



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Resines acríliques modificades com a nous productes de readobament i/o adobament sense formol ni fenol

Miquel Canudas Ventura

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 repositori institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) i el repositori cooperatiu TDX (<http://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 UPCommons o TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a UPCommons (*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 repositorio institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) y el repositorio cooperativo TDR (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=es>) 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 UPCommons No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a UPCommons (*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 institutional repository UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) and the cooperative repository TDX (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=en>) 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 nor availability from a site foreign to the UPCommons service. Introducing its content in a window or frame foreign to the UPCommons service is not authorized (*framing*). These rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH



Programa de doctorat en Enginyeria de Processos Químics

Resines acríliques modificades com a nous productes de readobament i/o adobament sense formol ni fenol

Tesi doctoral realitzada per:

Miquel Canudas Ventura

Dirigida per:

Dr. Joan de Pablo Ribas i Dr. Josep Maria Morera Prat

Departament d'enginyeria química

Barcelona, desembre 2019

A la cerca del coneixement

“Hi ha una força motriu més
poderosa que el vapor, l'electricitat
i l'energia atòmica: la voluntat.”

Albert Einstein

Agraïments

En primer lloc, m'agradaria agrair al Dr. Joan de Pablo i al Dr. Josep Maria Morera els coneixements transmesos que m'han fet créixer com a científic. Gràcies pel suport que m'heu donat tant anímic com de treball durant aquests anys. També us vull agrair l'ajut i la paciència durant les discussions de resultats. M'emporto un grandíssim record de vosaltres.

A continuació, m'agradaria tenir un especial record en memòria de l'Antoni Torrelles. A ell li vull agrair la confiança demostrada en mi per la oportunitat laboral a Cromogenia Units i per poder realitzar aquest projecte de tesi doctoral. També vull donar-li les gràcies pel projecte en sí i per totes les gestions realitzades per poder-lo dur a terme. Guardaré tots els coneixements i experiència d'aquests anys compartits.

També vull donar un agraïment especial a Nicola Menna per la confiança i pels coneixements que m'ha transmès durant aquests anys. En la meua vida científica no m'hauria topar amb els policarboxilats si no hagués estat per ell. Gràcies per la paciència d'aquests anys i per tot l'ajut i suport que m'has donat.

A tots els companys de l'empresa Cromogenia Units, en especial a Pilar Jiménez per l'ajut ofert i per facilitar i animar la vida en el laboratori. També vull agrair especialment a Carlos Paulino, Olga Ballús i Meritxell Guix per l'ajut ofert en qualsevol moment i per tots els ànims que m'heu donat.

Vull agrair a la meua família que sempre hi és quan la necessito. Al meu pare, a la meua mare, al meu germà i a la meua àvia Teresa per tot el suport anímic i moral no només aquests anys de la tesi, sinó durant tots els anys de la carrera. Gràcies per patir-los i celebrar-los amb mi. M'heu fet créixer com a persona.

També vull donar les gràcies a la Mariona que m'ha hagut de suportar i patir durant aquests anys de tesi i de redacció d'aquestes pàgines. Moltes gràcies pel suport i ànims diaris. Compartint la vida amb tu fa que tot sigui més fàcil.

En darrer lloc, vull donar les gràcies a la Generalitat de Catalunya per la confiança en el projecte i pel suport econòmic dins del programa de Doctorats Industrials.

Moltíssimes gràcies a tots i totes!!

Índex de continguts

Índex de figures.....	IV
Índex de taules	VIII
Llistat d'abreviatures	IX
Paraules clau	X
Sumari	XI
Abstract	XIII
1. Introducció i objectius.....	1
2. Entorn teòric	6
2.1. La pell: estructura i components	6
2.2. El col·lagen	8
2.3. Procés d'elaboració del cuir	13
2.3.1. Treballs de ribera	14
2.3.2. Adobament	15
2.3.2.1. Adobament amb aldehids	17
2.3.2.2. Adobament amb sals de crom.....	19
2.3.2.3. Adobament amb sals d'alumini	19
2.3.2.4. Adobament amb tanins vegetals o amb tanins sintètics	20
2.3.2.5. Adobament amb resines	24
2.3.3. Readobament.....	24
2.3.4. Tintura.....	26
2.3.5. Greixatge.....	27
2.3.6. Acabat	28
2.4. Resines acríliques.....	29

2.5. Policarboxilats (PCEs)	32
2.6. Tècniques analítiques emprades per la caracterització dels polímers	34
2.6.1. Cromatografia de gasos – Espectrometria de masses (CG-MS)	34
2.6.2. Cromatografia d'exclusió per mida (SEC).....	35
2.6.3. Espectroscopia FT-IR	36
2.6.4. Estudi de biodegradabilitat.....	37
2.7. Caracterització estructural dels cuirs	38
3. Materials, equips i mètodes	40
3.1. Materials	40
3.2. Seguiment i caracterització	41
3.2.1. Control de la reacció	41
3.2.2. Caracterització dels policarboxilats	41
3.2.3. Caracterització dels cuirs readobats	42
3.3. Metodologia	43
3.3.1. Síntesi dels policarboxilats.....	43
3.3.2. Procediment de l'assaig de readobatge	44
3.3.3. Caracterització experimental.....	46
4. Resultats i discussió	49
4.1. Seguiment de les síntesis	49
4.1.1. Característiques de les reaccions.....	49
4.1.2. Seguiment de les reaccions	50
4.2. Caracterització i assajos de readobatge dels PCEs sintetitzats	52
4.2.1. Elecció del <i>backbone</i>	52
4.2.1.1. Caracterització dels PCEs	52
4.2.1.2. Assajos de readobatge	54
4.2.2. Elecció de la cadena lateral	57

4.2.2.1. Caracterització dels PCEs	57
4.2.2.2. Assajos de readobatge	58
4.3. Estudi de biodegradabilitat.....	67
4.4. Viabilitat del producte a nivell industrial i evolució futura	69
5. Conclusions	72
6. Bibliografia.....	74
7. Annex.....	87

Índex de figures

Figura 1. Capes estructurals de la pell ⁶³	6
Figura 2. Diagrama de l'estructura de la dermis ⁷³	7
Figura 3. Reacció entre dos aminoàcids generant l'enllaç peptídic ⁸⁴	9
Figura 4. Estructura del col·lagen ⁸²	10
Figura 5. Estructura del col·lagen ⁸²	11
Figura 6. Punt isoelèctric d'una proteïna ⁶	12
Figura 7. Esquema del procés d'elaboració del cuir ¹	14
Figura 8. Classificació dels productes químics emprats com agents d'adobament ⁶⁵	16
Figura 9. Reacció de l'aldehid com agent d'adobament amb el col·lagen ^{2,6}	18
Figura 10. Reacció del glutaraldehid amb el col·lagen ⁶	18
Figura 11. Complex de coordinació del crom amb el col·lagen ¹⁰³	19
Figura 12. Complex de coordinació de l'alumini amb el col·lagen ⁶	19
Figura 13. Castalagina, component majoritari de l'extracte vegetal castanyer ⁶	21
Figura 14. Model de la interacció entre un taní polifenòlic amb el col·lagen ⁶	21
Figura 15. Polímer fenòlic de segona condensació	22
Figura 16. Models d'interacció dels tanins sintètics amb el col·lagen ⁶	23
Figura 17. Polímer sulfona	23
Figura 18. Estructura química d'un homopolímer poliacrilat (esquerra) i d'un copolímer acrílic/maleic (dreta) com a models de resines acríliques ¹¹⁴	29
Figura 19. Model d'interacció entre una resina acrílica, actuant com agent de readobament, i el col·lagen adobat al crom ¹¹⁶	30

Figura 20. Monòmers més usuals per obtenir les resines acríliques que actuen com agents de readobament ²²	30
Figura 21. Mecanisme de la polimerització per radicals lliures ¹¹⁹	31
Figura 22. Estructura química d'un policarboxilat èster (esquerra) i d'un policarboxilat èter (dreta) ¹²⁷	32
Figura 23. Síntesi dels policarboxilats; esquema de reacció ^{119,136}	33
Figura 24. Diagrama cromatògraf CG-MS ¹⁴⁴	35
Figura 25. Porositat del gel empaquetat en les columnes SEC i mecanisme de separació per mides (d'esquerra a dreta) ¹⁴⁶	36
Figura 26. Diagrama espectrofotòmetre FT-IR ¹⁴⁴	37
Figura 27. Diagrama d'un respiròmetre manomètric ¹⁵⁰	38
Figura 28. Diagrama estructural dels components principals d'un microscopi SEM ¹⁵⁴	39
Figura 29. Bombos Inoxvic Simplex DF-2 utilitzats en l'assaig de readobatge	45
Figura 30. Recta patró cromatografia CG-MS	47
Figura 31. Recta patró cromatografia SEC.....	48
Figura 32. Evolució SEC de la reacció d'esterificació (línia discontinua correspon a un punt inicial de la reacció; línia continua correspon a un punt quasi al final)	51
Figura 33. Cromatograma SEC d'índex de refracció pel PCE1000.....	52
Figura 34. Espectre IR del PCE A.....	54
Figura 35. Espectre IR del PCE1000.....	58
Figura 36. Diagrama esquemàtic de l'arquitectura molecular proposada pels quatre PCEs i AR ^{138,139}	60
Figura 37. Micrografia SEM a 250x de la superfície de la flor dels cuirs readobats (cuir readobat amb PCE1000 a l'esquerra i cuir readobat amb AR a la dreta).....	64

Figura 38. Micrografies SEM dels cuirs readobats tant de les seccions transversals a 760x (a l'esquerra) com dels feixos de fibres a 5000x (a la dreta). Les dues micrografies del cuir readobat amb PCE1000 són les de dalt, mentre que les dues del cuir readobat amb AR corresponen a les d'abaix.....	65
Figura 39. Intensitat de color superficial dels cuirs readobats amb PCE1000 i AR (dalt i baix, respectivament).....	67
Figura 40. Fotografia òptica de la secció transversal realitzada amb el SEM a 16x pel cuir readobat amb PCE1000 (a l'esquerra) i pel cuir readobat amb AR (a la dreta).....	67
Figura 41. Gràfic de la relació del consum d'oxigen en funció del temps.....	68
Figura 42. Equació per calcular la biodegradabilitat ¹⁵⁶	69
Figura 43. Fotografia de la instal·lació utilitzada de planta pilot de Cromogenia	70
Figura 44. Fotografies de la instal·lació utilitzada de la planta industrial de Cromogenia Units	70
Figura 45. Espectre IR del PCE B	86
Figura 46. Espectre IR del PCE C.....	86
Figura 47. Espectre IR del PCE2000.....	87
Figura 48. Espectre IR del PCE3000.....	87
Figura 49. Espectre IR del PCE5000.....	87
Figura 50. Cromatograma SEC d'índex de refracció pel PCE A.....	88
Figura 51. Cromatograma SEC d'índex de refracció pel PCE B	88
Figura 52. Cromatograma SEC d'índex de refracció pel PCE C	88
Figura 53. Cromatograma SEC d'índex de refracció pel PCE2000.....	89
Figura 54. Cromatograma SEC d'índex de refracció pel PCE3000.....	89
Figura 55. Cromatograma SEC d'índex de refracció pel PCE5000.....	89

Figura 56. Respiròmetre Challenge AER-800 utilitzat per realitzar l'assaig de biodegradabilitat	90
Figura 57. Cuir readobat amb les provetes tallades en la posició oficial de mostreig ...	90
Figura 58. Troqueladora utilitzada per tallar les provetes en la posició oficial de mostreig del cuir	91
Figura 59. <i>Softness tester</i> per l'anàlisi del grau de tou i mesurador de gruix per l'anàlisi del gruix	91
Figura 60. Espectrofotòmetre Ci7600X-Rite utilitzat en la determinació de la intensitat del color	92
Figura 61. Dinamòmetre Zwick TMZ2.5/TN1S utilitzat en els assajos físics de resistència a la tracció i a l'esquinçament	92
Figura 62. Lastòmetre digital Satra STM 463 utilitzat en l'assaig físic de distensió i ruptura de flor	93
Figura 63. Microscopi electrònic de rastreig Phenom XL	93
Figura 64. Reactor de laboratori i muntatge utilitzat per realitzar les proves inicials de síntesi dels PCEs.....	94
Figura 65. Reactor de laboratori i muntatge utilitzat per realitzar les síntesis dels productes finals a provar en els tests de readobatge	94

Índex de taules

Taula 1. Fórmula del procediment de readobatge	46
Taula 2. Concentració en percentatge dels patrons d'àcid poliacrílic en funció de l'àrea del pic CG-MS.....	47
Taula 3. Pesos moleculars i temps de retenció pels patrons de poliacrilat sòdic	48
Taula 4. Valors de Mw, Mn i PDI dels <i>backbones</i> sintetitzats.....	53
Taula 5. Valors de Mw, Mn i PDI dels PCEs sintetitzats.....	53
Taula 6. Paràmetres físics dels cuirs readobats respecte els blancs.....	55
Taula 7. Paràmetres físics dels cuirs readobats amb PCE A respecte AR.....	56
Taula 8. Valors de Mw, Mn i PDI dels PCEs sintetitzats.....	57
Taula 9. Propietats organolèptiques dels cuirs readobats	59
Taula 10. Propietats físiques dels cuirs readobats (I)	61
Taula 11. Propietats físiques dels cuirs readobats (II)	61
Taula 12. Valors de ThOD i DQO pel PCE1000 i AR.....	69

Llistat d'abreviatures

PCEs: Policarboxilats

IR: Infraroig

SEC: Cromatografia d'exclusió per mida

GPC: Cromatografia de permeació en gel

GFC: Cromatografia de filtració en gel

M_w: Pes molecular mitjà en pes

M_n: Pes molecular mitjà en nombre

PDI: Índex de polidispersivitat

CG-MS: Cromatografia de gasos –
espectrometria de masses

m/z: Relació massa/càrrega

SEM: Microscòpia electrònica de rastreig

CTA: Agent de transferència de cadena

T_c o T_g: Temperatura de contracció o
temperatura de gelificació

min: minuts

pI: Punt isoelèctric

CAS: Número de registre del *Chemical
Abstracts Service*

CLP: Normativa europea de classificació,
etiquetatge i empaquetament

RSL: Llista de substàncies restringides

LCA: Anàlisi del cicle de vida

VOCs: Compostos orgànics volàtils

AR: Resina acrílica estàndard (producte
comercial de Cromogenia Units)

IULTCS: *International Union of Leather
Technologists and Chemists Societies*

IUP: Normes oficials IULTCS per a les
anàlisis físiques de les pells

ISO: *International Organization for
Standardization*

DQO: Demanda química d'oxigen

ThOD: Demanda teòrica d'oxigen

DBO: Demanda biològica d'oxigen

I+D: Investigació i desenvolupament

Paraules clau

Policarboxilats

Backbone

Cadenes laterals

Cuir

Agent de readobatge

Pes molecular

Empaquetament

Intensitat de color

Biodegradabilitat

Respectuós amb el medi ambient

Sumari

El procés d'elaboració del cuir consisteix en una seqüència de reaccions químiques complexes i processos mecànics que permeten convertir la pell natural, un subproducte de la indústria càrnica altament putrescible per l'atac d'enzims proteolítics, en cuir, un producte estable, amb bona resistència hidrotèrmica i d'alt valor afegit.

Durant els darrers anys, la indústria de la pell ha evolucionat cap a una indústria més respectuosa amb el medi ambient gràcies a l'aparició de nous productes i processos que han permès reduir les emissions tant d'aigües residuals com atmosfèriques. Un d'aquests productes han estat les resines acríliques lineals convencionals que en la actualitat s'utilitzen àmpliament com a agents de readobatge. Ara bé, presenten una sèrie d'inconvenients en les propietats finals del cuir readobat que fan que en la majoria de casos s'hagin d'emprar de forma conjunta amb diferents productes clàssics base formaldehid, fenol, naftalina, etc., que presenten un cert grau de toxicitat i de possible carcinogenicitat.

L'encara ús de certs productes químics amb constituents tòxics que no s'han pogut substituir per d'altres més renovables o menys contaminants, la obtenció de subproductes de reacció difícils de reciclar o reutilitzar durant les diferents etapes del procés i, les baixes propietats del cuir tractat amb les resines acríliques convencionals, deriva en un ampli marge de millora per reduir l'impacte mediambiental de la manufactura del cuir.

En aquesta tesi doctoral s'han sintetitzat resines acríliques modificades conegudes com a policarboxilats (PCEs) i s'han estudiat com a possibles nous agents de readobament més respectuosos amb el medi ambient en substitució de les resines acríliques convencionals i dels productes clàssics.

La síntesi dels PCEs s'ha realitzat en dues fases mitjançant la polimerització per radicals lliures seguida de l'esterificació de Fischer. D'aquesta forma s'han obtingut polímers ramificats formats per cadenes *backbones*, de naturalesa acrílica, que estan esterificades amb cadenes laterals, de naturalesa polialcohòlica. La caracterització d'aquests productes s'ha dut a terme a nivell estructural a través d'espectroscopia d'infraroig (IR) i a nivell de pes molecular mitjançant cromatografia d'exclusió per mida (SEC). Ambdós mètodes han permès identificar productes d'identica naturalesa química però amb diferències respecte el pes molecular de les cadenes *backbone* i/o de les cadenes laterals.

Els assajos de readobatge s'han dut a terme comparant-ne les propietats com a agents de readobatge amb una resina acrílica lineal convencional d'ús comercial contrastat. Els cuirs obtinguts s'han analitzat mitjançant assajos físics i de forma organolèptica. Els resultats han

evidenciat que tots els productes PCE rendeixen una alta intensitat de color en els cuirs readobats, un dels principals inconvenients de les acríliques convencionals. A més, han permès realitzar una selecció de l'estructura del PCE idònia en relació a l'ús aplicatiu com a agent readobant. La validació dels resultats obtinguts s'ha realitzat mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM).

