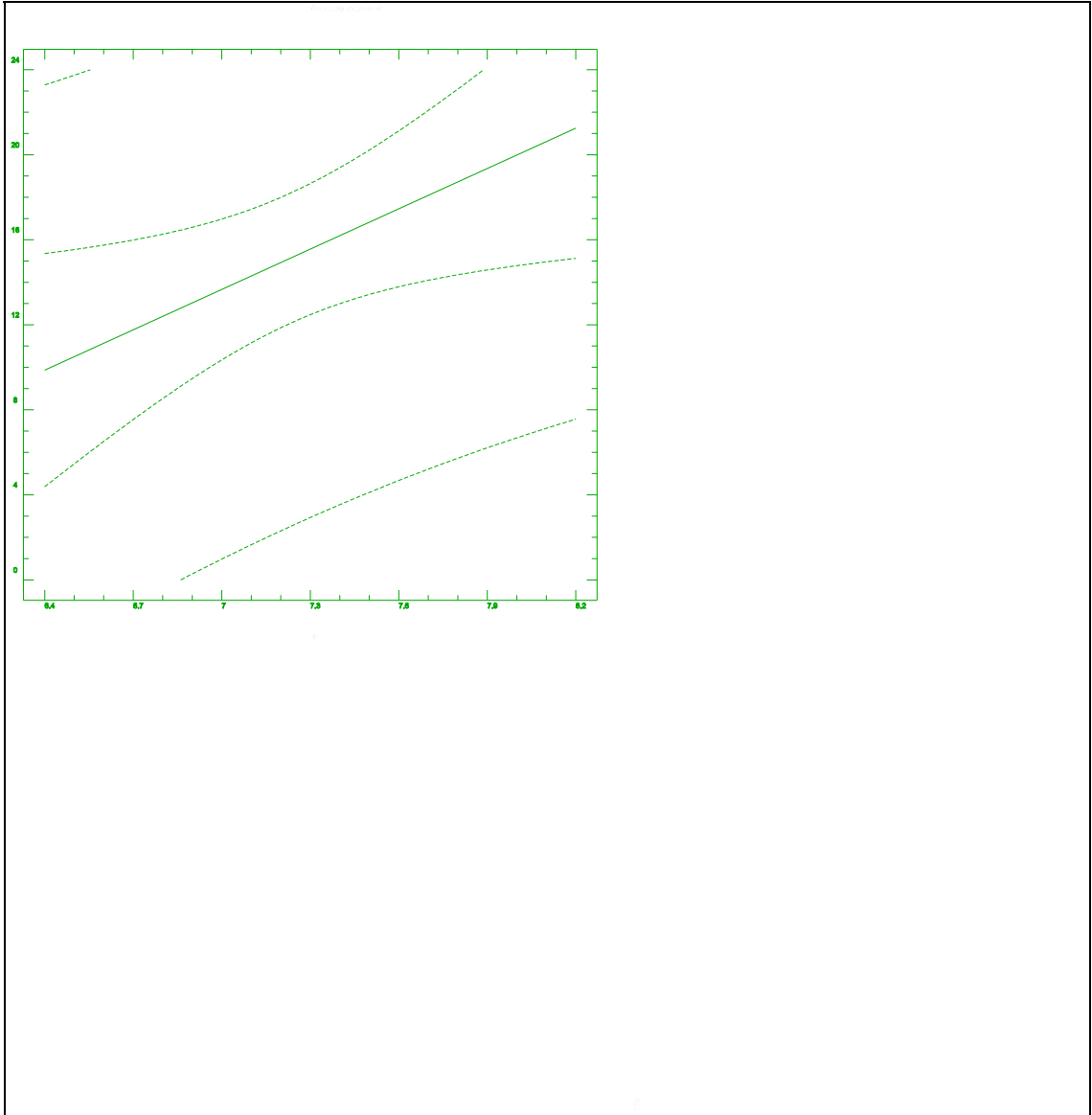
Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	199.90529	1	199.90529	6.1355	.02662
Residual	456.14471	14	32.58176		
Lack-of-fit	211.01221	8	26.37653	.6456	.72351
Pure error	245.13250	6	40.85542		

Total (Corr.) 656.05000 15

Correlation Coefficient = 0.552006 R-squared = 30.47 percent

Std. Error of Est. = 5.70804



Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$

Dependent variable: %RT

Independent variable: pH

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	112.993	54.5877	2.06994	.05743
Slope	-18.6698	7.52643	-2.48056	.02644

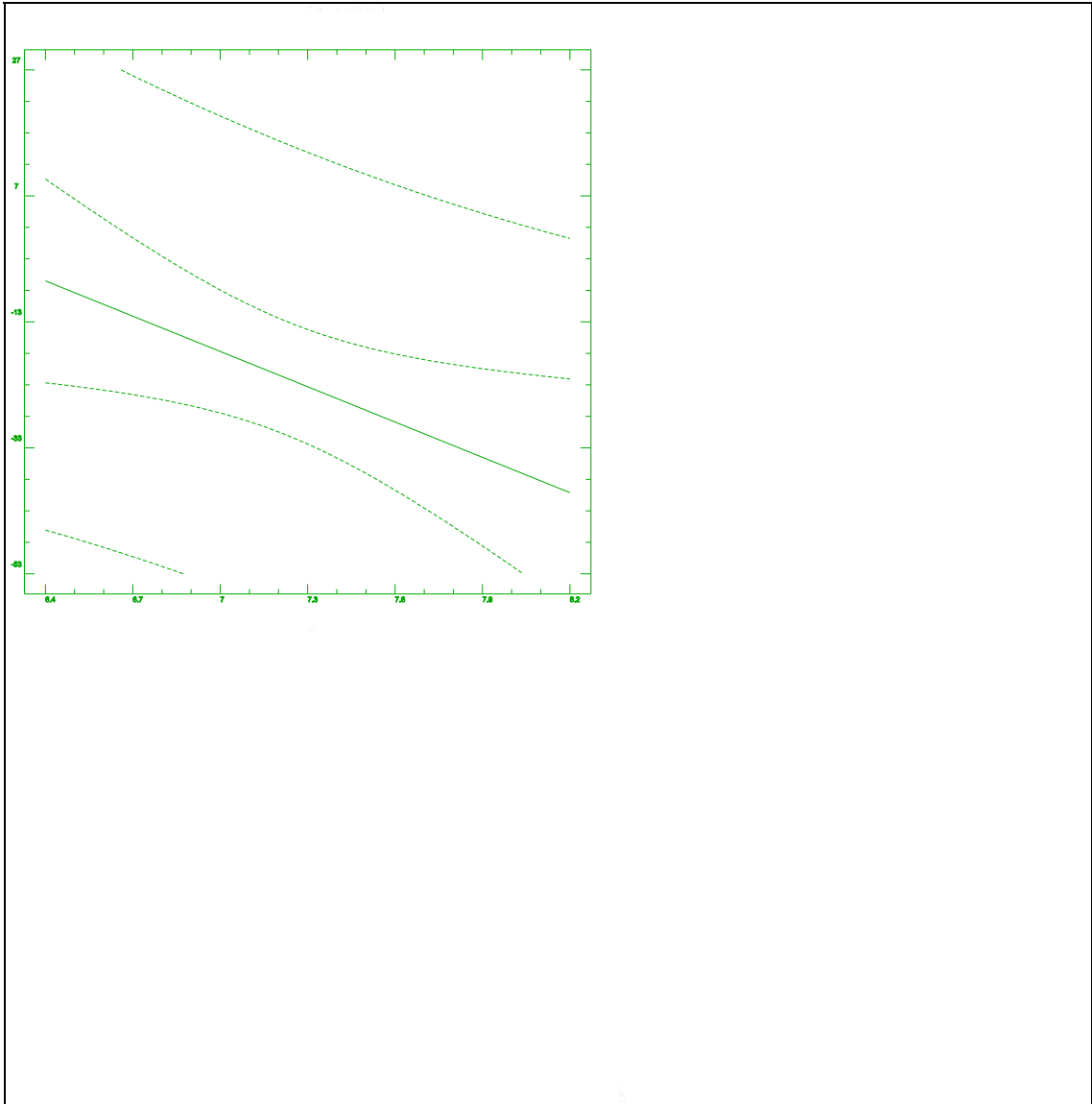
Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	1740.8378	1	1740.8378	6.153	.02644
Residual	3960.8397	14	282.9171		
Lack-of-fit	1660.1947	8	207.5243	.541	.79328
Pure error	2300.6450	6	383.4408		

Total (Corr.) 5701.6775 15

Correlation Coefficient = -0.552558 R-squared = 30.53 percent

Std. Error of Est. = 16.8201



Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$

 Dependent variable: %Abs 5'

Independent variable: pH

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	-68.5136	27.5144	-2.4901	.02596
Slope	9.47466	3.79363	2.49752	.02559

Analysis of Variance

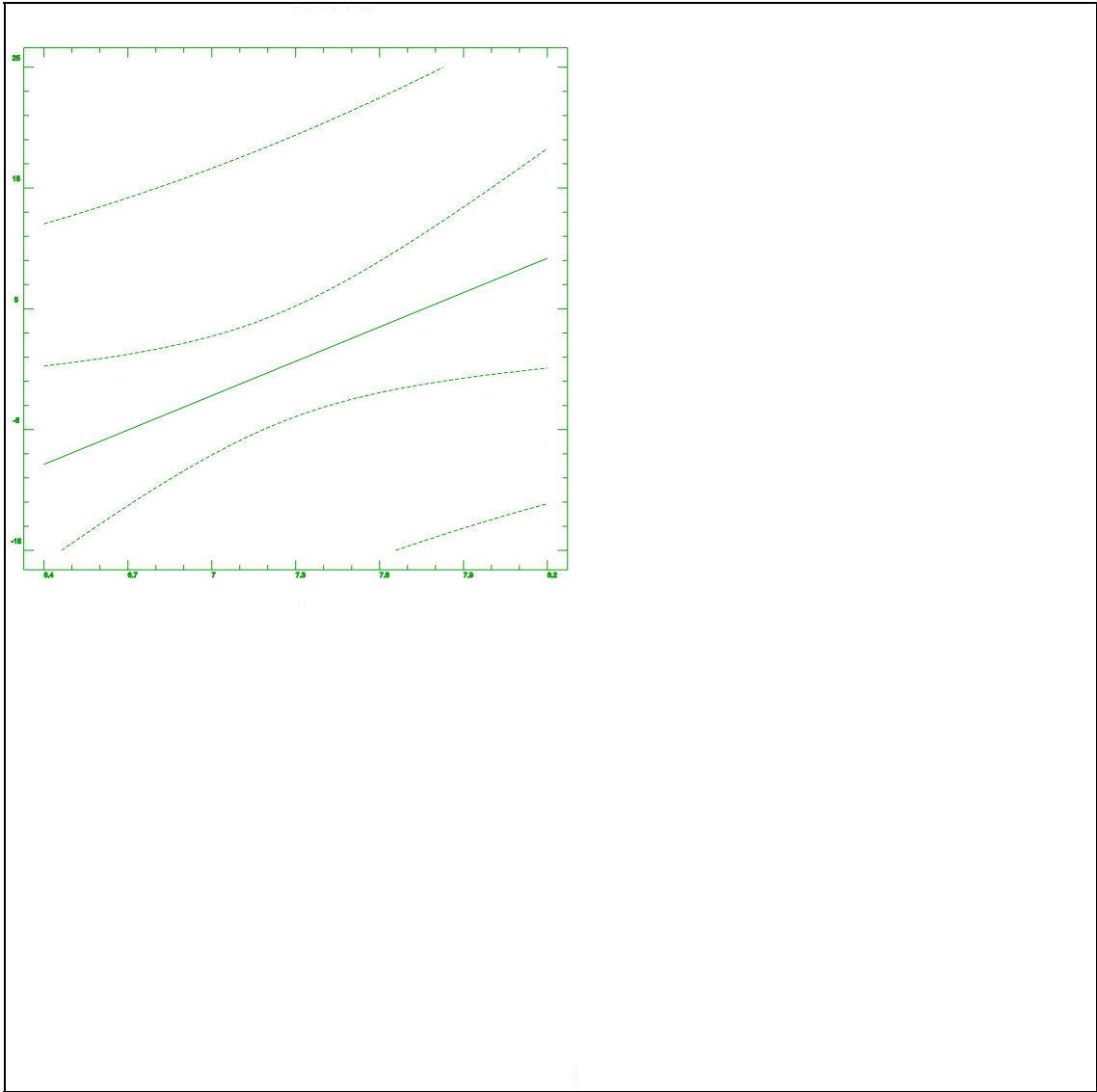
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	448.34086	1	448.34086	6.2376	.02559
Residual	1006.2791	14	71.8771		
Lack-of-fit	679.09247	8	84.88656	1.5567	.30354
Pure error	327.18667	6	54.53111		

Total (Corr.) 1454.6200 15

Correlation Coefficient = 0.555174

R-squared = 30.82 percent

Std. Error of Est. = 8.47804



Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$

 Dependent variable: %Abs 10'

Independent variable: pH

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	-77.4232	29.674	-2.60912	.02061
Slope	10.7586	4.09139	2.62957	.01980

Analysis of Variance

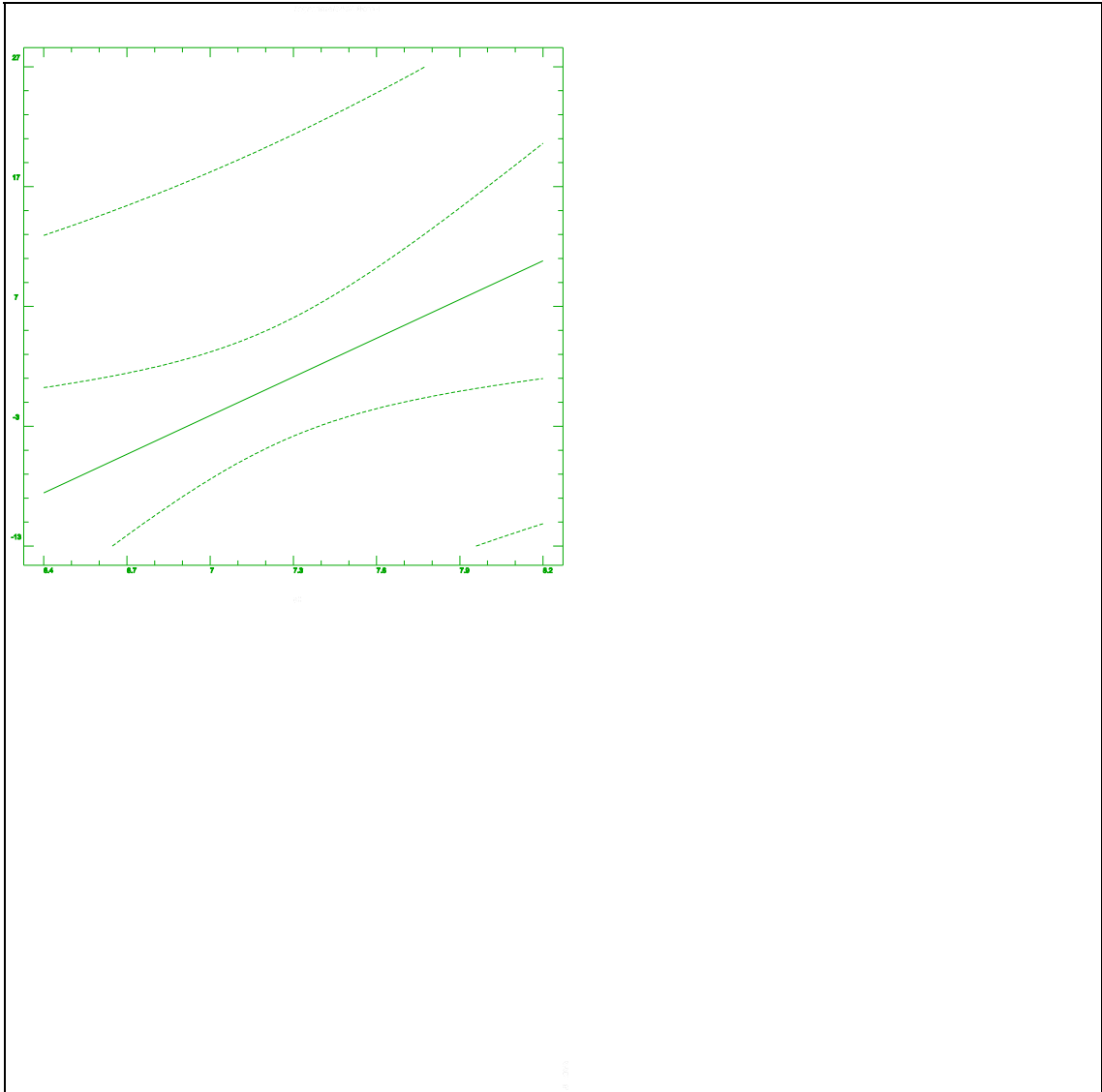
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	578.08666	1	578.08666	6.9147	.01980
Residual	1170.4433	14	83.6031		
Lack-of-fit	828.18834	8	103.52354	1.8148	.24177
Pure error	342.25500	6	57.04250		

Total (Corr.) 1748.5300 15

Correlation Coefficient = 0.57499

R-squared = 33.06 percent

Std. Error of Est. = 9.14347



Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$

Dependent variable: %Abs 15'

Independent variable: pH

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	-69.6257	29.9407	-2.32545	.03559
Slope	9.66258	4.12816	2.34065	.03457

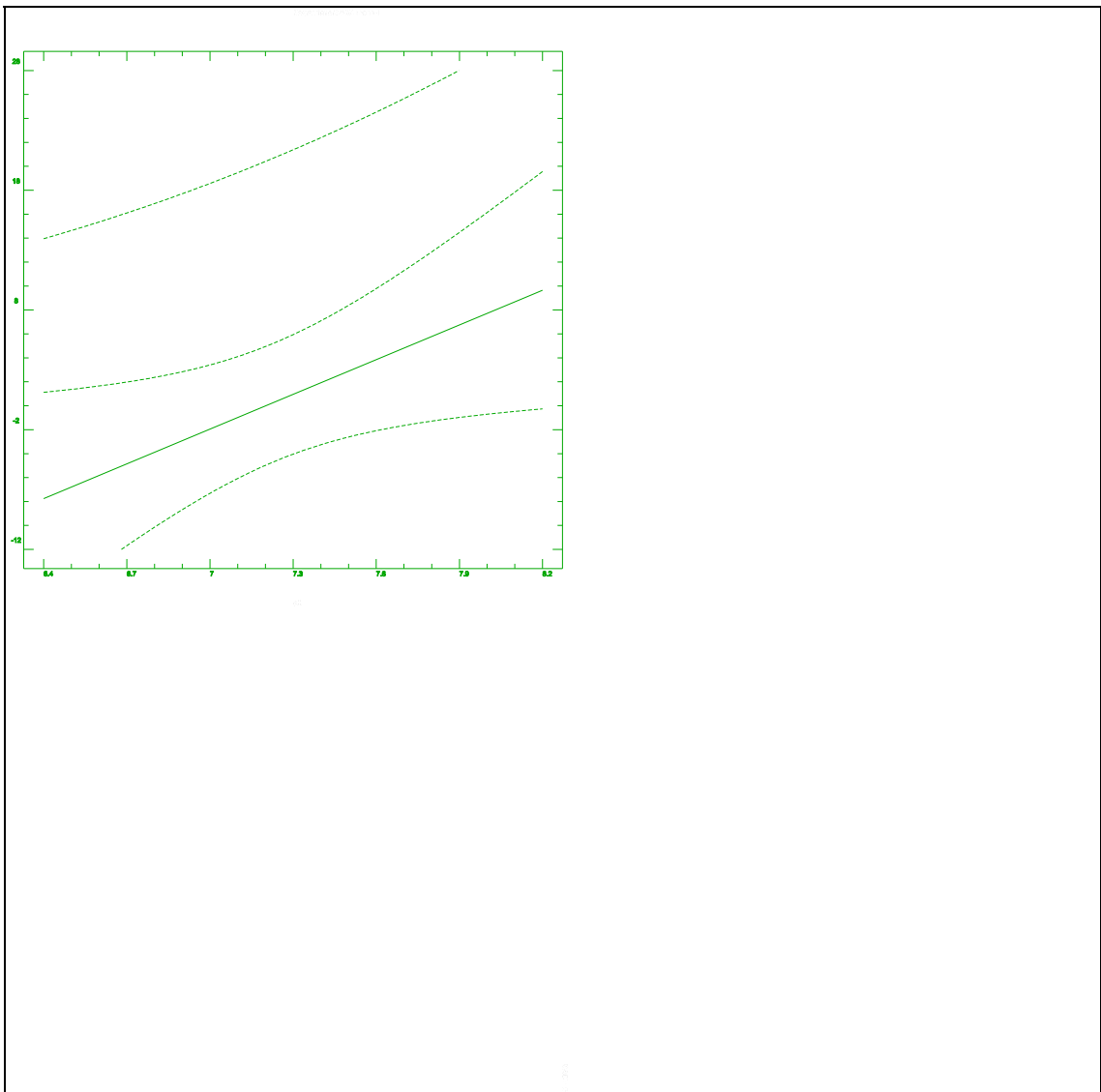
Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	466.30236	1	466.30236	5.4786	.03457
Residual	1191.5778	14	85.1127		
Lack-of-fit	849.75044	8	106.21881	1.8644	.23177
Pure error	341.82734	6	56.97122		

Total (Corr.) 1657.8801 15

Correlation Coefficient = 0.530343 R-squared = 28.13 percent

Std. Error of Est. = 9.22565



10. NOVENA PROVA

10.1. Resultats absoluts:

	Prova 1	Prova 1'	Prova 2	Prova 2'	Prova 3	Prova 3'
Zn en pell (%)	3.49	2.73	2.86	1.71	1.62	2.50
Temperatura contracció (°C)	94	87	92	85	88	88
Resistència tracció (Kp/cm ²)	248.4	251.8	180.5	320.2	318.6	300.1
Allargament tracció (%)	36.6	47.3	30.0	41.6	42.5	44.6
Resistència esquinçament (Kp/mm)	12.9	10.4	8.2	12.4	10.2	12.8
Absorció H ₂ O als 5 min. (%)	64.7	60.0	71.7	62.0	63.8	46.6
Absorció H ₂ O als 10 min. (%)	65.1	62.3	70.3	62.2	64.4	51.1
Absorció H ₂ O als 15 min.	65.2	63.3	70.7	62.7	64.9	53.0

(%)						
-----	--	--	--	--	--	--

	Prova 4	Prova 4'	Prova 5	Prova 5'	Prova 6	Prova 6'
Zn en pell (%)	1.79	1.87	2.98	1.37	2.98	1.59
Temperatura contracció (°C)	90	88	90	87	91	86
Resistència tracció (Kp/cm ²)	245.0	293.5	205.0	332.8	268.7	263.3
Allargament tracció (%)	40.2	43.5	34.5	42.8	40.0	44.0
Resistència esquinçament (Kp/mm)	15.4	16.3	11.7	15.2	10.1	14.3
Absorció H ₂ O als 5 min. (%)	52.9	34.8	41.2	35.1	48.6	39.2
Absorció H ₂ O als 10 min.	56.9	40.7	49.6	43.6	55.0	50.2

(%)						
Absorció H ₂ O als 15 min. (%)	59.3	42.8	53.2	47.5	57.5	50.3

Blancs	1 - 4	2 - 5	3 - 6	1' - 4'	2' - 5'	3' - 6'
Zn en pell (%)	-	-	-	-	-	-
Temperatura contracció (°C)	84	82	82	78	78	78
Resistència tracció (Kp/cm ²)	359.6	304.7	394.3	384.7	322.1	299.0
Allargament tracció (%)	41.5	39.0	40.0	44.8	40.2	40.7
Resistència						

esquinçament (Kp/mm)	15.8	8.7	12.9	10.6	9.3	12.9
Absorció H ₂ O als 5 min. (%)	60.6	60.1	61.8	58.7	52.6	48.7
Absorció H ₂ O als 10 min. (%)	60.7	62.5	64.3	62.3	54.1	55.3
Absorció H ₂ O als 15 min. (%)	63.0	62.7	65.3	62.8	54.2	56.4

10.2. Anàlisi dels resultats percentuals:

Regression Analysis - Linear model: $Y = a + bX$	

Dependent variable: %Abs 5'	Independent variable: Temp.

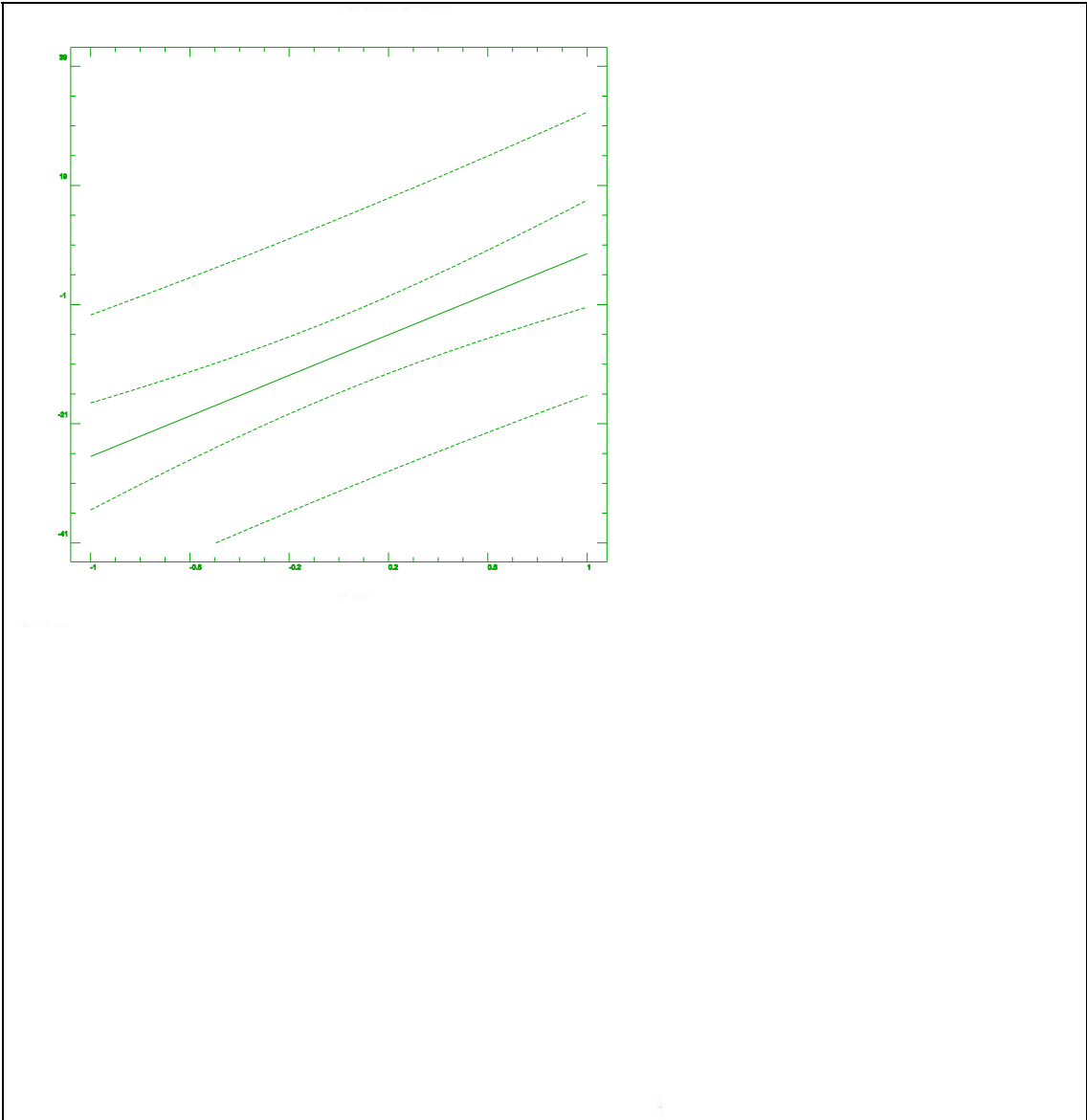
Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	-9.475	2.85017	-3.32437	.00769
Slope	17.025	2.85017	5.97333	.00014

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	3478.2075	1	3478.2075	35.681	.00014
Residual	974.81500	10	97.48150		
Total (Corr.)	4453.0225	11			

Correlation Coefficient = 0.883792 R-squared = 78.11 percent

Std. Error of Est. = 9.87327



Regression Analysis - Linear model: $Y = a+bX$

Dependent variable: %Abs 10'

Independent variable: Temp.

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	-6.5	2.70524	-2.40275	.03714
Slope	10.9833	2.70524	4.06003	.00229

Analysis of Variance

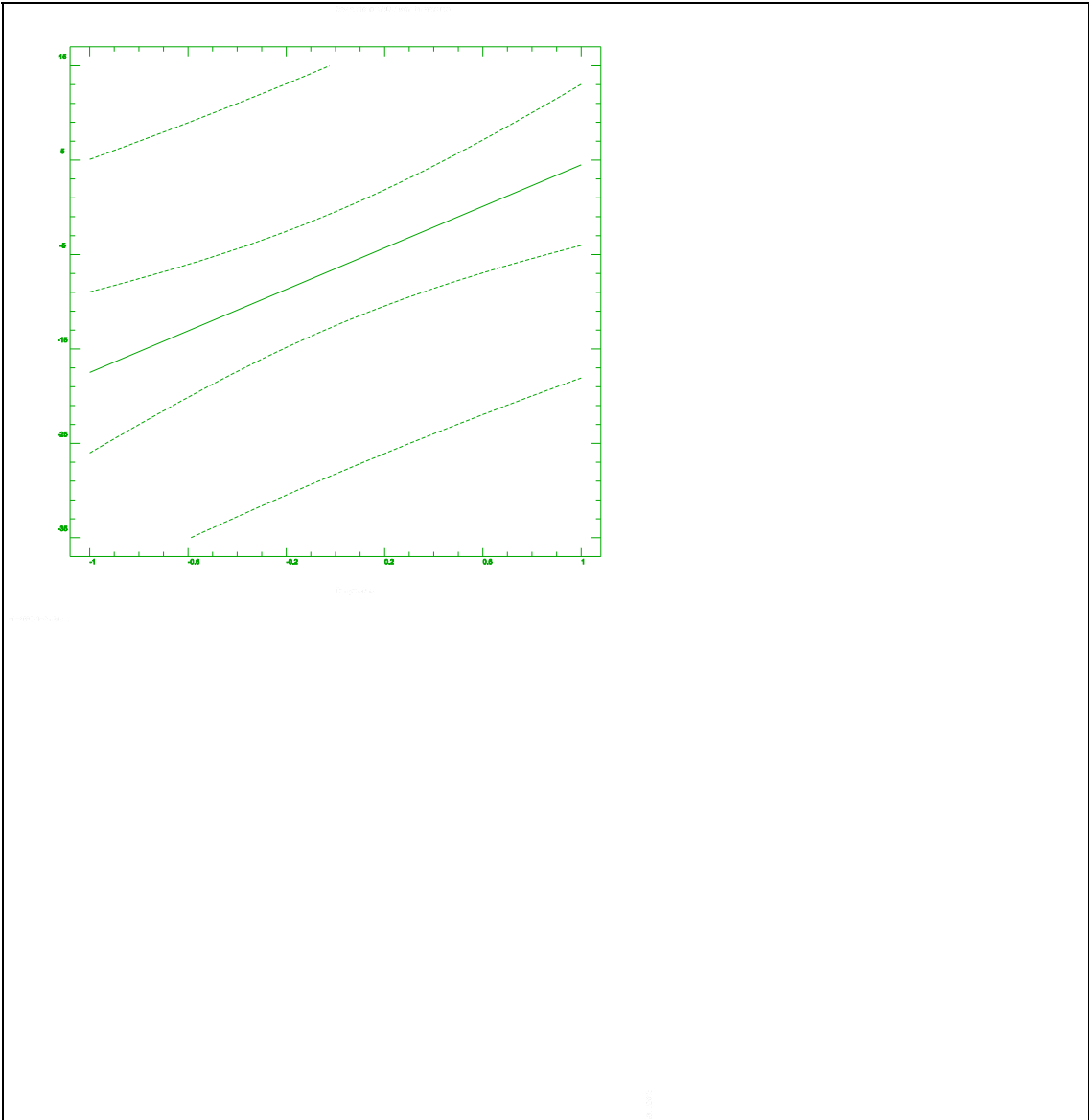
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	1447.6033	1	1447.6033	16.484	.00229
Residual	878.19667	10	87.81967		

Total (Corr.) 2325.8000 11

Correlation Coefficient = 0.78893

R-squared = 62.24 percent

Std. Error of Est. = 9.37121



Regression Analysis - Linear model: $Y = a+bX$

Dependent variable: %Abs 15'

Independent variable: Temp.

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	-5.14167	2.50268	-2.05447	.06701
Slope	9.49167	2.50268	3.7926	.00353

Analysis of Variance

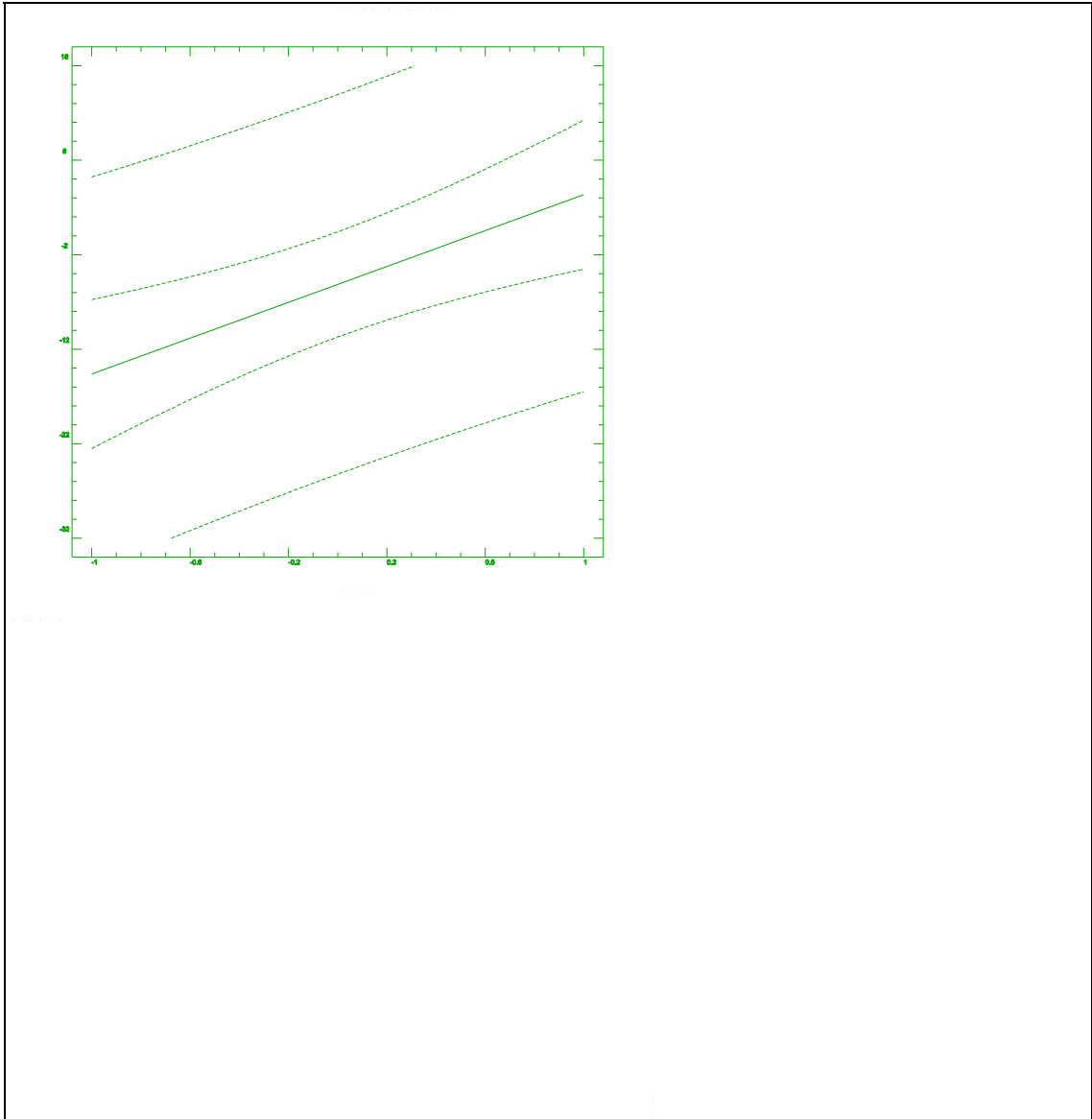
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	1081.1008	1	1081.1008	14.384	.00353
Residual	751.60833	10	75.16083		

Total (Corr.) 1832.7092 11

Correlation Coefficient = 0.768044

R-squared = 58.99 percent

Std. Error of Est. = 8.66953



Annex III

1. INTRODUCCIÓ

Aquest annex inclou els resultats absoluts i les

anàlisis de varianza per cada propietat analitzada en les pells de corder treballades.

2. RESULTATS DE LES PROVES QUALITATIVES SOBRE PELL DE CORDER

2.1. Resultats absoluts de les proves d'adobament mixt extracte vegetal-zinc

El subíndex del número de prova correspon a la prova en blanc feta amb un tros de la mateixa pell.