Per evaluar l'impacte mediambiental del producte s'ha realitzat un assaig de biodegradabilitat que ha permès determinar que els productes PCEs presenten un major grau de biodegradabilitat en comparació a les resines acríliques convencionals. Conseqüentment, al ser productes amb un alt grau de biodegradabilitat i que en el readobatge no necessiten de l'ús complementari de productes clàssics tòxics, es poden considerar com productes altament respectuosos amb el medi ambient que poden ajudar a disminuir l'impacte mediambiental del cicle de vida de la indústria del cuir.

Aquest projecte conclou que, en comparació a les resines acríliques convencionals, els PCEs són una alternativa real d'agents de readobatge millorada i més respectuosa amb el medi ambient.

Abstract

The leather manufacturing process consists of a sequence of complex chemical reactions and mechanical processes that allow turning skin, a putrefiable by-product of alimentary industry, into leather, a stable high-value-added product with good hydrothermal resistance.

During the last years, leather industry has evolved to an industry environmentally friendly thanks to the emergence of new chemicals and processes which have allowed the reduction of water and atmospheric emissions. One of these products has been conventional acrylic resins which are currently widely used as a retanning agents. However, they present a number of disadvantages in the final properties of the retanned leather. For this reason, in most cases, they are used together with different classic products constituted by formaldehyde, phenol, naphthalene, etc. which have a certain degree of toxicity and possible carcinogenicity.

The still use of certain chemicals with toxic constituents that could not be substituted for renewable or less polluting products, the obtention of reaction byproducts difficult to recycle or reuse during the different stages of the process and, the low properties of the leather retanned with conventional acrylic resins, it can conclude that there is still a large margin for improvement to reduce the environmental impact of the leather industry.

In this doctoral thesis, modified acrylic resins known as polycarboxylates (PCEs) has been synthesized and studied as possible new environmentally friendly retanning agents instead of the conventional acrylic resins and classical products.

PCEs synthesis has been done in two phases: free radical polymerization followed by Fischer esterification. Thus, branched polymers formed by acrylic backbone chains esterified with polyalcoholic side chains have been obtained. The characterization of these products has been carried out at the structural level through infrared spectroscopy (IR) and at molecular weight level through size exclusion chromatography (SEC). Both methods have allowed the identification of products of the same chemical nature but with differences in the molecular weight of the backbone chains and/or the side chains.

The retanning tests have been carried out comparing their properties as retanning agents with a conventional linear acrylic resin of contrasted commercial use. The obtained leathers have been analyzed by physical and organoleptic assays. The results have shown that all PCE products render a high intensity of colour in the retanned leathers, one of the main drawbacks of the conventional acrylic resins. In addition, they have allowed to make a selection of the ideal PCE structure in relation to the application as a retanning agent. The validation of the obtained results has been done by scanning electron microscopy (SEM).

To evaluate the environmental impact of the product, a biodegradability test has been performed. It has allowed to determine that PCE products have a higher degree of biodegradability compared to conventional acrylic resins. Consequently, as they are products with a high degree of biodegradability that don't require the complementary use of classical toxic products, they can be considered as highly environmentally friendly products which can help to reduce the environmental impact of the leather industry life cycle.

This project concludes that, in comparison to the conventional acrylic resins, PCEs are a real alternative of enhanced retanning agents more respectful with the environment.

1. Introducció i objectius

La indústria del cuir és una de les més antigues i grans del món¹⁻³. La producció global és de l'ordre d'1,7 bilions de metres quadrats de cuir a l'any destinats a diverses indústries (tapisseria mobles, tapisseria automoció, sabates, roba, marroquineria, etc.) amb un valor d'aproximadament 40 bilions de dòlars⁴. A nivell mundial, segons dades de l'any 2008, els focus de producció de cuir es troben a la Unió Europea (sobretot Itàlia amb un 15% del cuir mundial), a la Xina, a Mèxic, a l'Argentina, al Brasil, a Corea del Sud, a l'Índia i al Pakistan⁵. Aquesta producció està relacionada amb la població animal i el consum de carn, ja que la matèria primera, la pell, és un subproducte de la indústria càrnica. Si la pell, residu de l'escorxador, no es tracta donant-li valor afegit podria significar un impacte mediambiental molt negatiu doncs, només de vaques, la matança anual és de 300 milions de caps de bestiar que signifiquen 10-20 milions de tones en pes de pell³⁻⁸.

La pell és l'òrgan més gran del cos dels mamífers i les funcions principals que exerceix són de protecció vers l'ambient i control de la temperatura corporal⁶. Està formada per una estructura complexa constituïda per diferents capes⁹, de les quals, la dermis és la més important per a la producció del cuir^{2,10}. La major part de la dermis està formada per col·lagen de tipus I, una proteïna fibrosa que té una funció estructural en la majoria de teixits del cos^{2,11}. Així doncs, les propietats mecàniques i característiques de la pell depenen de l'estructura jeràrquica del col·lagen^{4,12-14}.

El col·lagen, en la pell, es troba agrupat en un conjunt de fibres que a la vegada estan constituïdes per fibril·les reticulades entre sí per enllaços químics^{4,15-17}. Aquestes fibril·les de col·lagen estan formades per la unió de cadenes polipeptídiques que s'obtenen per la reacció de condensació entre grups carboxil i amínic de diferents aminoàcids formant enllaços peptídics^{2,15-17}.

Un dels principals problemes de la pell és que, un cop extreta de l'animal, comença a patir un procés de descomposició/putrefacció. Aquesta descomposició comença per l'acció microbiana i succeeix a través de la hidròlisi dels polipèptids que componen les xarxes de col·lagen. Una hidròlisi catalitzada per l'acció d'àcids, bases o enzims. Així doncs, el principal objectiu de la indústria del cuir és el desig d'aturar la descomposició de la pell natural per tal de generar un producte estable i d'ús comercial, el cuir¹⁸.

La transformació de la pell natural en cuir té lloc a través de múltiples etapes químiques i mecàniques com són la conservació de la pell, les operacions de ribera, l'adobament, el readobament, la tintura, el greixatge i l'acabat. L'estabilització de les cadenes de col·lagen té lloc en l'etapa d'adobament del procés de fabricació del cuir¹⁹. En aquesta etapa, el que es pretén és

generar un seguit d'interaccions amb les fibres de col·lagen (siguin per enllaços covalents, iònics, ponts d'hidrogen, interaccions dipol-dipol, interaccions Van der Waals, etc.) per augmentar el nombre de reticulacions entre elles¹⁹, fet que augmenta la estabilitat hidrotèrmica i química de la pell¹⁸ que, a la vegada, comporta un augment de la resistència a la descomposició i una millora de les propietats físiques del material (duresa, elasticitat, flexibilitat, etc.)². Una altra de les etapes que ha agafat importància en la actualitat és el readobament ja que aquesta etapa complementa l'etapa d'adobament contribuint a l'estabilització de les fibres de col·lagen i, a la vegada, permet modificar les característiques del cuir per millorar-ne propietats finals com l'elasticitat, la plenitud selectiva de l'estructura, el grau de tou, la blanor i uniformitat de la flor, etc¹⁹⁻²¹.

Tant en l'adobament com en el readobament s'utilitzen múltiples productes químics que reaccionen amb el col·lagen generant un conjunt de reticulacions que estableixen la pell¹⁹. Aquests productes poden ser des de substàncies minerals inorgàniques (sals de crom, alumini, zircon, etc.) a substàncies orgàniques (aldehids, tanins vegetals i tanins sintètics)²².

D'entre tots els productes, els més destacats en l'adobament són les sals de crom (III), ja que el crom (III) permet obtenir cuir d'alta qualitat amb unes excel·lents propietats i una elevada resistència hidrotèrmica. Aquesta característica fa que encara en l'actualitat no s'hagi substituït per cap altre agent d'adobament^{19,23}. De fet, el 80-90% del cuir fabricat mundialment prové de pells adobades amb sals de crom (III)^{5,6,23,24}. Mencionar que el segon agent d'adobament més emprat és el glutaraldehyd.

Pel que respecte al readobament, s'acostuma a utilitzar una combinació de varis productes químics depenent de les característiques desitjades en el cuir final. Els més emprats acostumen a ser productes sintètics orgànics d'estructura química complexa, sobretot polímers derivats de la condensació de fenol, naftalina, melamina, dicianidamida, etc. amb formol, gràcies a que tenen una bona capacitat d'ancatge dins de l'estructura reticulada i una bona capacitat de plenitud degut al seu pes molecular²⁵.

Alguns components d'aquests productes, presenten una sèrie d'inconvenients a nivell mediambiental i, a nivell de salut humana²⁶. El formaldehyd, el fenol i la naftalina són productes restringits tant en les aigües residuals, com en les emissions ambientals i en productes destinats al consum humà degut a la seva toxicitat i carcinogenicitat^{5,27-29}. També cal considerar el crom (III) que, tot i no constar com a substància restringida en l'annex X de la directiva 2013/39/UE per a substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües de la Unió Europea²⁷, és una substància potencialment tòxica i s'hauria d'evitar i/o eliminar-ne l'ús, sobretot en el readobatge. Això es deu a que el crom (III) utilitzat com a agent readobant no queda 100% fixat en el cuir i, conseqüentment, en determinades condicions que es poden donar durant el procés de readobatge

per efectes sinèrgics amb altres compostos químics que hi participen, es pot oxidar a crom (VI) que sí que està restringit com a substància tòxica i carcinògena³⁰.

Durant l'etapa de readobament, cal tenir en consideració que no tots els productes utilitzats es fixen completament en la pell i que, adicionalment, es poden produir sinèrgies entre productes que poden generar subreaccions com la oxidació del Cr (III) no fixat a Cr (VI) o la hidròlisi de part del formol reticulat en la pell. Així doncs, substàncies potencialment tòxiques es poden quedar en els efluent residuals dels banys de readobatge amb l'agreujant que algunes d'elles com el fenol i el formol persisteixen en els tractaments químics i biològics convencionals que es realitzen a les depuradores³¹⁻³³. A més, com a conseqüència d'alguna d'aquestes subreaccions, es poden despendre determinades substàncies orgàniques volàtils (VOCs), com el formol i el fenol, que es poden emetre en l'ambient de treball provocant un risc en la salut de les persones³⁴⁻³⁶. Per aquest motiu, l'actuació sobre aquesta etapa és clau per intentar disminuir l'impacte mediambiental negatiu del procés de producció del cuir.

En l'actualitat, l'augment de la sensibilització i conscienciació pel medi ambient juntament amb l'aprovació de legislacions més restrictives^{27,29}, com la llista de substàncies restringides (RSL), han fet que el sector de la indústria del cuir estigui realitzant una transformació global per buscar noves opcions més respectuoses amb el medi ambient i amb la salut de les persones^{34,37-38}. L'ús d'eines com la metodologia d'avaluació del cicle de vida (LCA) han permès quantificar l'impacte mediambiental resultant de la producció, l'ús i eliminació del cuir i, conseqüentment, han permès identificar aquelles etapes crítiques sobre les quals actuar³⁹. Algunes accions que s'estan duent a terme són l'optimització, millora i substitució d'algunes etapes del procés per reduir-ne consums i/o generació de residus, l'eliminació i/o reducció per sota dels límits permesos de les substàncies restringides, la substitució de productes químics per d'altres més respectuosos amb el medi ambient i amb la salut de les persones, etc^{29,40}. Així doncs, per exemple, s'ha dut a terme el desenvolupament de diversos mètodes de depilació lliure de sulfurs mitjançant l'ús d'enzims⁴¹⁻⁴³, s'han desenvolupat productes lliures de nitrogen per reduir la nitrificació del sòl⁴⁴, s'utilitzen àcids naftalensulfònics en el piquelat per reduir i/o eliminar l'ús de sal⁴⁵, etc.

Una gamma de productes més respectuosos amb el medi ambient són les resines acríliques⁴⁶. Es tracta de productes no tòxics i amb un cert grau de biodegradabilitat. De fet, una de les seves aplicacions és com a polielectròlits en el tractament d'aigües pel consum humà^{5,47}. En l'actualitat, s'utilitzen de forma extensiva com a agents de readobament en pells adobades al crom ja que tenen una alta afinitat per interaccionar amb el crom, i també s'utilitzen com a agents d'acabat⁴⁷⁻⁵⁰. La capacitat de readobament d'aquests productes depèn de la composició monomèrica (tipus i ratio de comonòmers) que presenten i de la distribució de pesos moleculars.

Les resines acríliques convencionals utilitzades com a agents de readobatge són homopolímers o copolímers d'àcid acrílic i els seus derivats obtinguts per polimerització de radicals lliures^{22,51}. Aquestes resines tenen un alt caràcter aniònic ja que estructuralment es fonamenten en una cadena lineal que conté un gran nombre de grups carboxil laterals⁴⁸. Depenent del pH del medi, aquests grups carboxil es dissocien generant una densitat de càrrega negativa que els permet reaccionar amb nuclis de crom del cuir adobat amb crom, que tenen una densitat de càrrega positiva. La interacció es pot dur a terme tant a través d'enllaços iònics i/o ponts d'hidrogen amb grups de fibres de col·lagen com per formació de complexos amb els nuclis de crom⁵²⁻⁵⁴. D'aquesta forma, s'obté un cuir amb millor plenitud, elasticitat i resistència a la tracció⁴⁸⁻⁵⁰. A més, les resines acríliques no s'alliberen com a residus després del procés ja que s'acostumen a esgotar completament en el bany de readobament¹⁹.

Ara bé, el principal inconvenient d'aquest tipus de resines és que, al combinar-se amb el crom, disminueixen la càrrega positiva del cuir. Aquest canvi en la densitat de càrrega del cuir és negatiu pels processos que segueixen al readobament, com la tintura o el greixatge de la pell, ja que els agents químics emprats en aquests processos són de caràcter aniònic. Així doncs, al reduir-se la càrrega catiònica del cuir, els agents aniònics d'aquestes etapes posteriors presenten un alt grau de penetració a través de la secció del cuir però un baix grau de fixació, és a dir, tenen una baixa interacció amb el col·lagen i amb els agents d'adobament/readobament. Com a resultat s'obté un cuir rígid, amb ruptura de la capa flor i una baixa intensitat i uniformitat del color i del greixatge^{48-50,54}. Per minimitzar aquest efecte provocat en les propietats del cuir, les resines acríliques s'acostumen a afegir amb més crom (III), o bé, s'utilitzen en combinació amb altres productes com resines fenòliques, naftalèniques, sulfones, etc. Com s'ha comentat, l'ús d'aquests productes constituïts per fenol, naftalina o formol, així com l'ús del crom (III), presenten una sèrie d'inconvenients mediambientals⁵²⁻⁵⁷.

Per intentar solucionar els problemes de les resines acríliques convencionals, s'han començat a investigar formes d'introduir grups o cadenes laterals en la resina acrílica⁴⁸⁻⁵⁰. En els anys 80, a Japó, estudiant el procés de dispersió i fluïdificació del ciment, es van desenvolupar uns nous poliacrilats amb cadenes laterals anomenats policarboxilats (PCEs)⁵⁸. Actualment, s'utilitzen ampliament com a superplastificants del ciment⁵⁹⁻⁶². Durant els darrers anys, han aparegut altres usos d'aquests productes i s'han implementat en altres sectors com el de la salut bucal, del paper, del petroli, etc⁶⁰⁻⁶².

Diferents proves aplicatives realitzades pel departament d'I+D de Cromogenia Units amb aquests productes han demostrat que hi ha indicis que aquest tipus d'estructures, gràcies a l'anionicitat de la cadena principal i a les diferents propietats que poden aportar les cadenes laterals, podrien actuar com a agents de readobament evitant els inconvenients en el readobatge

que presenten les resines acríliques convencionals. A més, degut a que són estructures fàcilment modulables, és a dir, que es poden modificar des del punt de vista de pes molecular, dels monòmers constituents i de la naturalesa química de les cadenes laterals, sembla indicar que també podrien actuar millorant propietats físiques del cuir com la resistència a la tracció, resistència a l'esquinçament, etc.

Per aquest motiu, l'objectiu del present treball és l'estudi i caracterització dels polímers PCEs com a nous agents de readobatge respectuosos amb el medi ambient.

Aquest objectiu principal comporta el plantejament de les següents fites més detallades:

- ✓ Síntesi de diferents classes de productes PCEs canviant la longitud de la seva cadena *backbone*, o bé, modificant la longitud de la seves cadenes laterals.
- ✓ Caracterització dels productes sintetitzats mitjançant cromatografia d'exclusió per mida per determinar-ne el pes molecular i, a través de tècniques d'espectroscòpia IR per analitzar-ne l'estructura química.
- ✓ Estudi de l'ús dels PCEs com a agents de readobament en comparació a les resines acríliques convencionals avaluant i caracteritzant els cuirs obtinguts.
- ✓ Determinació de l'impacte mediambiental dels PCEs analitzant-ne la biodegradabilitat.
- ✓ Viabilitat industrial dels productes a nivell de producció a escala industrial i a nivell econòmic.

2. Entorn teòric

2.1. La pell: estructura i components

La pell és l'òrgan més gran del cos dels mamífers. És un material heterogeni format per la sobreposició de diverses capes que realitzen moltes funcions vitals incloent-hi la de barrera protectora contra agents físics, químics i biològics externs; la d'aïllant de l'organisme del medi que l'envolta; la de prevenció de la pèrdua d'excés d'aigua del cos i la de realitzar un paper de termoregulació⁶³.

La pell està constituïda per tres capes (*Figura 1*): l'epidermis (capa ectodèrmica), la dermis o cori cutani (capa mesodèrmica) i el teixit subcutani o pannicle adipós (capa hipoderma)^{6,64,65}.

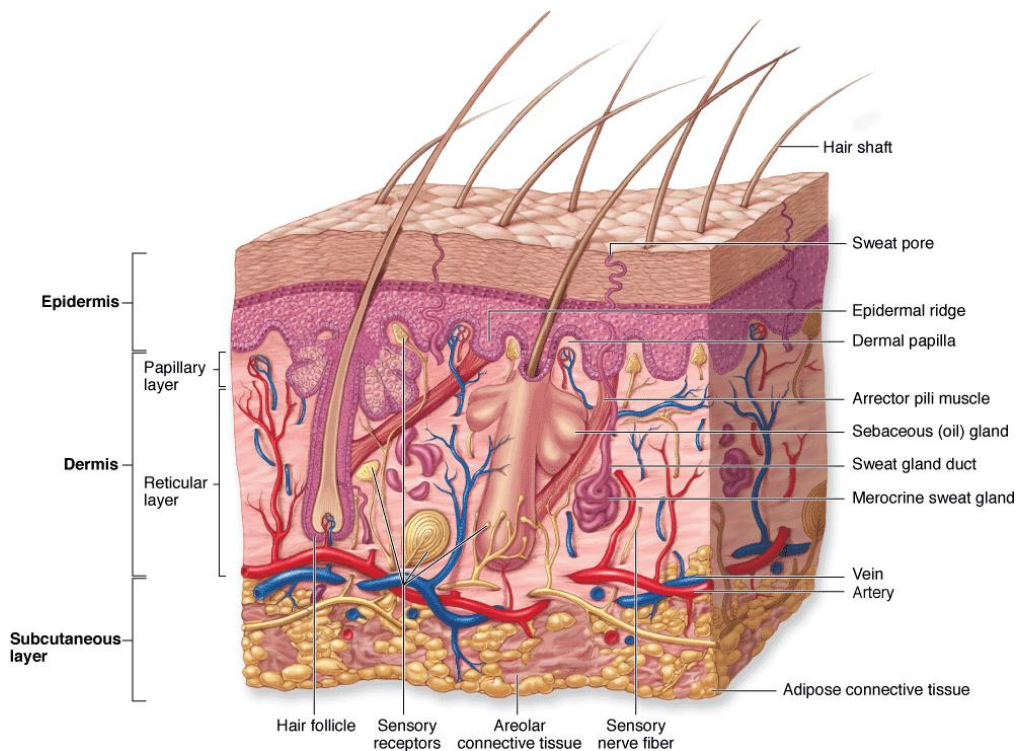


Figura 1. Capes estructurals de la pell⁶³.

L'epidermis és la capa de teixit més externa de la pell. És una capa d'epiteli estratificat que està formada principalment per dos tipus de cèl·lules, els queratinòcits i les cèl·lules dendrítiques. Es tracta d'una capa de teixit dinàmic en la que les cèl·lules es troben en cicles de proliferació continua que promouen la renovació de la capa⁶⁶.

En el procés d'adobament, aquesta capa fina, es desprèn fàcilment durant el depilat deixant visible el costat flor de la pell^{65,67}.

La dermis, la capa mesodèrmica, és un sistema integrat de teixit connectiu fibrós, filamentós i amorf que facilita l'entrada d'estímuls. És la capa que comprèn la major part de la pell i està formada, bàsicament, per fibres de col·lagen i fibres elàstiques que proporcionen a la pell la seva flexibilitat, elasticitat, consistència i resistència a la tracció. També conté altres components com vasos sanguinis, vasos limfàtics, nervis, etc⁶⁵. Actua protegint el cos d'atacs externs, nutreix l'epidermis, ajuda a la regulació tèrmica, realitza una funció estructural i inclou receptors d'estímuls sensorials⁶⁶.

En el procés d'obtenció del cuir, és la part més important de la pell, ja que és la que constituirà el cuir acabat^{6,65,68-70}.

La dermis està constituïda per tres capes^{6,65,71,72} (Figura 2): la capa flor (la zona immediatament inferior a l'epidermis) constituïda per fibres molt fines que suporten diversos elements constitutius com el múscul erector del pèl, les glàndules sebàcies, les veïnes del pèl, les glàndules sudorípares, etc.; la capa d'unió entre la capa flor i el cori; el cori o capa reticular formada principalment per un reticulat de feixos de fibres de col·lagen.

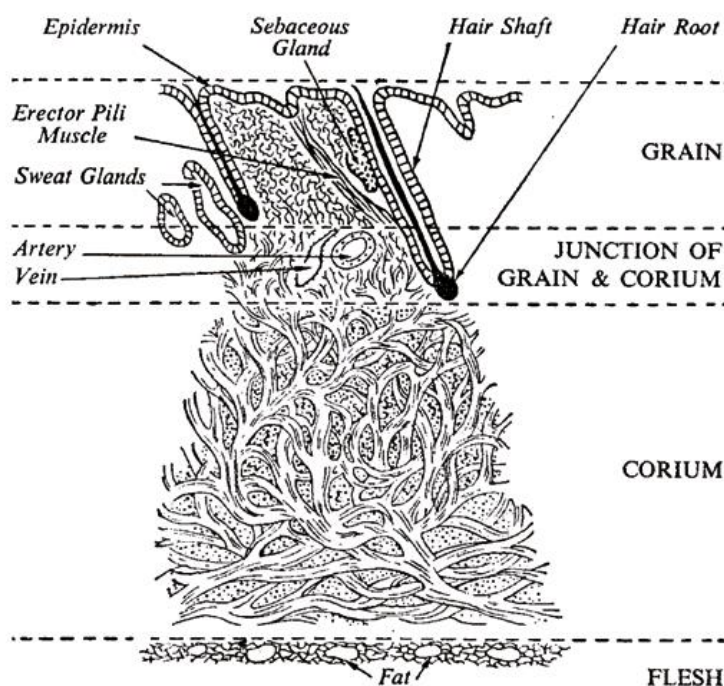


Figura 2. Diagrama de l'estructura de la dermis⁷³.

El principal component de la dermis és el col·lagen, una família de proteïnes fibroses. En la pell humana es coneixen nombroses classes genèticament diferenciades de col·lagen^{15,74-76}. El col·lagen és la proteïna estructural més important de tot el cos, es troba en els tendons, en els lligaments, en el revestiment de l'os i en la dermis. És el principal material de resistència a la tensió de la pell constituint el 70% del pes sec d'aquesta. Les fibres de col·lagen existeixen en

tota l'extensió de la dermis, essent més fines en el costat flor i més gruixudes en el cori on s'agrupen paral·lelament formant paquets o feixos de fibres que es reticulen entre si. Les fibres de col·lagen existeixen en un estat de flux constant, això vol dir que quan per l'acció de les col·lagenases, enzims proteolítics, es degraden fibres de col·lagen, aquestes es restauen amb fibres de nova síntesi^{65,68}.

El col·lagen és també el component més interessant de la pell per a la indústria de l'adobament, tal i com es comenta en l'*apartat 2.3.2; l'adobament*^{6,65,69,70}.

Un altre component de la dermis a tenir en compte (tot i que es troba en menor grau) és la fibra elàstica que difereix tant estructuralment com químicament del col·lagen. Està formada per dos components: les proteïnes filamentoses i la elastina (una proteïna amorfa). La quantitat, la distribució i l'estat del teixit elàstic present en la pell tenen la seva importància ja que en l'etapa de ribera, el grau d'inflament que pateix aquest teixit és menor al que pateix el teixit col·lagènic i, aquest fet, pot arribar a impedir l'igualat augment de gruix de la pell causant l'encongiment i crispació de la capa flor, fet que deriva en l'aparició d'arrugues en el cuir final⁶⁸.

Finalment, el teixit subcutani està format per teixit conjuntiu lax i adipós. Es considera un òrgan endocrí que proporciona a la pell funcions de regulació tèrmica i de moviment. Aquesta capa hipodèrmica no es diferencia de forma clara de la dermis ja que la transició és continua amb feixos de fibres de col·lagen i fibres elàstiques. Els principals components són els adipòcits o cèl·lules grasses que tenen una gran capacitat de sintetitzar i emmagatzemar greixos, que són la principal reserva energètica de l'organisme i bons aïllants tèrmics. Per aquest motiu, aquesta capa presenta funcions de magatzem energètic⁶⁸. En el procés d'adobament es coneix aquesta capa com el costat carn de la pell ja que com s'ha comentat, està constituïda pel teixit adipós i, sovint, hi queden trossos de carn (músculs)⁶⁵.

2.2. El col·lagen

En la pell, els col·làgens fibril·lars comprenen el grup més gran i abundant de proteïnes del cos¹¹. En la dermis, el major constituent és el col·lagen de tipus I, tot i que també s'hi troba, en menor grau, col·lagen de tipus IV en la membrana basal i col·lagen de tipus VII com a component estructural de les fibril·les^{15,74-76}. El col·lagen de tipus I és el responsable de la resistència de la pell i del cuir⁷⁷. Diferents estudis han demostrat que la resistència de ruptura de la pell està correlacionada amb el grau d'orientació de les fibril·les de col·lagen respecte la superfície de la pell, la quantitat de col·lagen present, la seva estructura molecular i la naturalesa de les reticulacions entre les diferents molècules de col·lagen⁷⁸⁻⁸⁰.

Així doncs, el col·lagen es tracta de l'element més interessant en la indústria de l'adobament de la pell ja que és el substrat d'actuació sobre el qual interacciona el producte químic dispers en el medi aquós (sigui l'agent de ribera, l'agent d'adobament, l'agent greixant, el colorant, etc.)⁸¹. Per tant, per comprendre el procés d'elaboració del cuir, és important analitzar què és el col·lagen i la seva estructura⁶⁵.

El col·lagen és una proteïna fibrosa. Cada fibra de col·lagen està constituïda per un conjunt de fibril·les que a la vegada estan formades per filaments de tropocol·lagen, el qual està compost per un conjunt de 3 cadenes α (cadenes de polipèptids formades per l'enllaç entre series de tres α -aminoàcids) unides entre si per ponts d'hidrogen intramoleculars formant una estructura de triple hèlix^{82,83}.

La síntesi de la molècula de col·lagen es fonamenta en 4 etapes (*Figura 4*). En primer lloc, en l'espai intracel·lular de cèl·lules del teixit conjuntiu (com els fibroblasts), es forma la cadena polipeptídica coneguda com a cadena α per la unió d'una seqüència d' α -aminoàcids units entre ells per enllaços peptídics⁸⁴ (*Figura 3*).

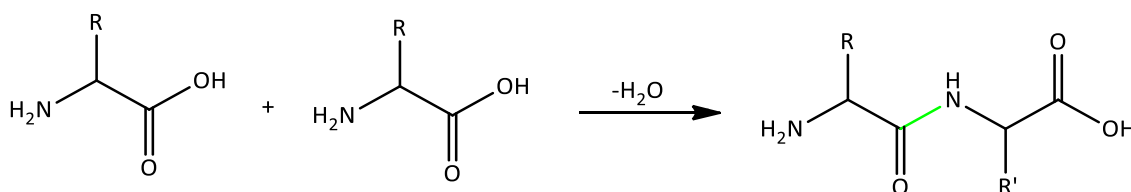


Figura 3. Reacció entre dos aminoàcids generant l'enllaç peptídic⁸⁴.

Aquesta cadena es caracteritza per tenir una regió formada per una sèrie de repeticions Gly-X-Y (on X i Y poden ser qualsevol aminoàcid) flanquejada per un grup carboxil terminal en una banda i un grup amino terminal en l'altre. En segon lloc, tres d'aquestes cadenes α s'autoensamblen formant el que es coneix com a molècula de col·lagen que té la forma de triple hèlix⁸⁵. Aquest procés és iniciat pel terminal carboxil i l'autoensamblatge generat condueix a la formació de ponts d'hidrogen entre les tres cadenes. Aquest col·lagen generat es secreta per les cèl·lules del teixit conjuntiu a l'espai extracel·lular (etapa 3) on es transforma, per eliminació dels terminals carboxil i amino, per acció dels enzims metaloproteïnasa, en tropocol·lagen (etapa 4), un col·lagen ja madur^{82,83}.

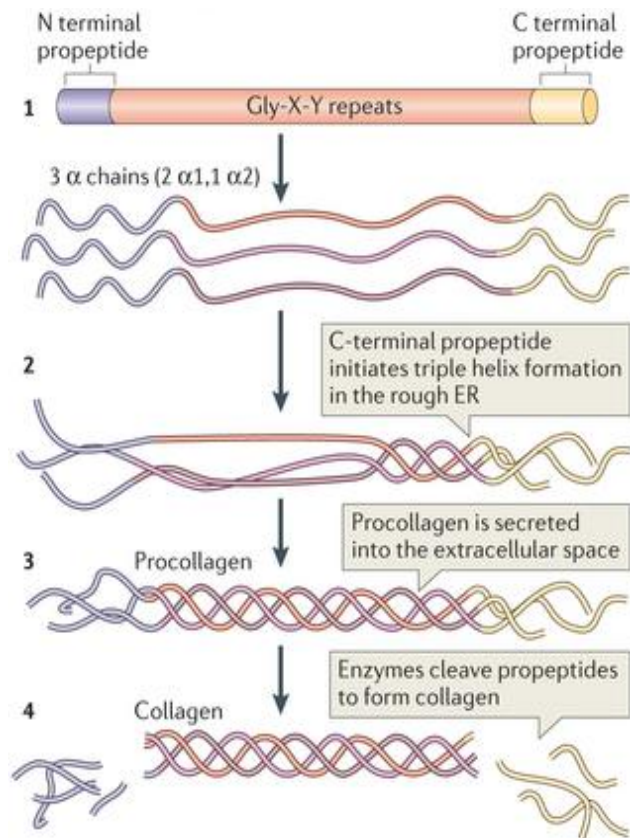


Figura 4. Estructura del col·lagen⁸².

En aquest espai extracel·lular (*Figura 5*), el col·lagen madur s'ensambla en microfibril·les per mitjà d'enllaços entre aminoàcids específics anomenats "crosslinkings" o reticulacions. Aquestes petites microfibril·les es fusionen en fibril·les madures amb creixement longitudinal i axial. Finalment, per formar fibres madures, la lisil oxidasa catalitza la formació d'enllaços covalents intermoleculars i intramoleculars entre residus de lisina de diferents molècules de col·lagen permetent l'empaquetament d'aquests diferents col·làgens. Les fibres madures formades s'agrupen dins d'un teixit connectiu i s'estabilitzen amb interaccions entre les fibril·les i els col·làgens associats^{82,83}.

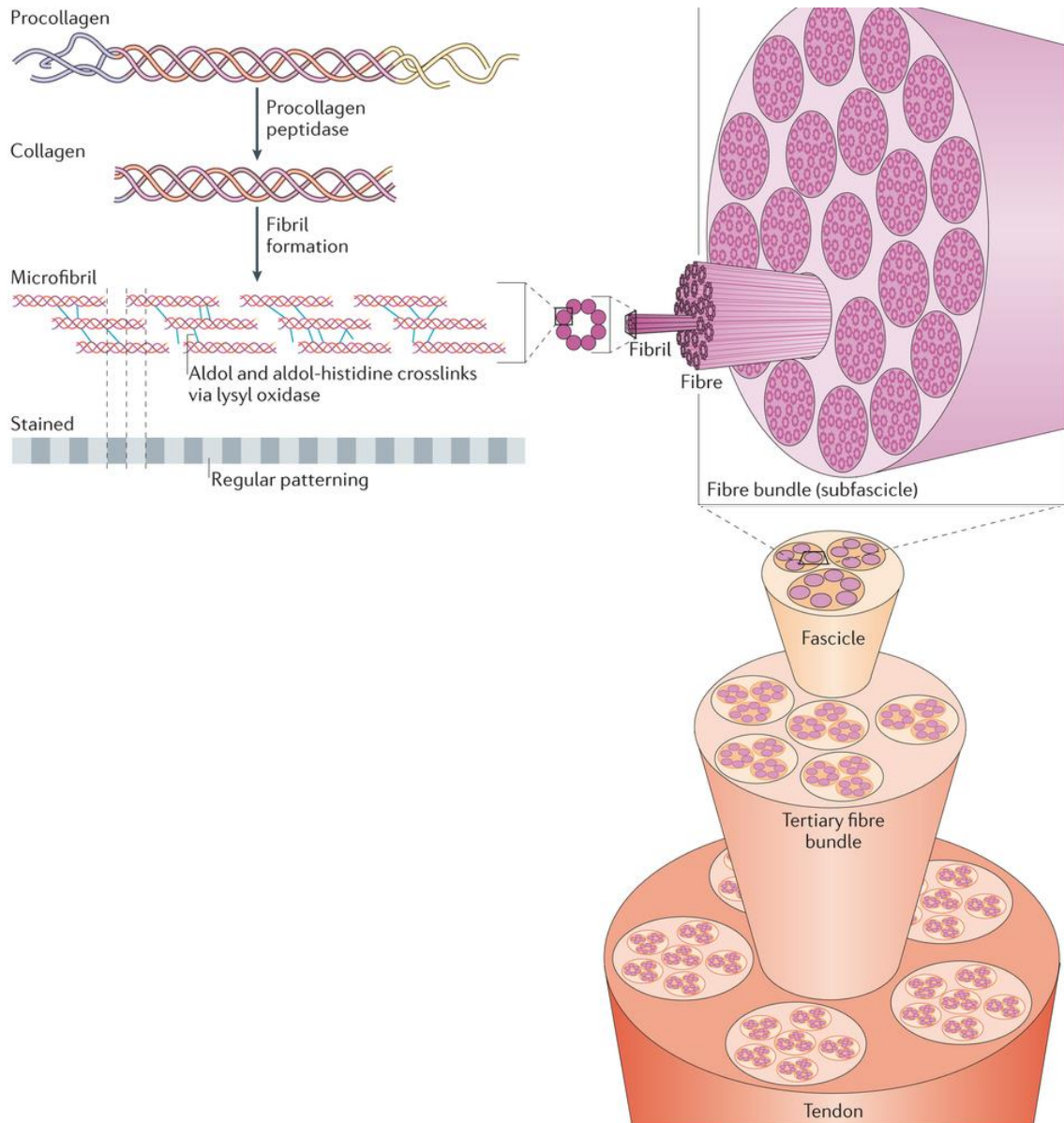


Figura 5. Estructura del col·lagen⁸².