Prova nº	Zn en pell (%)	Absorció H ₂ O (%)		Temp. contr. (°C)	Res. trac. (Kp/cm ²)	Allarg. (%)	Res. Esq. (Kg/mm)
		5'	10'				

1 _c	4.17	128.9	134.4	115	114.4	39.4	2.21
2 _d	4.34	145.6	153.9	100	75.9	48.9	3.08
3 _b	4.21	138.6	137.4	113	81.1	36.9	3.17
4 _d	4.59	139.4	146.6	98	77.0	55.3	2.67
5 _a	4.31	131.9	142.5	112	107.9	45.1	3.99
6 _d	4.97	188.9	179.5	97	108.3	66.3	3.09
7 _a	3.97	140.1	144.1	104	104.9	50.1	3.98
8 _e	4.62	154.2	169.8	92	108.6	43.5	5.07
9 _c	4.04	159.7	157.5	103	78.5	43.5	2.54
10 _e	3.88	163.8	176.2	89	104.9	49.2	3.25
11 _a	4.11	168.8	170.2	102	98.9	46.1	2.83
12 _e	4.12	133.6	144.1	90	72.0	41.8	2.62
13 _b	4.30	171.2	167.2	97	80.2	44.3	3.72
14 _f	5.23	161.6	162.6	101	54.3	58.4	3.12
15 _b	4.46	147.4	150.2	103	104.5	59.2	3.23
16 _f	5.14	163.2	174.2	97	87.1	54.5	4.35
Prova nº	Ruptura flor		Ruptura total		% Rupt. flor/Rupt. total		
	Força (Kp)	Distensió (mm)	Força (Kp)	Distensió (mm)	Força (Kp)	Distensió (mm)	

1 _c	8	6.99	12	8.68	66.7	80.5
2 _d	10	7.31	16	8.48	62.5	86.2
3 _b	12	6.38	20	7.98	60.0	80.1
4 _d	14	7.28	24	8.95	58.3	81.3
5 _a	8	6.51	20	9.54	40.0	68.2
6 _d	14	8.95	20	10.08	70.0	88.8
7 _a	12	7.71	26	9.98	46.2	77.3
8 _e	22	9.62	22	10.16	100.0	94.7
9 _c	12	7.47	16	8.47	75.0	88.2
10 _e	18	7.63	22	8.58	81.8	88.9
11 _a	8	6.62	20	9.03	40.0	73.3
12 _e	12	7.99	12	7.99	100.0	100.0
13 _b	12	7.39	22	9.20	54.5	80.3
14 _f	20	10.10	20	10.71	100.0	94.3
15 _b	10	7.28	22	9.23	45.5	78.9
16 _f	14	10.39	16	15.57	87.5	66.7

2.2. Resultats dels blancs

Prova	Absorció H ₂ O (%)		Temp. contr. (°C)	Resist. tracció (Kp/cm ²)	Allarg (%)	Resist. Esquin. (Kg/mm)
	5'	10'				

A	170.4	170.4	77	91.1	51.2	4.11
B	167.2	167.2	77	114.2	45.0	3.47
C	178.5	178.5	78	87.5	60.9	2.69
D	154.5	154.5	69	110.3	43.6	3.46
E	148.5	148.5	68	151.2	42.2	4.29
F	167.5	167.5	68	107.4	55.6	3.28

Prova	Ruptura flor		Ruptura total		%R.flor/R.total	
	Força (Kp)	Dist. (mm)	Força (Kp)	Dist. (mm)	Força (Kp)	Dist. (mm)
A	20	9.40	20	9.40	100	100
B	18	9.23	18	9.23	100	100
C	18	9.24	18	9.24	100	100
D	16	8.90	18	9.61	89	92.6
E	30	8.96	30	8.96	100	100
F	22	9.46	22	9.46	100	100

3. ANÀLISIS DE LA VARIANÇA DE CADA PROVA

En aquest apartat s'inclouen per a cada propietat final analitzada de la pell, una taula amb les dades de l'anàlisi de variança, una taula de mínims quadrats on hi ha el valor mig i l'interval de valors obtinguts per els dos nivells de cada variable i les representacions

gràfiques d'aquests intervals de valors per cada nivell de cada variable en la qual els dos nivells són significativament diferents.

Les taules i els gràfics per a cada propietat són els següents:

- % Zinc absorbit en pell:

Analysis of Variance for % Zn - Type III Sums of Squares					

Source of variation	Sum of Squares	d.f.	Mean square	F-ratio	Sig. level

MAIN EFFECTS

A:	.6889000	1	.6889000	6.675	.0272
B:	.0000250	1	.0000250	.000	.9881
C:	.7832250	1	.7832250	7.589	.0203
D:	.0006250	1	.0006250	.006	.9403
E:	.0025000	1	.0025000	.024	.8810

RESIDUAL 1.0321000 10 .1032100

TOTAL (CORRECTED) 2.5073750 15

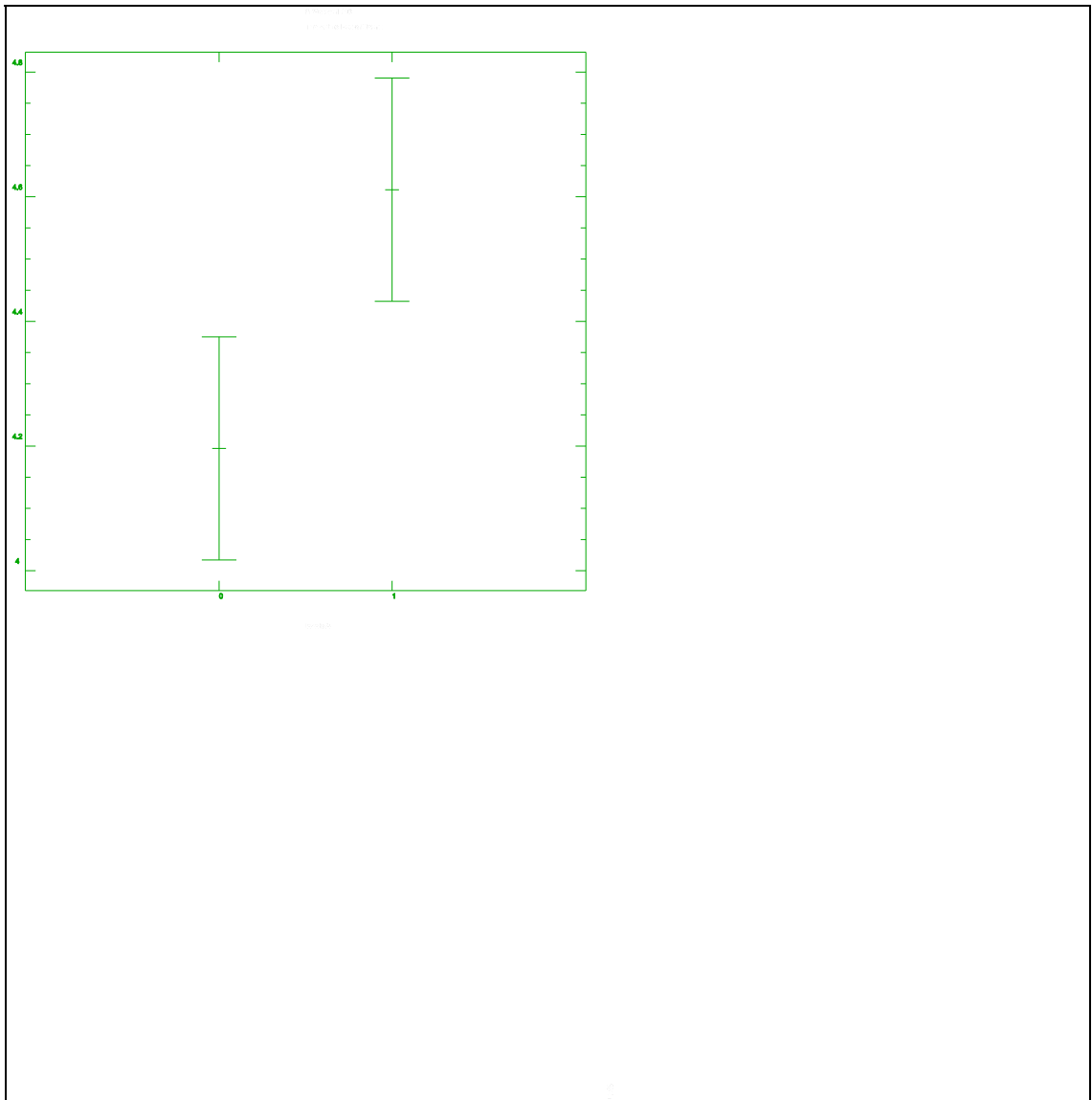
0 missing values have been excluded.

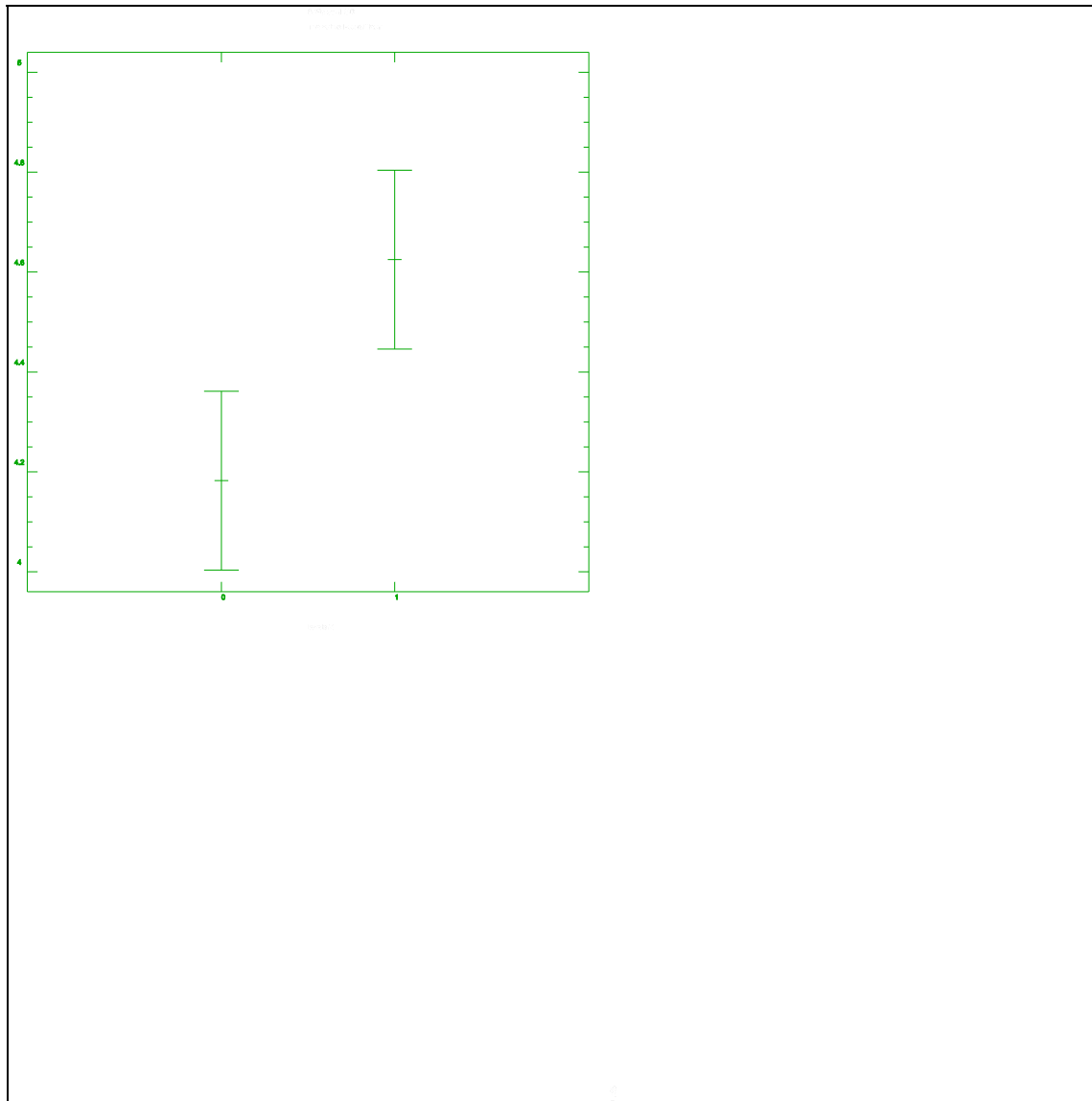
All F-ratios are based on the residual mean square error.

Table of Least Squares Means for % Zn

95 Percent Confidence
Level Count Average Std. Error for mean

GRAND MEAN	16	4.4037500	.0803158	4.2247476	4.5827524
A:					
0	8	4.1962500	.1135837	3.9431023	4.4493977
1	8	4.6112500	.1135837	4.3581023	4.8643977
B:					
0	8	4.4050000	.1135837	4.1518523	4.6581477
1	8	4.4025000	.1135837	4.1493523	4.6556477
C:					
0	8	4.1825000	.1135837	3.9293523	4.4356477
1	8	4.6250000	.1135837	4.3718523	4.8781477
D:					
0	8	4.3975000	.1135837	4.1443523	4.6506477
1	8	4.4100000	.1135837	4.1568523	4.6631477
E:					
0	8	4.3912500	.1135837	4.1381023	4.6443977
1	8	4.4162500	.1135837	4.1631023	4.6693977





- Temperatura de contracció:

Analysis of Variance for %Tc - Type III Sums of Squares

Source of variation	Sum of Squares	d.f.	Mean square	F-ratio	Sig. level
MAIN EFFECTS					
A:	20.47563	1	20.47563	.442	.5281
B:	14.63062	1	14.63062	.316	.5924
C:	.14063	1	.14063	.003	.9577
D:	215.35562	1	215.35562	4.648	.0565
E:	30.52562	1	30.52562	.659	.4443
RESIDUAL	463.28625	10	46.328625		
TOTAL (CORRECTED)	744.41438	15			

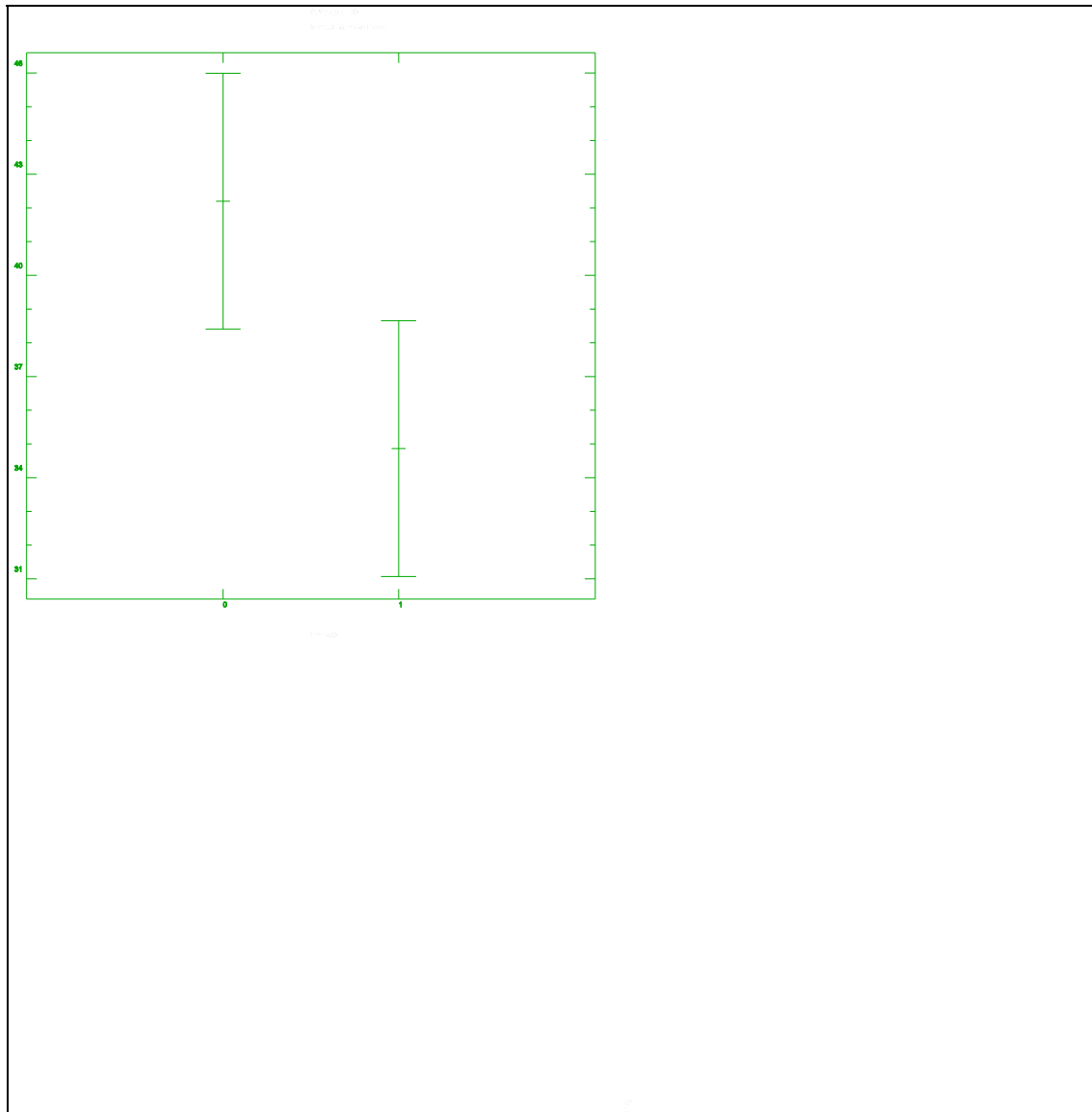
0 missing values have been excluded.

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Table of Least Squares Means for %Tc

95 Percent Confidence					
Level	Count	Average	Std. Error	for mean	

GRAND MEAN	16	38.531250	1.7016284	34.738775	42.323725
A:					
0	8	37.400000	2.4064659	32.036630	42.763370
1	8	39.662500	2.4064659	34.299130	45.025870
B:					
0	8	39.487500	2.4064659	34.124130	44.850870
1	8	37.575000	2.4064659	32.211630	42.938370
C:					
0	8	38.625000	2.4064659	33.261630	43.988370
1	8	38.437500	2.4064659	33.074130	43.800870
D:					
0	8	42.200000	2.4064659	36.836630	47.563370
1	8	34.862500	2.4064659	29.499130	40.225870
E:					
0	8	37.150000	2.4064659	31.786630	42.513370
1	8	39.912500	2.4064659	34.549130	45.275870



- Resistència a la tracció:

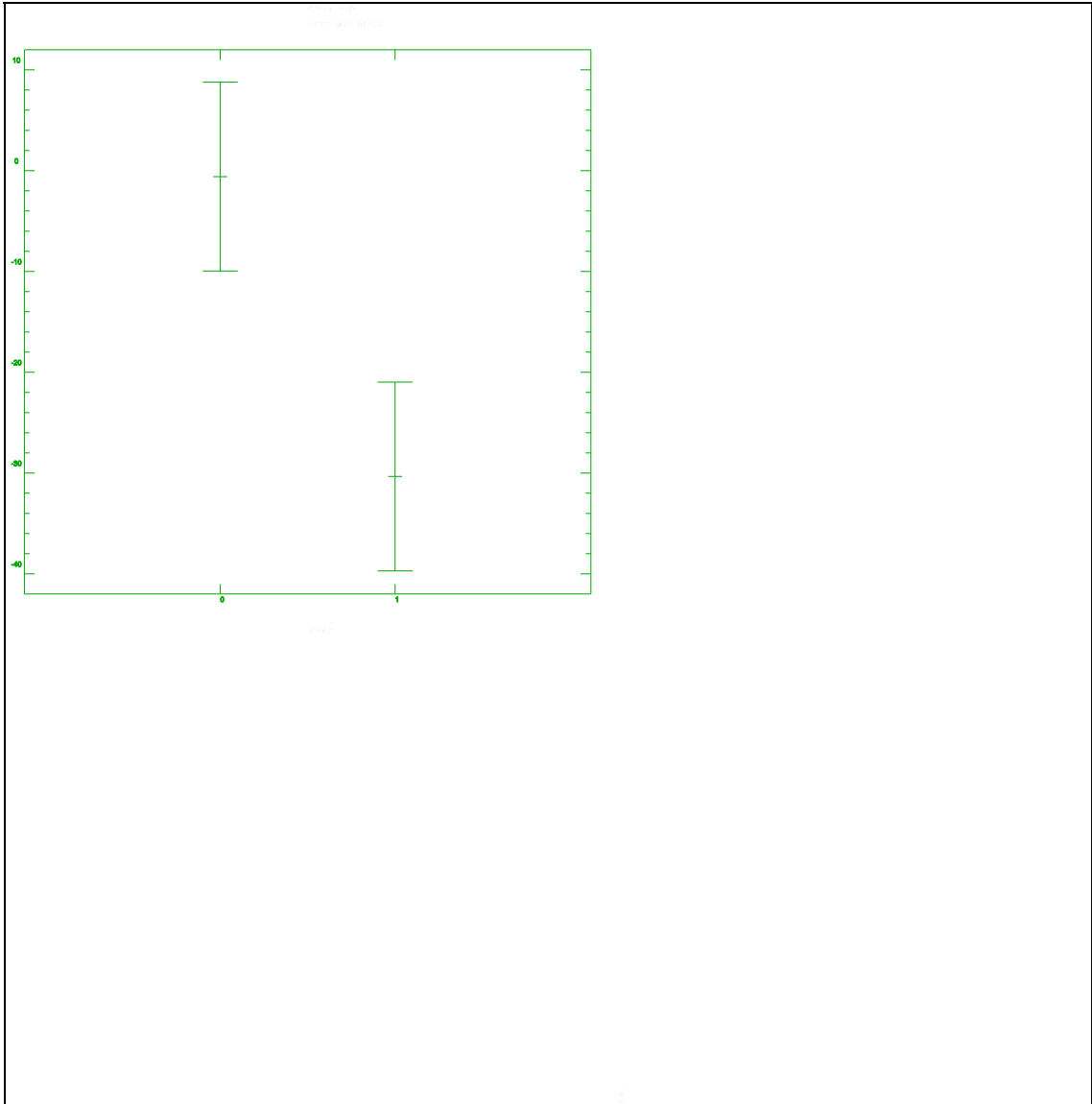
Analysis of Variance for %RT - Type III Sums of Squares

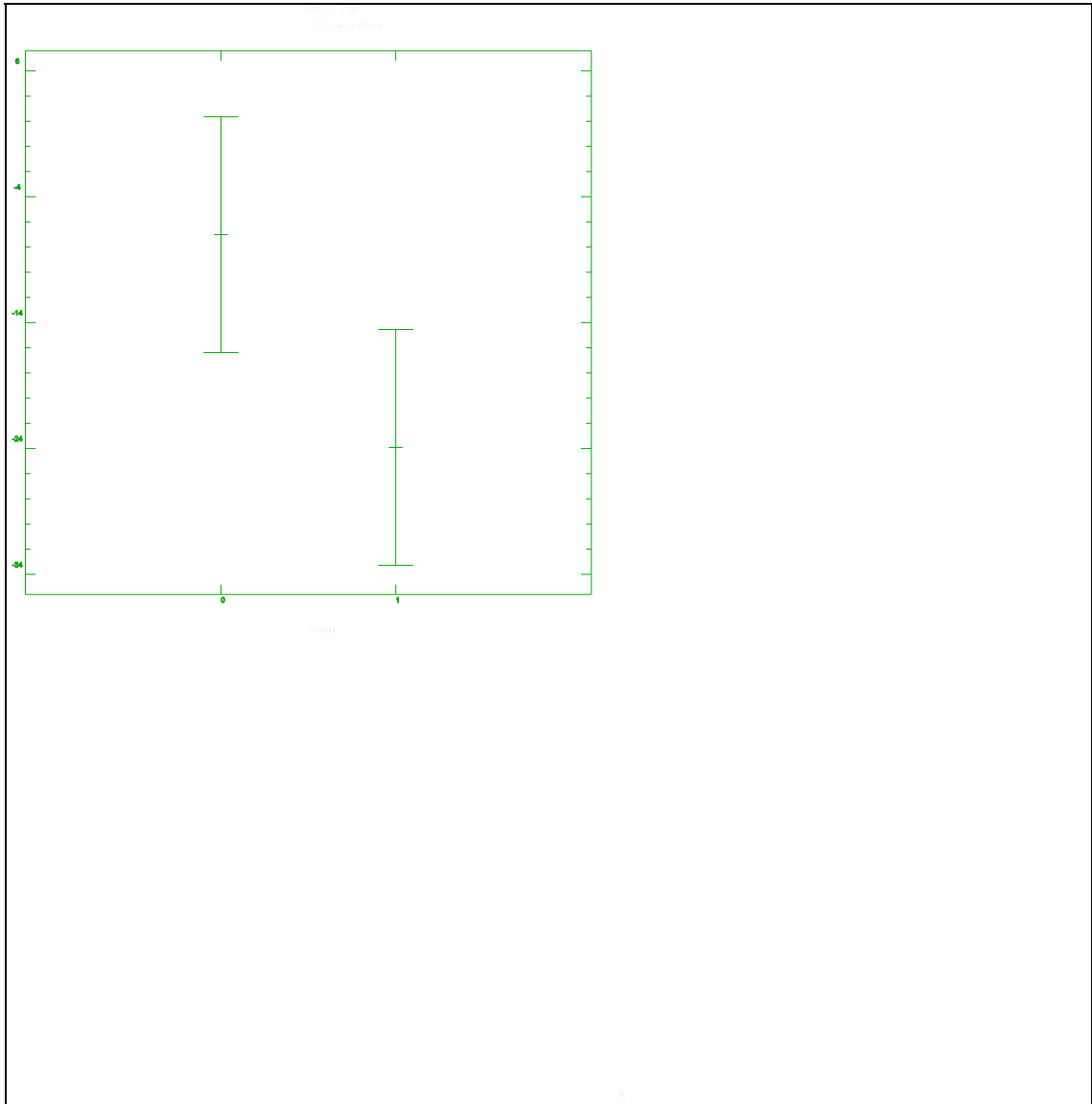
Source of variation	Sum of Squares	d.f.	Mean square	F-ratio	Sig. level
MAIN EFFECTS					
A:	3540.2500	1	3540.2500	12.528	.0054
B:	97.0225	1	97.0225	.343	.5770
C:	107.1225	1	107.1225	.379	.5583
D:	1142.4400	1	1142.4400	4.043	.0721
E:	1118.9025	1	1118.9025	3.959	.0746
RESIDUAL	2825.9200	10	282.59200		
TOTAL (CORRECTED)	8831.6575	15			
0 missing values have been excluded.					
All F-ratios are based on the residual mean square error.					

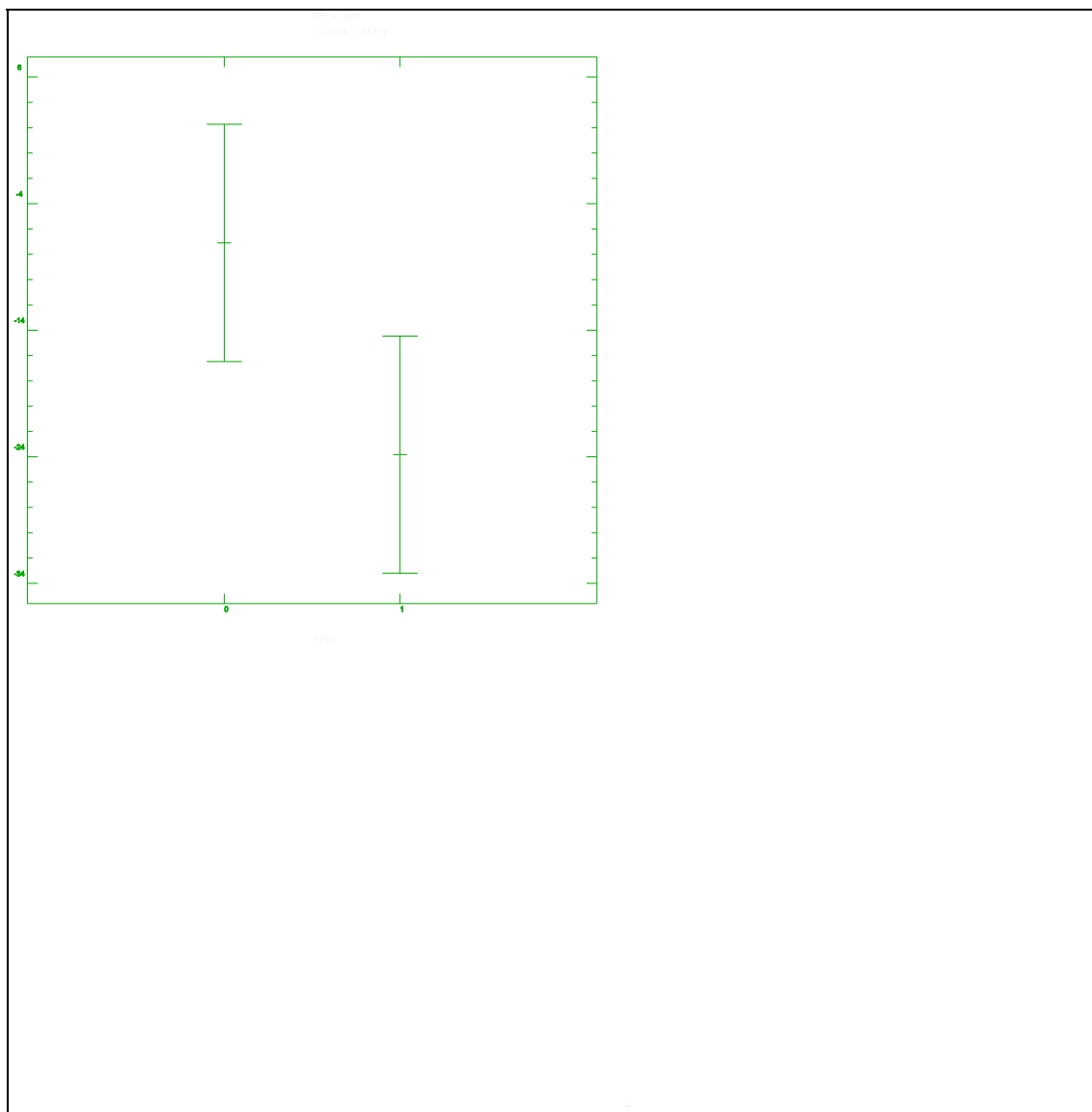
Table of Least Squares Means for %RT

95 Percent Confidence					
Level	Count	Average	Std. Error	for mean	

GRAND MEAN	16	-15.462500	4.2026182	-24.829014	-6.095986
A:					
0	8	-.587500	5.9433997	-13.833752	12.658752
1	8	-30.337500	5.9433997	-43.583752	-17.091248
B:					
0	8	-13.000000	5.9433997	-26.246252	.246252
1	8	-17.925000	5.9433997	-31.171252	-4.678748
C:					
0	8	-18.050000	5.9433997	-31.296252	-4.803748
1	8	-12.875000	5.9433997	-26.121252	.371252
D:					
0	8	-7.012500	5.9433997	-20.258752	6.233752
1	8	-23.912500	5.9433997	-37.158752	-10.666248
E:					
0	8	-7.100000	5.9433997	-20.346252	6.146252
1	8	-23.825000	5.9433997	-37.071252	-10.578748







- Allargament a la tracció:

Analysis of Variance for %ALL - Type III Sums of Squares

Source of variation	Sum of Squares	d.f.	Mean square	F-ratio	Sig. level
MAIN EFFECTS					
A:	2227.8400	1	2227.8400	5.266	.0447
B:	25.0000	1	25.0000	.059	.8154
C:	775.6225	1	775.6225	1.833	.2056
D:	17.6400	1	17.6400	.042	.8444
E:	169.0000	1	169.0000	.399	.5481
RESIDUAL	4230.9950	10	423.09950		
TOTAL (CORRECTED)	7446.0975	15			

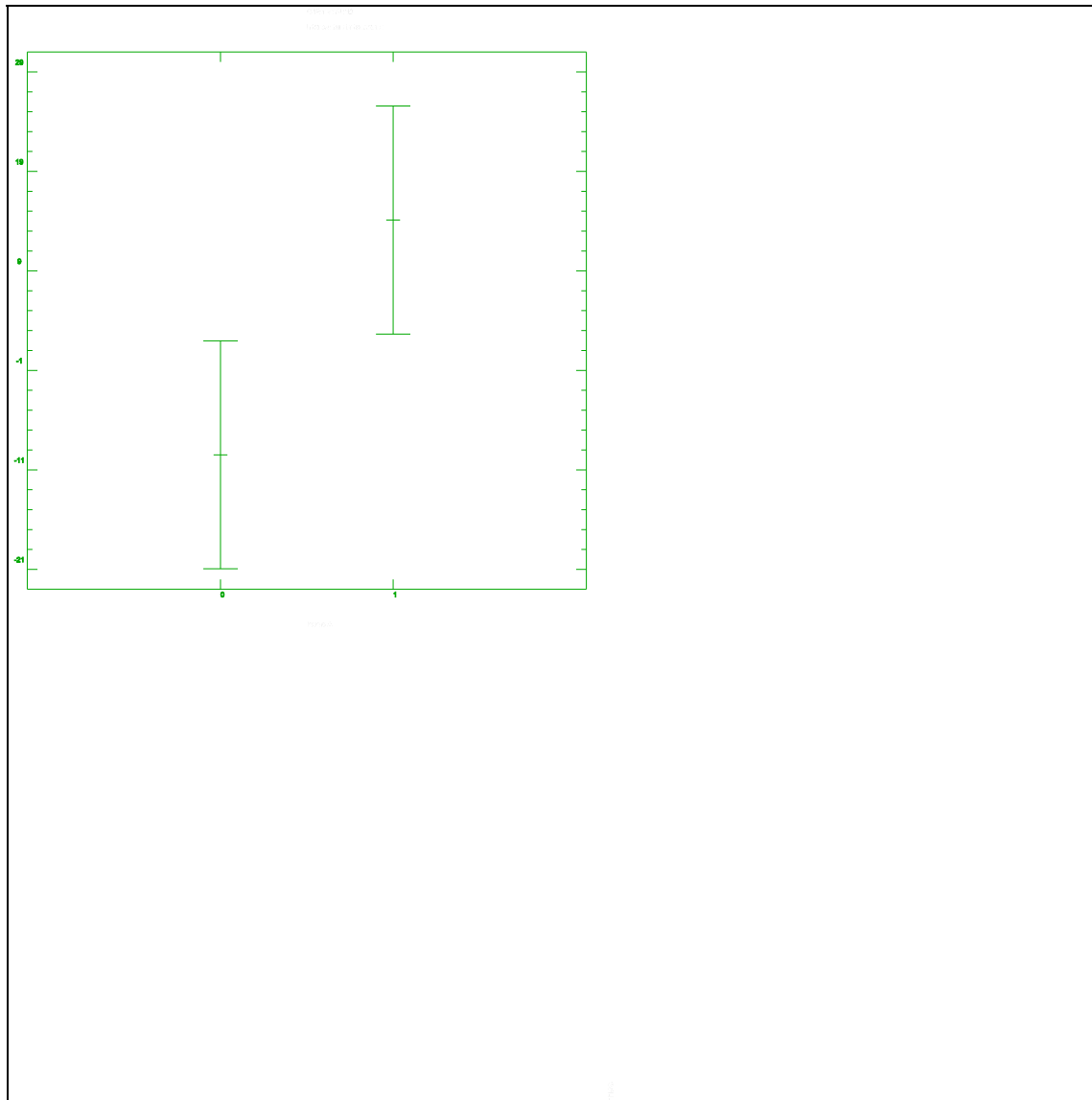
0 missing values have been excluded.

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Table of Least Squares Means for %ALL

95 Percent Confidence					
Level	Count	Average	Std. Error	for mean	

GRAND MEAN	16	2.312500	5.1423456	-9.148416	13.773416
A:					
0	8	-9.487500	7.2723750	-25.695683	6.720683
1	8	14.112500	7.2723750	-2.095683	30.320683
B:					
0	8	1.062500	7.2723750	-15.145683	17.270683
1	8	3.562500	7.2723750	-12.645683	19.770683
C:					
0	8	-4.650000	7.2723750	-20.858183	11.558183
1	8	9.275000	7.2723750	-6.933183	25.483183
D:					
0	8	3.362500	7.2723750	-12.845683	19.570683
1	8	1.262500	7.2723750	-14.945683	17.470683
E:					
0	8	5.562500	7.2723750	-10.645683	21.770683
1	8	-.937500	7.2723750	-17.145683	15.270683



- Resistència a l'esquinçament:

Analysis of Variance for %RE - Type III Sums of Squares

Source of variation	Sum of Squares	d.f.	Mean square	F-ratio	Sig. level
MAIN EFFECTS					
A:	3.3306	1	3.3306	.014	.9106
B:	5.1756	1	5.1756	.021	.8887
C:	2244.3906	1	2244.3906	9.179	.0127
D:	10.4006	1	10.4006	.043	.8429
E:	5.4056	1	5.4056	.022	.8863
RESIDUAL	2445.0312	10	244.50312		
TOTAL (CORRECTED)	4713.7344	15			

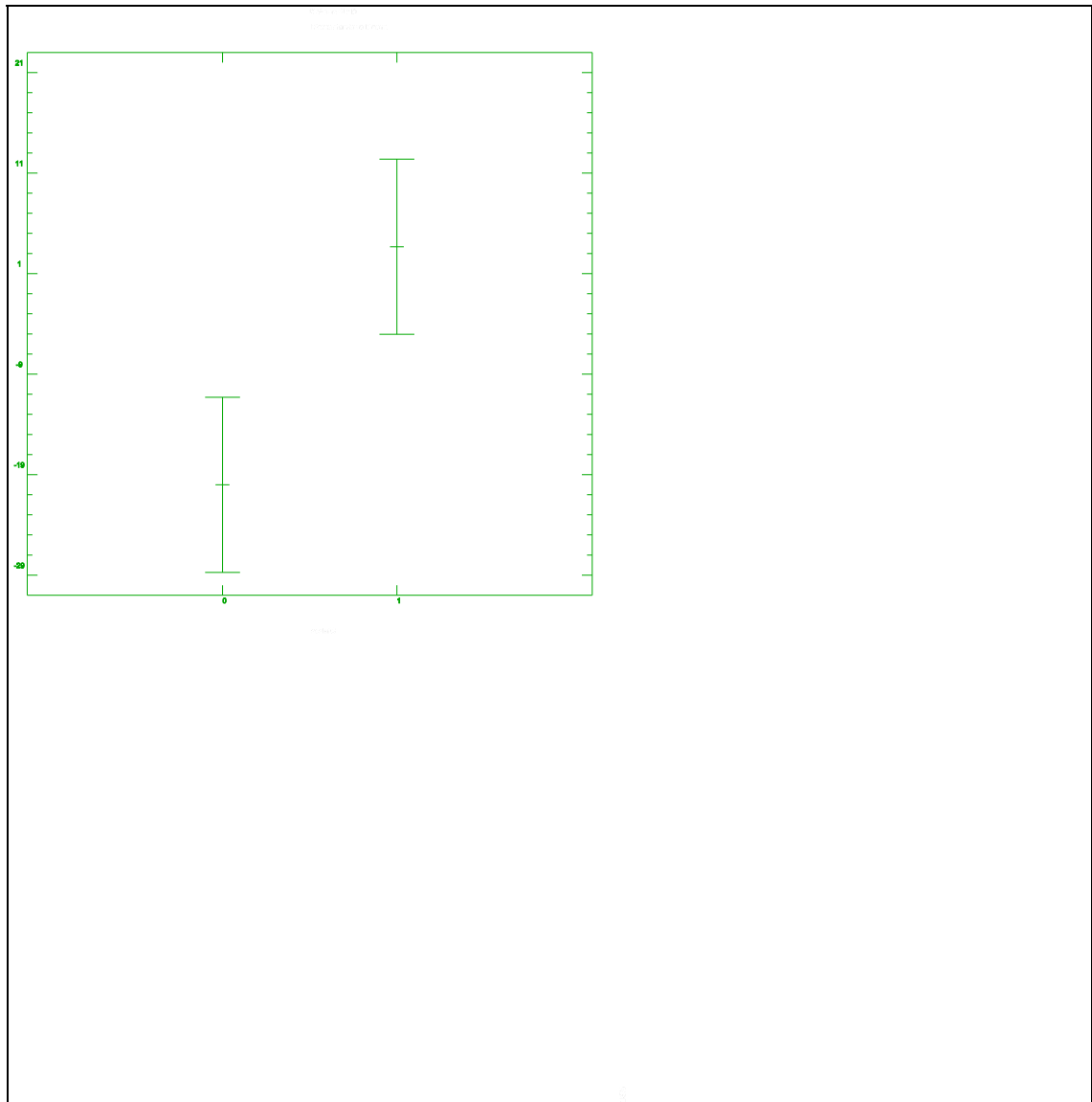
0 missing values have been excluded.