Com s'ha comentat, el col·lagen és el substrat d'interacció dels productes emprats en el procés d'adobament de la pell. Aquest fet rau fonamentalment en el contingut i tipus dels α -aminoàcids units mitjançant enllaços peptídics que constitueixen les cadenes polipeptídiques, ja que aquests determinen la reactivitat de la proteïna vers els compostos del procés d'adobament i, la seva seqüència, influeix en la formació dels enllaços electroestàtics que permeten estabilitzar l'estructura proteica⁸⁶. Aquests α -aminoàcids presenten com a característica principal la presència en una mateixa molècula d'un grup carboxil de caràcter àcid (-COOH) i un grup amínic de caràcter bàsic (-NH₂) lligats a un carboni en una posició α respecte el grup carboxílic. Aquesta característica fa que els aminoàcids presentin un caràcter amfòter. Així doncs, un aminoàcid en dissolució aquosa s'ionitza i, depenent del pH d'aquesta dissolució, el seu comportament serà

diferent. Si la solució és de pH neutre, la funció amínica estarà protonada ($-\text{NH}_3^+$) i la funció carboxílica dissociada ($-\text{COO}^-$) i això vol dir que es comportaran com a àcids i base simultàniament. Ara bé, si la solució és de pH àcid, el comportament serà bàsic, ja que les càrregues negatives dels grups carboxílics es neutralitzaran amb els protons del medi i, per tant, únicament els grups amino estaran carregats (pell catiònica). Pel contrari, si la solució és de pH bàsic, el comportament serà àcid, doncs les càrregues positives dels grups amino es neutralitzaran amb els hidroxils del medi i només quedaran ionitzats els grups carboxílics (pell aniònica)^{6,65,84}. Aquest caràcter amfòter és fonamental pel procés d'adobament (*apartat 2.3.2*).

Tenint en compte aquest caràcter amfòter, és interessant parlar del punt isoelèctric d'una proteïna com el col·lagen. Per definició, el punt isoelèctric (pI) d'una proteïna és aquell valor de pH de la seva dissolució o suspensió en el qual les seves partícules disperses no migren a l'estar sotmeses a l'acció d'un camp elèctric (*Figura 6*). Així doncs, indica el valor de pH del medi en el qual les càrregues de signe positiu i negatiu queden compensades (la càrrega neta és 0)^{6,65}.

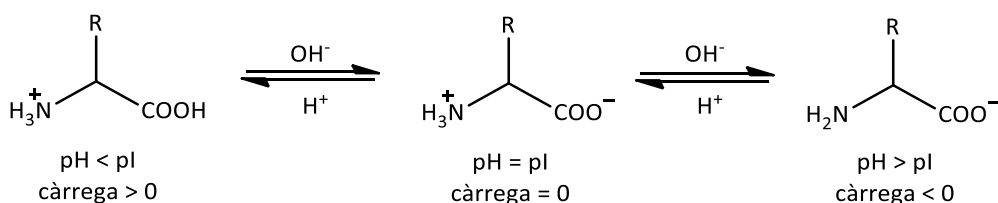


Figura 6. Punt isoelèctric d'una proteïna⁶.

Per determinar el pI d'una proteïna, que depèn del seu contingut en aminoàcids, s'utilitzen tècniques d'electroforesi en gel^{69,72,87}. A través d'aquesta tècnica es va determinar que pel cas concret del col·lagen nadiu el pI és aproximadament 7,4⁶. Per tant, si el col·lagen nadiu de la pell es troba en un medi de pH superior a 7,4 la proteïna tindrà càrrega negativa (pell aniònica), mentre que en medis de pH inferior a 7,4, la proteïna es trobarà carregada positivament (pell catiònica). Així doncs, el pI del col·lagen és un paràmetre important perquè controla la càrrega de la proteïna a qualsevol pH i, d'aquesta manera es pot conèixer la reactivitat de la pell, aspecte fonamental en l'adobament per tal que els agents químics interaccionin (les reaccions en la pell depenen de la càrrega)⁶. Cal mencionar que, amb les modificacions realitzades en la pell per les diferents etapes del procés d'adobament, el punt isoelèctric del col·lagen va canviant⁶. Així doncs, per exemple, després de l'etapa de calciner (abans de l'adobament), el punt isoelèctric del col·lagen baixa, respecte el valor del col·lagen nadiu, a 5-6 (acostuma a establir-se en 5,2), mentre que després de l'adobament amb crom torna a pujar a 6,5-7,5.

Un altre paràmetre important del col·lagen, des del punt de vista de la indústria de l'adobament, és la temperatura de contracció o de gelificació (T_c o T_g) ja que indica el grau d'estabilitat

hidrotèrmic de la proteïna i, extensivament, de la pell natural i de la pell adobada. Com més gran sigui la Tc del cuir obtingut, major estabilitat hidrotèrmica tindrà.

La Tc correspon a la temperatura per sobre de la qual el col·lagen en medi aquós comença a patir danys en la seva estructura semicristalina, fet que es deriva en una contracció visible i en una gelificació del producte. Aquest paràmetre es determina amb aigua pura i sobre pell de tripa en el seu punt isoelèctric (absència d'àcids i àlcalis).

Dades experimentals^{88,89} mostren que la pell de tripa nativa (no encalada) submergida en aigua pura presenta una Tc entorn els 65°C, mentre que després dels processos de ribera (*apartat 2.3.1*) pot arribar a baixar a 50°C. Com es comenta en l'*apartat 2.3.2*, mitjançant l'adobament, l'estructura fibrosa col·lagènica de la pell s'estabilitza i, conseqüentment, la Tc de la pell augmenta. Així doncs, en la pell adobada, el valor de Tc dependrà de l'agent d'adobament emprat (cuirs adobats al crom tenen valors de Tc > 100°C; cuirs adobats amb glutaraldehyd valors de Tc = 80°C aprox.; cuirs adobats amb tanins vegetals Tc = 70°C aprox.)⁶⁵.

2.3. Procés d'elaboració del cuir

El terme cuir fa referència a la pell que, després d'haver estat sotmesa a nombrosos tractaments físics, químics i mecànics, esdevé un producte no putrefacte amb resistència hidrotèrmica que es pot emprar a la indústria per obtenir calçat, pelleteria, tapisseria per moble i automòbil, marroquineria, etc. Es tracta d'un producte de valor afegit que té el seu origen com a subproducte de la indústria alimentària i pot provenir de diversos animals (vaques, ovelles, cabres, etc.)^{1,7,8}.

El procés d'elaboració del cuir consisteix en una sèrie de tractaments químics i mecànics, cada un dels quals altera la composició de la pell original ja sigui per extracció de components originals o per addició d'agents de reticulació, tintura, greixatge, etc. Bàsicament, consta d'una pre-etapa de conservació de la pell natural, que té com a objectiu la preservació de les pells reduint el creixement bacterià i evitant-ne la seva descomposició⁹⁰⁻⁹³, i de quatre grans etapes (*Figura 7*): treballs de ribera; adobament; readobament, greixatge i tintura; acabat.

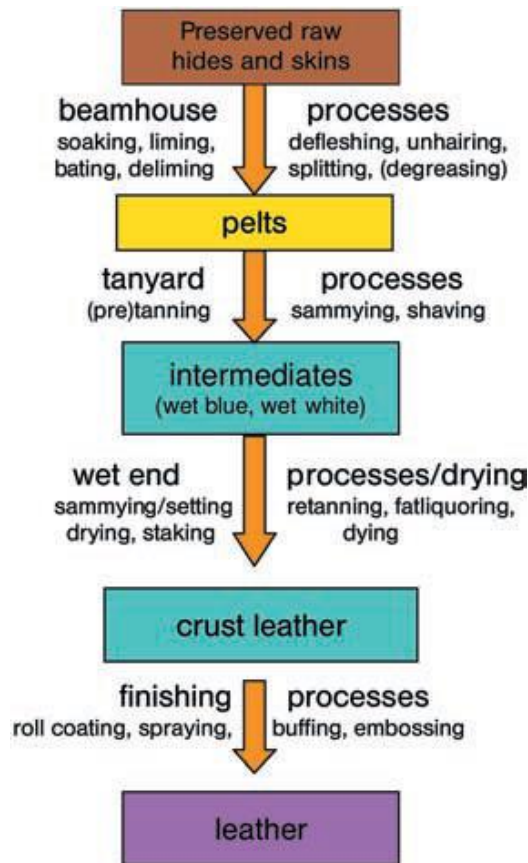


Figura 7. Esquema del procés d'elaboració del cuir¹.

2.3.1. Treballs de ribera⁹¹⁻⁹⁹

Tal i com s'ha mencionat en l'*apartat 2.1*, la pell està constituïda per tres capes fonamentals, l'epidermis, la dermis o cori i el teixit subcutani, d'aquestes únicament la capa central o dermis és la que es pot transformar en cuir ja que, per absorció i combinació dels agents d'adobament, experimenta una estabilització de la seva estructura. Així doncs, en la fabricació del cuir, únicament interessa el cori lliure de tots els components no fibrosos que no poden ser transformats. Per aquest motiu, abans de l'etapa d'adobament, la pell s'ha de sotmetre a un conjunt d'operacions mecàniques i processos químics, químico-físics i químico-enzimàtics que tenen la finalitat d'eliminar la capa d'epidermis amb els seus productes de formació (llana, pèl, teixits glandulars, ungles, etc.), el teixit conjuntiu subcutani acompanyat de teixits grassos, sang, limfa, etc., les proteïnes no estructurades solubles en aigua i sals neutres i, al mateix temps, netejar la pell en brut, eliminar la sal i altres productes de conservació, retornar a la pell l'estat d'hidratació i inflament que té en l'animal viu (recuperant la flexibilitat original, la morbidesa i la plenitud) i, finalment, modificar adequadament la seva estructura col·lagènica per facilitar la penetració i absorció dels productes d'adobament. Tot aquest conjunt d'operacions i processos es

coneixen amb el nom de treballs de ribera i es divideixen, fonamentalment, en les següents etapes: remull, depilat i calciner, descarnat i dividit, descalcinat i rendit, desgreixatge i, piquelat.

Mencionar que els treballs de ribera es caracteritzen per emprar-se grans quantitats d'aigua, d'aquí prové el seu nom. Tots els processos que comprenen s'efectuen a temperatures inferiors als 37-39°C per no perjudicar el teixit de col·lagen per efectes de gelatinització. També cal considerar que en aquesta fase, quan la pell recupera l'estat d'hidratació original, és susceptible de ser atacada per bacteries proteolítiques. Així doncs, és una etapa en la que s'ha de tenir precaució ja que els errors comesos poden provocar una modificació poc desitjable del teixit col·lagènic derivant en defectes en la pell que no poden compensar-se en les subsegüents fases. Cal tenir present que la pell resultant de la ribera preparada per l'adobament es coneix com a pell en tripa.

2.3.2. Adobament^{2,6,18,65,69,91-110}

Les pells en tripa obtingudes en els treballs de ribera són susceptibles a ser degradades per l'acció dels microorganismes i no posseeixen resistència hidrotèrmica, és a dir, un augment de la temperatura del medi aquós provoca la gelatinització de la molècula de col·lagen. A més, el seu assecatge implica l'adhesió entre les fibres de col·lagen generant un producte fràgil i corni (encongit i amb pèrdua irreversible de la capacitat d'absorció d'aigua).

Per tal de generar un producte resistent a l'acció enzimàtica microbiana, amb resistència hidrotèrmica i que no cornifiqui a l'assecar-se, es sotmet la pell en tripa al procés d'adobament. D'aquesta forma, amb l'adobament, s'aconsegueix transformar la pell en tripa en cuir gràcies a una estabilització de l'estructura reticular de les fibres de col·lagen que permet conservar la substància dèrmica de processos de degradació.

El procés d'adobament implica el tractament de la pell en tripa amb un agent d'adobament que, almenys en part, es combina de forma irreversible per formació d'enllaços transversals amb el col·lagen generant una reticulació de les seves cadenes polipeptídiques. D'aquesta forma, s'obté una estabilització estructural del col·lagen, ja que mitjançant la reacció amb els agents d'adobament, les seves estructures ordenades de fibres i fibril·les no pateixen una modificació de la seva ordenació espacial original. Com a conseqüència s'obté una disminució de la capacitat d'inflament del col·lagen, un augment de la temperatura de contracció (Tc) i una elevada resistència de la pell a l'atac enzimàtic.

La reacció entre el col·lagen i l'agent d'adobament influeix directament sobre la reactivitat dels grups funcionals del col·lagen involucrats en la reacció química d'adobament, modificant-se en conjunt la capacitat de reacció de la substància pell. Un exemple d'això és que els agents

d'adobament al combinar-se amb la pell, desplacen el seu punt isoelèctric cap a valors més alts o més baixos i, en conseqüència, provoquen que la càrrega superficial de les fibres de la pell sigui més negativa o més positiva^{18,102}. Així doncs, l'adobament amb tanins vegetals, tanins sintètics fenòlics, formaldehid o complexos de crom emmascarats (aniònics), el punt isoelèctric del col·lagen es desplaça cap a la zona àcida (<5,2) i la càrrega superficial del col·lagen passa a ser aniònica. Mentre que per l'adobament amb sulfat bàsic de crom o sintètics catiònics a base de resines, el punt isoelèctric es desplaça cap a la zona alcalina (>5,2) i la càrrega superficial passa a ser catiònica⁶⁵.

Els agents d'adobament es poden classificar de la següent manera⁶⁵:

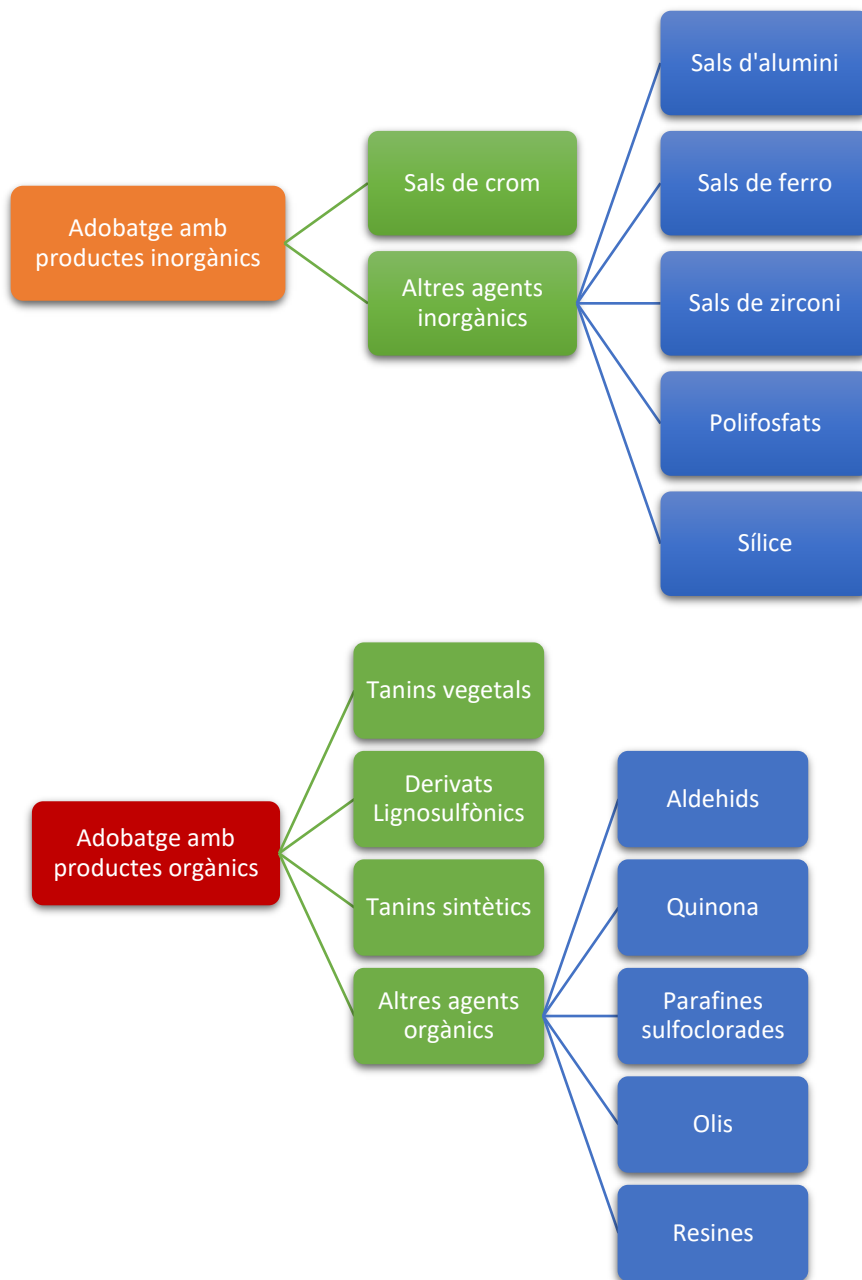


Figura 8. Classificació dels productes químics emprats com agents d'adobament⁶⁵.

Les molècules dels diferents agents d'adobament han de ser capaces de combinar-se, com a mínim, amb dos grups funcionals que formin part de dues cadenes peptídiques diferents de la molècula de col·lagen. Segons el tipus d'agent d'adobament utilitzat, el mecanisme de reacció pot ser de diferent naturalesa: enllaços iònics, enllaços covalents, enllaços coordinats, forces intermoleculars (ponts d'hidrogen, unions dipolars, etc.).

En general, els enllaços iònics (tenen lloc amb agents d'adobament base tanins vegetals o sintètics) no contribueixen gaire a la formació d'unions transversals amb el col·lagen ja que en medi aquós es trenquen fàcilment per ionització de l'enllaç. Aquest fet implica que un augment del caràcter iònic d'un agent d'adobament, per exemple per un augment de la sulfitació d'extractes vegetals, disminueixi la seva capacitat d'adobar la pell. Per altra banda, els enllaços covalents entre l'agent d'adobament i el col·lagen es caracteritzen per la seva estabilitat respecte els àlcalis (és el cas dels aldehids).

Un altre cas és l'enllaç covalent semi-polar o coordinat, en el qual un parell d'electrons són subministrats per un dels dos àtoms que intervenen en l'enllaç. En la pell, aquest tipus d'enllaç es fonamenta en la coordinació dels cations metàl·lics a llocs potencials d'hidròlisi, específicament, en els grups carboxil de la matriu de col·lagen². Té lloc principalment en l'adobament amb sals bàsiques de metalls, com per exemple les sals trivalents de crom, alumini i ferro i les tetravalents de zirconi. L'estabilitat de la unió coordinada amb el col·lagen depèn del tipus de sal metàl·lica emprada, sent major com més probabilitat hi hagi que els grups actius del col·lagen penetrin en l'esfera coordinativa de la sal metàl·lica.

L'últim cas és el que es produeix en determinats agents d'adobament que poden interaccionar amb el col·lagen combinant simultàniament diferents tipus d'enllaços. Un exemple en són els tanins vegetals (extractes vegetals) o els tanins sintètics aromàtics (sulfones, fenòlics, etc.) que es combinen principalment per forces intermoleculars (ponts d'hidrogen i atraccions dipol) i per enllaços iònics.

En darrer lloc, comentar que amb l'adobament al crom s'obtenen el que es coneixen com cuirs "wet blue", anomenats d'aquesta forma perquè presenten un color blau-verd del sulfat de crom. Mentre que s'obtenen cuirs "wet white" (color beige-blanquinós) si són lliures de crom i, per tant, s'utilitzen com agents d'adobament, tanins sintètics, tanins vegetals, glutaraldehyd i minerals com les sals d'alumini, zirconi o titani.

2.3.2.1. Adobament amb aldehids

En els aldehids, es generen enllaços covalents entre l'agent d'adobament i el col·lagen. Un exemple és el cas del formaldehyd que produeix aquest tipus d'enllaços amb els grups amínic

protonats del col·lagen formant unions per ponts metilè (*Figura 9*). La reacció es du a terme per l'atac nucleofilic del nitrogen amínic en el carboni de l'aldehid resultant en la pèrdua d'aigua i un producte imina (base de Schiff) que, reacciona amb el grup amínic d'una segona fibra de col·lagen formant un aminoacetal i originant la reticulació de les fibres de col·lagen².

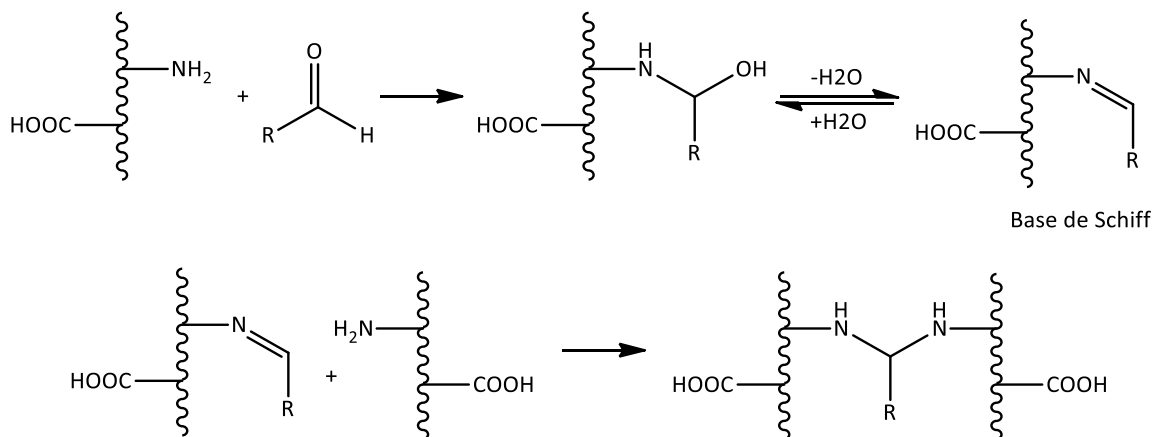


Figura 9. Reacció de l'aldehid com agent d'adobament amb el col·lagen^{2,6}.

L'aldehid més emprat actualment és el glutaraldehyd. El glutaraldehyd interacciona amb el col·lagen de la pell de la mateixa manera que la comentada pel formaldehyd. Quan el col·lagen es troba a la zona àcida del seu punt isoelèctric (pH 3-4) els grups amínics es troben protonats i reaccionen sobre els grups aldehídics del glutaraldehyd generant els grups aminoacetals i, per tant, la reticulació de les fibres de col·lagen. Hi ha dues diferències respecte el formaldehyd: per una banda, es tracte d'un dialdehyd (presenta dos grups aldehídics) i, per tant, pot interaccionar amb grups amínics i hidroxílics simultàniament (*Figura 10*) i, per altra banda, el pes molecular de la molècula és més elevat fet que permet formar una reticulació estructural més gran. D'aquesta forma s'obté un cuir suau, amb elevada blanor i una alta resistència hidrotèrmica de la pell.

L'adobament amb glutaraldehyd permet obtenir una Tc elevada, semblant a la de l'alumini però per sota de la més alta que és l'obtinguda amb sals de crom. Per aquest motiu, es considera que és el millor substitut del crom, tot i que a diferència d'aquest i com a inconvenient, tendeix a produir cuirs amb una coloració groguenca, deguda a canvis en l'estructura de la pell per la reacció entre el glutaraldehyd i el col·lagen, que genera problemes en la tintura⁶.

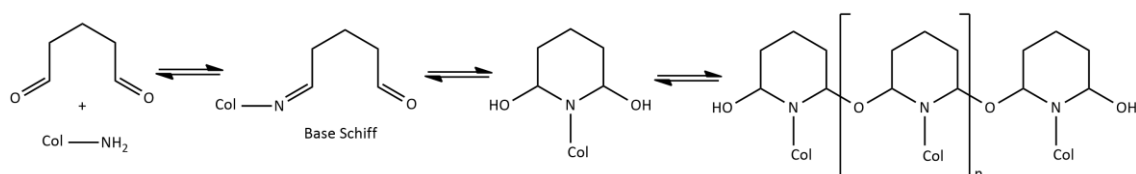


Figura 10. Reacció del glutaraldehyd amb el col·lagen⁶.

2.3.2.2. Adobament amb sals de crom

L'adobament al crom representa, aproximadament, el 80% de la producció mundial de cuirs. Aquest fet es deu a que el cuir al crom és d'estructura fibrosa de gran resistència hidrotèrmica (presenta la Tc més alta de tots els tipus de cuirs), és fàcil de tenyir donant colors sòlids a la llum i d'acabar.

El crom té una gran tendència a formar complexos amb un índex de coordinació 6. El seu poder d'adobament augmenta en augmentar la seva basicitat, és a dir quants més grups OH⁻ té units.

La penetració del crom en la pell depèn de l'espai interfibril·lar, mentre que la fixació depèn del pH. A un pH de 3,5, aproximadament el 50% dels grups carboxil es troben ionitzats (COO⁻) i, conseqüentment, es fixa més crom. La fixació d'aquest sobre el col·lagen es probable que tingui lloc per formació de varis tipus d'enllaç. Ara bé, es considera que el principal tipus d'interacció és per formació de complexos de coordinació amb els grups carboxil de les cadenes laterals de dues molècules de col·lagen pròximes (Figura 11). Aquest tipus d'enllaç genera una alta reticulació de les fibres de cuir. D'aquesta forma, el cuir adobat amb crom té la resistència hidrotèrmica més alta respecte els altres tipus d'adobament, amb una Tc > 100°C.

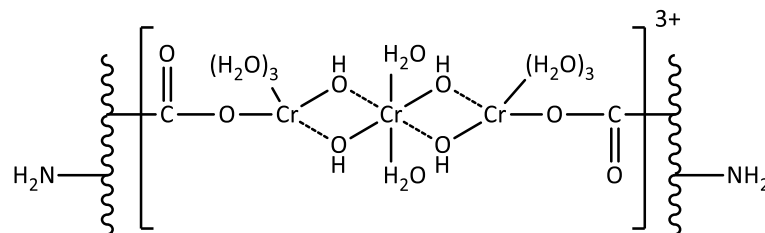


Figura 11. Complex de coordinació del crom amb el col·lagen (estructura majoritària)¹⁰³.

2.3.2.3. Adobament amb sals d'alumini

A diferència de les sals de crom, l'adobament amb sals d'alumini generen cuirs blancs i de tacte suau però amb menor resistència hidrotèrmica (menor Tc) i, per tant, estructures col·lagèniques de menor estabilitat. Aquest fet es deu a que tot i que el mecanisme de formació del complex amb el col·lagen presenta un cert paral·lelisme al del crom (Figura 12), es creu que els enllaços covalents simples entre l'alumini i els grups carboxílics del col·lagen són inestables i es destrueixen per hidròlisi en el rentat⁶⁹.

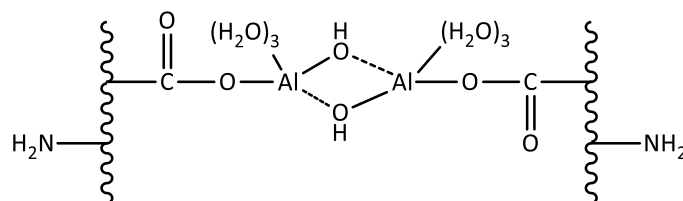


Figura 12. Complex de coordinació de l'alumini amb el col·lagen (estructura majoritària)⁶.

2.3.2.4. Adobament amb tanins vegetals o amb tanins sintètics^{104,105}

Els tanins, vegetals o sintètics, són àcids dèbils que es combinen per enllaç iònic amb el col·lagen. Com s'ha comentat, aquesta unió és dèbil i, bàsicament, representa un apropament entre les molècules d'adobament i la cadena peptídica del col·lagen. Gràcies a aquest apropament, es poden formar enllaços intermoleculars com: dipols-dipols entre els nuclis aromàtics dels agents d'adobament, que presenten una elevada mobilitat electrònica, i els grups peptídics del col·lagen; ponts d'hidrogen entre, per una banda, els grups peptídics del col·lagen i l'oxigen dels grups fenòlics dels agents d'adobament i, per altra banda, entre els àtoms de carboni dels nuclis polaritzats dels agents d'adobament¹⁰⁴. L'enllaç per pont d'hidrogen és un enllaç dèbil si es considera de forma individual, però l'existència de múltiples ponts d'hidrogen entre el col·lagen i l'agent d'adobament li confereix una resistència relativament elevada.

Adobament amb tanins vegetals

L'adobament amb tanins vegetals és el més antic de tots^{106,107}. Es fonamenta en submergir les pells en una dissolució d'extracte vegetal o de parts del vegetal de forma que es produeix una difusió del taní a través del teixit dèrmic.

Els tanins vegetals es caracteritzen químicament pel seu contingut en funcions fenòliques altament reactives (*Figura 13*), a vegades en forma de glucòsids, que formen agrupacions moleculars complexes i d'elevat pes molecular (500-3000g/mol). El nombre de grups hidroxils que presenten en la seva estructura és un aspecte important ja que són els que interaccionaran per ponts d'hidrogen amb el col·lagen.

La classificació dels tanins vegetals es divideix en dues categories: els tanins hidrolitzables (castanyer, alzina, etc.) i els tanins condensats (mimosa, quebratxo, eucaliptus, etc.). L'estructura molecular dels hidrolitzables acostuma a ser àcid gàl·lic o derivats units per esterificació a molècules de mono o oligosacàrids. Mentre que els condensats estan formats per nuclis polifenòlics units entre si mitjançant enllaços èster a través de cadenes carbonades de longitud variable.

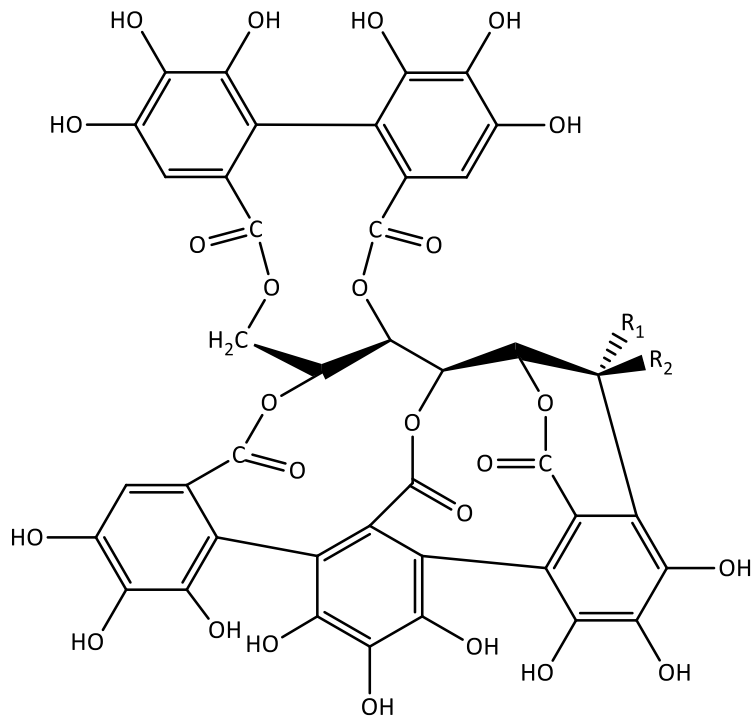


Figura 13. Castalagina, component majoritari de l'extracte vegetal castanyer⁶.

Per aconseguir l'adobament és necessari fer penetrar la solució aquosa en forma de dispersió del taní a l'interior de la pell a través dels canals entre fibres per mitjà d'un fenomen de difusió. D'aquesta forma, el taní podrà penetrar en tot l'espessor de la pell quedant en condicions de reaccionar per forces intermoleculars amb el col·lagen. L'enllaç majoritari és per ponts d'hidrogen entre el pèptid carregat i els hidroxils fenòlics (*Figura 14*)^{69,104,105,108}. Depenent de la forma en què la quantitat de taní hagi accedit als punts de reacció del col·lagen no és d'esperar una unió totalment irreversible, podria ser que amb aigua de rentat s'eliminés part del taní unit al col·lagen.

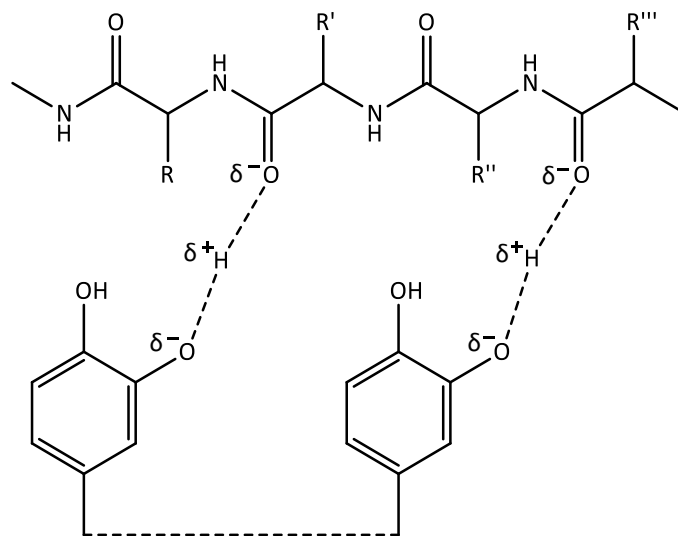


Figura 14. Model de la interacció entre un taní polifenòlic amb el col·lagen⁶.

Adobament amb tanins sintètics

Com a tanins sintètics s'entenen compostos amb grups aromàtics sulfonats que s'utilitzen com a agents d'adobament (sintètics de substitució) o com a auxiliars (sintètics auxiliars, per ells mateixos no tenen poder d'adobament). Aquests productes es van desenvolupar per millorar les propietats d'adobament dels tanins vegetals i emprar-los com a substituents d'aquests (sintètics de substitució) o de forma conjunta (sintètics auxiliars).

Hi ha una gran diversitat de productes. Ara bé, quasi la totalitat es refereixen a compostos constituïts per un nucli aromàtic, format per un o més grups fenol, solubilitzat per la incorporació de grups sulfònics i amb un pes molecular determinat aconseguit mitjançant la condensació o polimerització dels nuclis aromàtics entre si mitjançant grups metilè procedents del formaldehid o altres aldehids^{109,110}, o bé, mitjançant la funció sulfona. Mencionar que els tanins sintètics formats per nuclis aromàtics de naftalè presenten propietats més de tipus dispersant que de tipus adobant.

El poder d'adobament d'aquests compostos depèn del número i la situació dels grups hidroxílics (major número major interaccions amb el col·lagen, més poder d'adobament), del número i situació dels grups sulfònics (els mínims per solubilitzar la molècula) i del pes molecular del polímer (el polímers petits no es fixen a la pell, mentre que el polímers grans presenten impediment estèric) (*Figura 15*).

En general, la síntesi d'aquests compostos no deriva en un compost únic perquè la complexitat de la reacció i les condicions que hi influeixen poden generar polímers de diferents graus de condensació, deixar fenol i/o formol lliure, etc¹¹⁰.