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Table of Least Squares Means for %RE

95 Percent Confidence					
Level	Count	Average	Std. Error	for mean	

GRAND MEAN	16	-8.168750	3.9091489	-16.881200	.543700
A:					
0	8	-8.625000	5.5283714	-20.946264	3.696264
1	8	-7.712500	5.5283714	-20.033764	4.608764
B:					
0	8	-8.737500	5.5283714	-21.058764	3.583764
1	8	-7.600000	5.5283714	-19.921264	4.721264
C:					
0	8	-20.012500	5.5283714	-32.333764	-7.691236
1	8	3.675000	5.5283714	-8.646264	15.996264
D:					
0	8	-7.362500	5.5283714	-19.683764	4.958764
1	8	-8.975000	5.5283714	-21.296264	3.346264
E:					
0	8	-8.750000	5.5283714	-21.071264	3.571264
1	8	-7.587500	5.5283714	-19.908764	4.733764



- Absorció d'aigua en 5 minuts:

Analysis of Variance for %ABS 5' - Type III Sums of Squares

Source of variation	Sum of Squares	d.f.	Mean square	F-ratio	Sig. level
MAIN EFFECTS					
A:	772.84000	1	772.84000	6.970	.0247
B:	60.06250	1	60.06250	.542	.4863
C:	109.20250	1	109.20250	.985	.3547
D:	141.61000	1	141.61000	1.277	.2848
E:	179.56000	1	179.56000	1.620	.2320
RESIDUAL	1108.7350	10	110.87350		
TOTAL (CORRECTED)	2372.0100	15			

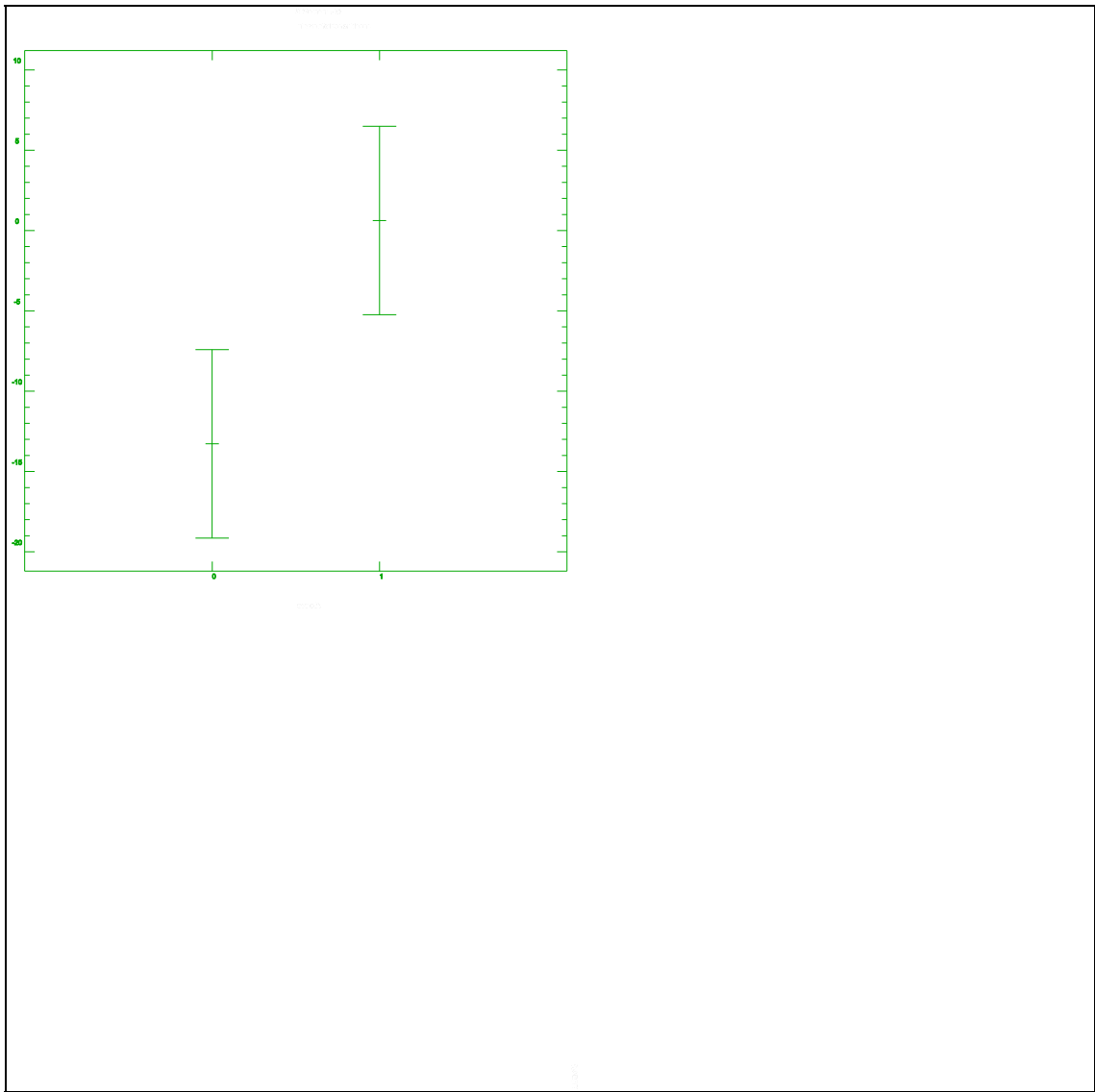
0 missing values have been excluded.

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Table of Least Squares Means for %ABS 5'

95 Percent Confidence					
Level	Count	Average	Std. Error	for mean	

GRAND MEAN	16	-6.325000	2.6324122	-12.191944	-.4580559
A:					
0	8	-13.275000	3.7227930	-21.572112	-4.9778881
1	8	.625000	3.7227930	-7.672112	8.9221119
B:					
0	8	-4.387500	3.7227930	-12.684612	3.9096119
1	8	-8.262500	3.7227930	-16.559612	.0346119
C:					
0	8	-8.937500	3.7227930	-17.234612	-.6403881
1	8	-3.712500	3.7227930	-12.009612	4.5846119
D:					
0	8	-9.300000	3.7227930	-17.597112	-1.0028881
1	8	-3.350000	3.7227930	-11.647112	4.9471119
E:					
0	8	-2.975000	3.7227930	-11.272112	5.3221119
1	8	-9.675000	3.7227930	-17.972112	-1.3778881



- Absorció d'aigua en 10 minuts:

Analysis of Variance for %ABS 10' - Type III Sums of Squares

Source of variation	Sum of Squares	d.f.	Mean square	F-ratio	Sig. level
MAIN EFFECTS					
A:	1193.7025	1	1193.7025	13.829	.0040
B:	9.0000	1	9.0000	.104	.7568
C:	72.2500	1	72.2500	.837	.3913
D:	119.9025	1	119.9025	1.389	.2658
E:	107.1225	1	107.1225	1.241	.2913
RESIDUAL	863.20000	10	86.320000		
TOTAL (CORRECTED)	2365.1775	15			

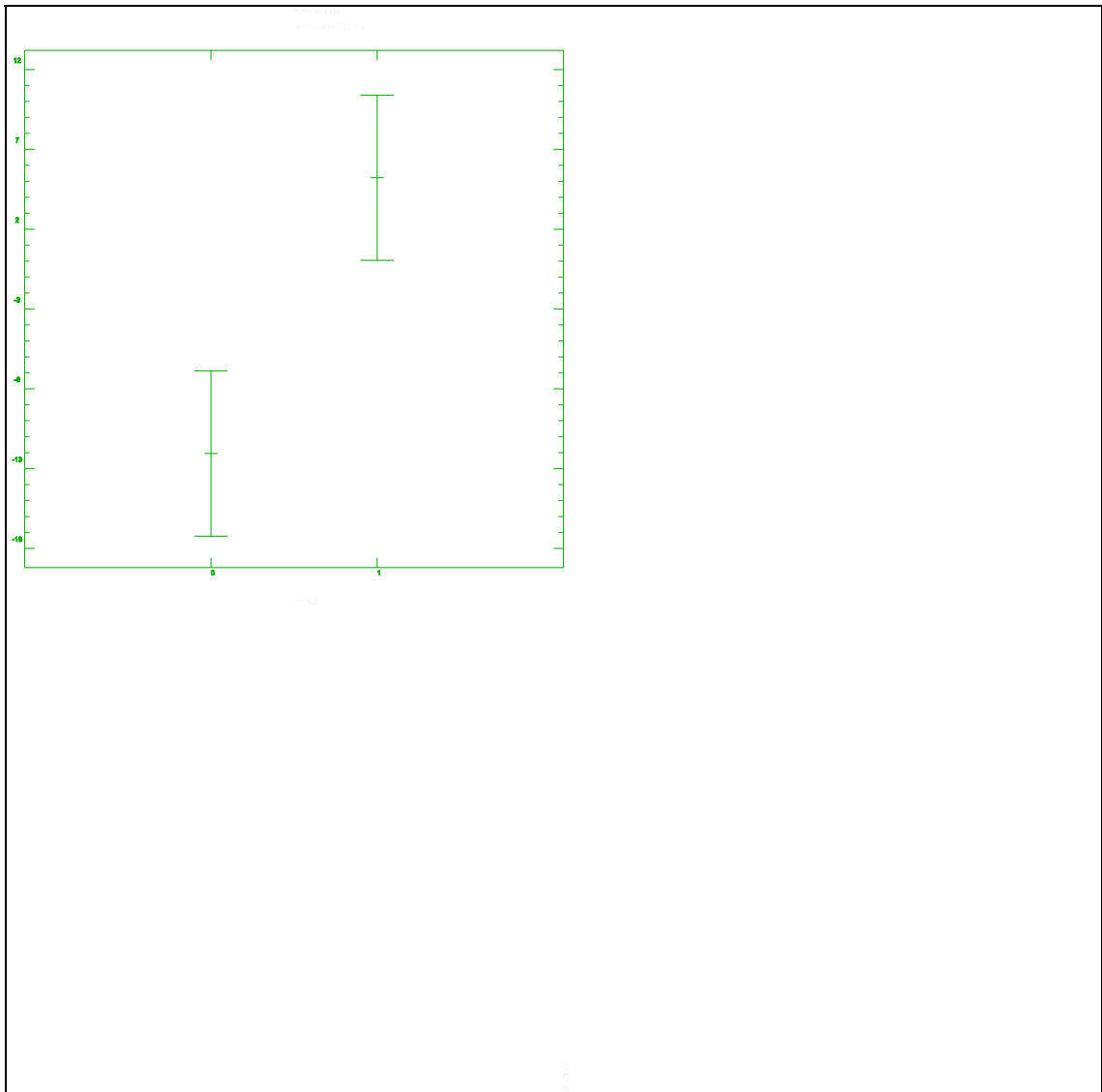
0 missing values have been excluded.

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Table of Least Squares Means for %ABS 10'

95 Percent Confidence					
Level	Count	Average	Std. Error	for mean	

GRAND MEAN	16	-3.412500	2.3227139	-8.589209	1.764209
A:					
0	8	-12.050000	3.2848135	-19.370973	-4.729027
1	8	5.225000	3.2848135	-2.095973	12.545973
B:					
0	8	-2.662500	3.2848135	-9.983473	4.658473
1	8	-4.162500	3.2848135	-11.483473	3.158473
C:					
0	8	-5.537500	3.2848135	-12.858473	1.783473
1	8	-1.287500	3.2848135	-8.608473	6.033473
D:					
0	8	-6.150000	3.2848135	-13.470973	1.170973
1	8	-.675000	3.2848135	-7.995973	6.645973
E:					
0	8	-.825000	3.2848135	-8.145973	6.495973
1	8	-6.000000	3.2848135	-13.320973	1.320973



- Força de la Ruptura de Flor:

Analysis of Variance for %FRF - Type III Sums of Squares

Source of variation	Sum of Squares	d.f.	Mean square	F-ratio	Sig. level
MAIN EFFECTS					
A:	979.69000	1	979.69000	3.656	.0849
B:	64.00000	1	64.00000	.239	.6407
C:	304.50250	1	304.50250	1.136	.3115
D:	92.16000	1	92.16000	.344	.5767
E:	12.25000	1	12.25000	.046	.8372
RESIDUAL	2679.3750	10	267.93750		
TOTAL (CORRECTED)	4131.9775	15			

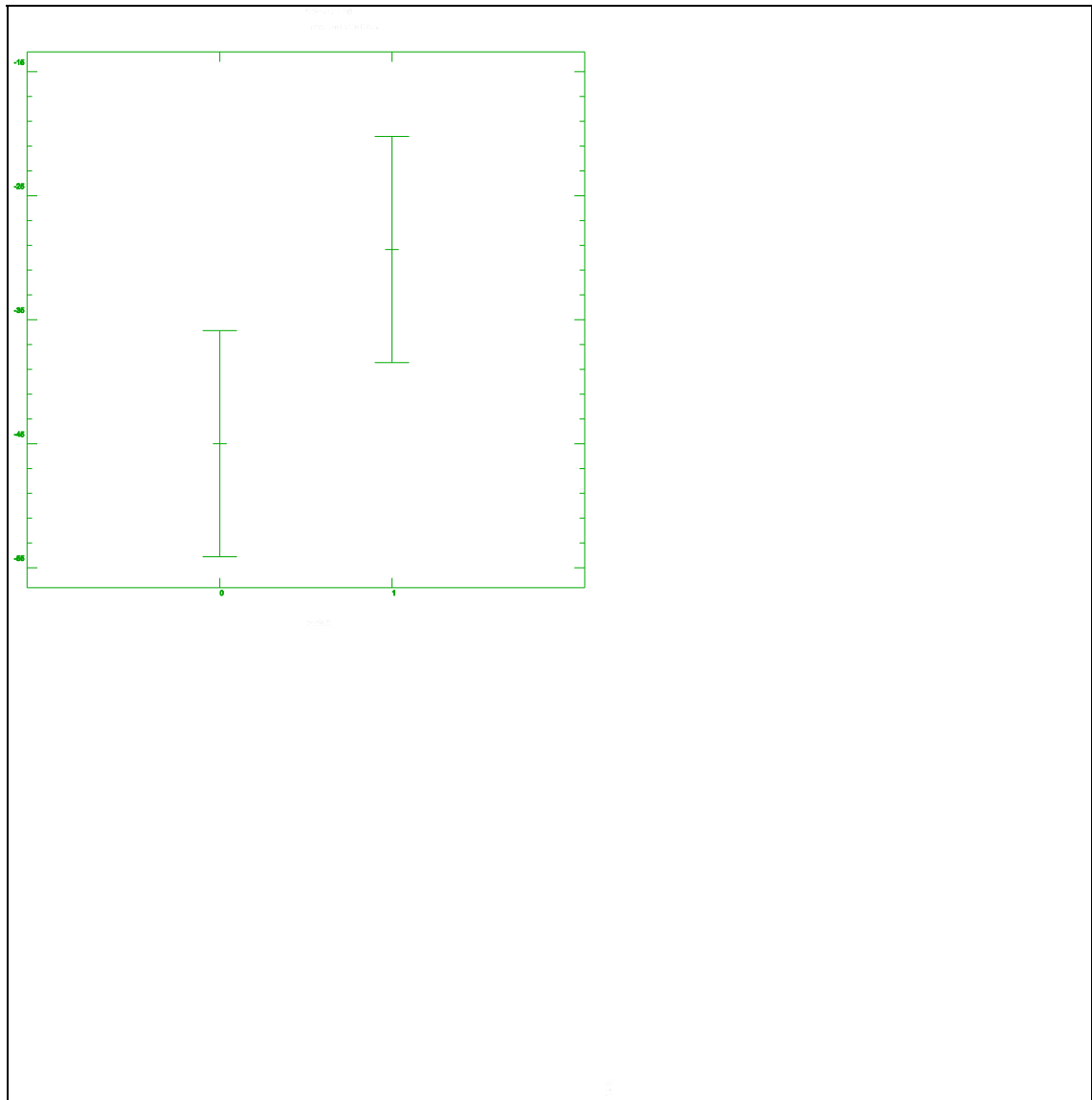
0 missing values have been excluded.

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Table of Least Squares Means for %FRF

95 Percent Confidence					
Level	Count	Average	Std. Error	for mean	

GRAND MEAN	16	-37.162500	4.0921991	-46.282920	-28.042080
A:					
0	8	-44.987500	5.7872435	-57.885721	-32.089279
1	8	-29.337500	5.7872435	-42.235721	-16.439279
B:					
0	8	-35.162500	5.7872435	-48.060721	-22.264279
1	8	-39.162500	5.7872435	-52.060721	-26.264279
C:					
0	8	-41.525000	5.7872435	-54.423221	-28.626779
1	8	-32.800000	5.7872435	-45.698221	-19.901779
D:					
0	8	-34.762500	5.7872435	-47.660721	-21.864279
1	8	-39.562500	5.7872435	-52.460721	-26.664279
E:					
0	8	-36.287500	5.7872435	-49.185721	-23.389279
1	8	-38.037500	5.7872435	-50.935721	-25.139279



- Distensió de la Ruptura de Flor:

Analysis of Variance for %DRF - Type III Sums of Squares

Source of variation	Sum of Squares	d.f.	Mean square	F-ratio	Sig. level
MAIN EFFECTS					
A:	1532.7225	1	1532.7225	29.854	.0003
B:	4.2025	1	4.2025	.082	.7836
C:	632.5225	1	632.5225	12.320	.0056
D:	68.8900	1	68.8900	1.342	.2736
E:	.2025	1	.2025	.004	.9518
RESIDUAL	513.41000	10	51.341000		
TOTAL (CORRECTED)	2751.9500	15			

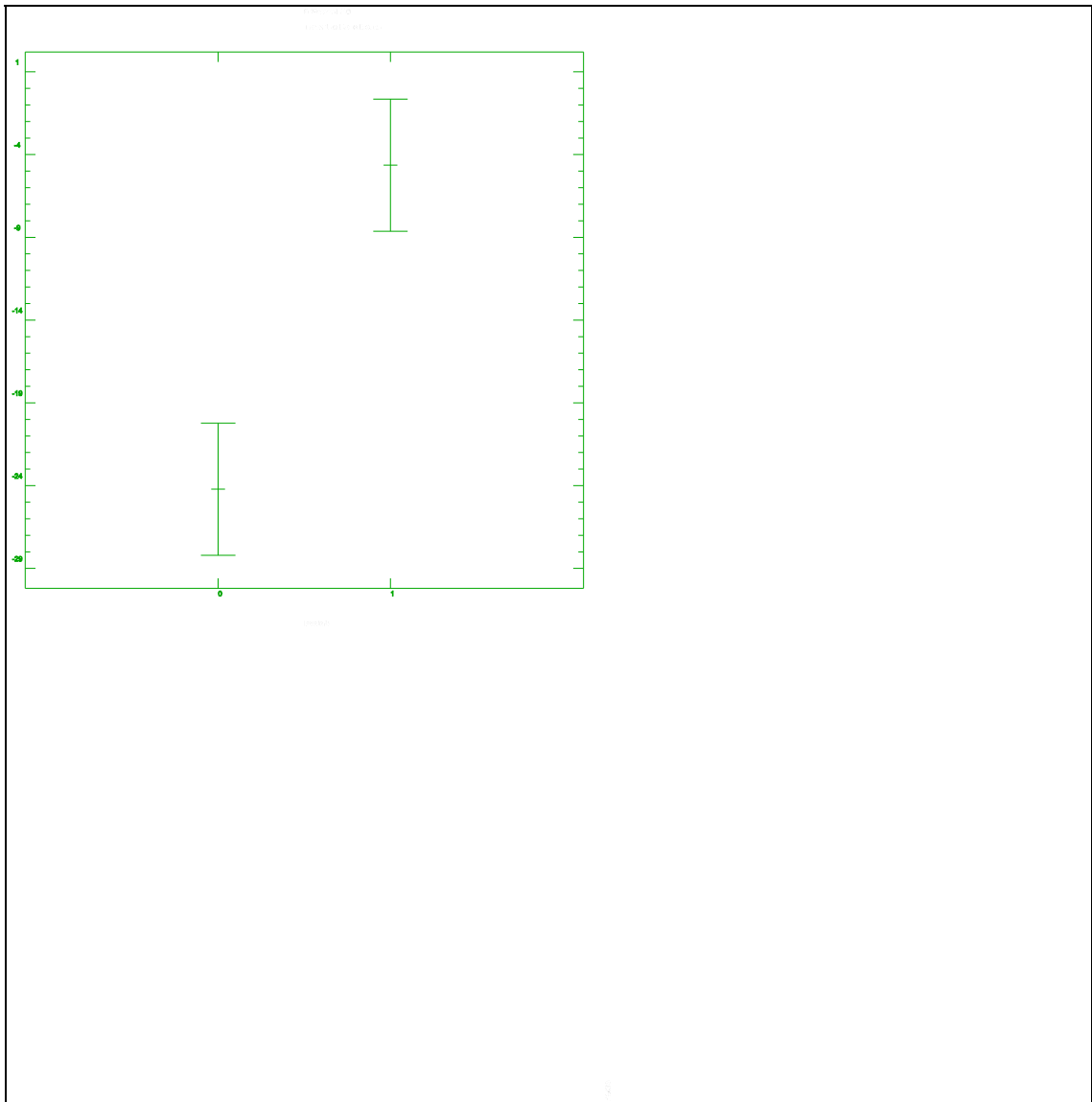
0 missing values have been excluded.

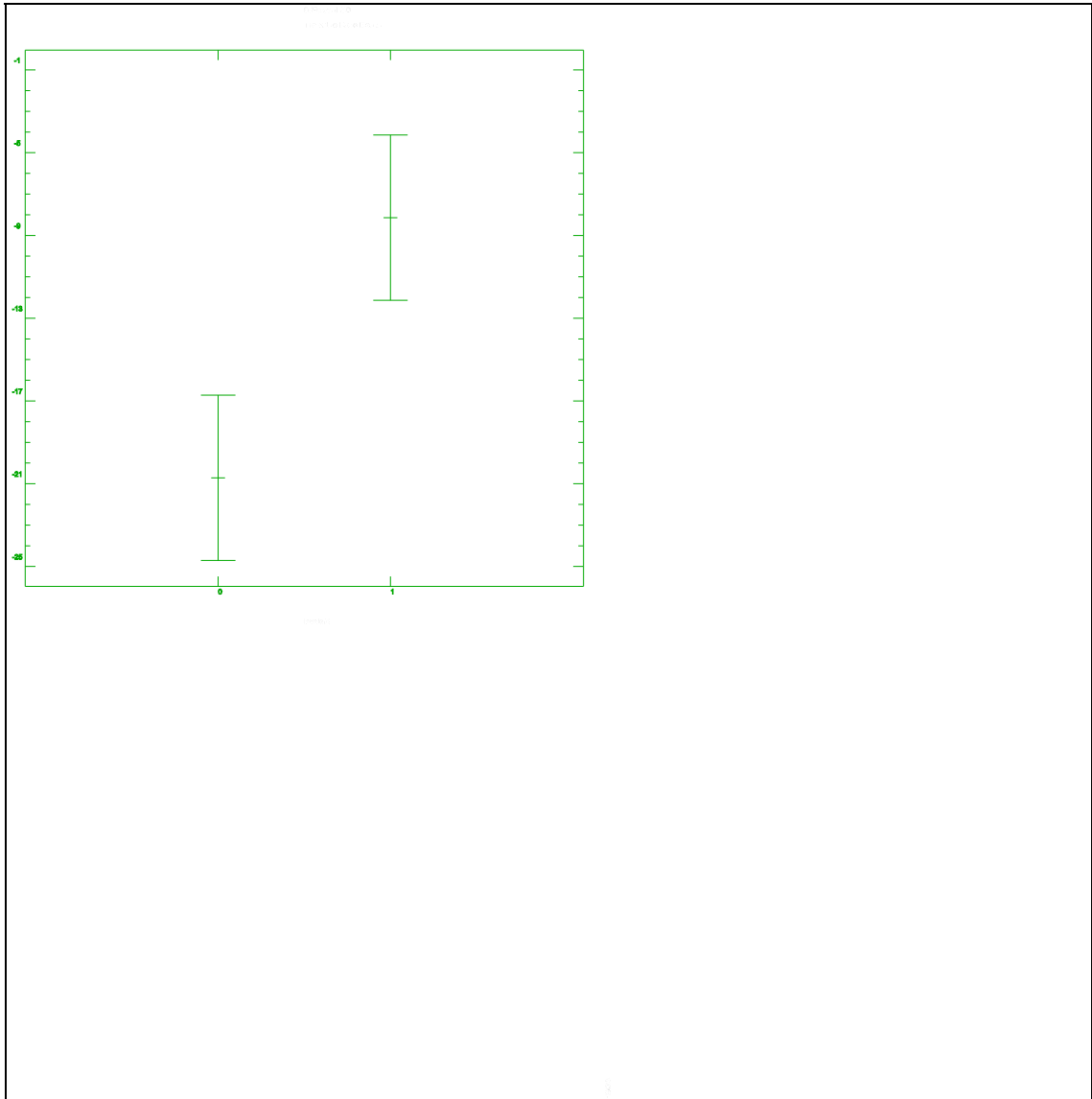
All F-ratios are based on the residual mean square error.

Table of Least Squares Means for %DRF

95 Percent Confidence					
Level	Count	Average	Std. Error	for mean	

GRAND MEAN	16	-14.425000	1.7913159	-18.417365	-10.432635
A:					
0	8	-24.212500	2.5333032	-29.858557	-18.566443
1	8	-4.637500	2.5333032	-10.283557	1.008557
B:					
0	8	-14.937500	2.5333032	-20.583557	-9.291443
1	8	-13.912500	2.5333032	-19.558557	-8.266443
C:					
0	8	-20.712500	2.5333032	-26.358557	-15.066443
1	8	-8.137500	2.5333032	-13.783557	-2.491443
D:					
0	8	-16.500000	2.5333032	-22.146057	-10.853943
1	8	-12.350000	2.5333032	-17.996057	-6.703943
E:					
0	8	-14.312500	2.5333032	-19.958557	-8.666443
1	8	-14.537500	2.5333032	-20.183557	-8.891443





- Força de la Ruptura Total:

Analysis of Variance for %FRT - Type III Sums of Squares

Source of variation	Sum of Squares	d.f.	Mean square	F-ratio	Sig. level
MAIN EFFECTS					
A:	1552.3600	1	1552.3600	2.462	.1477
B:	103.0225	1	103.0225	.163	.6988
C:	903.0025	1	903.0025	1.432	.2590
D:	678.6025	1	678.6025	1.076	.3240
E:	552.2500	1	552.2500	.876	.3812
RESIDUAL	6305.6200	10	630.56200		
TOTAL (CORRECTED)	10094.858	15			

0 missing values have been excluded.

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Table of Least Squares Means for %FRT

95 Percent Confidence					
Level	Count	Average	Std. Error	for mean	

GRAND MEAN	16	-4.712500	6.2777484	-18.703926	9.278926
A:					
0	8	5.137500	8.8780769	-14.649364	24.924364
1	8	-14.562500	8.8780769	-34.349364	5.224364
B:					
0	8	-7.250000	8.8780769	-27.036864	12.536864
1	8	-2.175000	8.8780769	-21.961864	17.611864
C:					
0	8	-12.225000	8.8780769	-32.011864	7.561864
1	8	2.800000	8.8780769	-16.986864	22.586864
D:					
0	8	1.800000	8.8780769	-17.986864	21.586864
1	8	-11.225000	8.8780769	-31.011864	8.561864
E:					
0	8	1.162500	8.8780769	-18.624364	20.949364
1	8	-10.587500	8.8780769	-30.374364	9.199364

- Distensió de la Ruptura Total:

Analysis of Variance for %DRT - Type III Sums of Squares

Source of variation	Sum of Squares	d.f.	Mean square	F-ratio	Sig. level
MAIN EFFECTS					
A:	470.8900	1	470.8900	2.256	.1640
B:	226.5025	1	226.5025	1.085	.3221
C:	1785.0625	1	1785.0625	8.552	.0152
D:	244.9225	1	244.9225	1.173	.3041
E:	311.5225	1	311.5225	1.492	.2499
RESIDUAL	2087.2900	10	208.72900		
TOTAL (CORRECTED)	5126.1900	15			

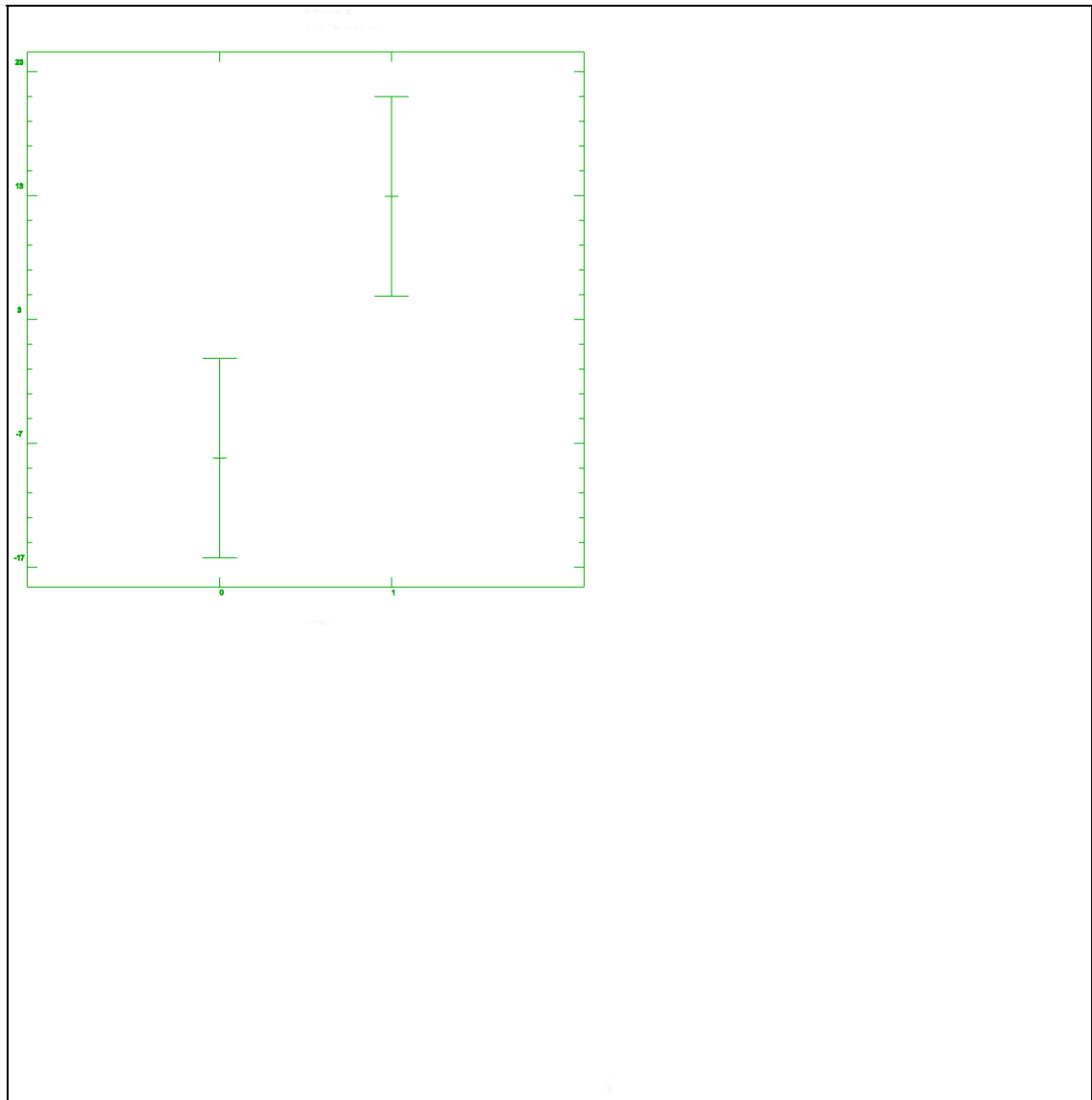
0 missing values have been excluded.

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Table of Least Squares Means for %DRT

95 Percent Confidence					
Level	Count	Average	Std. Error	for mean	

GRAND MEAN	16	2.375000	3.6118641	-5.674881	10.424881
A:					
0	8	-3.050000	5.1079472	-14.434251	8.334251
1	8	7.800000	5.1079472	-3.584251	19.184251
B:					
0	8	-1.387500	5.1079472	-12.771751	9.996751
1	8	6.137500	5.1079472	-5.246751	17.521751
C:					
0	8	-8.187500	5.1079472	-19.571751	3.196751
1	8	12.937500	5.1079472	1.553249	24.321751
D:					
0	8	-1.537500	5.1079472	-12.921751	9.846751
1	8	6.287500	5.1079472	-5.096751	17.671751
E:					
0	8	6.787500	5.1079472	-4.596751	18.171751
1	8	-2.037500	5.1079472	-13.421751	9.346751



- % (Força Ruptura de Flor)/(Força Ruptura Total):

Analysis of Variance for % FRF/FRT - Type III Sums of Squares

Source of variation	Sum of Squares	d.f.	Mean square	F-ratio	Sig. level
MAIN EFFECTS					
A:	4089.6025	1	4089.6025	20.983	.0010
B:	30.8025	1	30.8025	.158	.7035
C:	2.8900	1	2.8900	.015	.9068
D:	203.0625	1	203.0625	1.042	.3314
E:	304.5025	1	304.5025	1.562	.2398
RESIDUAL	1949.0300	10	194.90300		
TOTAL (CORRECTED)	6579.8900	15			

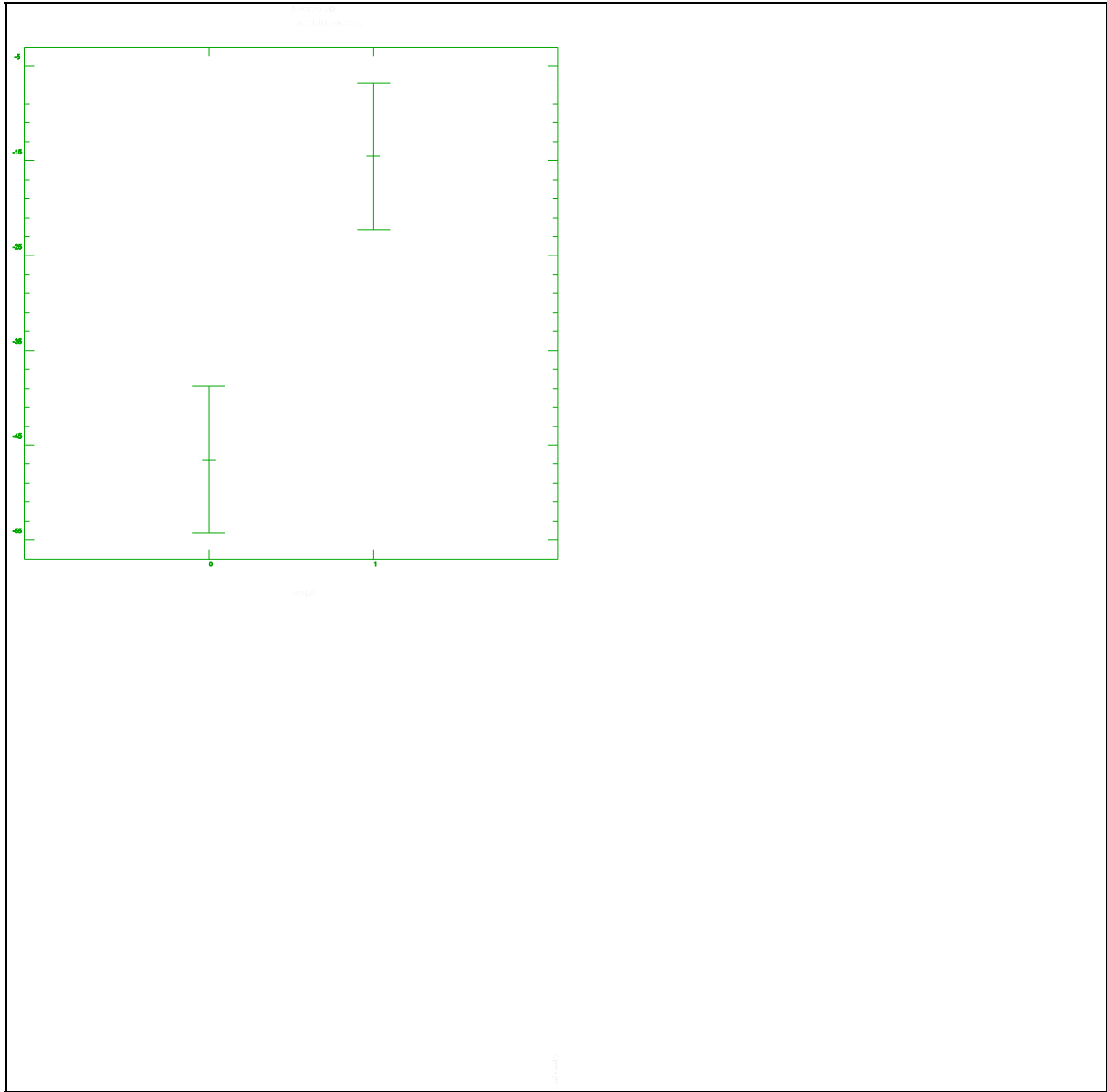
0 missing values have been excluded.

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Table of Least Squares Means for % FRF/FRT

95 Percent Confidence					
Level	Count	Average	Std. Error	for mean	

GRAND MEAN	16	-30.525000	3.4901916	-38.303706	-22.746294
A:					
0	8	-46.512500	4.9358763	-57.513251	-35.511749
1	8	-14.537500	4.9358763	-25.538251	-3.536749
B:					
0	8	-29.137500	4.9358763	-40.138251	-18.136749
1	8	-31.912500	4.9358763	-42.913251	-20.911749
C:					
0	8	-30.100000	4.9358763	-41.100751	-19.099249
1	8	-30.950000	4.9358763	-41.950751	-19.949249
D:					
0	8	-34.087500	4.9358763	-45.088251	-23.086749
1	8	-26.962500	4.9358763	-37.963251	-15.961749
E:					
0	8	-34.887500	4.9358763	-45.888251	-23.886749
1	8	-26.162500	4.9358763	-37.163251	-15.161749



- % (Distensió Ruptura de Flor)/(Distensió Ruptura Total):

Analysis of Variance for % DRF/DRT - Type III Sums of Squares

Source of variation	Sum of Squares	d.f.	Mean square	F-ratio	Sig. level
MAIN EFFECTS					
A:	559.32250	1	559.32250	8.054	.0176
B:	58.52250	1	58.52250	.843	.3898
C:	79.21000	1	79.21000	1.141	.3106
D:	3.06250	1	3.06250	.044	.8401
E:	136.89000	1	136.89000	1.971	.1906
RESIDUAL	694.45000	10	69.445000		
TOTAL (CORRECTED)	1531.4575	15			

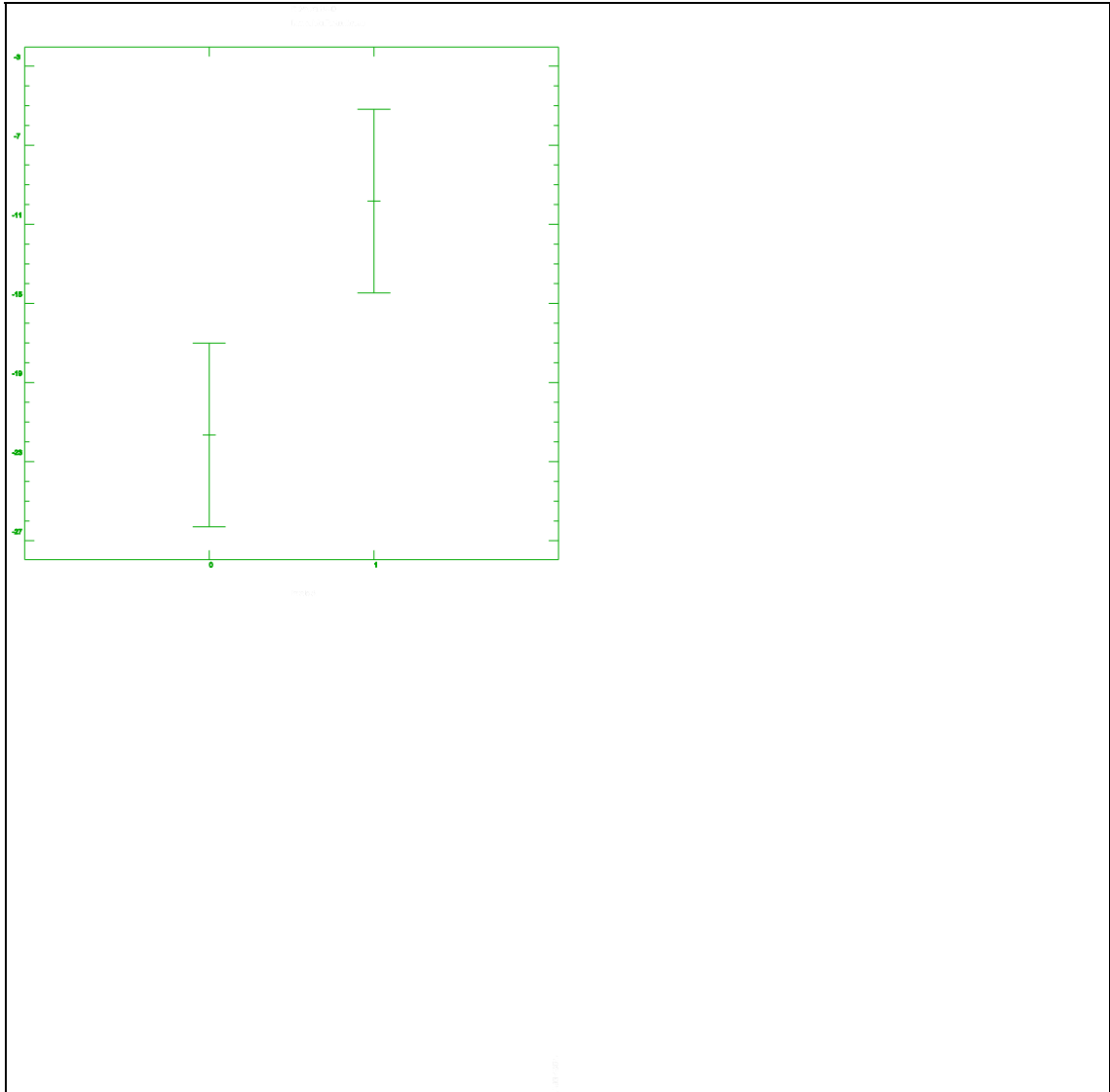
0 missing values have been excluded.

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Table of Least Squares Means for % DRF/DRT

95 Percent Confidence					
Level	Count	Average	Std. Error	for mean	

GRAND MEAN	16	-15.737500	2.0833417	-20.380713	-11.094287
A:					
0	8	-21.650000	2.9462900	-28.216494	-15.083506
1	8	-9.825000	2.9462900	-16.391494	-3.258506
B:					
0	8	-13.825000	2.9462900	-20.391494	-7.258506
1	8	-17.650000	2.9462900	-24.216494	-11.083506
C:					
0	8	-13.512500	2.9462900	-20.078994	-6.946006
1	8	-17.962500	2.9462900	-24.528994	-11.396006
D:					
0	8	-15.300000	2.9462900	-21.866494	-8.733506
1	8	-16.175000	2.9462900	-22.741494	-9.608506
E:					
0	8	-18.662500	2.9462900	-25.228994	-12.096006
1	8	-12.812500	2.9462900	-19.378994	-6.246006



Annex IV

1. INTRODUCCIÓ

En aquest annex es presenten les anàlisis per regressió lineal múltiple i les representacions gràfiques de la projecció sobre el pla X-Y (contorn) dels gràfics de superfície de resposta en els quals es van representar els resultats de les proves anomenades quantitatives sobre pell de corder.

Per a cada prova concreta es presenta:

- Taula amb l'anàlisi una vegada eliminades les varia-bles o interaccions amb grau de correlació baix (ajust del model).

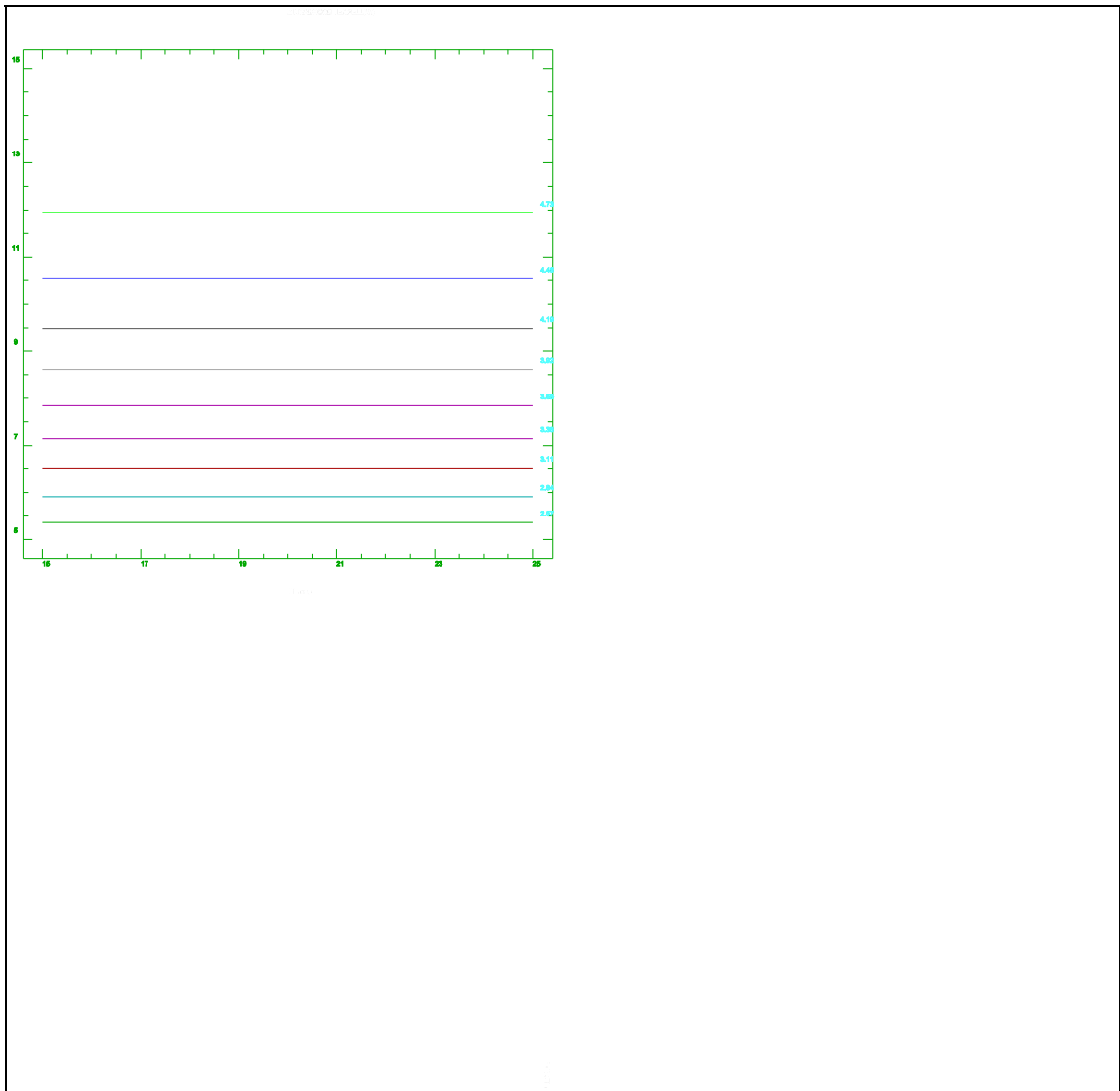
- Representació gràfica dels resultats sobre el pla X-Y (contorn) de les respostes.

2. ADOBAMENT MIXT MIMOSA-ZINC

- % Zinc absorbit en la pell

ANOVA for % Zn pell : Mim-Zn

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	6.65546771	1	6.6554677	159.66	.0000
BB	.75544311	1	.7554431	18.12	.0017
Total error		.41685841	10	.0416858	
Total (corr.)	7.82776923	12			R-squared = 0.946746
					R-squared (adj. for d.f.) = 0.936095



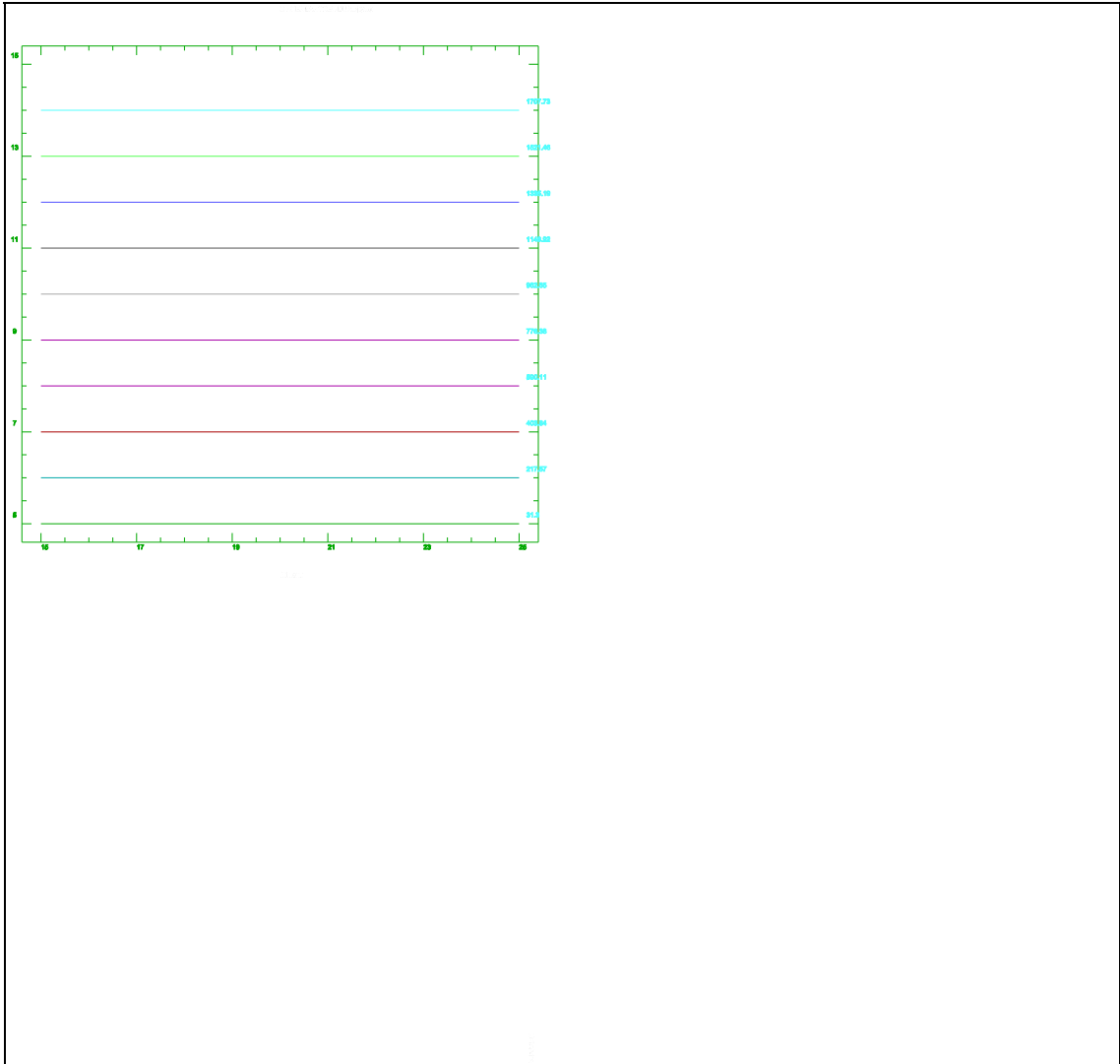
- Contingut de Zinc en el bany residual

ANOVA for Zn en bany : Mim-Zn

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	3474397.67	1	3474397.7	86.49	.0000
Total error		441870.90	11	40170.1	
Total (corr.)		3916268.58	12		

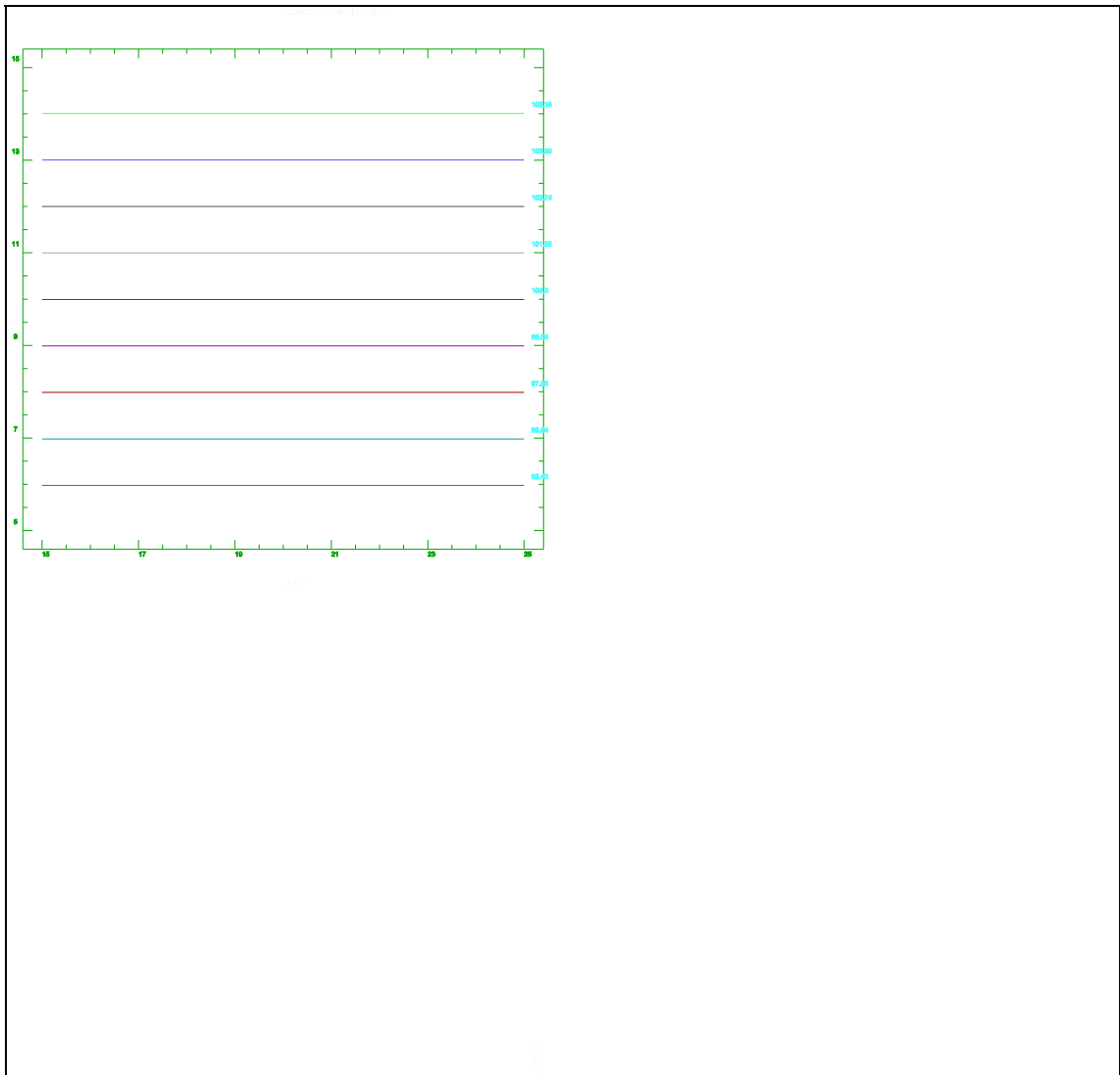
R-squared = 0.88717

R-squared (adj. for d.f.) = 0.876913



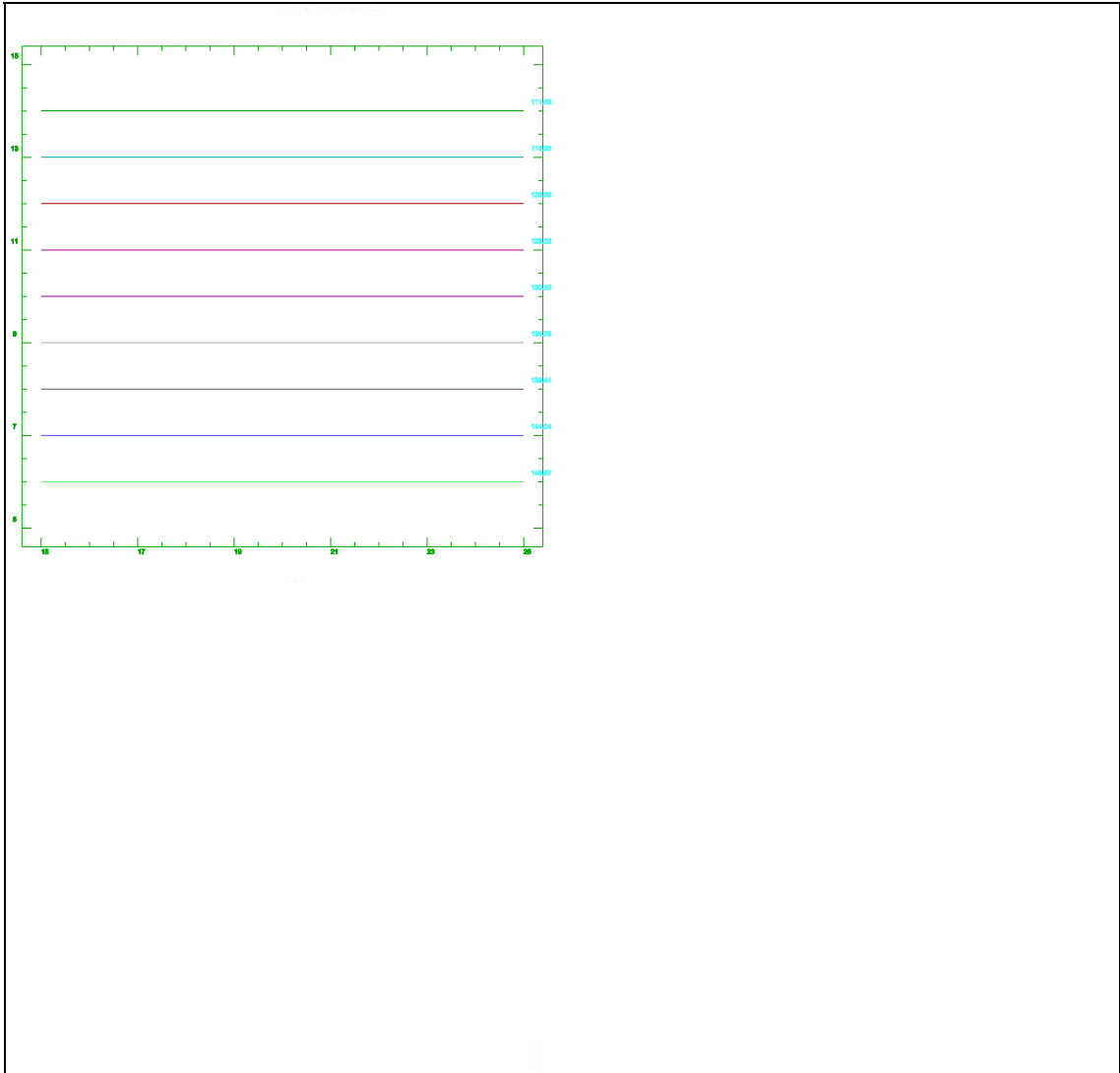
- Temperatura de contracció

ANOVA for Tc : Mim-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	147.787556	1	147.78756	13.22	.0039
Total error		122.981674	11	11.18015	
Total (corr.)		270.769231	12		
R-squared = 0.545806		R-squared (adj. for d.f.) = 0.504516			



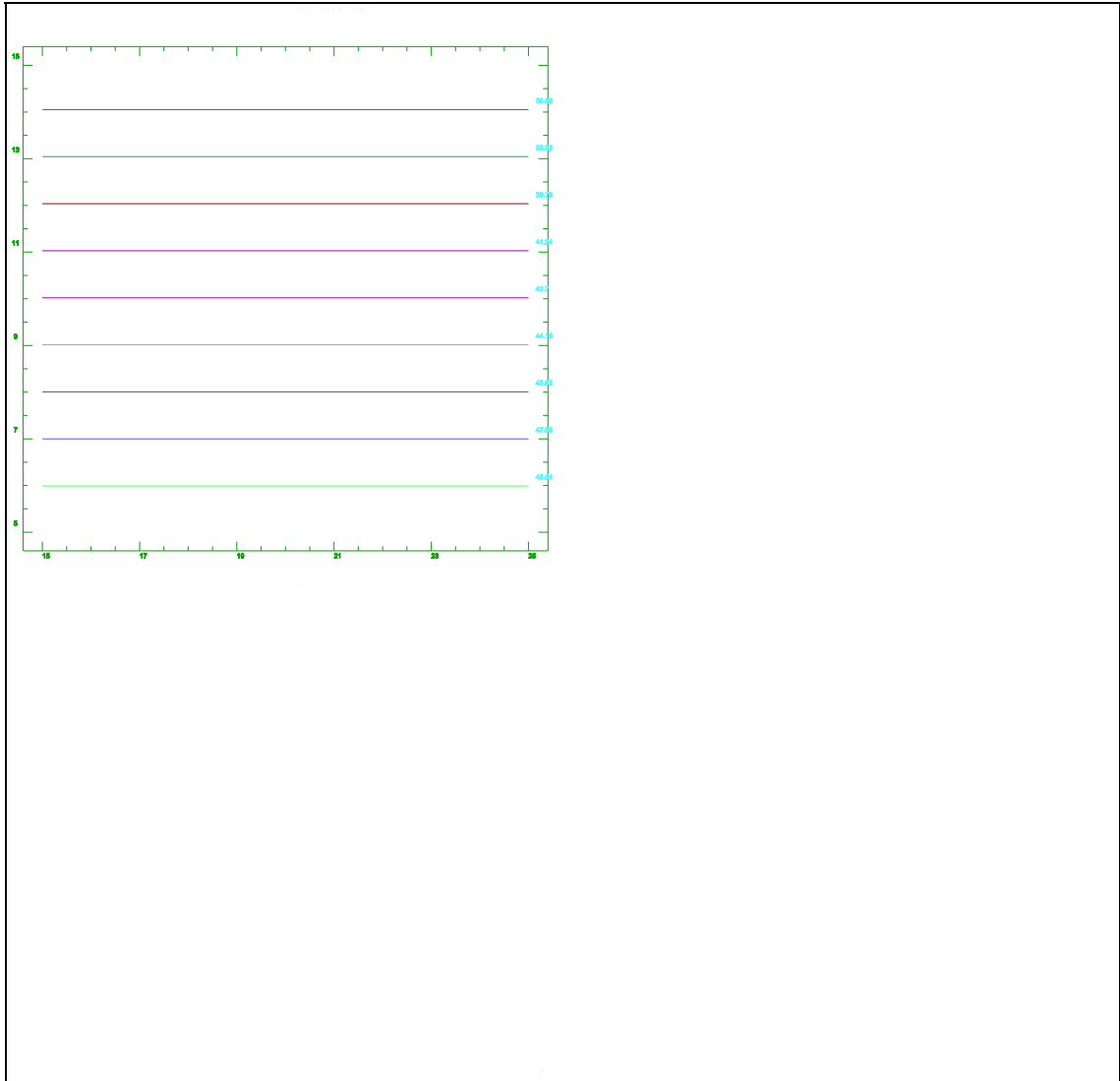
- Resistència a la tracció

ANOVA for RT : Mim-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	2142.81627	1	2142.8163	5.49	.0389
Total error		4291.53450	11	390.1395	
Total (corr.)		6434.35077	12		
R-squared = 0.333028		R-squared (adj. for d.f.) = 0.272394			



- Allargament a la tracció

ANOVA for All : Mim-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	210.246957	1	210.24696	12.00	.0053
Total error		192.680735	11	17.51643	
Total (corr.)		402.927692	12		
R-squared = 0.521798		R-squared (adj. for d.f.) = 0.478325			



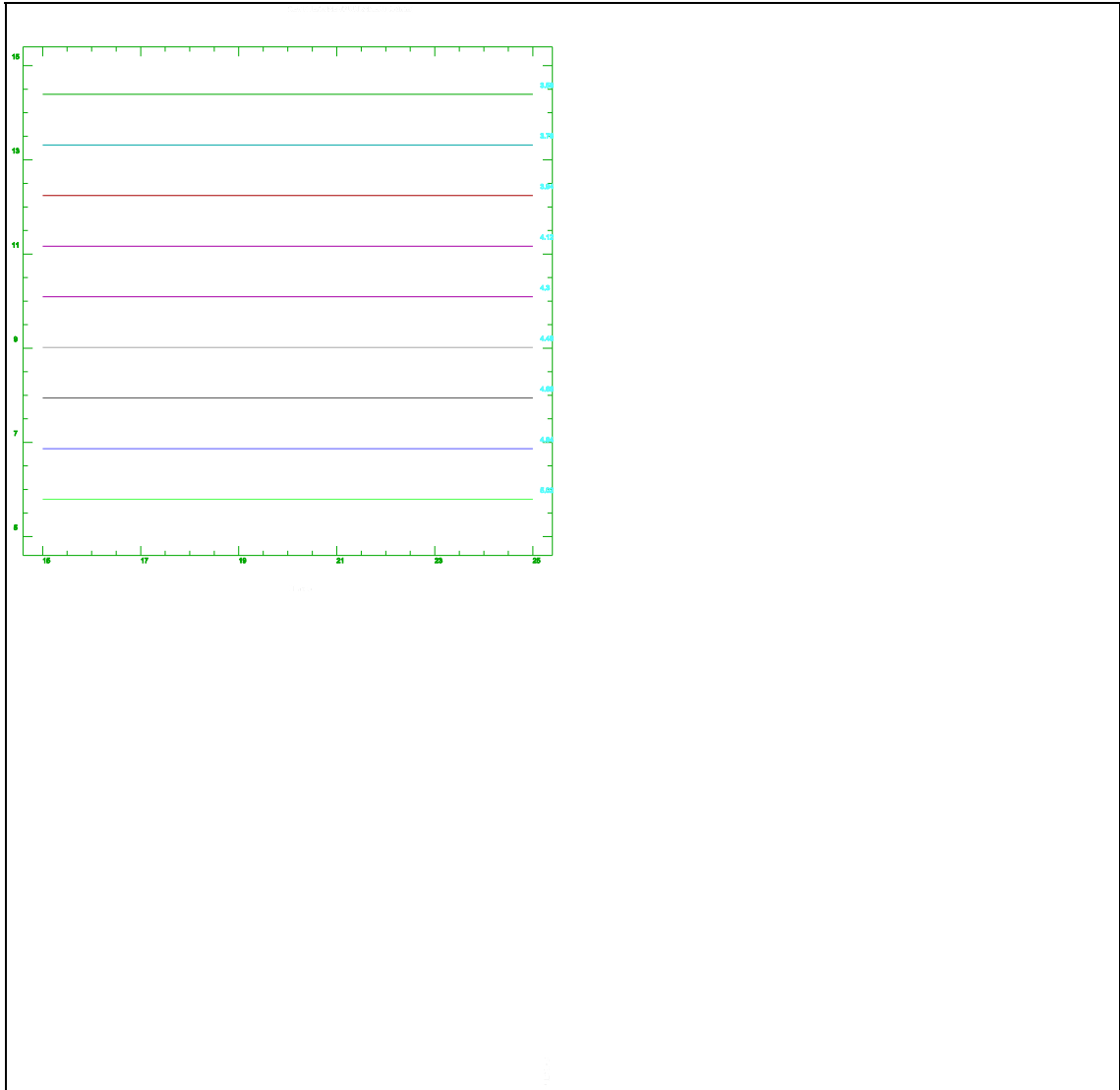
- Resistència a l'esquinçament

ANOVA for RE : Mim-Zn

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	2.80674122	1	2.8067412	4.92	.0484
Total error		6.27018185	11	.5700165	
Total (corr.)		9.07692308	12		

R-squared = 0.309217

R-squared (adj. for d.f.) = 0.246419



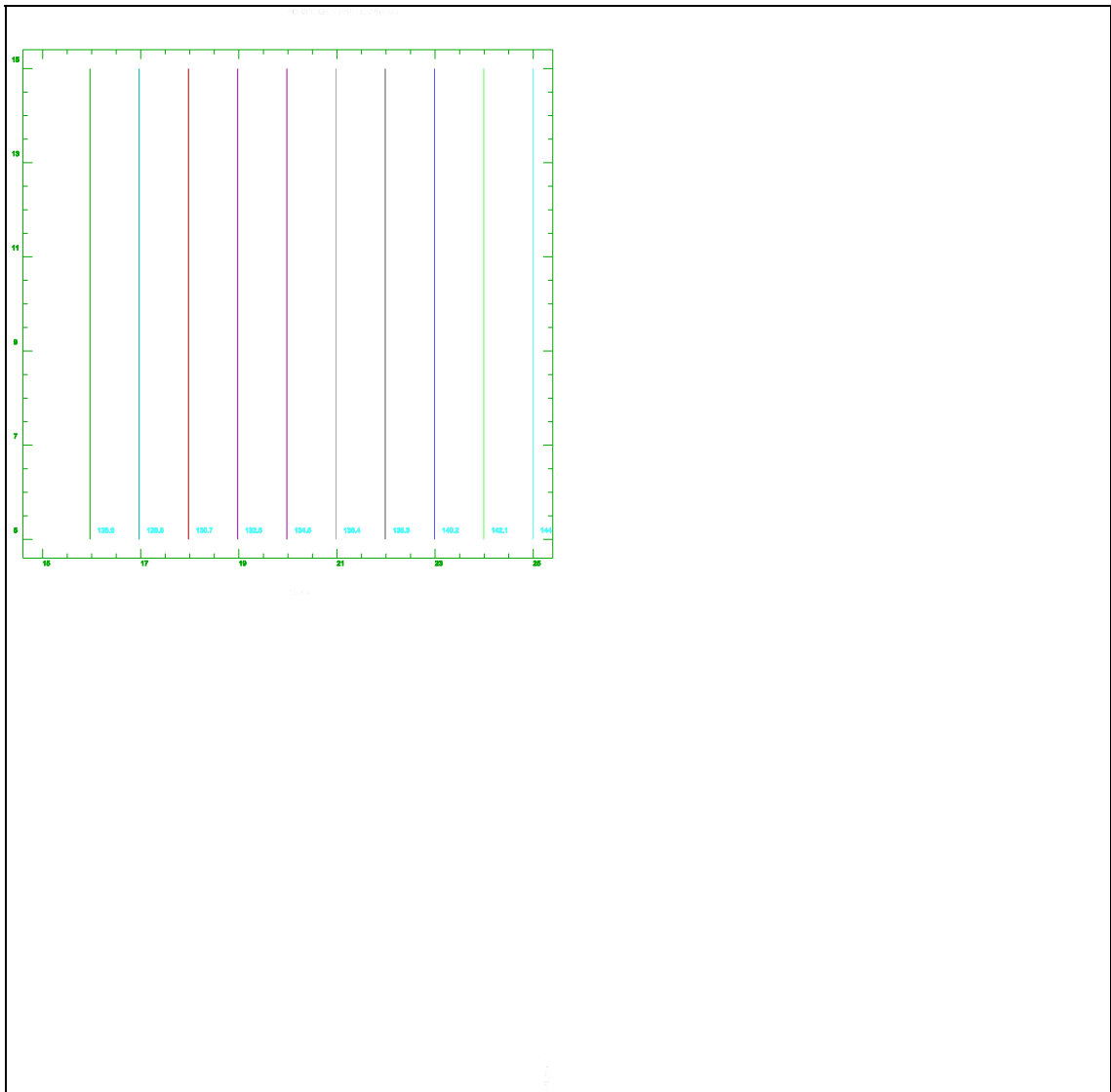
- Absorció d'aigua en 5 minuts

ANOVA for ABS 5' : Mim-Zn

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:Mimosa	359.321673	1	359.32167	17.29	.0016
Total error		228.641020	11	20.78555	
Total (corr.)		587.962692	12		