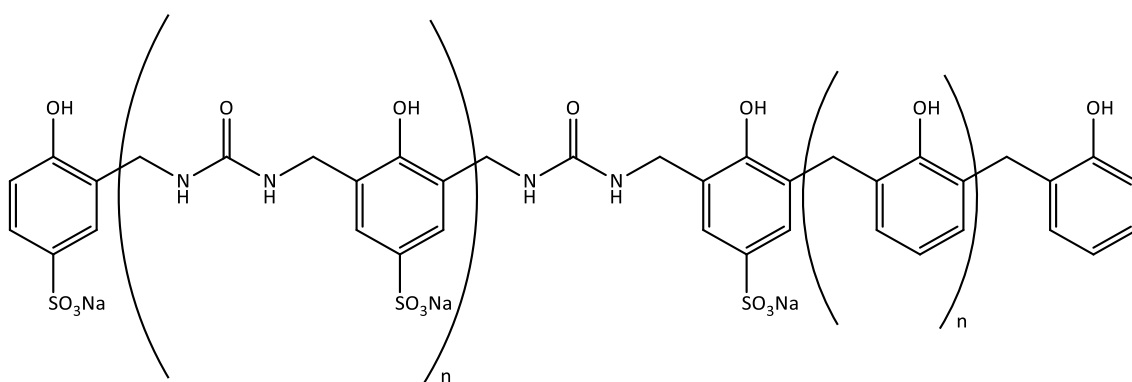


Figura 15. Polímer fenòlic de segona condensació.

Així doncs, en l'adobament, depenent de l'estructura polimèrica, tindran major o menor afinitat pel col·lagen i seran més o menys capaços de combinar-se amb ell de forma irreversible¹¹⁰. Fonamentalment, es creu que reaccionen amb el col·lagen a través de tres classes d'enllaç (*Figura*

16): enllaços iònics entre els grups sulfònics del fenol amb el grups amínics protonats del col·lagen (esquema A de la *Figura 16*); enllaços per ponts d'hidrogen entre els grups hidroxil del fenol amb grups carboxil i/o amínic del col·lagen (esquemes B i C de la *Figura 16*); enllaços dipol-dipol entre l'anell aromàtic i els grups amínics i carboxils del col·lagen.

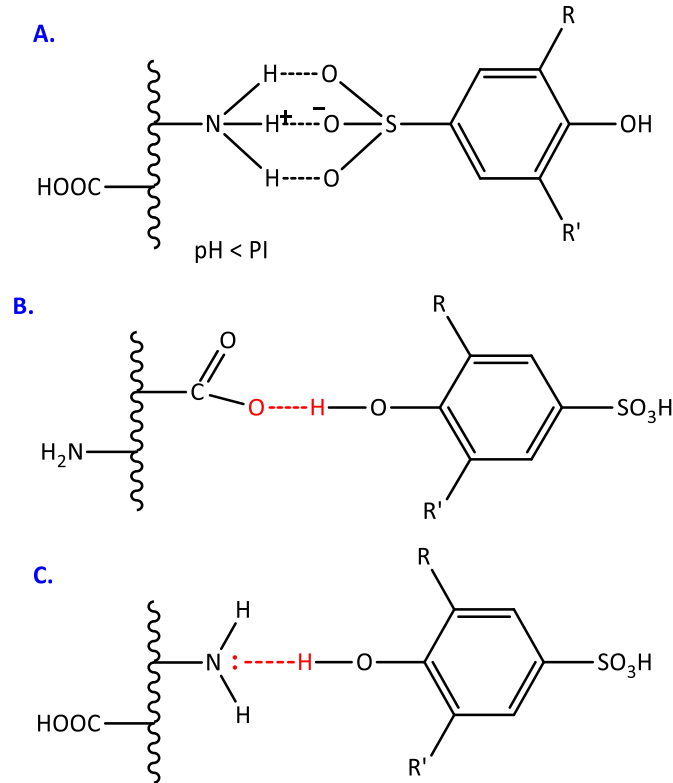


Figura 16. Models d'interacció dels tanins sintètics amb el col·lagen⁶.

La presència d'enllaços sulfona (*Figura 17*) fa que aquests productes presentin una major proporció de grups hidroxils respecte a un producte fenòlic cosa que genera més punts reactius amb el col·lagen per ponts d'hidrogen.

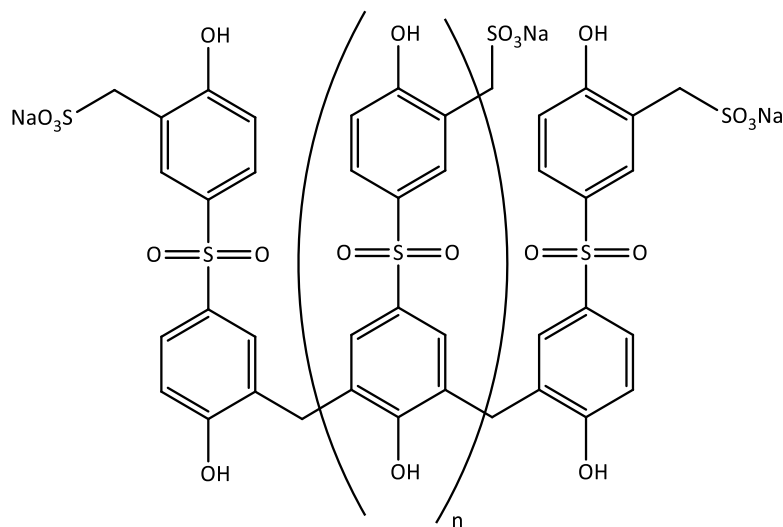


Figura 17. Polímer sulfona.

2.3.2.5. Adobament amb resines

Els agents d'adobament resínic es classifiquen segons la seva càrrega sent resines catióniques (productes de condensació d'urea, dicianidamida o melamina amb formol) o aniòniques (polímers acrílics). La seva interacció amb el col·lagen de la pell és semblant al cas de l'adobament amb aldehids en el sentit que generen una reacció aldehydica entre el grup derivat del metilol de la resina i un grup amínic del col·lagen. Ara bé, tenen un poder d'adobament bastant baix, per aquest motiu s'acostumen a utilitzar com a productes de readobament del cuir al crom.

2.3.3. Readobament^{6,65,91-103}

El readobament és una de les operacions més importants del procés perquè influeix directament en les etapes finals (el greixatge, la tintura i l'acabat) i, a la vegada, defineix les característiques finals del cuir. Per aquest motiu, és un bon moment per intentar corregir defectes d'anteriors fases (flor solta, cuirs armats, etc.).

Es fonamenta en el tractament del cuir adobat amb un o més productes químics per completar aquest adobament i/o per donar-li característiques finals al cuir que no es poden obtenir mitjançant l'adobament convencional com poden ser, un cuir més ple, amb major resistència hidrotèrmica, major blanor o afavoriment de la igualació de tintura.

El fet de realitzar el readobament aporta un seguit d'avantatges en la pell com poden ser:

- ✓ Igualar/compensar les diferències de gruix dels cuirs (un cuir adobat únicament al crom mostra les diferències naturals de gruix del cuir).
- ✓ Guanyar superfície després de l'assecatge (amb un determinat readobament es poden estirar més els cuirs obtenint un guany de superfície després de l'assecatge).
- ✓ Obtenir menor soltesa de flor (a l'enriquir la zona de flor amb agents de readobament que omplen i donen fermesa, a l'assecar o polir el cuir s'evita la soltura de flor)
- ✓ Millorar el polit de la capa flor.
- ✓ Facilitar l'acabat (influenciant en la col·locació i fixació de les grasses i colorants).
- ✓ Permetre la fabricació de cuirs gravats de flor (el cuir adobat al crom, amb el temps, perd amb facilitat el gravat).
- ✓ Millorar la qualitat del cuir i, per tant, incrementar el preu de venda (es poden obtenir cuirs plens i llisos inclús amb pells fresques de mala qualitat)

Els productes emprats poden ser de diferents classes: agents minerals (sals de crom, sals d'alumini i sals de zirconi); tanins vegetals (mimosa, tara, castanyer, etc.); tanins sintètics de

substitució i auxiliars (naftalènics, fenòlics, sulfones); resines (aniòniques, catiòniques, anfòteres, polímers base urea, melamina i acríliques) i, d'altres (aldehids, silicats, polifosfats, etc.).

Cada tipus de producte aporta diferents propietats al cuir final i, en molts casos, es realitzen readobaments mixtos per combinar les propietats dels diferents agents.

El readobament amb sals de crom té com a objectiu aconseguir un augment de la plenitud, de la blenor, compactar més l'estructura i afavorir la igualació de la tintura. Aquest tipus de readobament es realitza amb pells adobades únicament amb tanins vegetals o molt readobades amb tanins vegetals i sintètics per tal de modificar el seu tacte i aconseguir una bona capacitat de tintura i de greixatge.

L'ús de sals d'alumini en el readobament permeten obtenir cuirs amb les següents característiques: major blancor, estructura més compacta, sense elasticitat, plenitud, major vivesa en la tintura, correcció de soltura de flor, bona capacitat de fixació de colorants i grasses amb un augment de la hidrofugació i solideses, però també una pell més dura, amb la fibra una mica més resseca, flor més fina i aplanada. Aquest tipus de readobament és molt eficaç per a cuirs adobats amb tanins vegetals, doncs aquesta classe de cuirs queden aniònics i amb el readobament amb alumini es transforma la superfície en catiònica facilitant la fixació de colorants aniònics en la tintura augmentant la vivesa del color perquè hi ha major reacció.

Els tanins vegetals són els productes més antics utilitzats en el readobament al crom. Tenen com a objectiu principal augmentar la plenitud ja que per la mida molecular tenen un poder d'ompliment més gran que el crom. També faciliten la capacitat de gravat, esmerilat, polit i brillantor del cuir. S'acostumen a utilitzar els extractes poc astringents.

Els factors que influeixen en la seva fixació i penetració són els mateixos que els descrits en l'apartat *adobament amb tanins vegetals*, afegint l'efecte de reactivitat amb el crom de la pell. De fet, en la majoria de casos, l'extracte vegetal (aniònic) acaba reaccionant amb el crom (catiònic) en comptes de les fibres de col·lagen. Un dels problemes del readobament amb vegetals és que deixa la pell molt aniònica cosa que facilita la penetració del colorant però dificulta la correcta fixació d'aquest en l'etapa de tintura (fet que genera cuirs amb menor intensitat de color).

El readobament dels tanins sintètics depèn de si són sintètics de substitució o auxiliars. Com s'ha comentat en l'apartat *adobament amb tanins sintètics*, els sintètics de substitució substitueixen als extractes vegetals en totes les seves aplicacions, però a diferència d'aquests, tendeixen a donar cuirs readobats més sòlids a la llum, més clars, amb major plenitud (les molècules són de mida més petita) i menys durs. El ser més aniònics que els tanins vegetals clarifiquen més les tintures però canvien menys el to.

Per altra banda, la funció dels sintètics auxiliars depèn del tipus emprat. Es classifiquen en sintètics auxiliars neutres, àcids i neutralitzants emmascarants.

Els sintètics auxiliars neutres acostumen a ser les sals sòdiques o amòniques dels tanins sintètics. S'utilitzen fonamentalment en l'adobament al crom pel seu efecte dispersant de diversos productes (extractes vegetals, sintètics de substitució, resines, colorants, etc.), ja que, per una banda eliminen els agregats moleculars dels diversos productes i, per altra banda, faciliten la seva penetració en el cuir pel seu caràcter aniònic que anul·la punts reactius del crom tant per la seva càrrega com per la seva capacitat de formar enllaços covalents amb aquest.

Els sintètics auxiliars àcids són químicament idèntics als neutres però no tenen la capacitat de neutralitzar totalment la pell. S'utilitzen en cuirs adobats al crom per "empènyer" el crom del cuir, és a dir, actuen provocant un desadobament del crom en la flor del cuir gràcies al seu caràcter àcid i emmascarant. D'aquesta forma s'aconsegueix descarregar la capa flor de crom aconseguint una major elasticitat d'aquesta capa. Per l'efecte emmascarant també provoquen canvi de càrrega de la pell a valors negatius propiciant l'addició a posteriori de tanins vegetals i/o sintètics evitant el sobreadobament i la ruptura de la flor.

Per últim, els sintètics auxiliars neutralitzants emmascarants són productes que permeten emmascarar el crom per evitar taques d'aquest en el cuir i, a la vegada, col·laboren en convertir el cuir en més aniònic i en produir una separació de fibres que augmenta el grau de tou i la finesa de flor.

El readobament amb resines depèn de la classe de resina emprada. Com s'ha comentat en l'*apartat 2.3.2.5*, acostumen a ser resines catióniques (urea, melamina i dicianidamida) o aniòniques (acríliques). La fixació amb les fibres de col·lagen es realitza mitjançant la seva càrrega i la seva tendència a depositar-se físicament en les parts buides de la pell.

Freqüentment, s'acostumen a utilitzar en readobatges mixtos juntament amb tanins vegetals i/o sintètics ja que a diferència d'aquests aporten un major poder d'ompliment i d'adhesió de les fibres (més espessor i plenitud), una menor astringència, una tendència a generar tactes gomosos i una bona solidesa a la llum. Comentar que presenten un poder d'ompliment selectiu, és a dir, acostumen a omplir més les zones d'estructura oberta (com les faldes) que les zones compactes.

2.3.4. Tintura^{65,101,111}

Després del readobament, el cuir obtingut té una coloració gris-blavosa si és readobat al crom o beix si és readobat amb sintètics, per exemple. La tintura consisteix en un conjunt d'operacions que tenen la finalitat de conferir al cuir una coloració determinada per tal de millorar el seu aspecte visual, adaptar-lo a la moda i augmentar-ne el seu valor. Depenent de les necessitats finals, es poden realitzar tres tipus de tintura: una tintura de la superfície per igualació i profund cobriment

dels defectes en la flor; una coloració profunda per disminuir les parts clares visibles; una tintura de penetració en el tall transversal del cuir per evitar talls clars dels marges.

Per realitzar la tintura s'utilitzen diferents classes de productes, des de colorants naturals a sintètics (colorants azoics, antraquinònics, etc.). Com en el cas dels agents d'adobament o de readobament, és difícil conèixer el mecanisme de reacció entre el col·lagen i el colorant. El procés de tintura està condicionat al pH del bany i a la càrrega superficial de la pell. Així doncs, quan un cuir es tenyeix, la reactivitat serà major o menor depenent de la diferència de càrregues entre el col·lagen del cuir i el colorant. Les unions d'enllaç entre el colorant i el cuir poden ser per enllaços iònics entre el grup amínic lliure de la proteïna i els grups sulfònics del colorant; per ponts d'hidrogen entre els hidrògens actius del colorant i el centres d'alta densitat electrònica de la proteïna, o bé, entre els hidrògens actius del cuir i els enllaços azo del colorant; per forces de Van der Waals entre ambdós; per enllaços covalents coordinats entre el colorant i el complex de crom.

2.3.5. Greixatge^{6,65,91}

En les operacions prèvies al procés d'adobament s'eliminen la major part de les grasses naturals de la pell. Aquest fet deriva en un cuir adobat i readobat dur, poc flexible i poc agradable al tacte. Aquestes característiques es contraposen amb les de les pells naturals, que presenten una turgència i flexibilitat agradable degut a l'elevat contingut en aigua (70-80% del pes total).

L'objectiu de l'etapa de greixatge és separar les fibres del cuir, envoltant-les amb un material que actua com a lubricant disminuint el fregament intern de les parets de les fibres. D'aquesta forma, disminueix la fragilitat de les fibres del cuir millorant-ne la resistència al esquinçament i augmentant-ne la capacitat d'allargament a la ruptura. Com que les fibres queden envoltades pel producte greixant, en l'etapa d'assecatge, el cuir no s'asseca completament i queda suau, tou i elàstic. Per altra banda, gràcies a què els espais interfibril·lars queden parcialment omplerts de l'agent greixant es disminueix la humectabilitat del cuir millorant la seva impermeabilització a l'aigua (hidrofobicitat).

En general, el greixatge és l'últim procés en fase aquosa (via humida) en la fabricació del cuir i precedeix a l'assecatge. Té una alta influència en les propietats mecàniques i físiques del cuir final, per aquest motiu, l'elecció del tipus de producte greixant vindrà determinada pel tipus d'adobament/readobament realitzats i per les característiques finals desitjades en el cuir.

En el greixatge hi tenen lloc dos fenòmens diferents: un fenomen físic, la penetració, i un fenomen químic, la fixació. L'emulsió dels productes greixants penetra a través dels espais interfibril·lars cap a l'interior del cuir i allà es trenca i es diposita sobre les fibres. Aquesta

penetració s'aconsegueix per l'acció mecànica del bombo juntament amb fenòmens de tensió superficial, capil·laritat i absorció. La fixació de l'agent greixant dependrà del punt isoelèctric del cuir que a la vegada depèn del tipus d'adobament/readobament; si el pH es menor al punt isoelèctric es comportarà com a catiònic fixant productes aniònics i si és superior, el contrari. Els agents greixants poden tenir naturalesa catiònica, aniònica o no iònica segons el tractament que s'hagi efectuat o el tipus d'emulsionant incorporat.

Hi han molts tipus d'agent greixant: olis vegetals (de colza, de girasol, de ricí, de soja, de blat de moro, etc.), grasses vegetals (grassa de coco, de palma, de sèu, etc.), olis animals (de peix, de porc, oleïna, etc.), grasses minerals (sèus bovins i de carn, llard de porc, grassa d'ossos, etc.), ceres (lanolina, d'abelles, etc.) i productes grassos sintètics (parafines, olis minerals, olefines, hidrocarburs tractats, èsters sintètics, alquilbenzols, alcohols grassos, etc.).

La majoria d'aquests productes no tenen, en el seu estat original, capacitat per fixar-se al cuir. Per aquest motiu es sotmeten a modificacions a través de reaccions químiques com la sulfonació, sulfitació, cloració, oxidació, transesterificació, etc. Mitjançant aquestes modificacions es tornen emulsionables en l'aigua. L'elecció de l'agent greixant i la forma d'aplicació, variaran les propietats del cuir.