R-squared = 0.61113

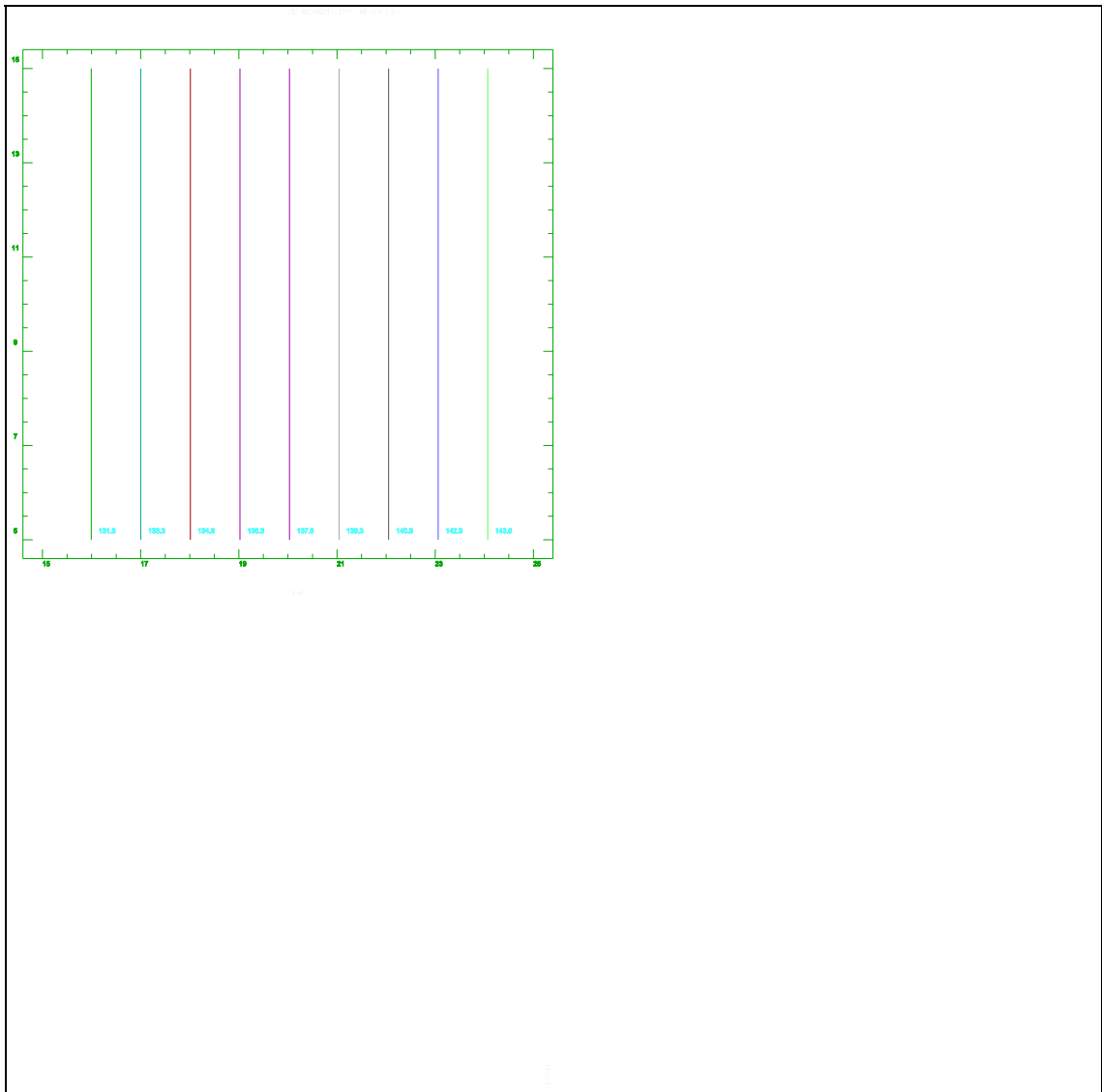
R-squared (adj. for d.f.) = 0.575778



- Absorció d'aigua en 10 minuts

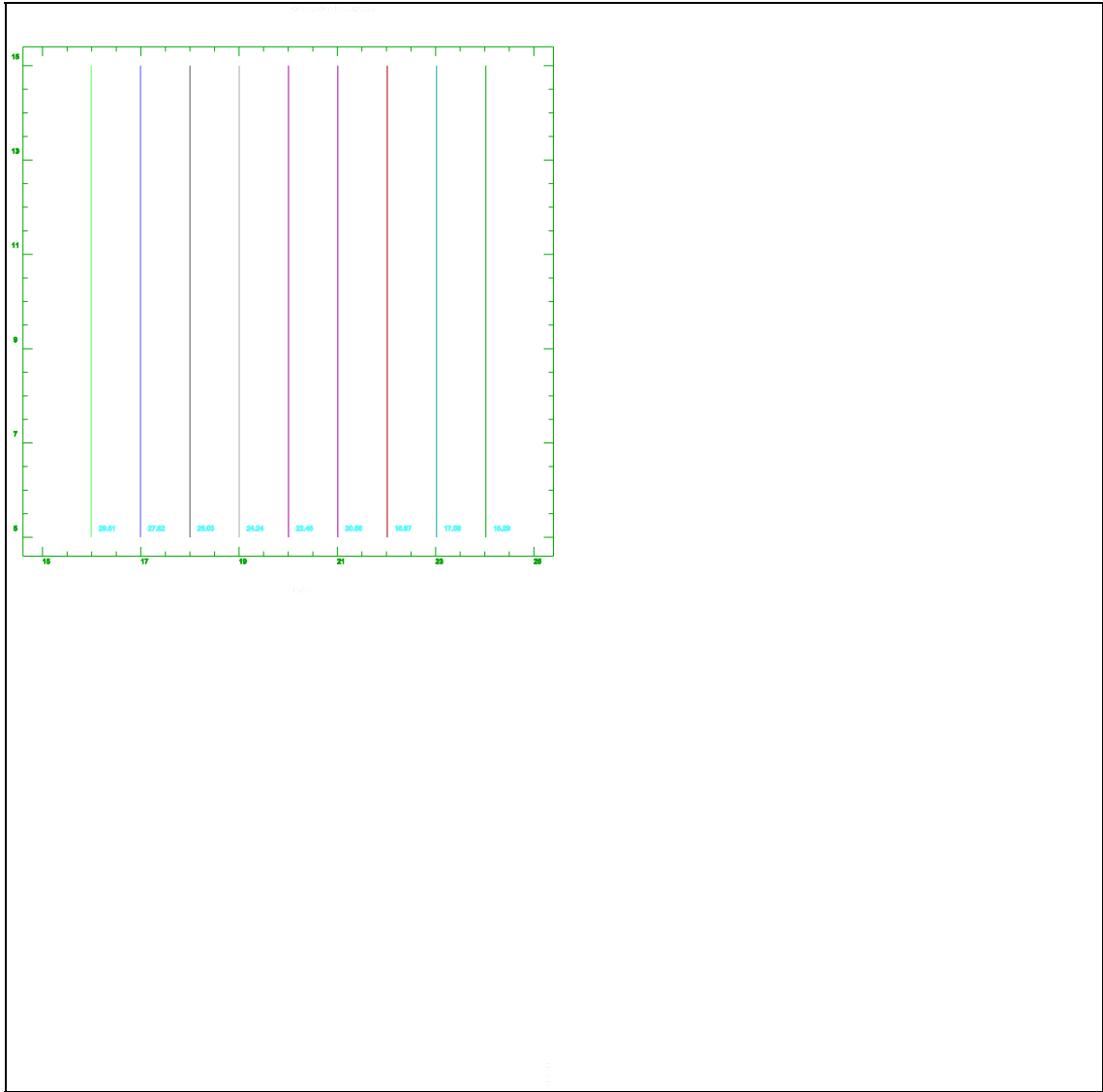
ANOVA for ABS 10' : Mim-Zn

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:Mimosa	221.017900	1	221.01790	14.20	.0031
Total error		171.263408	11	15.56940	
Total (corr.)		392.281308	12		
R-squared = 0.563417		R-squared (adj. for d.f.) = 0.523727			



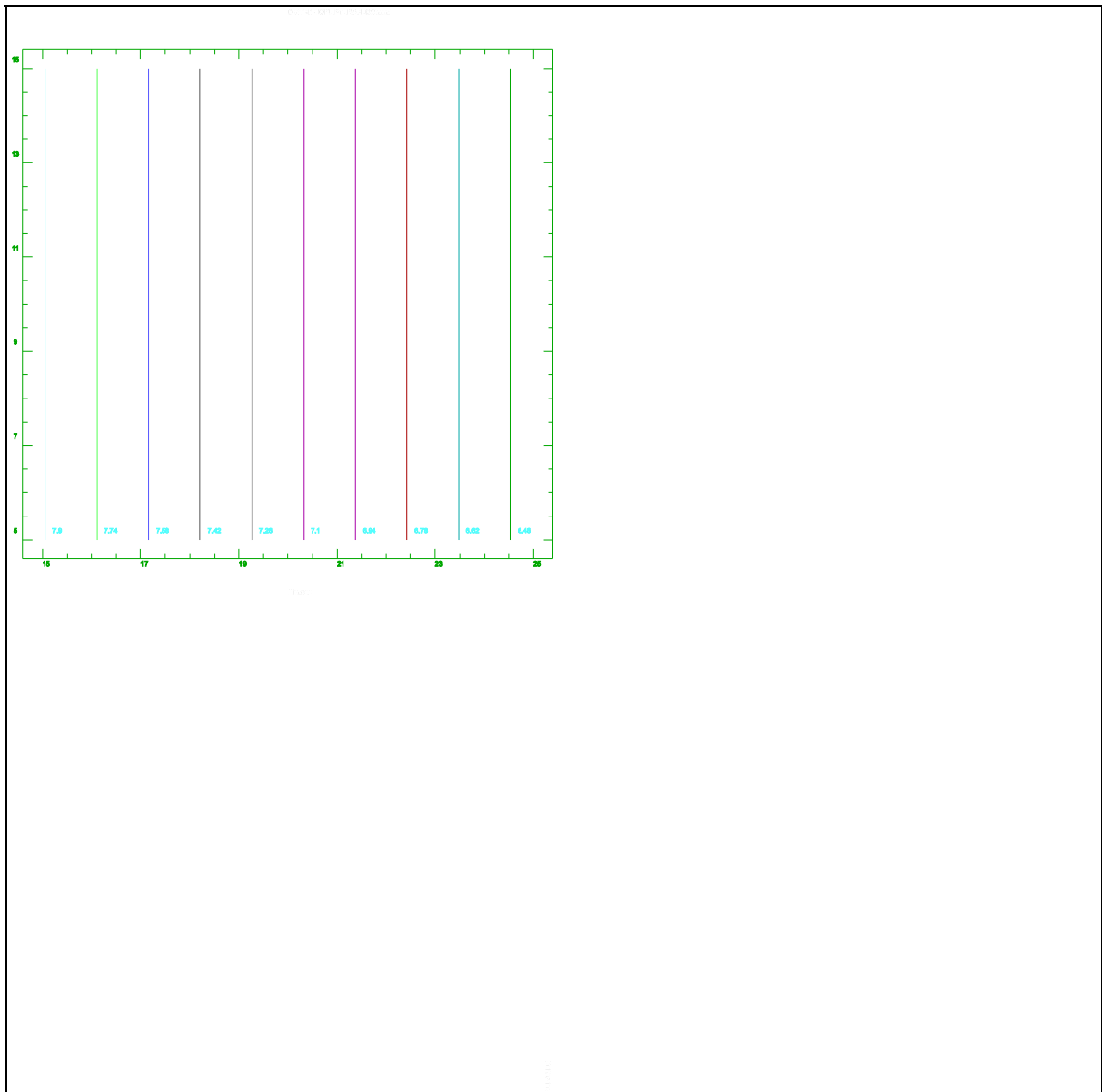
- Força de la Ruptura de Flor

ANOVA for FRF : Mim-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:Mimosa	318.223590	1	318.22359	7.73	.0179
Total error		453.007179	11	41.18247	
Total (corr.)		771.230769	12		
R-squared = 0.412618		R-squared (adj. for d.f.) = 0.359219			



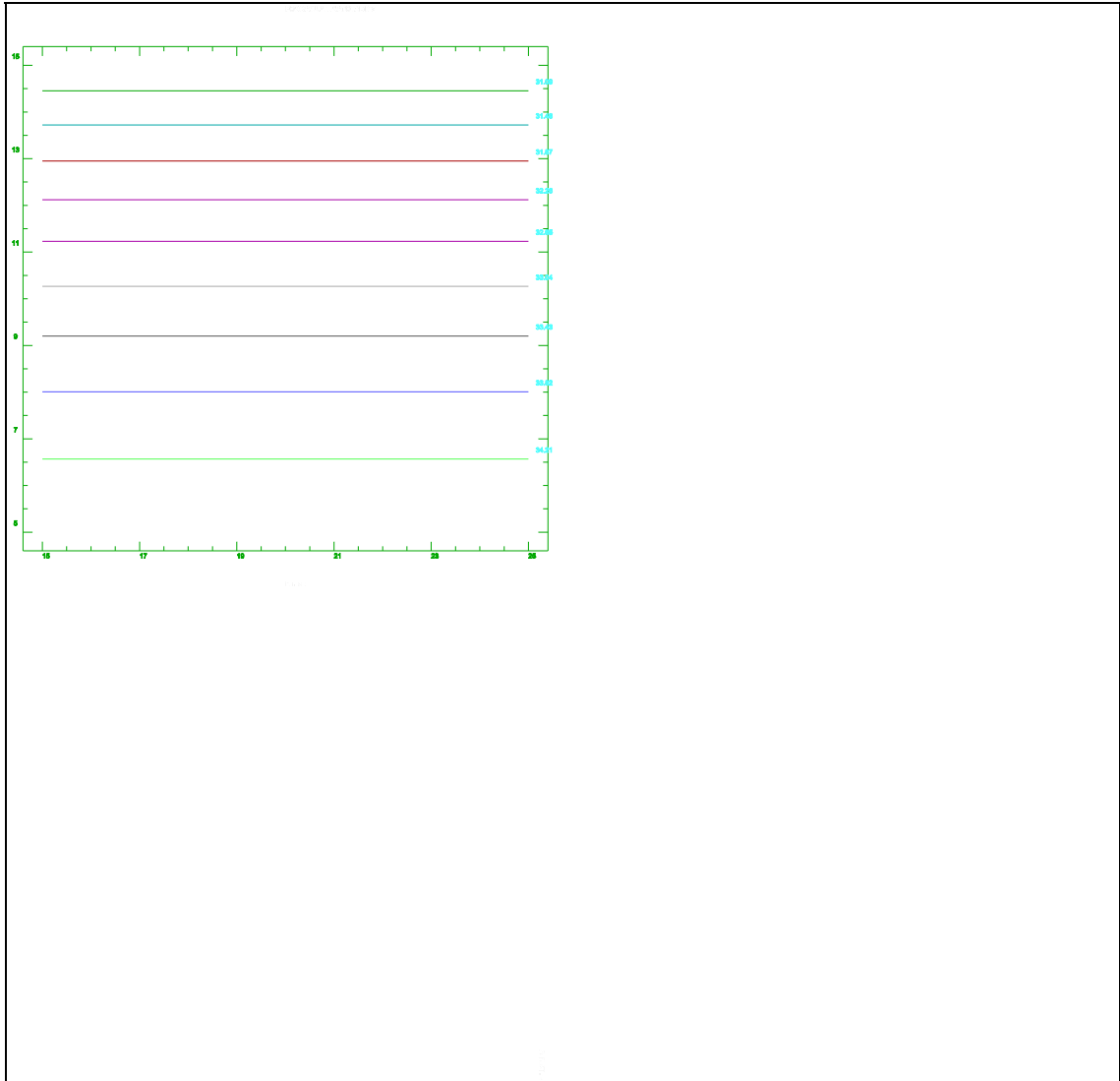
- Distensió de la Ruptura de Flor

ANOVA for DRF : Mim-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:Mimosa	2.31157755	1	2.3115775	4.56	.0560
Total error		5.57499168	11	.5068174	
Total (corr.)			7.88656923	12	
R-squared = 0.293103		R-squared (adj. for d.f.) = 0.22884			



- Força de la Ruptura Total

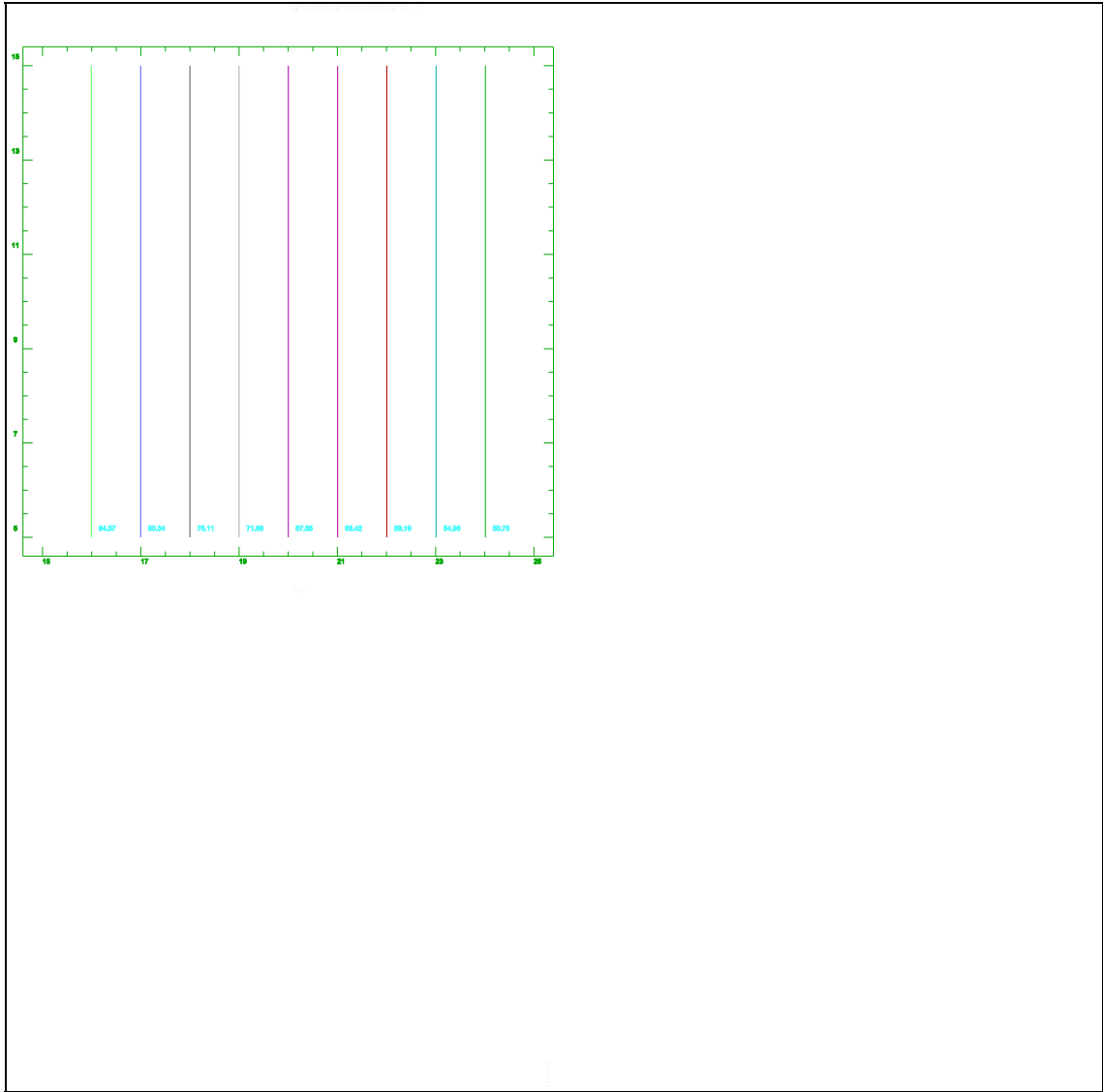
ANOVA for FRT : Mim-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
BB	118.848578	1	118.84858	8.54	.0139
Total error		153.151422	11	13.92286	
Total (corr.)		272.000000	12		
R-squared = 0.436943		R-squared (adj. for d.f.) = 0.385756			



- % Força de la Ruptura de Flor/ Força de la Ruptura

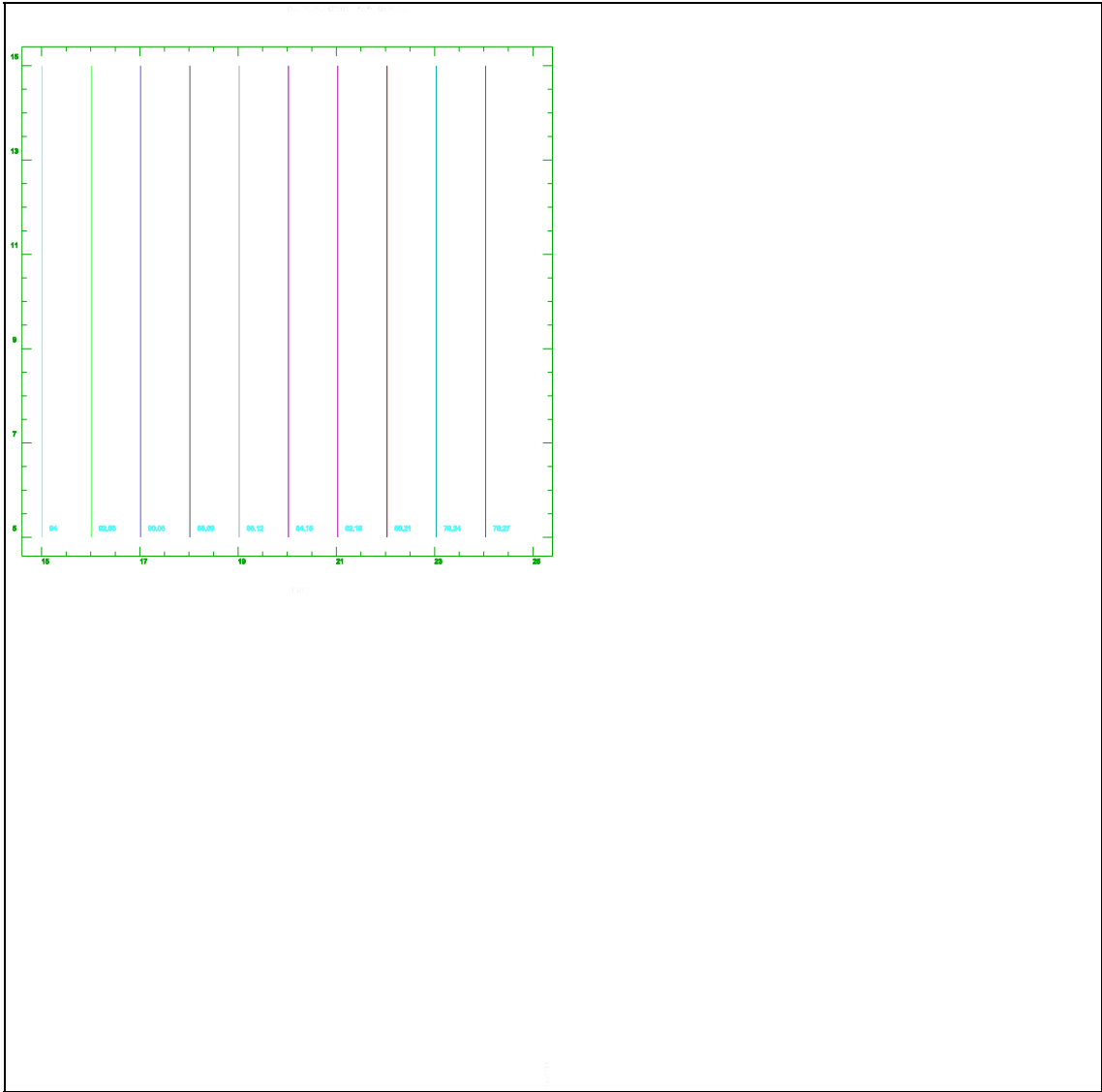
Total

ANOVA for % FRF/FRT : Mim-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:Mimosa	1783.43684	1	1783.4368	7.27	.0208
Total error		2696.71393	11	245.1558	
Total (corr.)		4480.15077	12		
R-squared = 0.398075		R-squared (adj. for d.f.) = 0.343355			



- % Dist. de la R. de Flor/Dist. de la R. Total

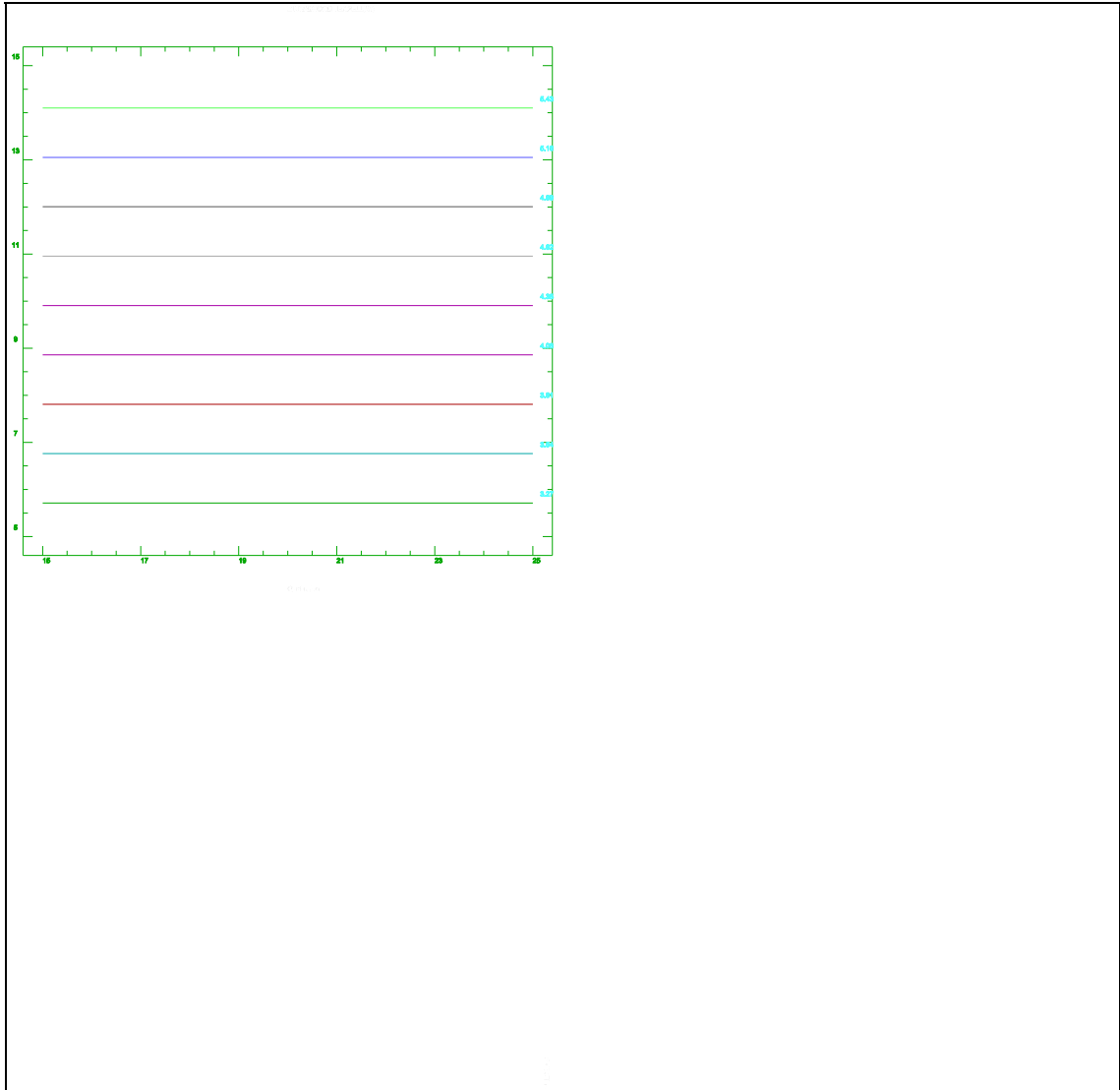
ANOVA for % DRF/DRT : Mim-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:Mimosa	386.253177	1	386.25318	6.74	.0248
Total error		630.186823	11	57.28971	
Total (corr.)		1016.44000	12		
R-squared = 0.380006		R-squared (adj. for d.f.) = 0.323643			



3. ADOBAMENT MIXT QUEBRATXO-ZINC

- % Zinc absorbit en la pell

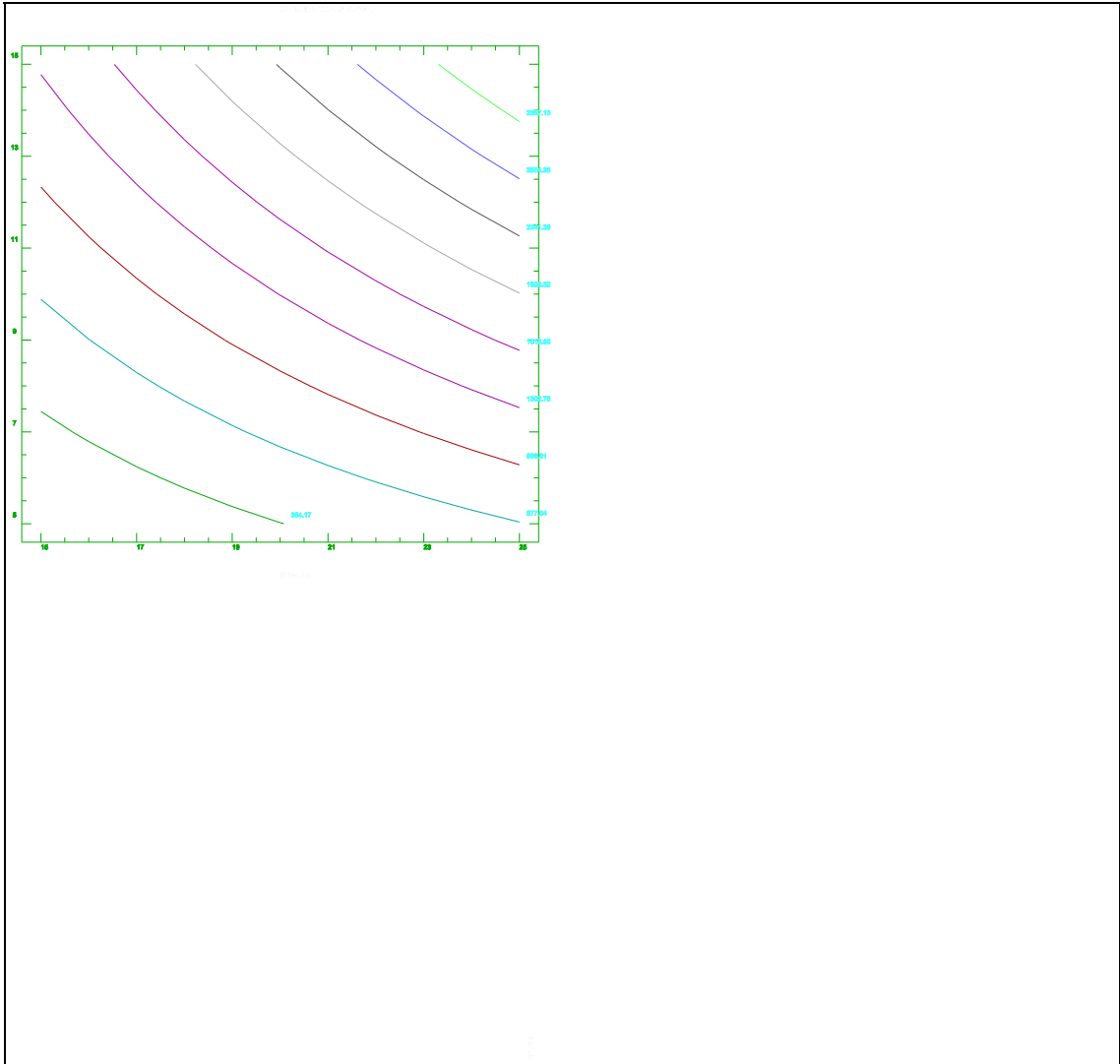
ANOVA for % Zn pell : Queb-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	6.63942315	1	6.6394231	63.69	.0000
Total error		1.14668455	11	.1042440	
Total (corr.)		7.78610769	12		
R-squared = 0.852727					R-squared (adj. for d.f.) = 0.839338



- Contingut de Zinc en el bany residual

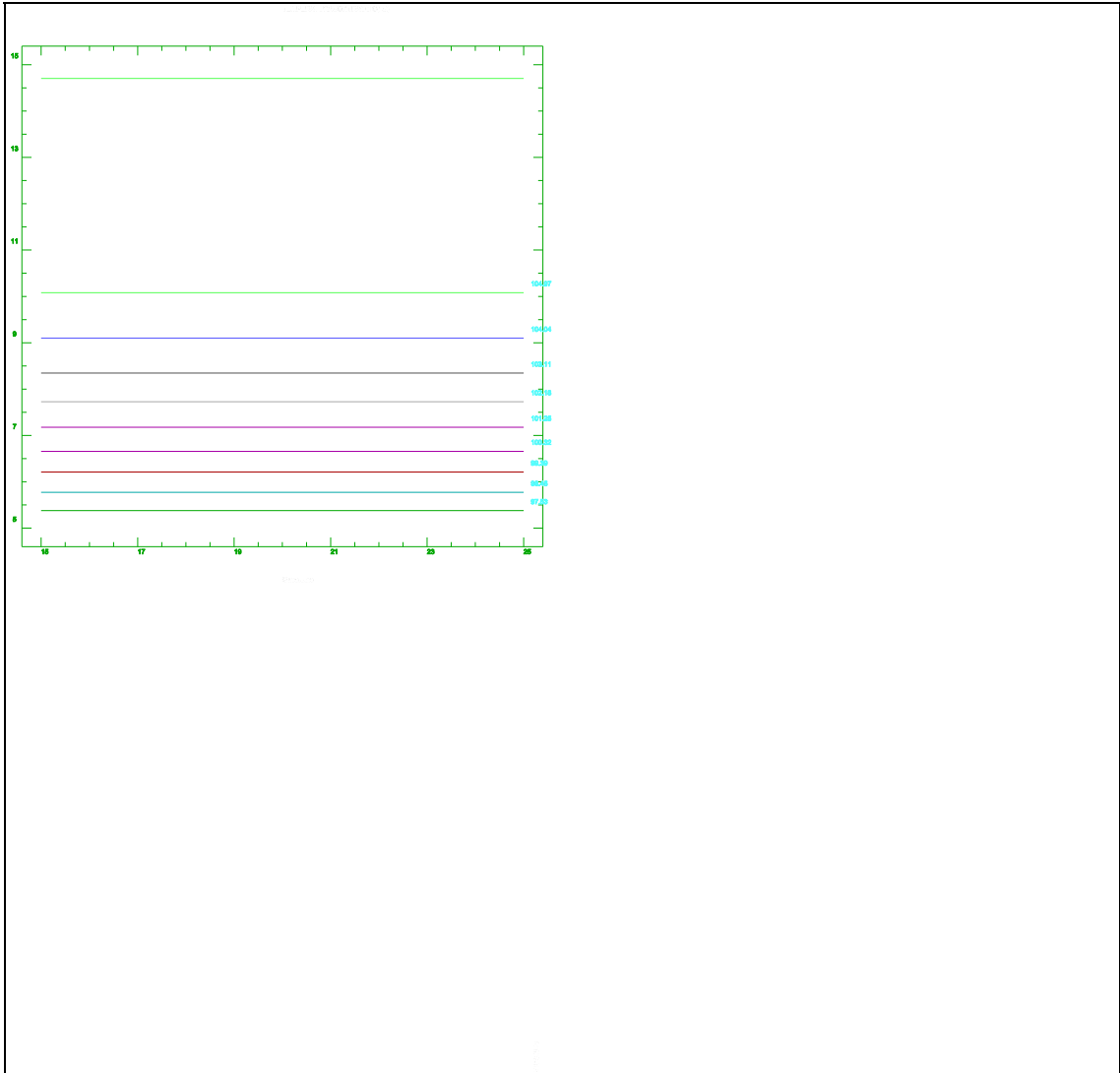
ANOVA for Zn en bany : Queb-Zinc

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	3038867.18	1	3038867.2	19.74	.0012
AB	962361.00	1	962361.0	6.25	.0314
Total error		1539772.59	10	153977.3	
Total (corr.)		5541000.77	12		
R-squared = 0.722113		R-squared (adj. for d.f.) = 0.666535			



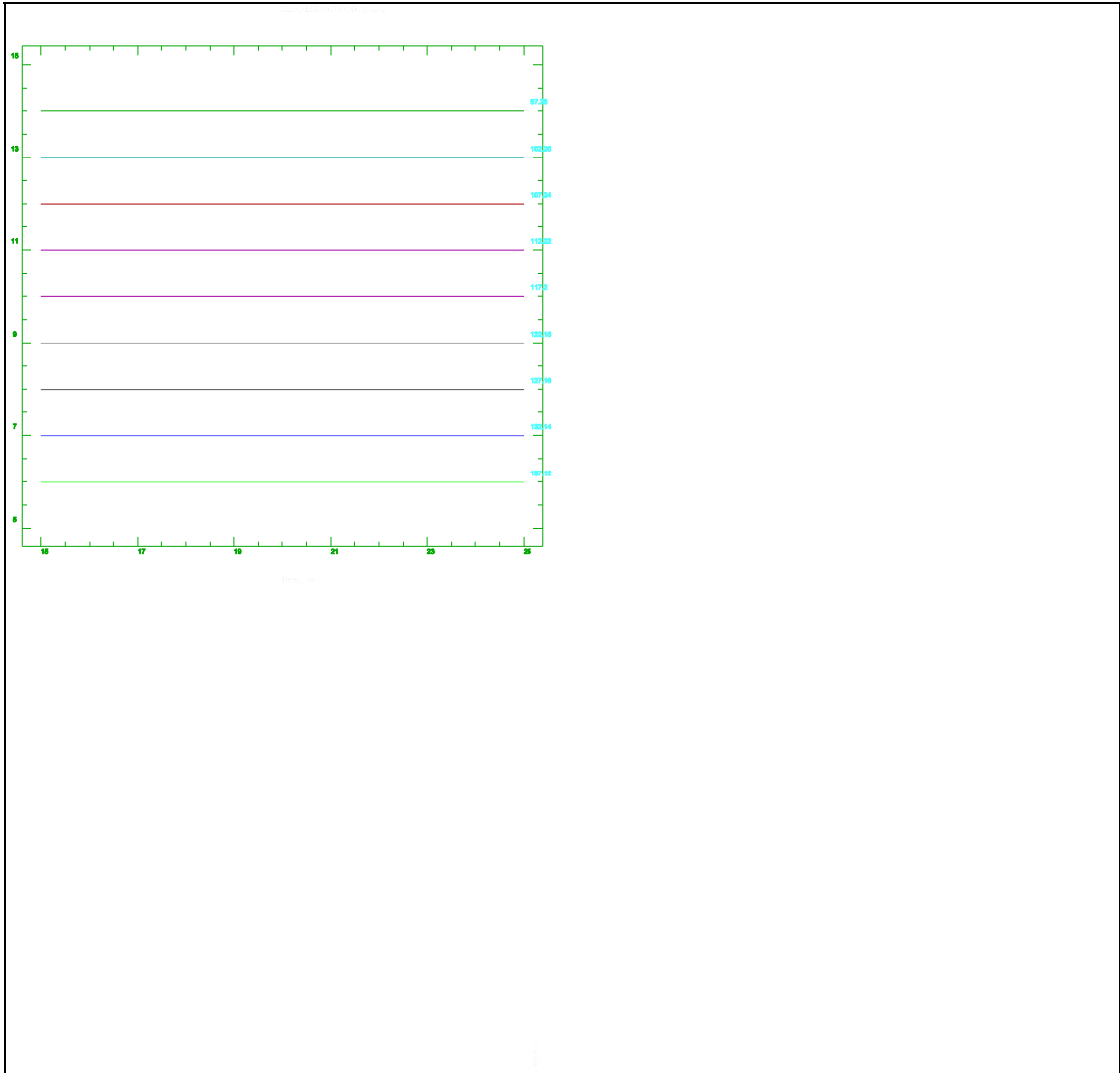
- Temperatura de contracció

ANOVA for Tc : Queb-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	65.9510866	1	65.951087	13.28	.0045
BB	31.4748735	1	31.474874	6.34	.0305
Total error		49.6509630	10	4.965096	
Total (corr.)			147.076923	12	
R-squared = 0.662415		R-squared (adj. for d.f.) = 0.594898			



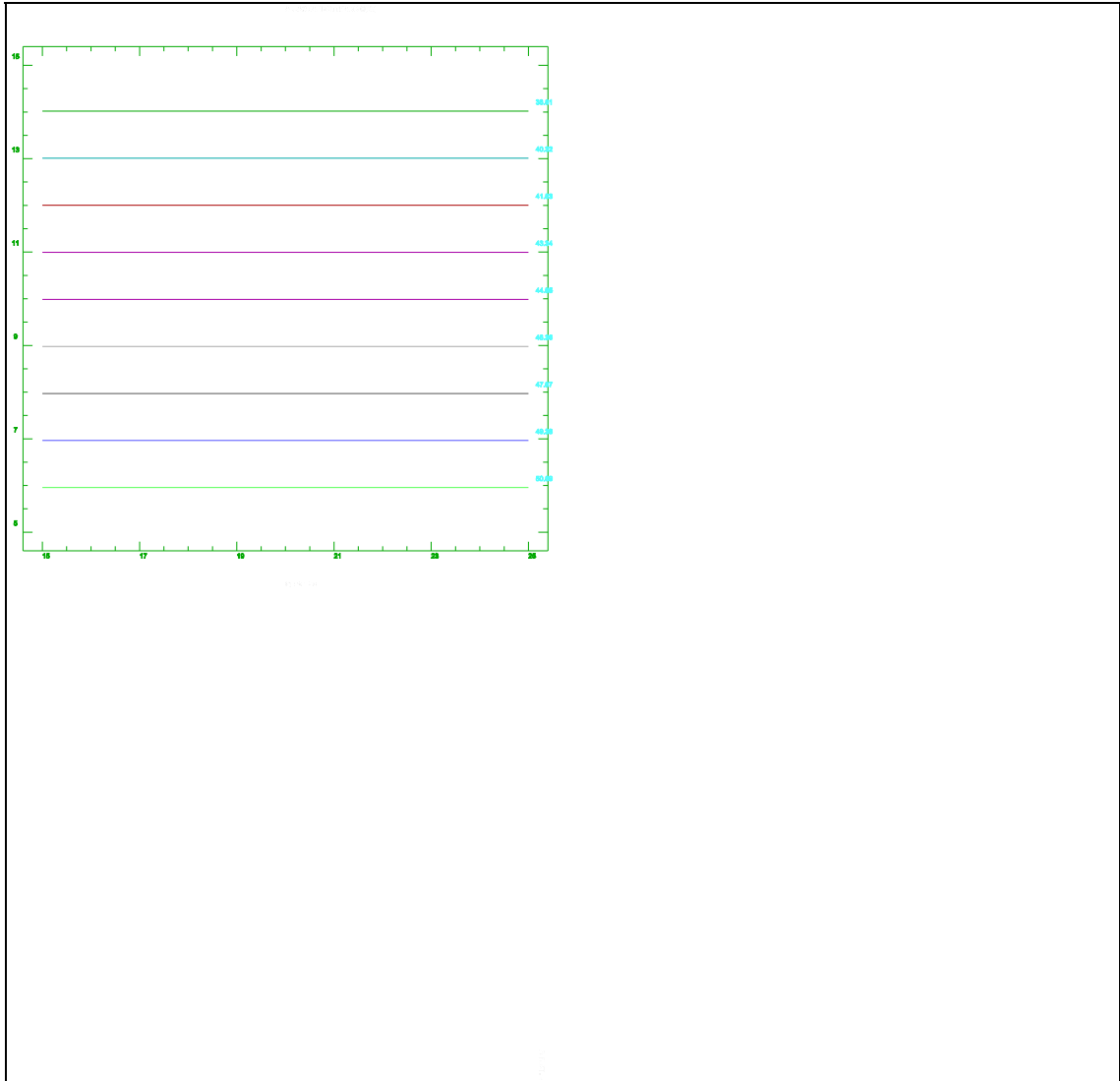
- Resistència a la tracció

ANOVA for RT : Queb-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	2478.22190	1	2478.2219	9.63	.0100
Total error		2830.87503	11	257.3523	
Total (corr.)		5309.09692	12		
R-squared = 0.466788		R-squared (adj. for d.f.) = 0.418314			



- Allargament a la tracció

ANOVA for All : Queb-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	224.792105	1	224.79211	8.28	.0151
Total error		298.815587	11	27.16505	
Total (corr.)		523.607692	12		
R-squared = 0.429314		R-squared (adj. for d.f.) = 0.377433			



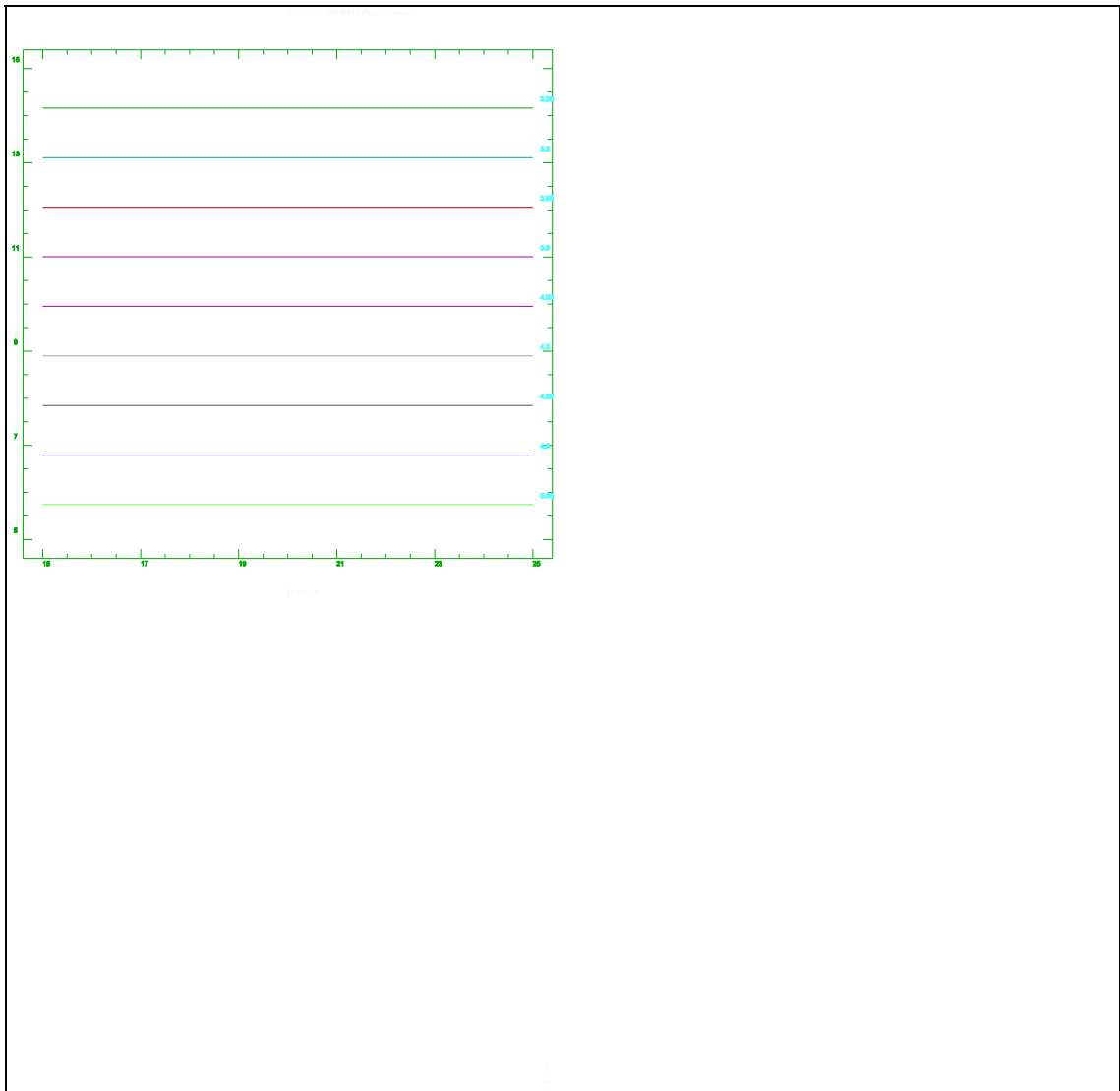
- Resistència a l'Esquinçament

ANOVA for RE : Queb-Zn

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	5.64733287	1	5.6473329	14.78	.0027
Total error		4.20343636	11	.3821306	
Total (corr.)		9.85076923	12		

R-squared = 0.573289

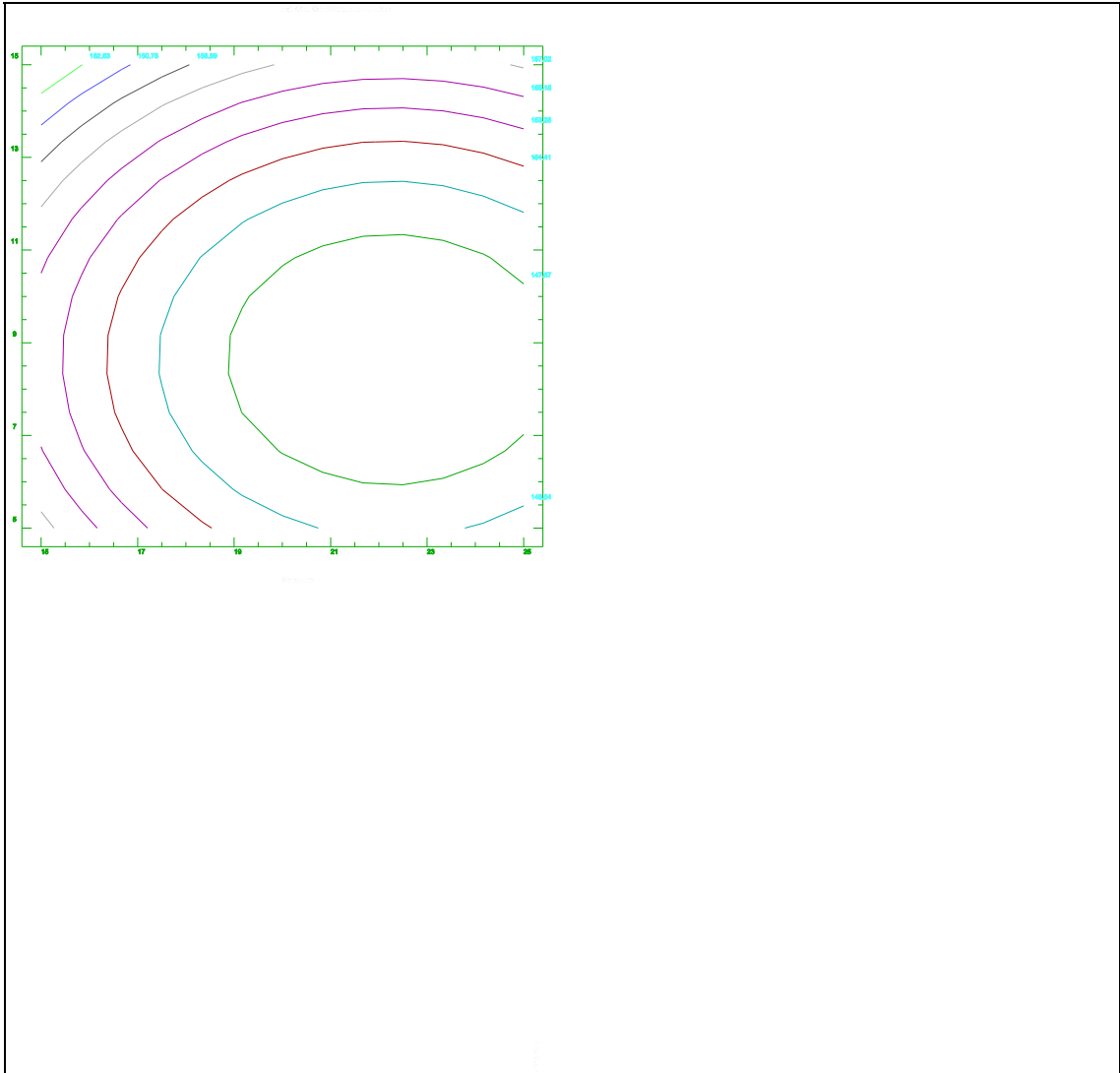
R-squared (adj. for d.f.) = 0.534497



- Absorció d'aigua en 5 minuts

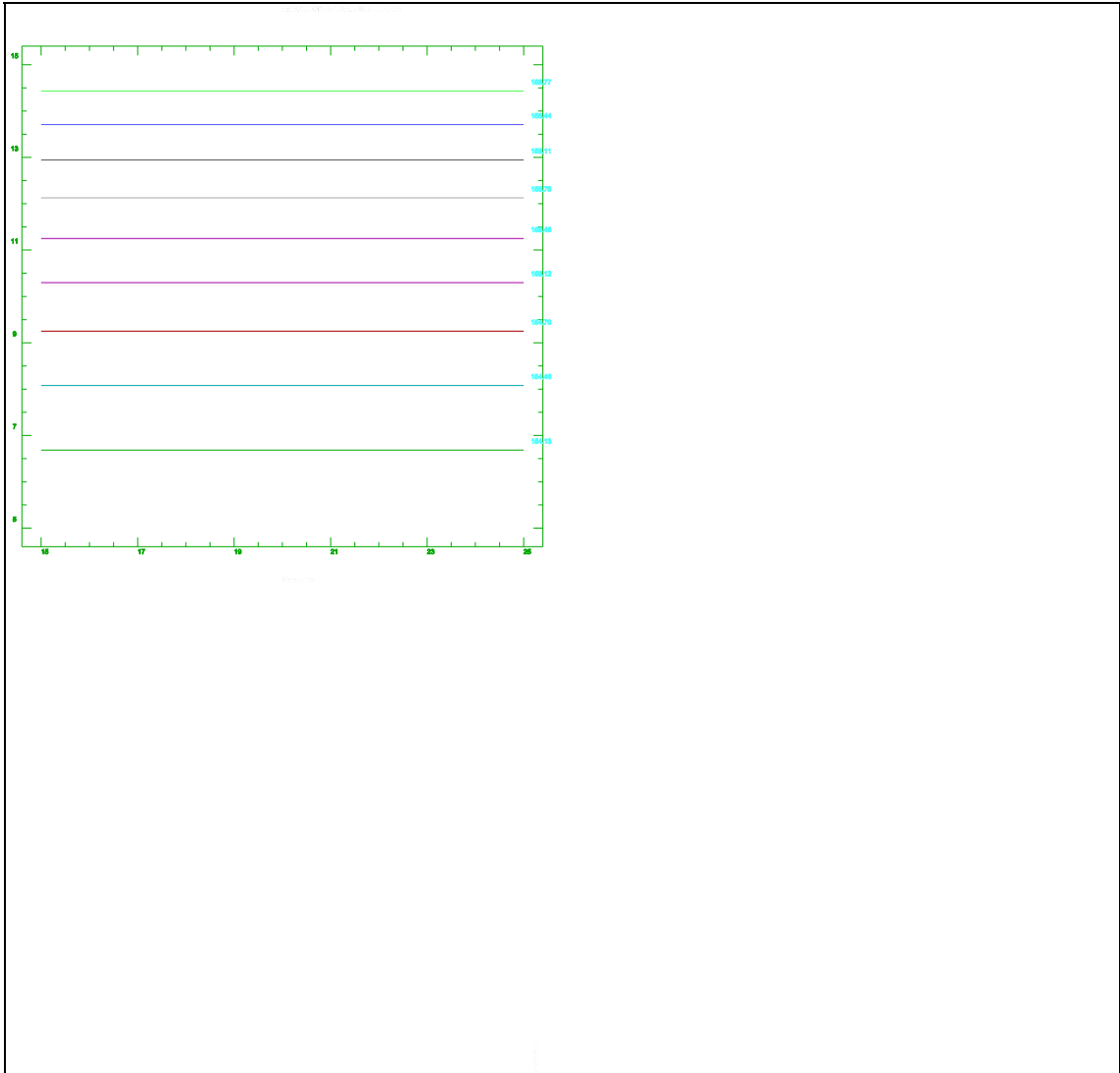
ANOVA for ABS 5' : Queb-Zn

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:Quebratxo	59.1103136	1	59.110314	11.33	.0098
B:Zinc	45.1520552	1	45.152055	8.66	.0186
AA	93.5982916	1	93.598292	17.94	.0029
BB	66.7669596	1	66.766960	12.80	.0072
Total error		41.7300502	8	5.216256	
Total (corr.)		288.172231	12		
R-squared = 0.855191		R-squared (adj. for d.f.) = 0.782786			



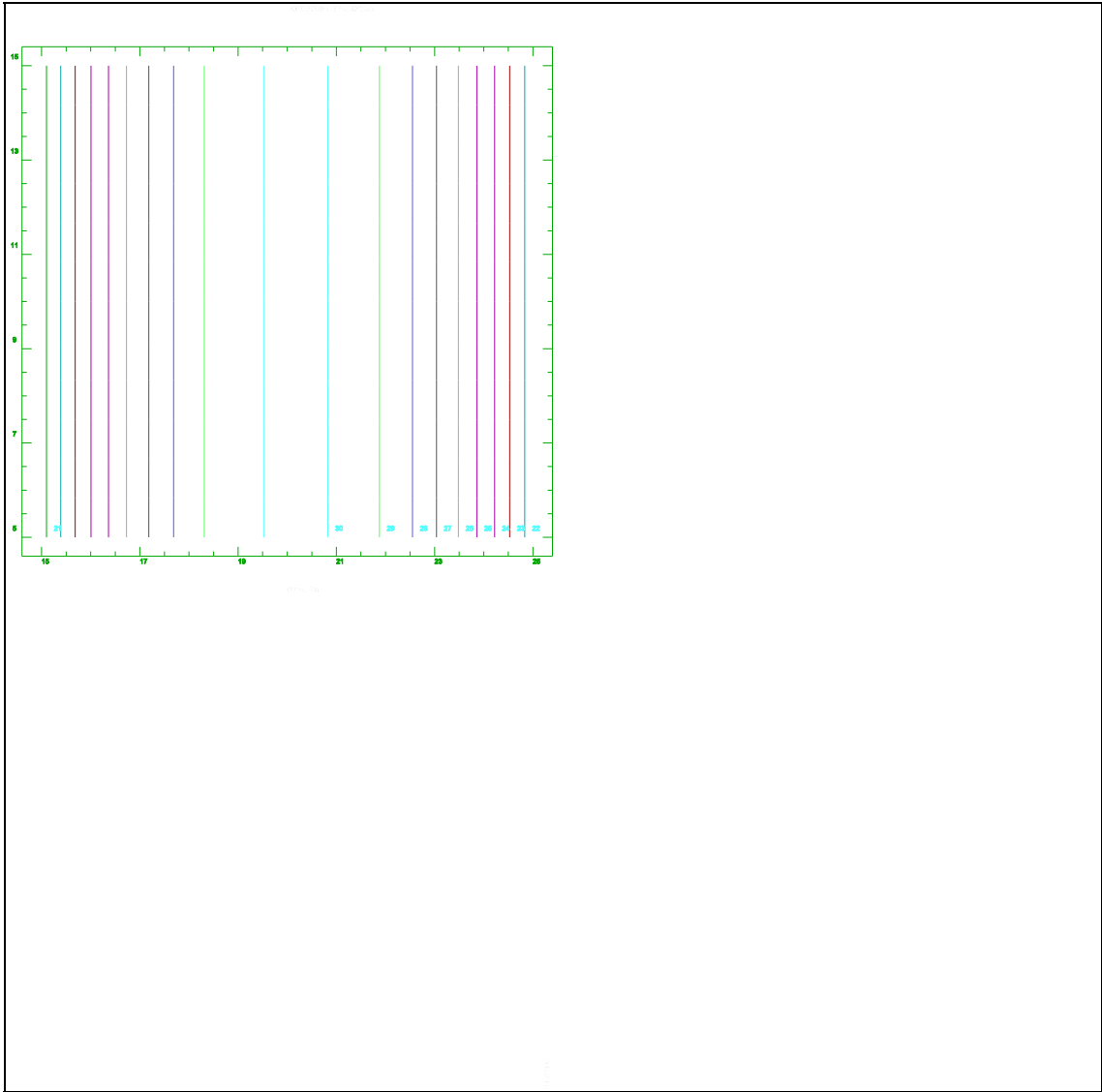
- Absorció d'aigua en 10 minuts

ANOVA for ABS 10' : Queb-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
BB	127.538736	1	127.53874	4.91	.0487
Total error		285.804141	11	25.98219	
Total (corr.)			413.342877	12	
R-squared = 0.308554		R-squared (adj. for d.f.) = 0.245696			



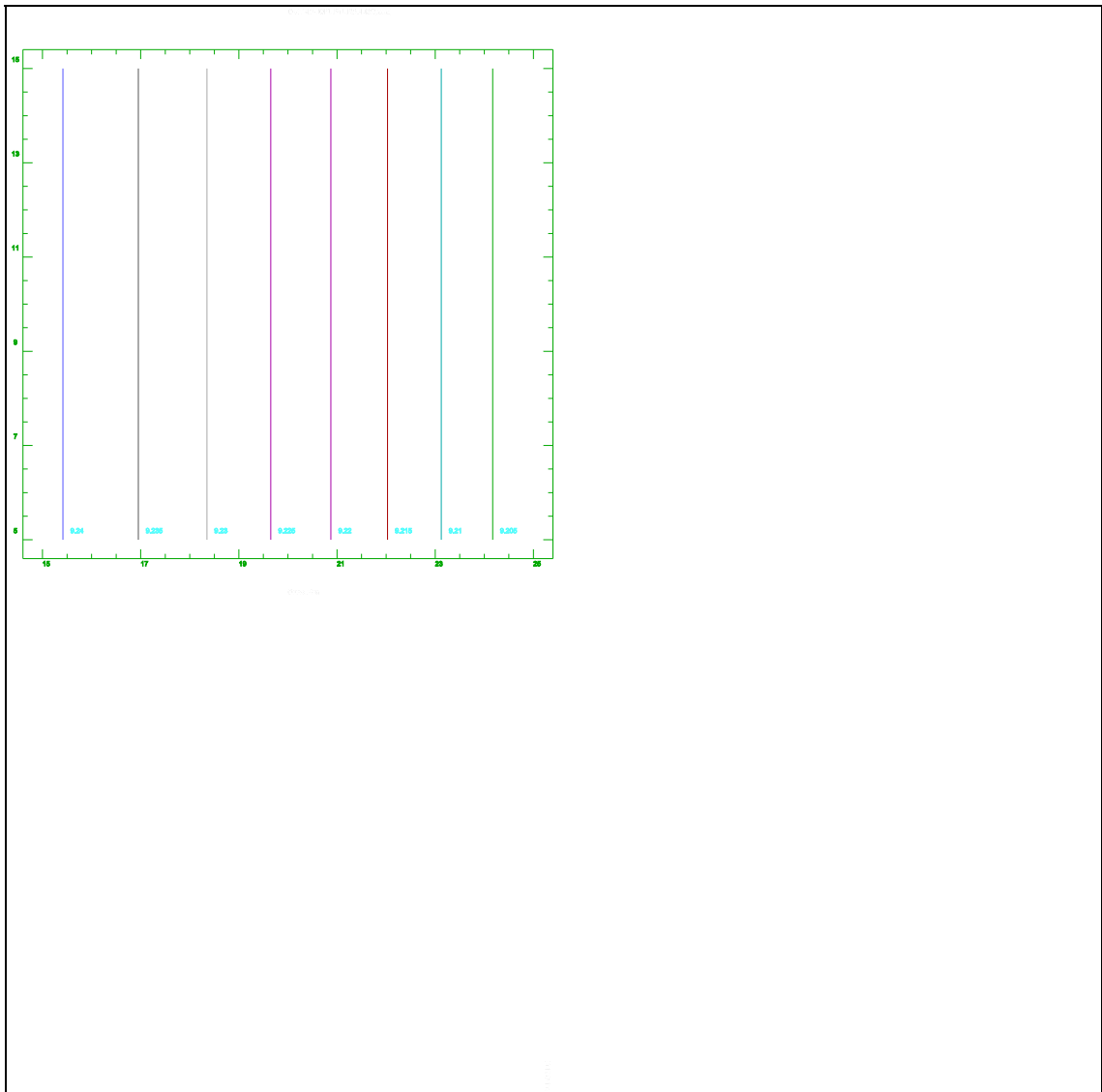
- Força de la Ruptura de Flor

ANOVA for FRF : Queb-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:Quebratxo	126.392287	1	126.39229	11.83	.0063
AA	110.777617	1	110.77762	10.37	.0092
Total error		106.830096	10	10.68301	
Total (corr.)		344.000000	12		
R-squared = 0.689447		R-squared (adj. for d.f.) = 0.627337			



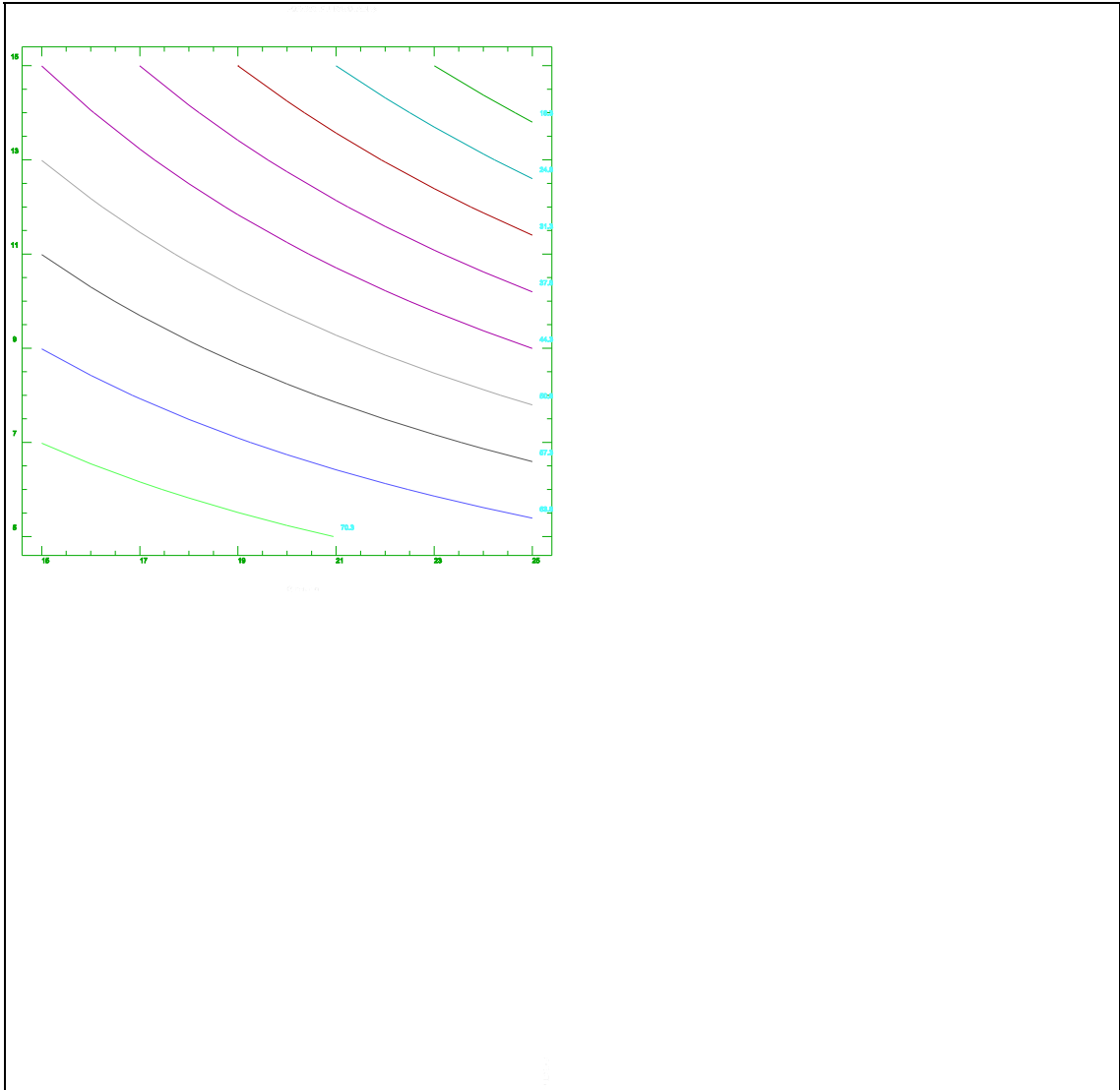
- Distensió de la Ruptura de Flor

ANOVA for DRF : Queb-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
AA	7.7705823	1	7.7705823	3.95	.0722
Total error		21.6139100	11	1.9649009	
Total (corr.)		29.3844923	12		
R-squared = 0.264445		R-squared (adj. for d.f.) = 0.197576			



- Força de la Ruptura Total

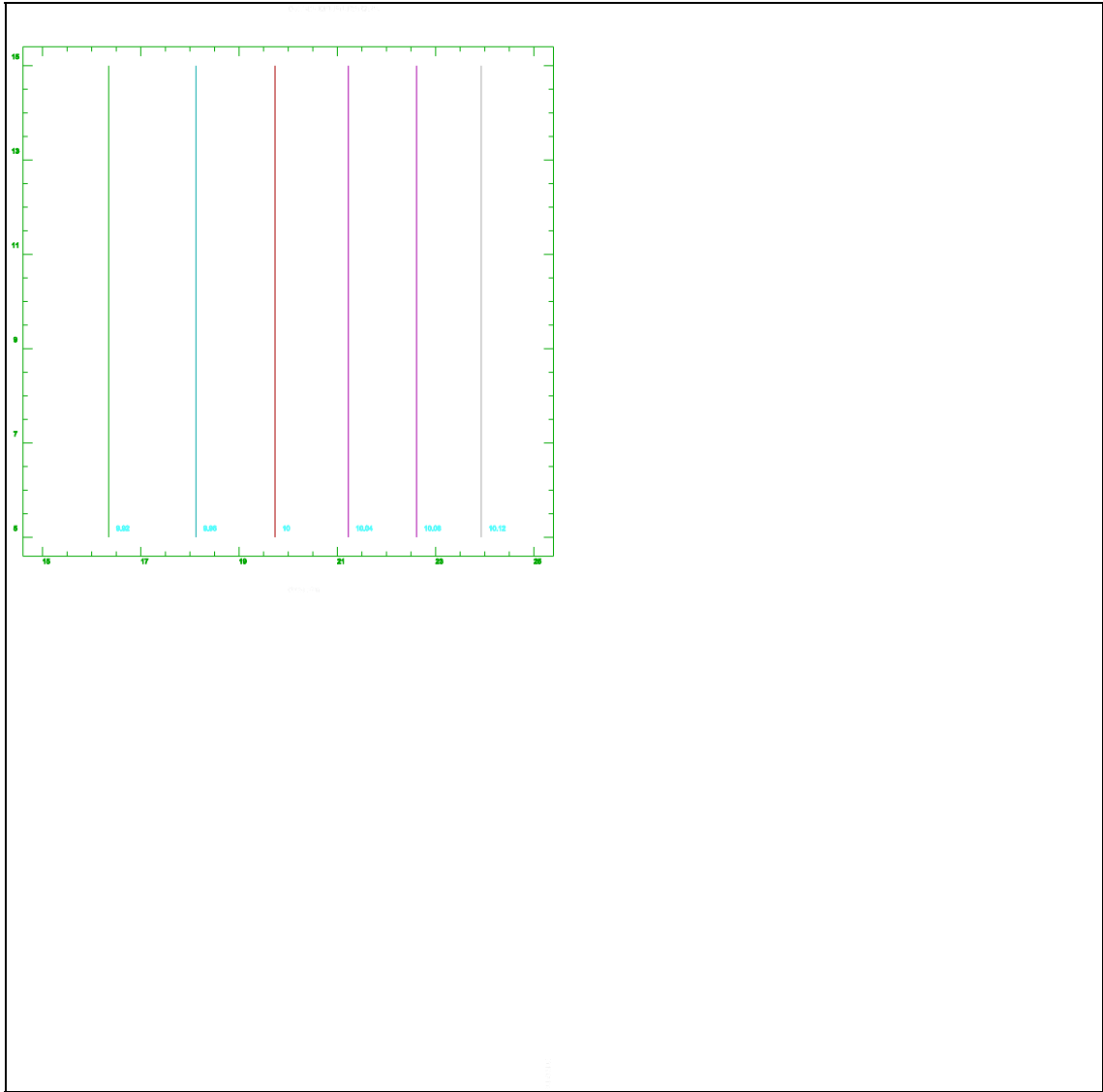
ANOVA for FRT : Queb-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
AB	100.000000	1	100.000000	4.99	.0472
Total error		220.307692	11	20.027972	
Total (corr.)		320.307692	12		
R-squared = 0.3122		R-squared (adj. for d.f.) = 0.249673			



- Distensió de la Ruptura Total

ANOVA for DRT : Queb-Zn

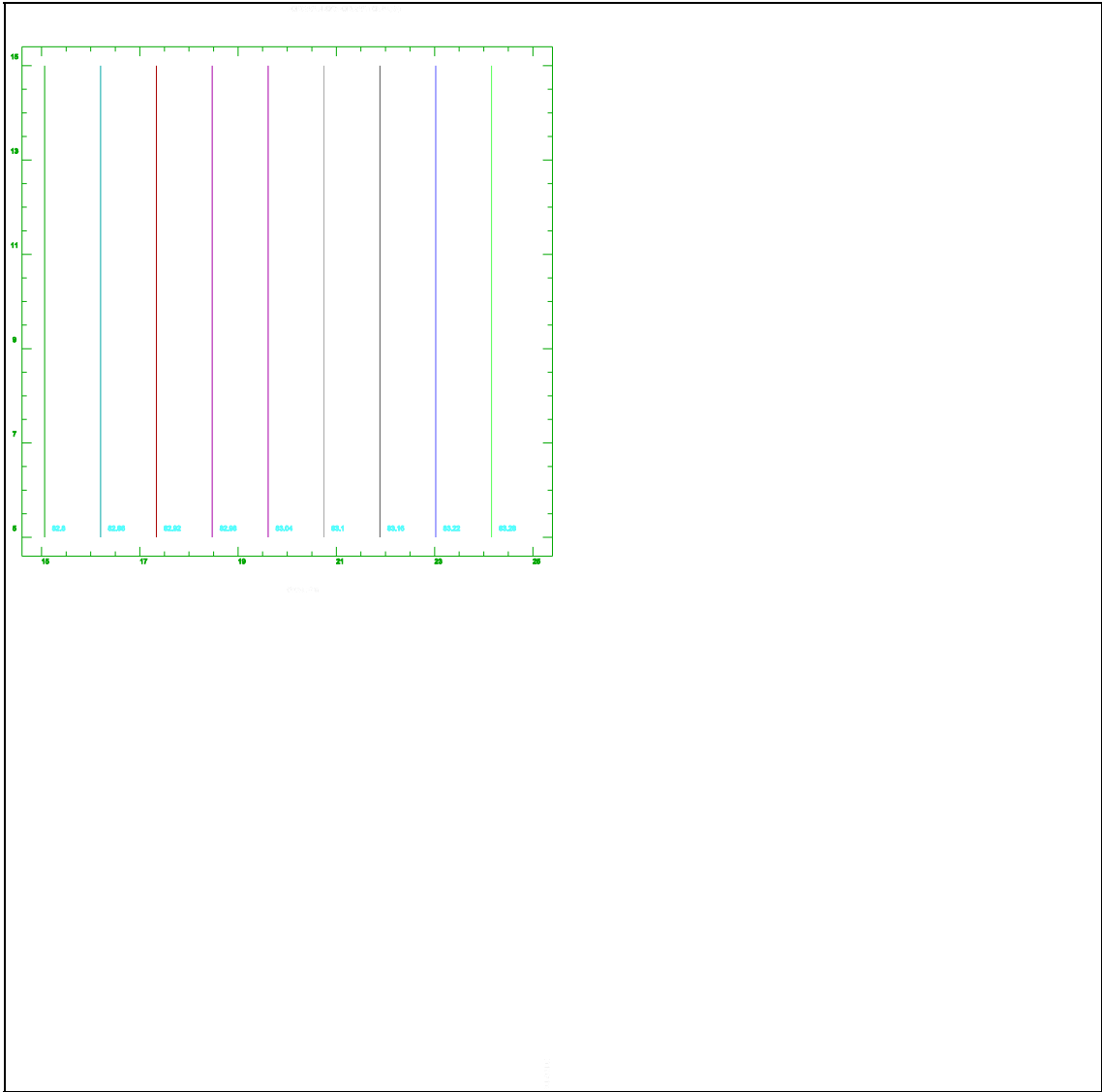
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
AA	5.4533931	1	5.4533931	3.73	.0795
Total error		16.0735299	11	1.4612300	
Total (corr.)			21.5269231	12	
R-squared = 0.253329		R-squared (adj. for d.f.) = 0.18545			



- % Força de la Ruptura de Flor/ Força de la Ruptura

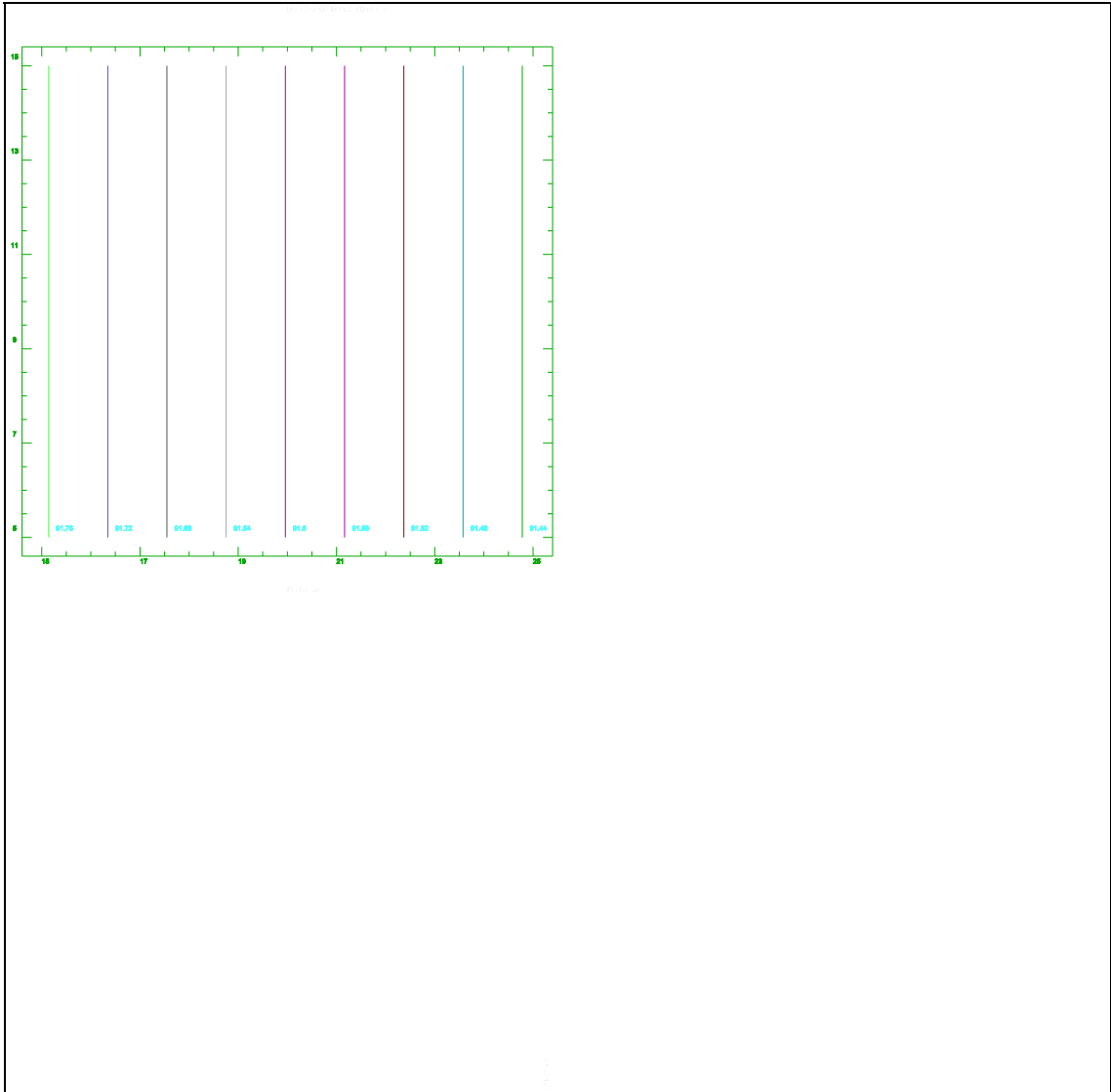
Total

ANOVA for % FRF/FRT : Queb-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:Quebratxo	1145.36703	1	1145.3670	6.51	.0269
Total error		1935.76528	11	175.9787	
Total (corr.)	3081.13231	12			R-squared = 0.371736
					R-squared (adj. for d.f.) = 0.314621



- % Distensió de la Ruptura de Flor / Distensió de la Ruptura Total

ANOVA for % DRF/DRT : Queb-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:Quebratxo	247.849105	1	247.84910	12.50	.0047
Total error		218.100126	11	19.82728	
Total (corr.)		465.949231	12		
R-squared = 0.531923		R-squared (adj. for d.f.) = 0.489371			



4.