2.3.6. Acabat^{6,65,91}

L'acabat és la última fase del procés d'elaboració del cuir i comprèn totes aquelles operacions mecàniques i químiques que tendeixen a conferir un aspecte específic i ennoblit en el cuir com a article comercial, a la vegada que actuen protegint la seva superfície. Així doncs, formen part de l'acabat, operacions de blanqueig, de desgreixatge superficial, de lacat, de gravat, d'esmerilat, d'estirat, de planxat, de correcció de flor, apelfat, brillantat, etc. Aquestes operacions estan formades per més d'un tipus de producte químic (ceres, grasses, proteïnes, resines, pigments, etc.) i/o treballs mecànics que per acció conjunta permeten obtenir l'efecte desitjat sobre el cuir.

Depenent del tipus d'aplicació a la que es vulgui destinar el cuir obtingut i la quantitat de valor afegit que se li vulgui atribuir, es realitzaran més o menys operacions d'acabat i de diferent tipologia.

2.4. Resines acríliques

Com s'ha comentat a la introducció, les resines acríliques com agents de readobament s'utilitzen extensivament perquè tenen una alta afinitat amb el cuir adobat amb crom^{48-50,57,103,112}. També són productes que s'utilitzen en l'acabat del cuir com a cobriments ja que aporten estabilitat a la llum i a la temperatura⁴⁷.

Les resines acríliques són polímers (*Figura 18*), és a dir, estructures d'alt pes molecular formades per la repetició de petites molècules anomenades monòmers^{113,114}.

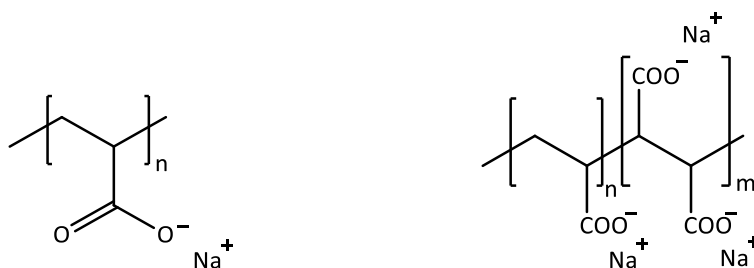


Figura 18. Estructura química d'un homopolímer poliacrilat (esquerra) i d'un copolímer acrílic/maleic (dreta) com a models de resines acríliques¹¹⁴.

La seva principal característica és que poden ser considerades com a polielectròlits, ja que en la seva estructura molecular contenen un conjunt de grups carboxil que segons el pH del medi poden dissociar-se generant una densitat de càrrega negativa (el grau d'anionicitat dependrà del nombre carboxils)¹¹⁵. Precisament, aquesta característica és la que les permet actuar com a agents de readobament interaccionant sobre el cuir adobat amb crom que té càrrega catiònica, millorant-ne característiques com la plenitud, elasticitat i resistència a la tracció^{47,116}. La funció com a agents de readobament té lloc mitjançant la interacció dels seus grups carboxil amb els complexos de crom/col·lagen del cuir adobat formant enllaços iònics amb el crom, de la mateixa manera que aquest interacciona amb el col·lagen en el procés d'adobament (*Figura 19*), i la interacció iònica d'un altre carboxil amb un grup amínic del col·lagen.^{50,112,117}

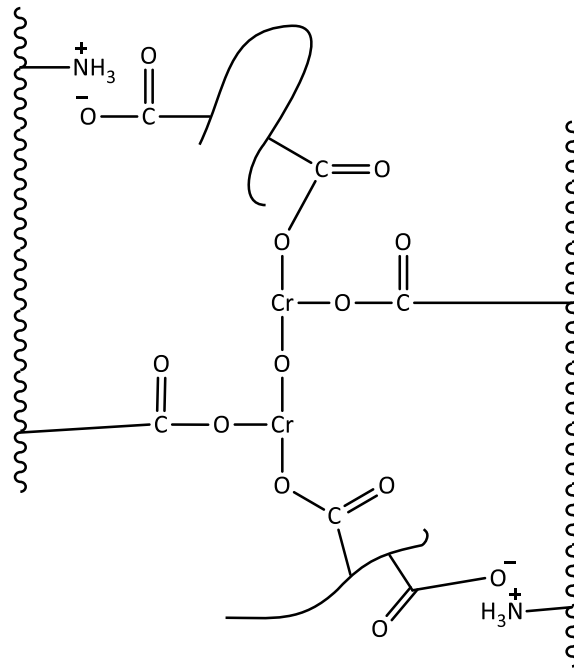


Figura 19. Model d'interacció entre una resina acrílica, actuant com agent de readobament, i el col·lagen adobat al crom¹¹⁶.

La capacitat com a agent de readobament de les resines acríliques depèn de la seva composició de monòmers, del seu pes molecular i de la distribució d'aquest pes molecular^{47-50,103,117}. Els productes més utilitzats en la indústria de l'adobament són homopolímers o copolímers d'àcid acrílic i els seus derivats, acrilonitril, metacrílic, etc. (Figura 20)²². Aquests productes es fixen molt bé amb la pell, no tenen problemes de migració i s'esgoten en un alt grau, fet que implica que les aigües residuals surtin bastant netes i, per tant, se'ls pugui considerar com a productes respectuosos amb el medi ambient^{47,118}.

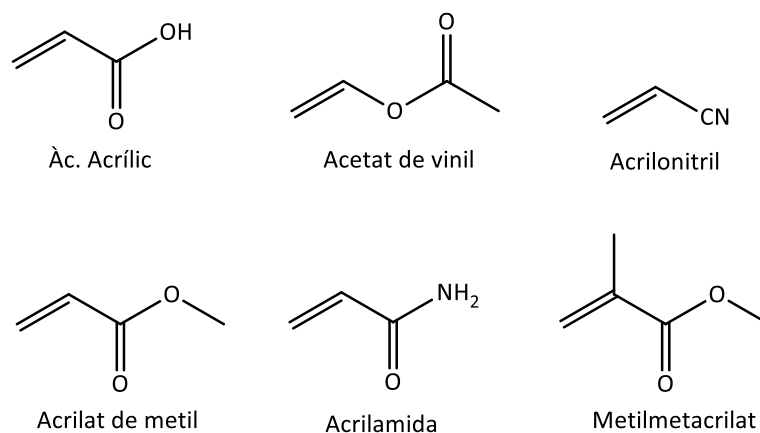


Figura 20. Monòmers més usuals per obtenir les resines acríliques que actuen com agents de readobament²².

L'obtenció d'aquests productes és mitjançant una reacció de polimerització de radicals lliures^{22,47,119}. Aquesta polimerització consta de tres etapes principals (*Figura 21*): la iniciació del monòmer actiu mitjançant un iniciador (peròxids, persulfats, compostos azo, fotòlisi, etc.) que implica la formació dels radicals que reaccionaran amb un monòmer amb un grup vinil, la propagació o creixement de la cadena activa (o radical lliure) per l'addició seqüencial de monòmers i, la terminació de la cadena activa per generar el producte polimèric final a través de la destrucció del centre actiu de creixement per combinació de dos radicals de dos cadenes en creixement, per desproporció (transferència d'un àtom d'hidrogen d'un radical a un altre)^{22,47,121-125} i per reacció amb una impuresa.

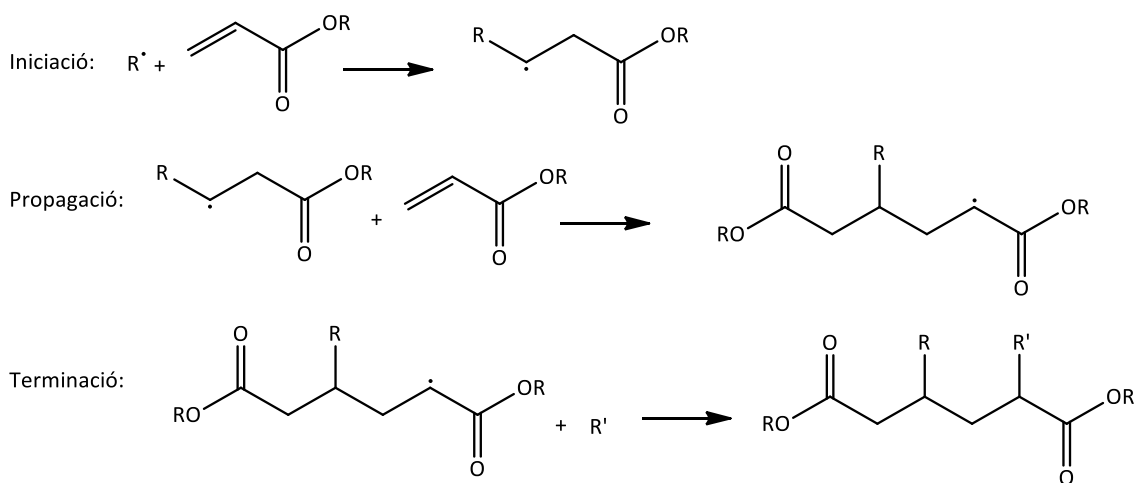


Figura 21. Mecanisme de la polimerització per radicals lliures¹¹⁹.

La majoria de les reaccions de polimerització per radical lliure es duen a terme en solució, generalment aquosa, on en el solvent s'hi troben dissolts els monòmers i l'iniciador, tot i que també es poden dur a terme en emulsió si és el cas de tenir un monòmer hidrofòbic i un iniciador hidrofílic (ja que necessiten de l'ús d'un emulsionant).

Tot i això, com s'ha comentat en la introducció, l'ús d'aquest tipus de resines acríliques comporta un inconvenient per a les següents etapes, tintura i greixatge, ja que al tenir una elevada càrrega aniònica interaccionen amb la superfície catiònica del cuir adobat al crom canviant-li la càrrega superficial. L'augment d'anionicitat superficial del cuir provoca que els agents de tinció i d'engreix, que són substàncies de caràcter aniònic, penetrin molt en l'espessor del cuir però sense o amb molt baixa fixació. D'aquesta forma se'n deriven cuirs amb capa de flor rígida (baix engreixatge) i amb baixa intensitat de color (baixa tintura)^{6,48-50,65}.

2.5. Policarboxilats (PCEs)

Els PCEs (*Figura 22*) són polímers aniònics no lineals formats per una cadena base – *backbone* – carboni-carboni amb funcionalitats carboxil, algunes de les quals, a diferència de les acríliques convencionals, poden estar lligades mitjançant enllaços èster o èter a cadenes laterals de diferent naturalesa química. Com en el cas de les resines acríliques, són productes respectuosos amb el medi ambient lliures de substàncies com el formol, fenol, crom, etc^{125,126}.

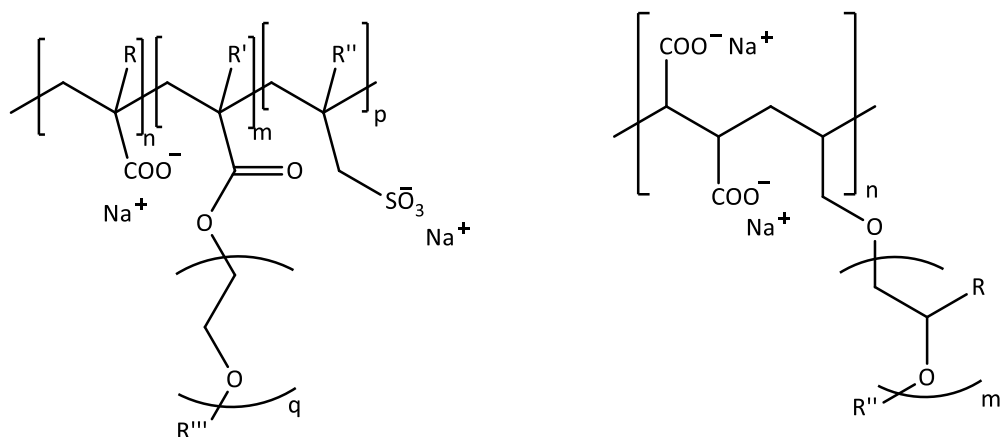
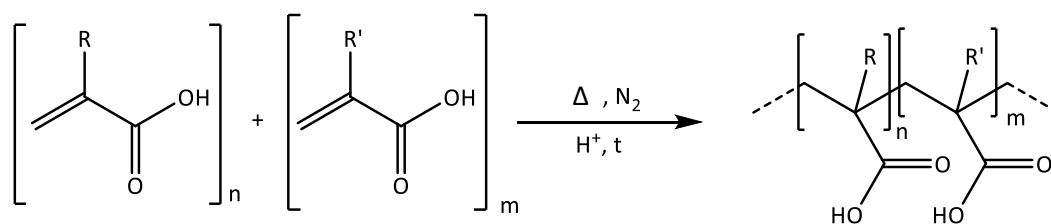


Figura 22. Estructura química d'un policarboxilat èster (esquerra) i d'un policarboxilat èter (dreta)¹²⁷.

Les característiques estructurals del polímer es determinen durant la síntesi a través dels monòmers de derivats acrílics utilitzats, així com de la naturalesa de les molècules emprades com a cadenes laterals^{128,129}. En general, la síntesi d'aquests PCEs es basa en la polimerització/copolimerització per radicals lliures de monòmers de derivats acrílics, principalment àcid acrílic, per formar la cadena *backbone* poliàcida de caràcter aniònic que, a continuació, s'esterifica selectivament per alguns grups carboxil de la seva estructura amb els grups hidroxil de la molècula escollida com a cadena lateral, generalment de caràcter no iònic (*Figura 23*)^{62,129-134}.

La reacció de polimerització/copolimerització per radicals lliures dels derivats acrílics es du a terme de la mateixa forma que en les resines acríliques (*apartat 2.4*) seguint les etapes d'iniciació, propagació i terminació. Per altra banda, la reacció d'esterificació té lloc de forma directa mitjançant la síntesi clàssica d'esterificació de Fischer, que implica tractar un àcid carboxílic amb un alcohol en presència d'un catalitzador àcid que actua com a agent deshidratant^{135,136}.

Polimerització per radicals lliures: Formació de la cadena *Backbone*



Esterificació d'alguns grups carboxil: incorporació de les cadenes laterals

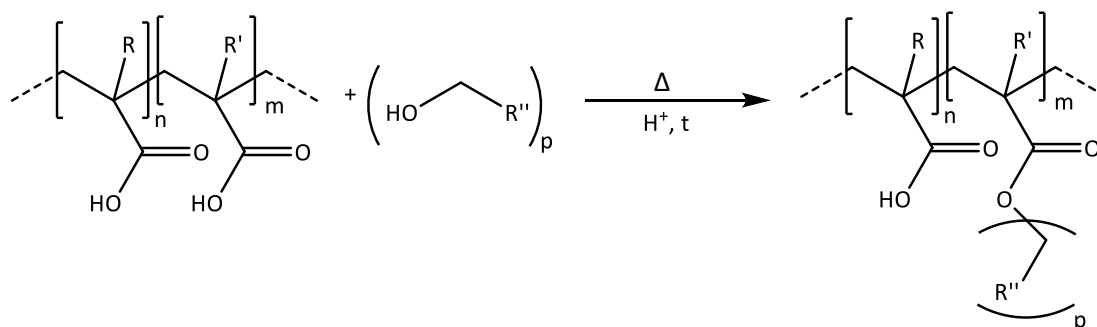


Figura 23. Síntesi dels policarboxilats; esquema de reacció ^{119,136}.

Els diferents tipus de polímers sintetitzats s'identifiquen segons els monòmers de derivats acrílics utilitzats en la seva preparació (estructura química i pes molecular), de la cadena lateral¹³⁷ (estructura química i pes molecular) i del pes molecular global del polímer resultant. Aquest fet, obre la síntesi d'un ampli ventall de possibles productes per modificació de l'estructura del polímer, tant des del punt de vista del pes molecular (modificant la longitud o química de la cadena base i la longitud o química de les cadenes laterals) com des del punt de vista de la densitat de càrrega de la molècula (distribució no uniforme del núvol electrònic segons la càrrega del *backbone* i la càrrega de les cadenes laterals). Comentar que depenent del rati entre la longitud de la cadena *backbone* i la longitud de les cadenes laterals, els PCEs poden presentar estructures moleculars de diferent arquitectura. Bibliogràficament s'han detectat estructures de tipus *comb-shaped*, *worm-shaped* o *star-shaped*¹³⁸⁻¹³⁹.

Així doncs, segons l'interès, es pot adaptar el polímer perquè presenti una estructura concreta amb més o menys punts reactius que puguin interaccionar amb determinats grups de molècules involucrades en diferents aplicacions, com per exemple amb el cuir^{62,140-143}.

2.6. Tècniques analítiques emprades per la caracterització dels polímers

2.6.1. Cromatografia de gasos – Espectrometria de masses (CG-MS)¹⁴⁴⁻¹⁴⁵

La cromatografia de gasos – espectrometria de masses és una tècnica cromatogràfica que combina la capacitat de separació que presenta la CG amb la sensibilitat i capacitat selectiva de la MS. Aquesta combinació permet separar, identificar i quantificar compostos en mescles complexes amb un alt grau d'efectivitat.

L'equip CG-MS està format per un cromatògraf de gasos acoblat a un espectròmetre de masses (*Figura 24*). El seu funcionament es fonamenta en injectar la mostra en el cap de columna del cromatògraf de gasos, que és el lloc on es volatilitza. A continuació, les molècules d'analit es transporten, mitjançant una fase mòbil constituïda per un gas portador inert (heli, argó o nitrogen), a través d'una columna capil·lar de dimensions determinades i empaquetada amb una fase estacionària (acostumen a ser diferents tipus de polisiloxans degut a que tenen una alta estabilitat tèrmica). La afinitat d'aquestes molècules analit amb la fase estacionària de la columna provoca que tinguin un major o menor temps de retenció dins d'aquesta i, consegüentment, una elució més ràpida o lenta. D'aquesta forma s'aconsegueix la separació de les molècules constituents de la mostra.