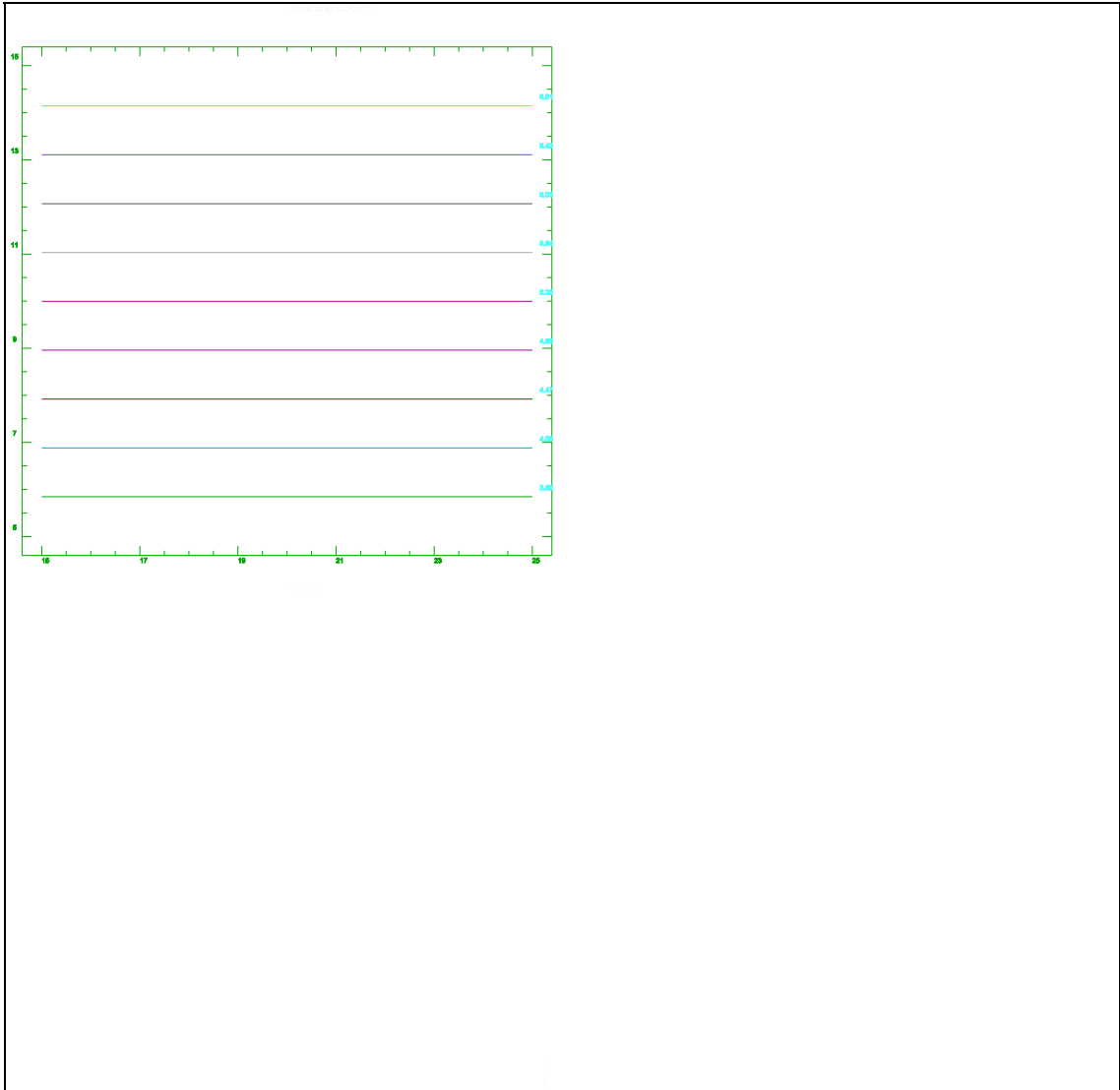
ADOBAMENT

MIXT

CASTANYER-ZINC

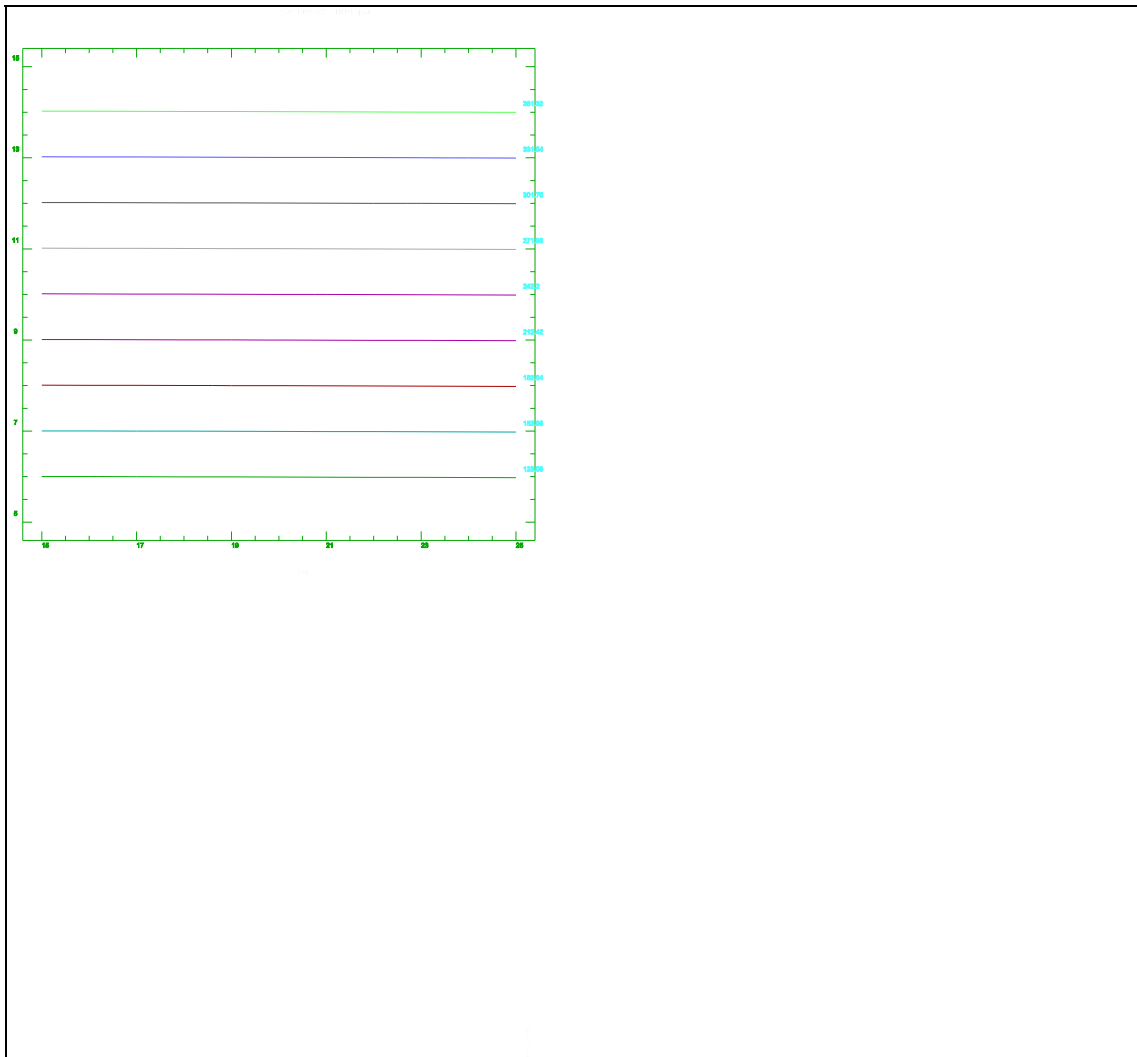
- % Zinc absorbit en la pell

ANOVA for % Zn pell : Cast-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	14.1456230	1	14.145623	36.03	.0001
Total error		4.3187000	11	.392609	
Total (corr.)		18.4643231	12		
R-squared = 0.766106		R-squared (adj. for d.f.) = 0.744843			



- Contingut de Zinc en el bany residual

ANOVA for Zn en bany : Cast-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	88306.1787	1	88306.179	16.98	.0021
AA	33271.5731	1	33271.573	6.40	.0299
Total error		52020.4406	10	5202.044	
Total (corr.)		173598.192	12		
R-squared = 0.70034		R-squared (adj. for d.f.) = 0.640408			



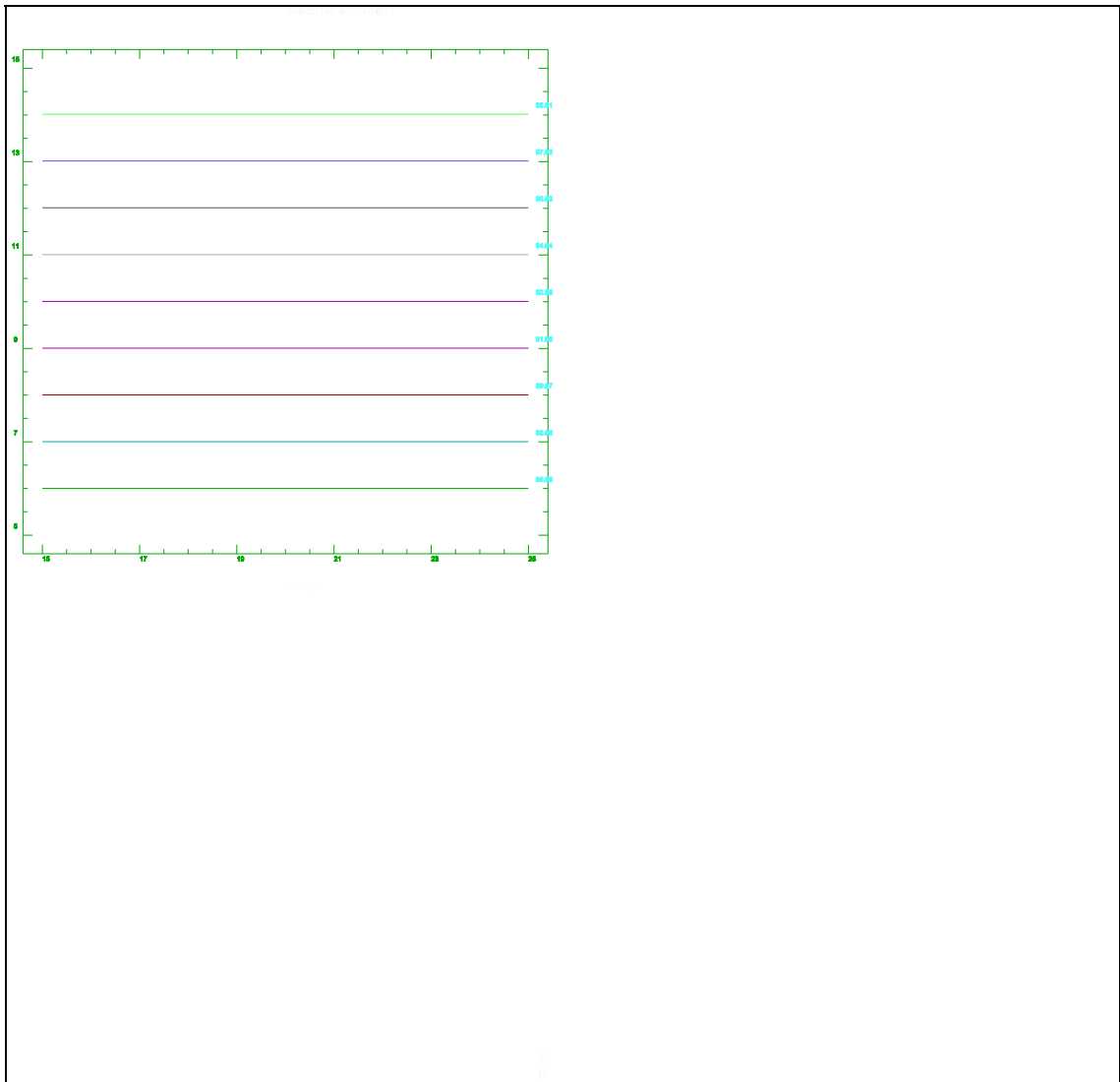
- Temperatura de contracció

ANOVA for Tc : Cast-Zn

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	221.269024	1	221.26902	8.45	.0143
Total error		287.961745	11	26.17834	
Total (corr.)		509.230769	12		

R-squared = 0.434516

R-squared (adj. for d.f.) = 0.383109



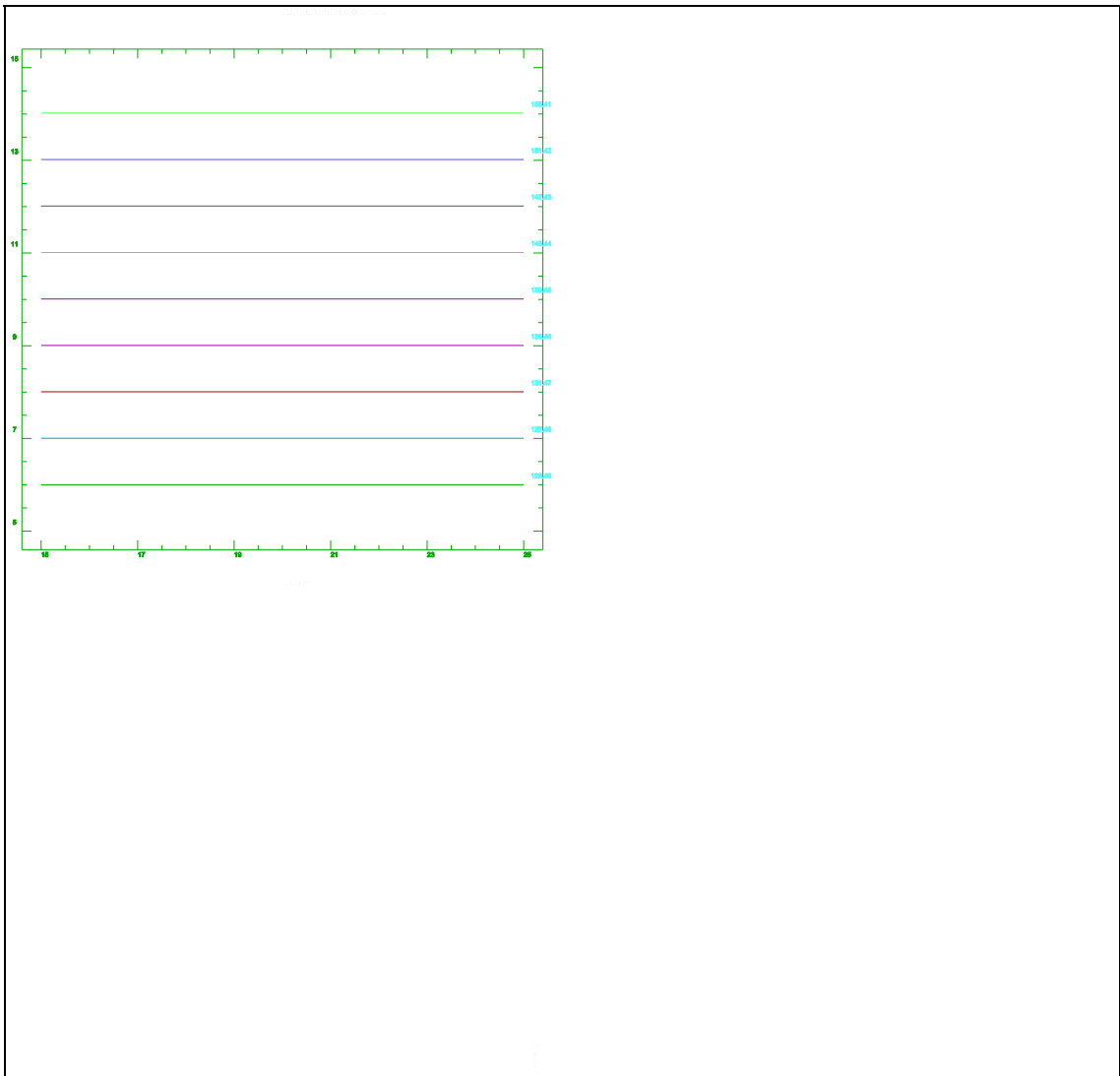
- Resistència a la tracció

ANOVA for RT : Cast-Zn

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	1585.20260	1	1585.2026	3.05	.1087
Total error		5722.66663	11	520.2424	
Total (corr.)			7307.86923	12	

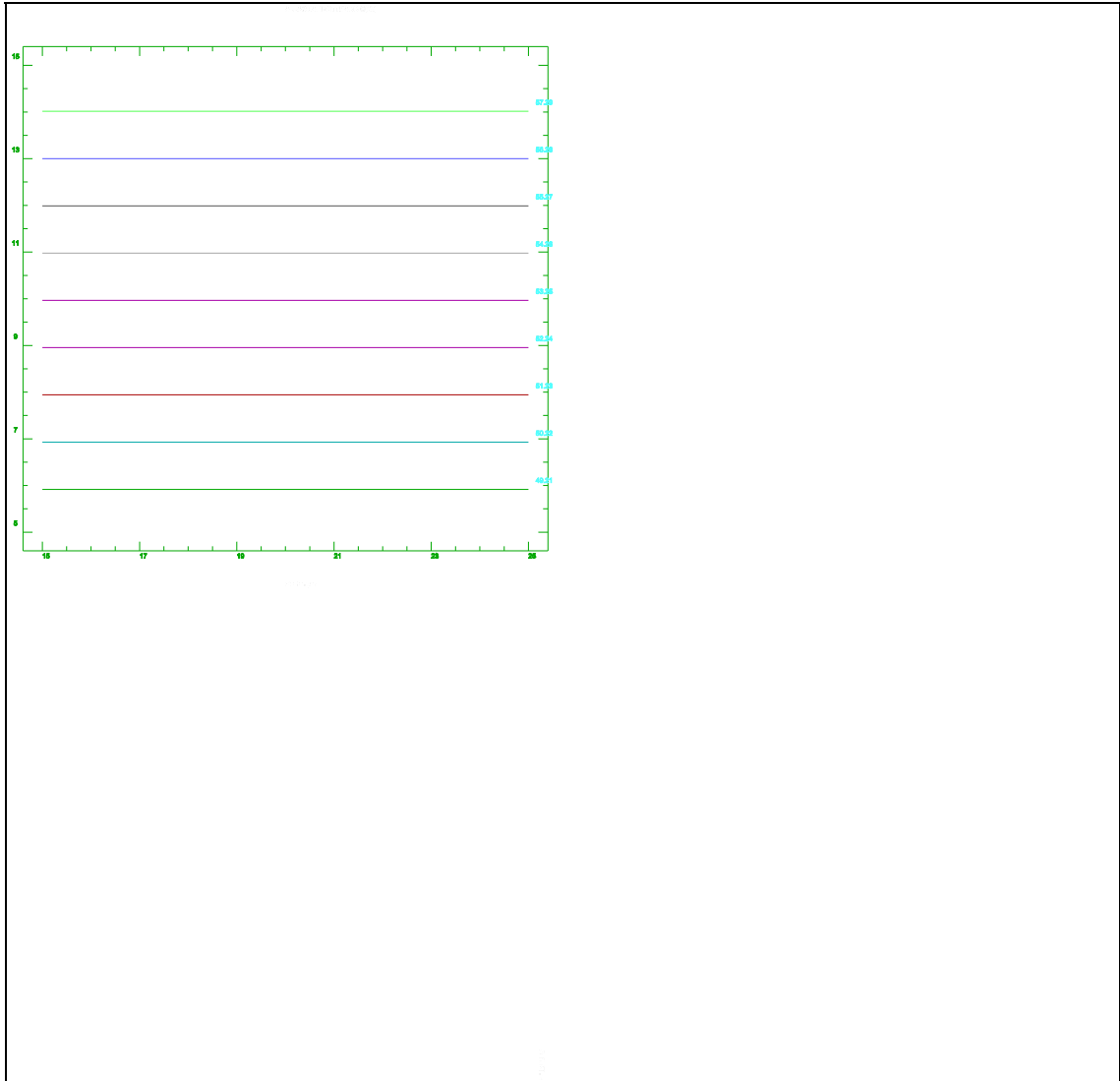
R-squared = 0.216917

R-squared (adj. for d.f.) = 0.145728



- Allargament a la tracció

ANOVA for All : Cast-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	99.702255	1	99.702255	3.79	.0774
Total error		289.154668	11	26.286788	
Total (corr.)			388.856923	12	
R-squared = 0.256398		R-squared (adj. for d.f.) = 0.188798			



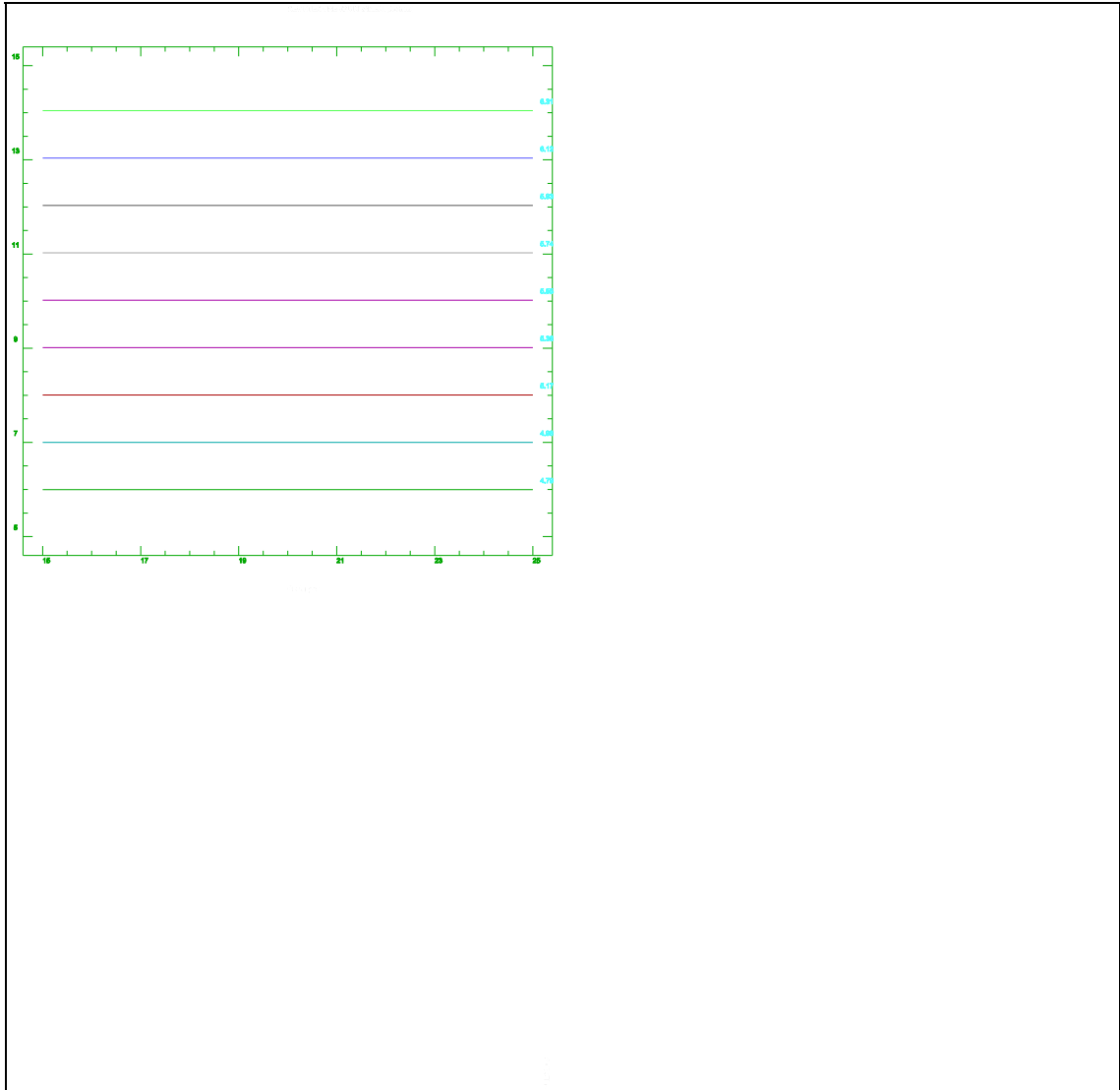
- Resistència a l'esquinçament

ANOVA for RE : Cast-Zn

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	3.5668578	1	3.5668578	3.82	.0765
Total error		10.2654499	11	.9332227	
Total (corr.)			13.8323077	12	

R-squared = 0.257864

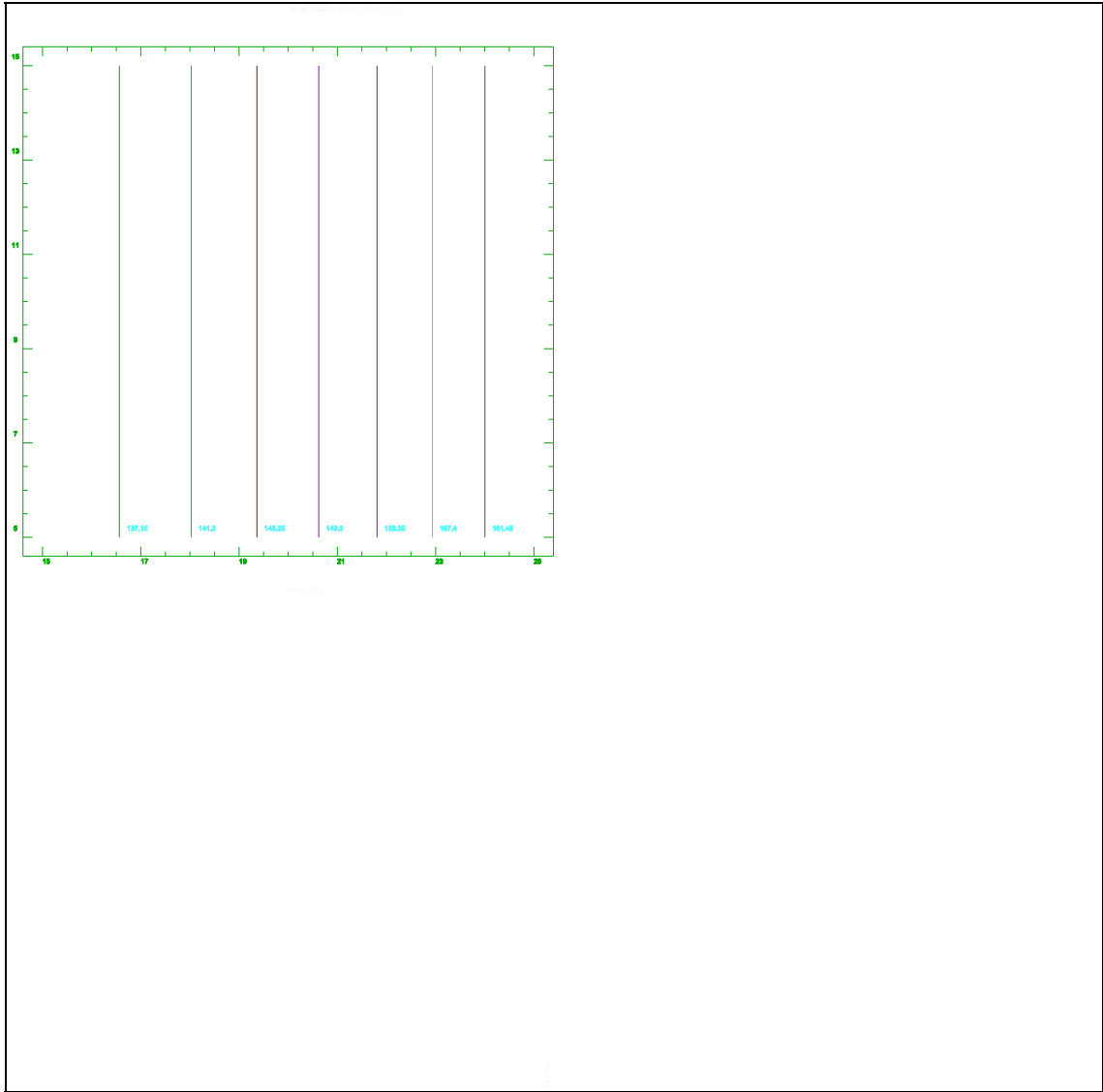
R-squared (adj. for d.f.) = 0.190397



- Absorció d'aigua en 5 minuts

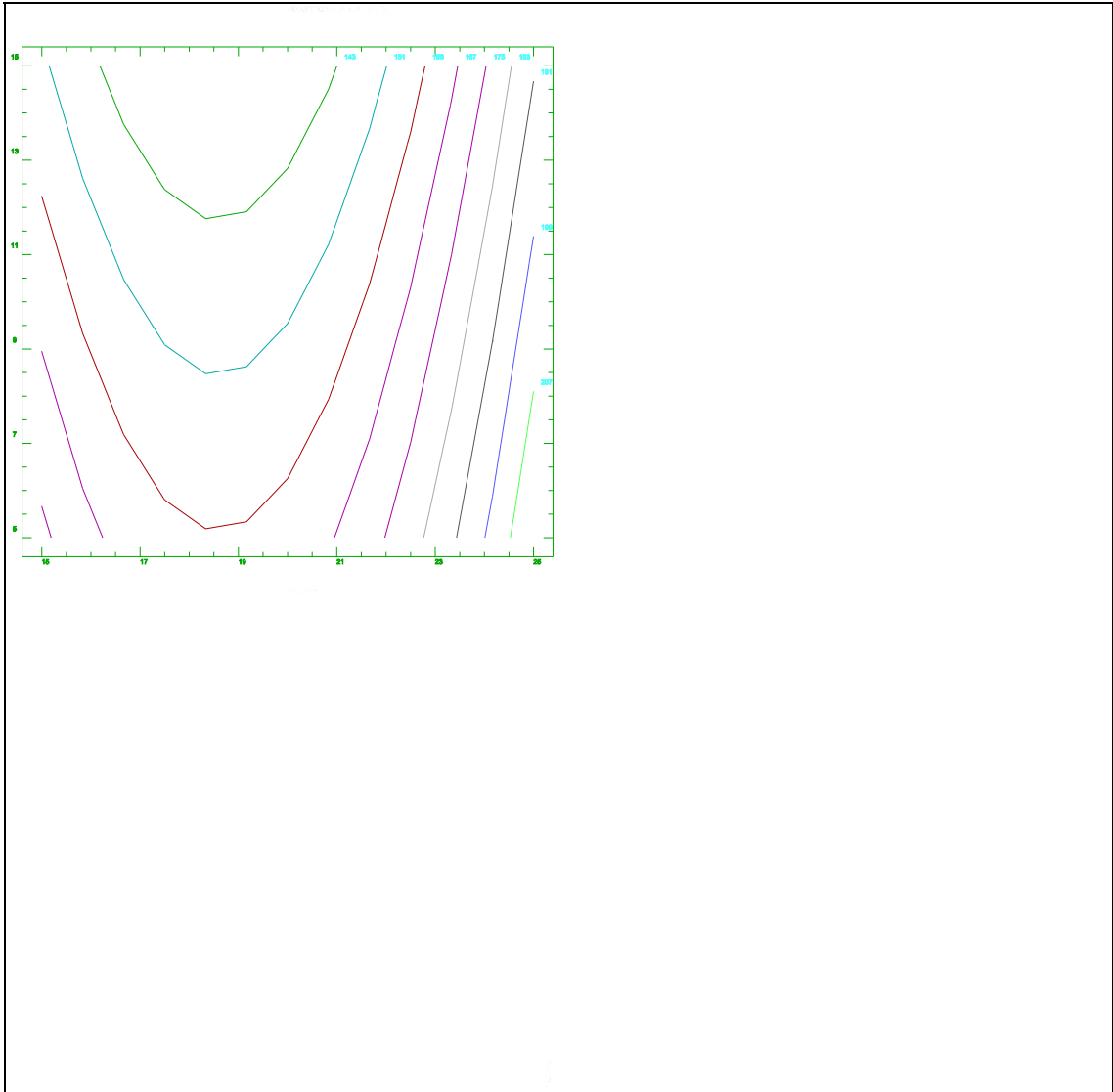
ANOVA for ABS 5' : Cast-Zn

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
AA	2003.04288	1	2003.0429	8.25	.0152
Total error		2669.85582	11	242.7142	
Total (corr.)		4672.89869	12		
R-squared = 0.428651		R-squared (adj. for d.f.) = 0.37671			



- Absorció d'aigua en 10 minuts

ANOVA for ABS 10' : Cast-Zn					
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
A:Castanyer	1440.75203	1	1440.7520	23.63	.0009
B:Zinc	593.43195	1	593.4320	9.73	.0123
AA	1992.95764	1	1992.9576	32.69	.0003
Total error		548.64341	9	60.9604	
Total (corr.)		4575.78503	12		
R-squared = 0.880099		R-squared (adj. for d.f.) = 0.840131			



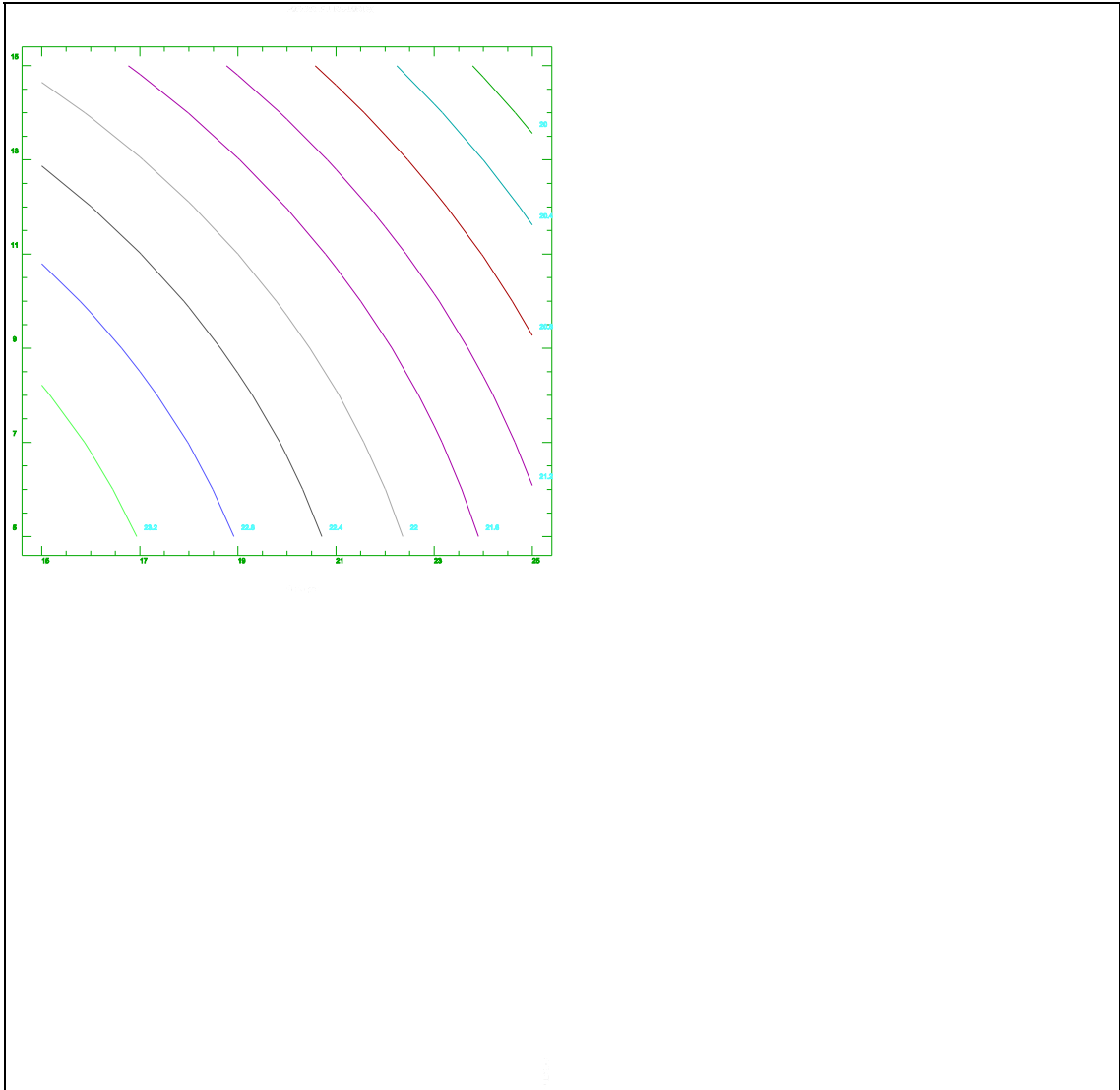
- Força de la Ruptura de Flor

ANOVA for FRF : Cast-Zn

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
AA	70.124209	1	70.124209	6.00	.0343
BB	59.514793	1	59.514793	5.09	.0477
Total error		116.938952	10	11.693895	
Total (corr.)		231.692308	12		

R-squared = 0.495283

R-squared (adj. for d.f.) = 0.39434



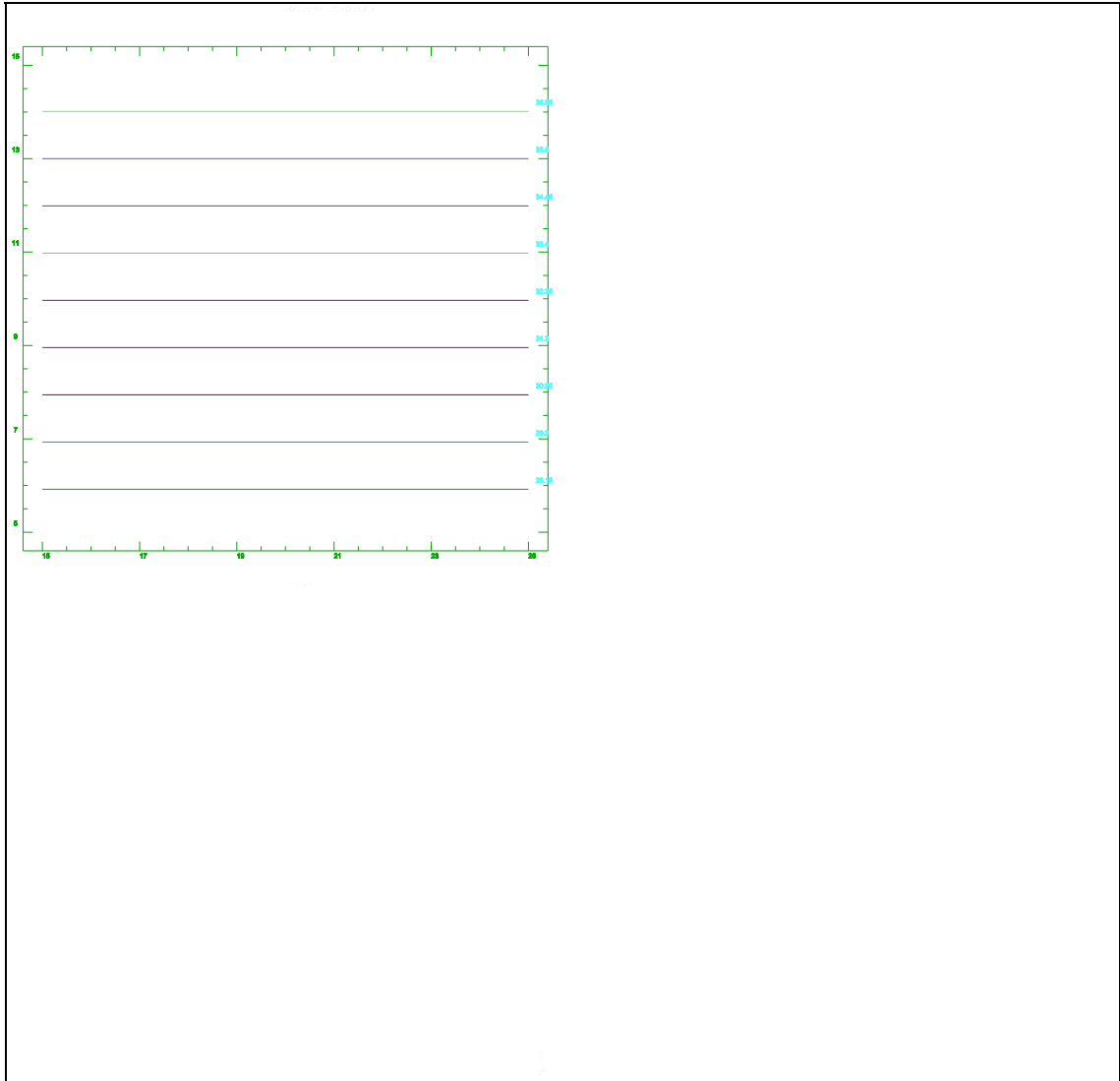
- Força de la Ruptura Total

ANOVA for FRT : Cast-Zn

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	107.929038	1	107.92904	5.18	.0438
Total error		229.147885	11	20.83163	
Total (corr.)			337.076923	12	

R-squared = 0.320191

R-squared (adj. for d.f.) = 0.25839



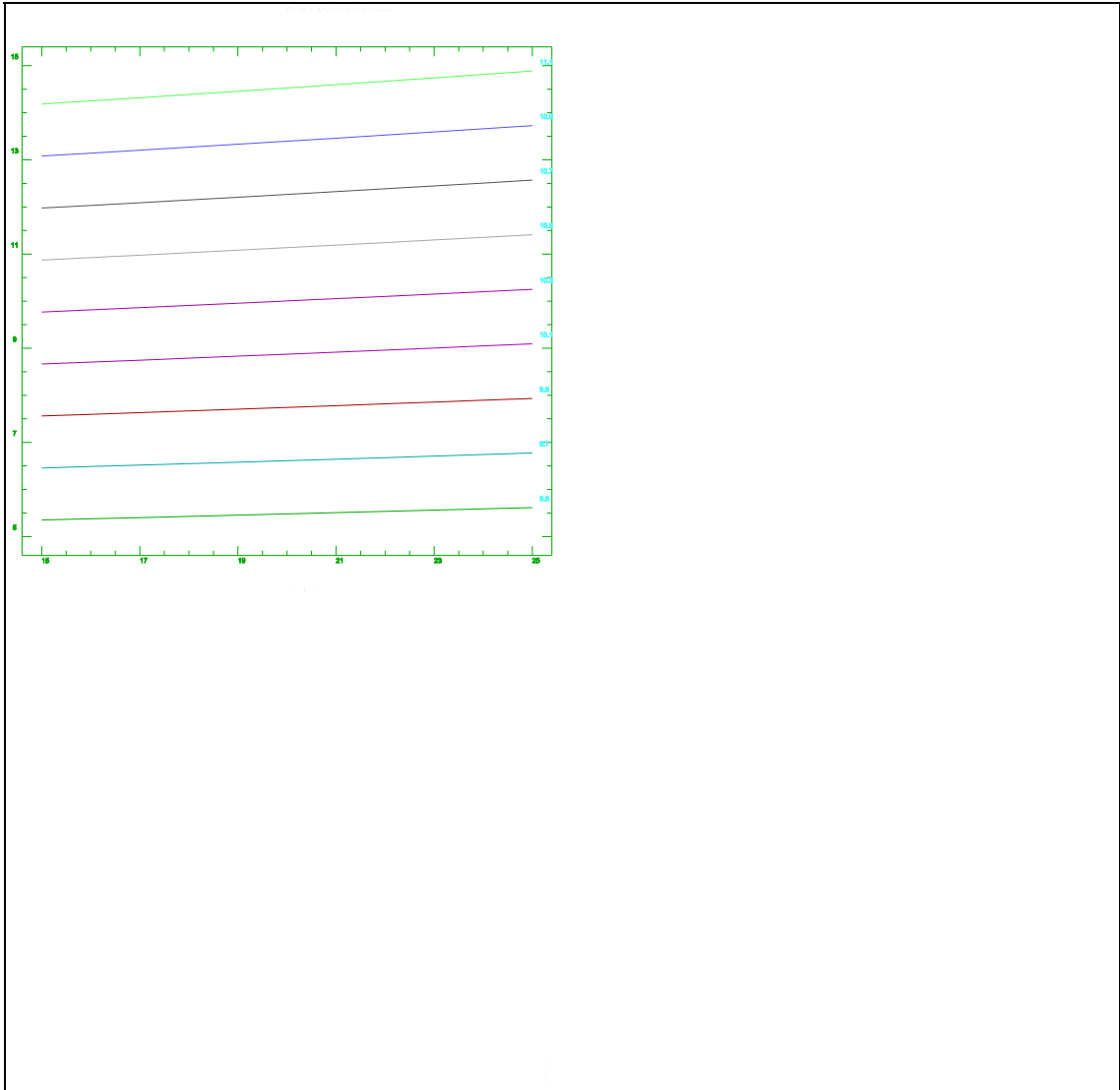
- Distensió de la Ruptura Total

ANOVA for DRT : Cast-Zn

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	3.13190122	1	3.1319012	18.56	.0015
AB	.99002500	1	.9900250	5.87	.0359
Total error		1.68776609	10	.1687766	
Total (corr.)		5.80969231	12		

R-squared = 0.709491

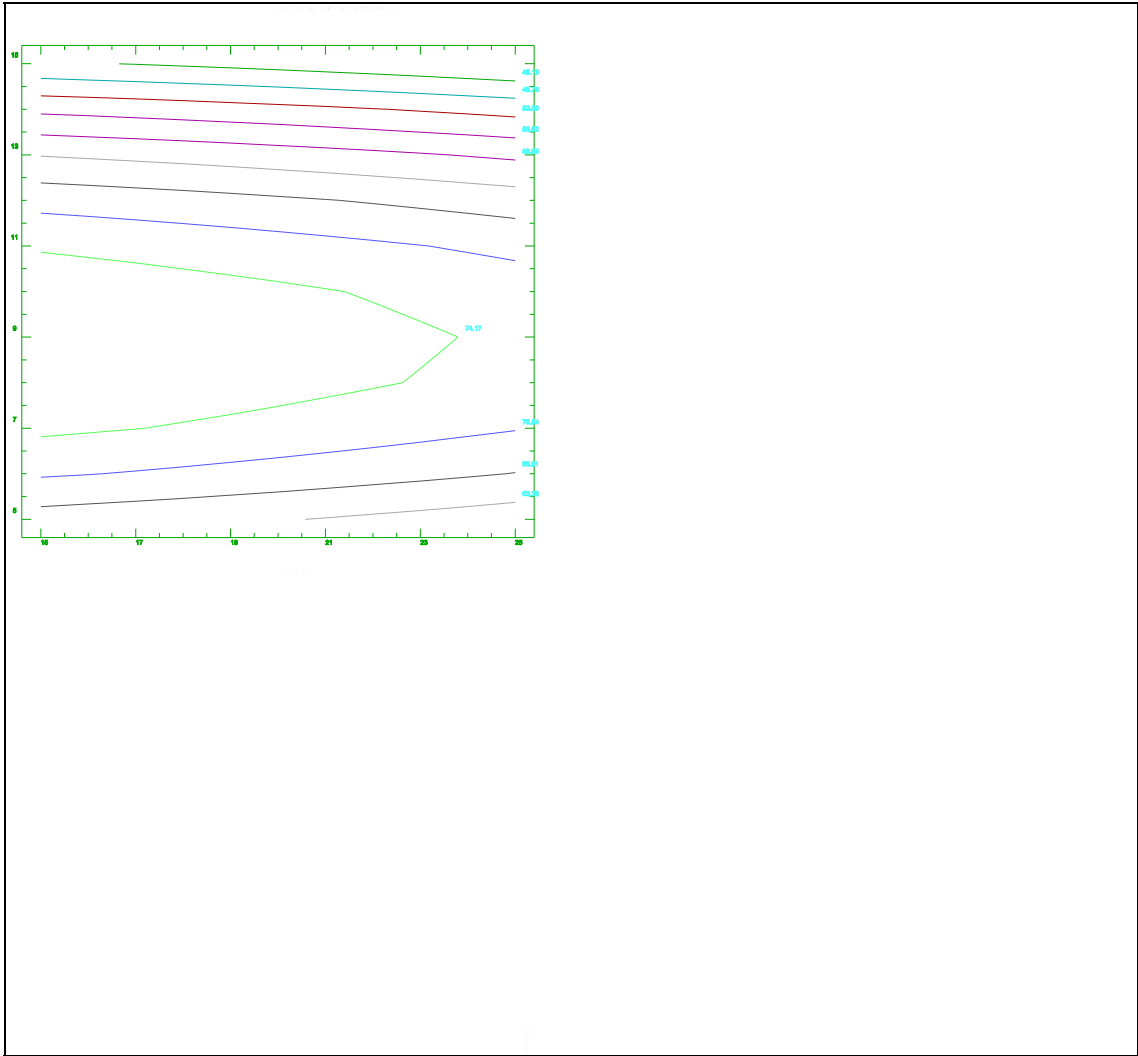
R-squared (adj. for d.f.) = 0.65139



- % Força de la R. de Flor / Força de la R. Total

ANOVA for % FRF/FRT : Cast-Zn

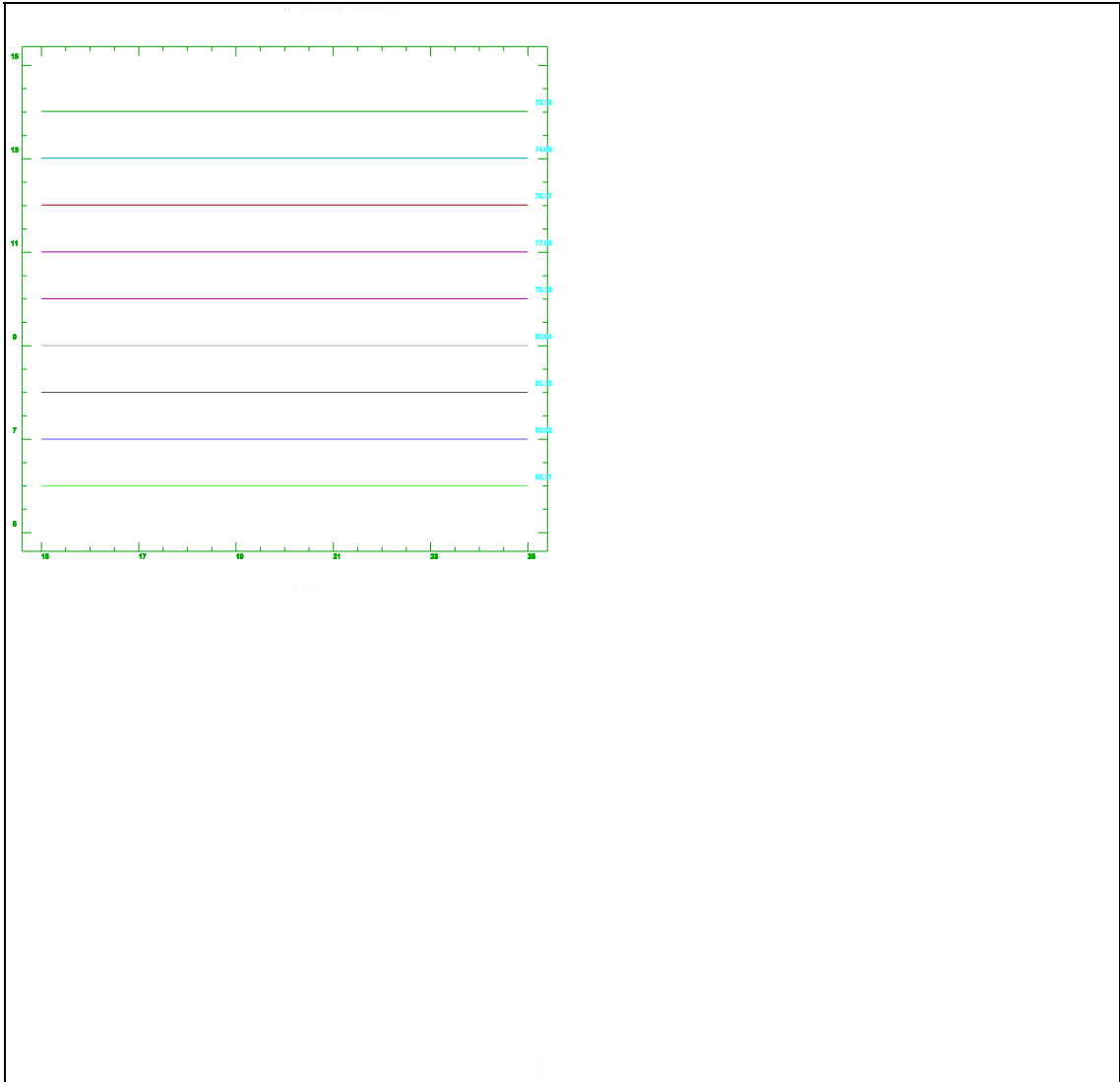
Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	387.246135	1	387.24614	12.19	.0068
AA	374.053364	1	374.05336	11.77	.0075
BB	917.309013	1	917.30901	28.87	.0004
Total error		285.963077	9	31.77368	
Total (corr.)	1831.60000	12			
				R-squared = 0.843873	R-squared
				(adj. for d.f.) = 0.79183	



- % Dist. de la R. de Flor / Dist. de la R. Total

ANOVA for % DRF/DRT : Cast-Zn

Effect	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
B:Zinc	221.468932	1	221.46893	5.63	.0370
Total error		432.821837	11	39.34744	
Total (corr.)			654.290769	12	
R-squared = 0.338487		R-squared (adj. for d.f.) = 0.278349			



VI. RESUM I CONCLUSIONS FINALS

Per tal d'assolir l'objectiu fixat en el treball, s'han seguit els següents passos:

- S'han adobat diversos trossos de pell utilitzant el zinc com a adobant únic a diferents valors del pH de basificació.

- S'ha estudiat l'evolució d'un sistema format per extracte vegetal i zinc a mesura que augmentava el pH del medi.

- S'han fet proves amb pells de diferent procedència per tal de provar l'efecte adobant de la combinació vegetal-zinc.

- S'han fet proves d'adobament sobre serratge vacú per tal d'establir un procés bàsic d'adobament mixt vegetal-zinc.

- S'han fet proves sobre corder per tal d'estudiar la possible influència de diverses variables pròpies d'un procés d'adobament en les propietats finals de les pells sotmeses a un adobament mixt vegetal-zinc.

- S'han fet proves sobre corder per establir la influència de la variació de les ofertes d'extracte vegetal i de zinc en les propietats finals de la pell adobada.

- S'han comparat les temperatures de contracció de pells sense metilar i de pells metilades sotmeses a diferents tipus d'adobaments per tal d'esbrinar el mecanisme més probable de l'adobament mixt vegetal-zinc.

- S'ha mesurat la disminució de zinc present en un bany residual d'adobament en precipitar-lo mitjançant un augment

del valor del pH.

Dels resultats obtinguts en les proves realitzades es desprenen les següents conclusions finals:

1. El zinc es comporta com altres elements metàl·lics d'escàs poder adobant. A valors de pH de basificació inferiors o iguals a 7, les pells adobades únicament amb zinc presenten unes temperatures de contracció al voltant dels 70°C, mentre que en augmentar el valor del pH fins a 9 arriben fins a prop de 80°C.

2. Els extractes vegetals més emprats industrialment reaccionen amb el zinc a partir de valors del pH al voltant de 6.5 (depenent de l'extracte i de l'anió de la sal de zinc emprada) formant un precipitat que es redissol a valors del pH al voltant de 9.

3. L'adobament mixt vegetal-zinc, desconegut fins al moment present, és perfectament viable i permet obtenir uns cuirs que poden arribar a assolir temperatures de contracció superiors a 100°C, tal com es demostra en el present treball.

4. El valor del pH final de basificació influeix decisivament en el grau d'adobament aconseguit. A valors del pH inferiors a 7 l'efecte de l'addició del zinc gairebé no es nota. A valors del pH superiors a 7 augmenta l'efecte adobant i l'enfosquiment de la pell. A valors de pH superiors a 9 el perill de cornificació de la pell és elevat.

5. Quan augmenten les ofertes dels adobants, augmenta

el grau d'adobament de la pell fins a un punt en què aquesta queda "saturada" i els adobants resten al bany o bé es dipositen sense reaccionar amb la pell.

6. Com més forta és la base emprada com a basificant, més fosc és el color de la pell obtinguda.

7. Dos tipus d'extracte vegetal de composició química diferent (mimosa i castanyer) influeixen significativament en l'absorció de zinc per la pell, la resistència i l'allargament a la tracció, l'absorció d'aigua i la força i la distensió en la ruptura de flor d'una pell sotmesa a l'adobament mixt vegetal-zinc.

8. A ofertes fixes d'adobants, la temperatura de contracció assolida en l'adobament mixt és proporcional a la temperatura de contracció que permet assolir l'extracte vegetal emprat si s'utilitza com a únic adobant.

9. Quan s'afegeix el zinc en el mateix bany que l'extracte vegetal o es fa en bany separat, s'obtenen resultats significativament diferents en analitzar en les pells adobades el zinc absorbit per la pell, la resistència a l'esquinçament i les distensions en les ruptures de flor i total.

10. No s'obtenen resultats significativament diferents en les propietats de la pell adobada quan es comparen altres variables pròpies d'un procés d'adobament com són el tipus d'anió de la sal de zinc (acetat o sulfat) emprada, el sistema d'addició (gota a gota o per dosis) del basificant i la temperatura (ambient o 40°C) a què es fa l'addició de

zinc.

11. Els extractes vegetals pertanyents a un mateix tipus químic (mimosa i quebratxo) presenten tendències de comportament coincidents en moltes de les propietats de la pell adobada, mentre que l'extracte d'un altre tipus químic (castanyer) les presenta molt diferents. Bàsicament això s'explica considerant el major nombre de grups hidroxílics existents en el castanyer, que permeten absorbir més zinc, però no necessàriament augmentar l'efecte adobant, amb la qual cosa entren en joc altres tipus d'influències que afecten el producte final aconseguit.

12. La influència de cada adobant en la pell final obtinguda varia segons quina sigui la propietat concreta de la pell que es consideri. Una classificació a grans trets seria:

a. Propietats que depenen fonamentalment de l'oferta de zinc, tals com el zinc absorbit per la pell, el zinc present en el bany residual, la temperatura de contracció, la resistència i l'allargament a la tracció, la resistència a l'esquinçament i, si l'extracte emprat és el quebratxo, l'absorció d'aigua.

b. Propietats que depenen fonamentalment de l'oferta d'extracte, tals com l'absorció d'aigua si l'extracte emprat és la mimosa, i les propietats relacionades amb la fermesa de la flor de la pell si l'extracte emprat és mimosa o quebratxo.

c. Propietats que depenen fonamentalment de les ofertes

dels dos adobants, extracte i zinc, tals com l'absorció d'aigua i les propietats relacionades amb la fermesa de la flor si s'adoba amb castanyer.

13. El mecanisme d'adobament mixt vegetal-zinc és semblant al de l'adobament vegetal-alumini i es basa probablement en la formació d'enllaços transversals amb la seqüència col.lagen-taní-zinc-taní-col.lagen.

14. Les aigües residuals d'aquest tipus d'adobament mixt presenten molt menys problemes de tipus mediambiental i de més bon solucionar que els derivats d'un adobament amb sals de crom.

El recull de conclusions exposades permet afirmar que a més d'haver desenvolupat un procés d'adobament mixt vegetal-zinc, desconegut fins ara, s'ha obtingut la informació necessària que permet, dins dels límits intrínsecs propis de qualsevol tipus d'adobament, optimitzar-lo per tal d'aconseguir un article final concret.

En efecte, s'ha comprovat, per exemple, que si es vol fabricar un cuir amb temperatura de contracció superior a 100°C, cal fer servir preferentment extracte de mimosa o de quebratxo enfront de l'alternativa d'emprar extracte de castanyer. Altra vegada, i també a tall d'exemple, tenint en compte els resultats dels assaigs físics realitzats, és evident que si es vol fabricar cuir per a empenya de sabata, que haurà de suportar fortes tensions en la flor en manufacturar la sabata, l'extracte de quebratxo és el més adequat. Aquest tipus de consideracions s'han de fer en cada

cas concret no només en funció de l'article buscat, sinó també considerant el tipus de pell amb la qual es vol treballar, la qual cosa determinarà d'entrada una sèrie d'avantatges i problemes, propis de cada tipus de pell i del seu estat, que s'han de tenir en compte per obtenir el resultat final desitjat.

En resum, els resultats obtinguts en la part experimental permeten d'entrada conèixer l'opció més adequada de la majoria de variables que intervindran en un procés concret.

Cal subratllar altra vegada que els resultats de l'anomenada part quantitativa sobre pell de corder s'han presentat com a tendències. Aquest fet és important a l'hora d'aplicar els resultats a la pràctica, ja que comporta dues consideracions a tenir en compte:

- En canviar la matèria primera, els resultats absoluts canviaran i, probablement, aquest canvi serà proporcional a la diferència entre les matèries primeres considerades. És lògic pensar que en passar d'adobar pells de vaca a adobar pells de vedella les variacions en el procés i les ofertes per obtenir graus d'adobament semblants no seran massa grans, mentre que, per aconseguir el mateix objectiu adobant pells d'ovella, que de per sí són molt més primes i d'estructura diferent, les variacions seran notables.

- Per altra banda, les tendències no tenen perquè variar, i això és importantíssim, ja que una informació d'aquest tipus simplifica molt la feina d'ajustar un procés

independentment de la matèria primera.

A l'hora d'establir comparacions amb els dos tipus d'adobament més emprats actualment, els realitzats amb sal de crom i els realitzats amb extractes vegetals, les pells obtingudes seguint un procés d'adobament mixt vegetal-zinc es situarien més properes, per aspecte i propietats, a les pells adobades amb vegetal, però permeten obtenir unes temperatures de contracció superiors a 100°C, propietat que s'ha de tenir en compte tal com ja s'ha explicat en altres apartats.

Aquesta propietat esmentada aconseguida sense necessitat d'emprar sals de crom (evitant així la problemàtica que comporta el seu ús) i utilitzant l'utilitatge habitual fet servir actualment en la indústria adobera, sumada al fet que les pells obtingudes no arriben a assolir els bons nivells de resistències de les pells adobades amb crom, però sí que presenten unes propietats suficientment bones per servir per fabricar la gran majoria d'articles de pell que hi ha en el mercat, fa que es pugui considerar una alternativa tant o més vàlida que les altres que es coneixen actualment a l'hora de dissenyar un procés que permeti obtenir pells adobades exemptes de crom vàlides per cobrir un ampli ventall de la demanda actual dels consumidors.

VII. RECOMANACIONS

En aquesta tesi s'ha desenvolupat un procés nou d'adobament. 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 millora del procés.

Són els següents:

- Estudi de les operacions de tintura, greixatge i

acabat en una pell adobada amb vegetal-zinc.

El fet de neutralitzar a pH 7 requereix fer la tintura d'una manera diferent a la que és habitual. Efectivament, si s'intenta fer-la després del neutralitzat, greixar i fixar-la amb àcid fòrmic, aquest fa baixar el valor del pH i es trenca la coordinació taní-zinc-taní, obtenint-se pells amb les mateixes temperatures de contracció que si no s'hagués readobat amb zinc.

En una investigació que s'està desenvolupant a l'Escola d'Adoberia d'Igualada, canviant l'ordre de les operacions del procés, s'han obtingut pells tenyides amb resistències a la llum i als fregaments sec i humit comparables a les que s'obtenen tenyint pells adobades només amb extracte vegetal, però això és només un primer pas i convindria continuar aprofundint en l'estudi de totes les operacions posteriors a l'adobament per tal de poder augmentar la qualitat i el ventall de possibilitats del producte final obtingut.

- Estudi del mecanisme de l'adobament mixt vegetal-zinc.

S'ha suposat, i així sembla confirmar-se pels resultats obtinguts en la part experimental, que l'adobament mixt vegetal-zinc segueix un mecanisme semblant a l'adobament mixt vegetal-alumini. Caldria però realitzar proves més acurades, emprant possiblement pols de pell com a substrate, per tal d'esbrinar més acuradament el mecanisme que regeix l'adobament estudiat.

- Estudi de possibles solucions per minimitzar

l'impacte mediambiental.

Encara que la prova feta en la part experimental d'aquest treball demostra que en la qüestió mediambiental s'assoleix una millora notable respecte de l'adobament al crom, no s'ha d'oblidar que tant per motius socials com econòmics s'ha d'intentar abocar el menys possible i, per tant, és més que recomanable aprofundir en aquest camí.

VIII. BIBLIOGRAFIA

1. VILA, M.; Symposium Internacional de Curtición al Cromo. Igualada 1992.
2. SERRINI, M.; Symp. Int. de Curt. al Cromo. Igualada 1992.
3. COT, J. i altres; XXI Congrés de la IULTCS. Barcelona 1991.
4. FUCHS, K.; *Das Leder*, **39**, 131 (1988).
5. LUCK, W. i altres; *JALCA*, **82**, 125 (1987).
6. BOAST, D.A.; *JSLTC*, **73**, 168 (1989).
7. KOCHTA, J. i altres; *AQEIC*, **41**, 349 (1990).
8. QUINTANA, M. i altres; *AQEIC*, **61**, 475 (1990).
9. CELADES, R. i altres; XX Cong. de la IULTCS. Filadelfia 1989.
10. HEIDEMANN, E. i altres; XX Cong. de la IULTCS. Filadelfia 1989.
11. LEE, N.F.; XIX Cong. de la IULTCS. Melbourne 1987.
12. SHIRAI, K. i altres; XIX Cong. de la IULTCS. Melbourne 1987.
13. ADZET, J.M. i altres; *Química Técnica de Tenería*. Igualada (1985).
14. GRATACOS, E. i altres; *Tecnología Química del Cuero*. Barcelona (1962).
15. HEIDEMANN, E.; *Fundamentals of Leather Manufacturing*. Eduard Roether KG (1993).
16. O'FLAHERTY, F. i altres; Robert E. Krieger Publishing Company (1978).
17. PROCTER, H.R.; *A Textbook of Tanning*. E. and F. N.

Spoon. London (1885).

18. FREY, R.W. i BEEBE, C.W.; JALCA, **30**, 459 (1935).
19. OTIN, C. i ALEXA, G.; JISLTC, **22**, 339 (1938).
20. FREY, R.W. i BEEBE, C.W.; JALCA, **35**, 440 (1940).
21. FREY, R.W. i BEEBE, C.W.; JALCA, **37**, 478 (1942).
22. THEIS, E.R. i BLUM, W.A.; JALCA, **37**, 553 (1942).
23. INNES; BLMRA, London (1948).
24. ROGERS, J.S. i altres; JALCA, **44**, 204 (1949).
25. ROGERS, J.S. i altres; JALCA, **46**, 659 (1951).
26. GRASSMANN, W. i STADLER, P.; Das Leder **4**, 218 (1953).
27. BEEBE, C.W. i altres; JALCA, **49**, 630 (1954).
28. BEEBE, C.W. i altres; Ibid, **50**, 46 (1955).
29. BOIX, M. i BOLEDA, J.; Química e Industria, **4**, 267 (1957).
30. GUSTAVSON, K.H.; The Chemistry of Tanning Processes, pàg. 334, Academic Press, New York (1956).
31. STATHER, F. i altres; Das Leder, **11**, 5 (1960).
32. SELVARANGAN, R. i NAYUDAMMA, Y.; JILTA, **8**, 211 (1960).
33. BOWES, J.H. i MOSS, J.A.; JALCA, **57**, 625 (1962).
34. RAO, C.K. i NAYUDAMMA, Y.; Leather Science, **10**, 433 (1963).
35. RAO, C.K. i NAYUDAMMA, Y.; Leather Science, **11**, 6, (1964).
36. RAO, C.K. i NAYUDAMMA, Y.; Leather Science, **11**, 431 (1964).

37. MUTHIA i altres; *Leather Science*, **12**, 238 (1965).
38. SELVERANGAN, R. i NAYUDAMMA, Y.; *Leather Science*, **12**, 249 (1965).
39. SELVERANGAN, R. i NAYUDAMMA, Y.; *Leather Science*, **13**, 101 (1966).
40. SELVERANGAN, R. i NAYUDAMMA, Y.; *Leather Science*, **14**, 123 (1967).
41. GARCIA-BRUFU, J. i GRATACOS, E.; *AQEIC*, **19**, 203 (1968).
42. SLABBERT, N.P.; Ph. D. Thesis, Rhodes University, Grahamstown (1972).
43. SELVARANGAN, R. i PARTHASARATHY, K.; *Leather Science*, **20**, 130 (1973).
44. ATKINSON, J.H. i SCROWCROFT, F.; XII Cong. de la IULTCS. Viena 1973.
45. ATKINSON, J.H. i SCROWCROFT, F.; XIII Cong. de la IULTCS. Barcelona 1975.
46. RAFIG AHMED, T.K. i altres; *Leather Science*, **23**, 303 (1976).
47. LONGSTAFF, E. i ARNOLDI, H.W.; *BLMRA J.*, **19**, 91 (1976).
48. SLABBERT, N.P.; *Technicuir*, **4**, 80 (1980).
49. CATER, C.W. i SYKES, R.L.; *JSLTC*, **64**, 29 (1980).
50. SYKES, R.L. i altres; *JSLTC*, **64**, 32 (1980).
51. SLABBERT, N.P.; *Das Leder*, **31**, 79 (1980).
52. SLABBERT, N.P.; *JALCA*, **76**, 231 (1981).

53. COVINGTON, A.D. i SYKES, R.L.; JSLTC, **65**, 21 (1981).
54. KALLENBERGER, W.W. i HERNANDEZ, J.F.; JALCA, **78**, 217 (1983).
55. HEIDEMANN, E.; Inf. Téc. AIICA, n° 7, Oct. 1983, pàg. 26-33.
56. COVINGTON, A.D. i SYKES, R.L.; JALCA, **79**, 72 (1984).
57. HEIDEMANN, E. i BALATSOS; Leder, **35**, 11 (1984).
58. BOAST, D.A. i altres; JSLTC, **70**, 151 (1986).
59. BOZIARIS, E. i altres; Das Leder, **39**, 236 (1988).
60. SIMONCINI, A. i altres. Das Leder, **40**, 61 (1989).
61. HERNANDEZ, J.F.; XX Cong. de la IULTCS. Filadelfia 1989.
62. LACOUR, N.A. i SQUARISI, D.E.; XX Cong. de la IULTCS. Filadelfia 1989.
63. GRATACOS, E. i MARSAL, A.; Das Leder, **41**, 243 (1990).
64. GRATACOS, E. i MARSAL, A.; Inf. Téc. AIICA. Gener 1990, pàg. 1-11.
65. GRATACOS, E., MARSAL, A., FORT, M.; Pr. XXI Cong. IULTCS, pàg. 873-887. Barcelona, Setembre 1991.
66. GRATACOS, E. i MARSAL, A.; AQEIC, **41**, 525 (1990).
67. GRATACOS, E., MARSAL, A., FORT, M.; Comunic. de la 41 Asamblea AQEIC. Toledo, Març-Abril 1992.
68. GRATACOS, E., MARSAL, A., FORT, M.; Symp. Internac. de Curt. al Cromo, pàg. 87-101. Igualada 1992.
69. HERNANDEZ, J.F. i KALLENBERGER, W.E.; JALCA, **79**, 182 (1984).
70. CHARLET, P. i altres; Technicuir, **17**, 162 (1983).

71. REICH, G.; *Das Leder*, **41**, 46 (1990).
72. N. N.; *Kongressunterlagen Lederkongress Lodz. Polen* 1987.
73. KASPANJANTS, S.A. i altres; *Via CA* 112(26):237188m.
74. VOLCHKOVA, T. i altres; *Via CA* 109(10):75691d.
75. GALATIK, A. i altres; *Via CA* 108(22):188867p.
76. A. P. i altres; *Via CA* 104(18):151.240v.
77. S. G. i altres; *Via CA* 98(10):74.194m.
78. DYATLOVA, N.M. i altres; *Via CA* 99(10):72558e.
79. MORERA, J.M. i altres; *AQEIC*, **43**, 104 (1992).
80. MORERA, J.M. i altres; *AQEIC*, **44**, 95 (1992).
81. MORERA, J.M. i altres; *AQEIC*, **44**, 205 (1993).
82. MORERA, J.M. i altres; *XLIII Assamblea AQEIC. Burgos* 1994.
83. KIRK, R.E. i OTHMER, D.F.; *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol **15**, pàg. 224-281. The Interscience Encyclopedia, Inc. (1956).
84. COTTON, F.A. i WILKINSON, G.; *Química Inorgánica Avanzada*, pàg. 631-642. Ed. Limusa (1978).
85. JEFFERY, G.H. i altres; *Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, pàg. 472. Longman (1989).
86. JEFFERY i altres; *Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, pàg. 739. Longman (1989).
87. RODIER, J.; *L'analyse de l'eau*, pàg. 385. Ed. Dunod. 7è. edition (1984).
88. PANREAC; *Métodos analíticos en Alimentaria. Aguas*, pàg. 84. (1984).

89. PANREAC; Métodos analíticos en Alimentaria. Aguas, pàg. 85. (1984).
90. ASTM; Manual de aguas para usos industriales, pàg. 253. Ed. Limusa (1976).
91. FABREGAT, E.; Projecte d'Enginyeria Tècnica. Igualada 1992.
92. SMITH, J.O.J.; Design and analysis of experiments. Research Laboratories Arnhem.
93. COCHRAN, W.G. i COX, G.M.; Experimental Design. Second Edition, Cap. 8 (1956).
94. HUNTER, J.S. i BOX, G.E.P.; Ann. Math. Statist, **28**, 195 (1957).
95. HERRIOT, R.M.; Advances in Protein Chem., **3**, 169 (1947).
96. OLCOTT, H.S. i FRAENKEL-CONRAT, H.; Chem.Revs., **41**, 151 (1947).
97. PUTMAN, F.W.; The Proteins. (1953).
98. BOWES, J.M. i MOSS, J.A.; Nature, **168**, 114 (1938).
99. CONRAT, H. i OLCOTT, H.S.; J.Biol.Chem., **161**, 259 (1945).
100. GUSTAVSON, K.H.; J.Am.Chem.Soc., **74**, 4608 (1952).
101. BURTON, D. i altres; JSLTC, **37**, 219 (1953).
102. BOWES, J.M. i KENTER, R.M.; Biochem. J., **44**, 142 (1949).
103. KINSEY, V.E.; Arch. Biochem., **10**, 303 (1946).
104. FRAENKEL-CONRAT, H.; J. Biol. Chem., **154**, 227 (1949).