Les molècules d'analit, contingudes en l'efluent de la columna del cromatògraf de gasos, entren en l'espectròmetre de masses, on la font d'ionització les fragmenta i les ionitza. Com a resultat de la ionització s'obtenen ions moleculars, fragments ionitzats i molècules no ionitzades. Els fragments i molècules sense càrrega són eliminats de la font d'ionització per les bombes de buit utilitzades per produir l'ambient de baixa pressió necessari pel correcte funcionament de l'espectròmetre de masses. Els ions i fragments ionitzats entren a l'analitzador de masses on es divideixen segons la seva relació massa-càrrega (m/z). Aquests ions separats en l'analitzador es capten en el detector que emet una senyal amplificada cap a un ordinador. Aquest últim, emmagatzema la informació produïda i la desxifra mitjançant tècniques de transformada de Fourier. Com a resultat s'obté un cromatograma de masses que és un gràfic de la intensitat dels ions en funció de la relació m/z . Cada compost presenta un espectre de masses únic. Per aquest motiu, utilitzant un software equipat amb una base de dades d'espectres de masses per diferents compostos, es poden identificar i quantificar els analits.

Comentar que les fonts d'ionització més utilitzades en CG-MS són la d'impacte electrònic, que es basa en bombardejar les molècules amb un feix d'electrons d'alta energia per ionitzar la mostra, i la química, que utilitza la ionització d'un gas (com per exemple el metà) per crear un radical que a la vegada transfereix la seva càrrega a la mostra. Per altre banda, mencionar que els analitzadors

més freqüents en GC-MS són el filtre de masses de quadrupol, que es basa en el moviment d'ions en camps de radiofreqüència i corrent continua permetent el pas dels ions que tenen un determinat valor de m/z , i la trampa d'ions, que es fonamenta en emmagatzemar ions en un espai definit per elèctrodes de forma que el camp elèctric expulsa seqüencialment els ions de valors m/z creixents.

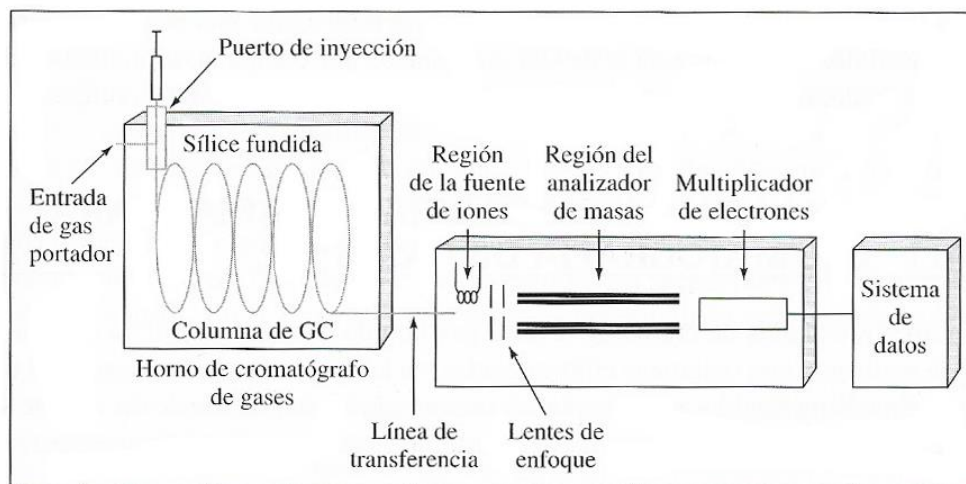


Figura 24. Diagrama cromatògraf GC-MS¹⁴⁴.

2.6.2. Cromatografia d'exclusió per mida (SEC)^{145,146}

La cromatografia d'exclusió per mida és una tècnica analítica que permet determinar la distribució completa de pesos moleculars d'un polímer o de qualsevol sistema polidispers mitjançant la separació de les macromolècules dissoltes, per la seva mida o volum hidrodinàmic, en funció de la seva elució en columnes empaquetades amb un gel porós. En funció del solvent utilitzat per dissoldre el polímer, la cromatografia d'exclusió per mida es pot dividir en dues classes: la cromatografia de permeació en gel (GPC) per polímers solubles en solvents orgànics i la cromatografia de filtració en gel (GFC) per polímers solubles en aigua.

El seu funcionament es fonamenta en injectar, amb un flux determinat de fase mòbil, el polímer dissolt en el dissolvent adequat a través d'una columna que conté una fase estacionària empaquetada i porosa (*Figura 25*). El mecanisme de separació es fonamenta únicament en la mida de les molècules en solució i no en les interaccions entre les partícules de la mostra i la fase estacionària. Així doncs, molècules de diferent mida presentaran diferents velocitats d'elució en la columna. La columna reté els polímers de baix pes molecular més temps que els de major pes molecular. Aquest temps que tarda una fracció específica a eluir s'anomena temps de retenció. Mencionar que la porositat i la mida dels porus de les partícules de la fase estacionària es pot controlar, fet que permet tenir columnes amb fases estacionàries poroses de diferents mides.

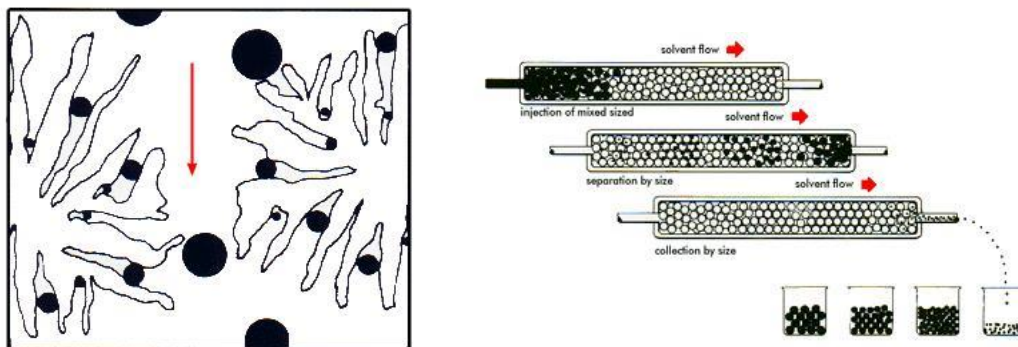


Figura 25. Porositat del gel empaquetat en les columnes SEC i mecanisme de separació per mides (d'esquerra a dreta)¹⁴⁶.

Aquesta tècnica cromatogràfica conté un nombre de diferents components instrumentals que treballen conjuntament per donar un òptim rendiment en el sistema. Els injectors són necessaris per introduir la dissolució del polímer en el sistema de flux. Les bombes lliuren la mostra i el dissolvent a través de les columnes i el sistema en general. Els detectors monitoritzen i registren la separació emetent un senyal, la intensitat de la qual és proporcional a la concentració del polímer. Finalment, els accessoris d'adquisició de dades controlen l'assaig automàticament, registren els resultats i calculen les mitjanes dels pesos moleculars rendint un gràfic d'intensitat del senyal (μV) en funció del temps. Per convertir el temps d'elució en pes molecular s'utilitza la corba de valoració, obtinguda fent passar per la columna patrons de pes molecular conegut.

2.6.3. Espectroscopia FT-IR¹⁴⁷⁻¹⁴⁹

L'espectroscòpia IR és una tècnica analítica emprada per a la identificació de determinats grups funcionals en l'estructura de compostos orgànics i inorgànics. Aquesta tècnica, mesura l'interval de longituds d'ona d'infraroig que absorbeix el material. L'absorbiment de la radiació infraroja produeix en les molècules vibracions i rotacions que són característiques de l'estructura molecular de cada compost orgànic.

El funcionament es fonamenta en l'emissió d'una radiació, per part d'una font de llum IR, que disminueix d'intensitat al passar per la mostra. La disminució depèn de la freqüència i correspon a les vibracions moleculars produïdes per l'excitació. La radiació residual és la que es mesura gràcies a un detector i es transforma, a través de la transformada de Fourier, en un espectre IR.

L'espectrofotòmetre en transformada de Fourier està format per tres miralls (*Figura 26*): un central semitransparent, un fix i un mòbil. La radiació policromàtica emesa per la font arriba al mirall semitransparent on es divideix en dues parts, una que es dirigeix al mirall fixe i una altra al mòbil. Ambdós miralls reflexen la radiació cap a la placa, on s'uneixen i es produeixen

fenòmens d'interferència constructiva o destructiva degut a que tenen diferents camins òptics. A continuació, la radiació modular travessa la mostra on aquesta l'absorbeix selectivament depenent de les vibracions d'excitació. El detector registra la llum IR que arriba com un interferograma, transforma els senyals òptics en elèctrics i els emmagatzema en un ordinador, que converteix la informació, emprant la transformada de Fourier, en un espectre de bandes que reporta la transmitància en funció del número d'onda.

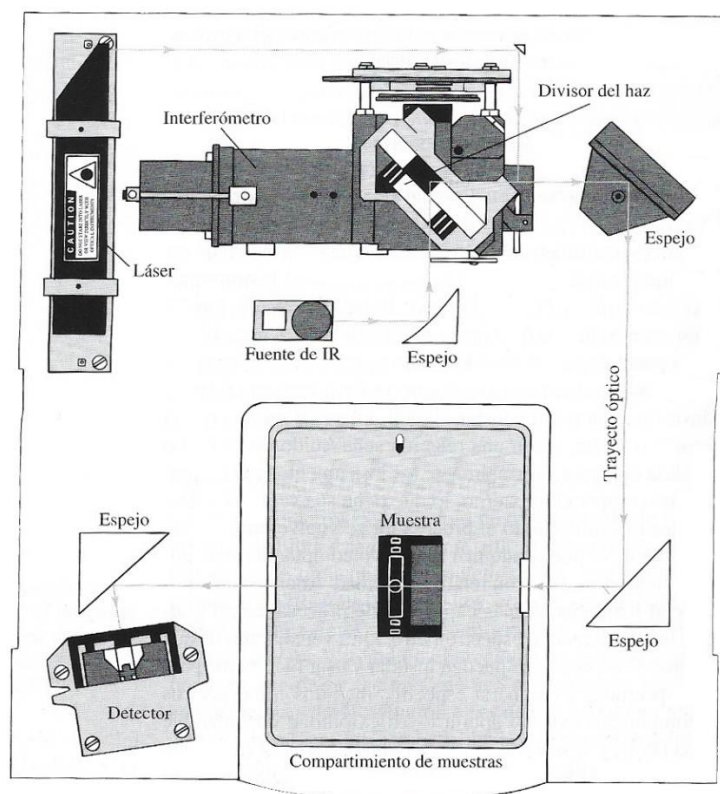


Figura 26. Diagrama espectrofotòmetre FT-IR¹⁴⁴.

2.6.4. Estudi de biodegradabilitat¹⁵⁰⁻¹⁵¹

En el projecte es determina la biodegradabilitat dels productes químics mitjançant respirometria manomètrica que permet determinar el consum d'oxigen en respiròmetres tancats a través de les mesures semi-continues de pressió.

Un respiròmetre manomètric és un instrument que permet monitoritzar la respiració d'organismes vius mesurant la taxa d'absorció de l'oxigen i/o la taxa d'evolució del diòxid de carboni. Es tracta d'un sistema tancat format per un recipient connectat a un manòmetre (*Figura 27*). En la fase líquida del recipient hi té lloc el procés de biodegradació, els microorganismes oxiden la matèria orgànica i durant aquest procés consumeixen oxigen de la fase gas del recipient. Aquesta transferència d'oxigen de la fase gas a la fase líquida resulta en una diferència de pressió

que es monitoritza amb el manòmetre i es registra en un ordinador. Així doncs, amb les dades obtingudes es pot relacionar la diferència de pressió en el recipient amb l'oxigen consumit pels microorganismes.

Al ser un sistema tancat s'eviten els canvis de pressió atmosfèrica. A part, el diòxid de carboni, resultant de la respiració dels microorganismes, s'elimina mitjançant una trampa d'hidròxid potàssic col·locada en el capçal de la boca del recipient. Aquests dos aspectes, juntament amb unes condicions d'agitació i temperatura (20°C) constants, permeten assegurar que no hi han interferències i que la diferència de pressió mesurada es troba únicament relacionada amb la quantitat d'oxigen consumit pels microorganismes durant la descomposició de la matèria orgànica, és a dir, amb la demanda biològica d'oxigen (DBO).

En la actualitat, els sistemes respiromètrics es poden classificar en dos categories: els basats en mesurar la concentració d'oxigen dissolt en la fase líquida mitjançant un sensor electroquímic i, els que es fonamenten en mesurar la concentració d'oxigen de la fase gas mitjançant mètodes manomètrics, electrolítics, etc. El respirometre emprat en el projecte correspon a aquesta segona categoria.

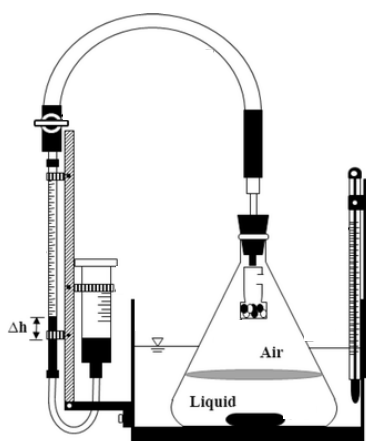


Figura 27. Diagrama d'un respirometre manomètric¹⁵⁰.

2.7. Caracterització estructural dels cuir¹⁵²⁻¹⁵⁴

La caracterització superficial i transversal dels cuir es realitza mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM) que és un tipus de microscòpia electrònica basada en la interacció d'electrons amb la superfície d'una mostra per generar-ne imatges d'alta resolució. Aquesta tècnica permet caracteritzar una gran varietat de materials com aliatges metàl·lics, polímers, minerals, fibres, biomaterials, etc. La mostra, tret que ja sigui conductora, s'acostuma a recobrir, mitjançant pulverització catòdica, amb una capa fina d'or, carbó o platí que li aporta propietats conductores per poder interaccionar amb els electrons.

A la *Figura 28* es pot observar un diagrama estructural del microscopi SEM amb els seus components principals: el canó d'electrons (la font d'electrons i l'ànode d'acceleració), les lents electromagnètiques per focalitzar els electrons, la cambra de buit on es col·loca la mostra i el detector per recollir les senyals emeses per la mostra.

El funcionament del microscopi SEM s'inicia en la columna del microscopi on s'acceleren els electrons en un camp elèctric (de 50 fins a 30000 volts) per aprofitar el seu comportament ondulatori. Els electrons accelerats surten del canó i s'enfoquen i es dirigeixen mitjançant les lents electromagnètiques condensadora i objectiva formant un feix d'electrons. Les bobines deflectores mouen el feix en zig-zag per realitzar l'escaneig superficial del material. La incidència del feix d'electrons focalitzat sobre la superfície de la mostra provoca un conjunt d'interaccions entre els electrons del feix i els àtoms de la mostra, la qual emet un conjunt de senyals que es capten a través d'un detector. La senyal del detector es sincronitza amb una posició coneguda del feix d'electrons sobre la mostra i la seva intensitat s'utilitza per modular el píxel d'imatge corresponent. La combinació de les senyals en sèrie recollides generen la imatge total de la mostra.

Comentar que el feix d'electrons impacte amb la mostra situada en una cambra de buit. El buit és necessari per tal d'aconseguir que suficients electrons del feix arribin a interaccionar amb la mostra ja que si hi ha aire, els electrons poden interaccionar amb les seves molècules.

Els microscopis SEM tenen un rang d'augments que van de 10-500000, treballen a una pressió de buit de $0,1-10^{-4}$ Pa i a un voltatge d'acceleració d'electrons de 1-30kV.

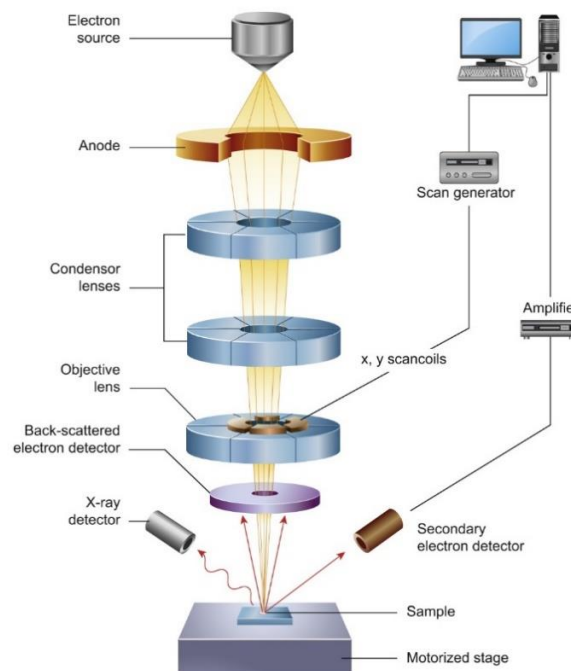


Figura 28. Diagrama estructural dels components principals d'un microscopi SEM¹⁵⁴.

3. Materials, equips i mètodes

3.1. Materials

Les resines PCE es sintetitzen utilitzant els reactius químics típics de les reaccions de polímers acrílics juntament amb diferents productes polialcohòlics. El detall concret dels reactius químics emprats en el projecte és confidencial per part de l'empresa.

Per determinar els pesos moleculars dels policarboxilats sintetitzats es realitza una recta de calibratge amb patrons de poliàcrilat sòdic de l'*American Polymers Standards Corporation* que presenten els següents pesos moleculars: 1930g/mol, 3800g/mol, 8300g/mol, 18100g/mol i 37100g/mol.

Els tests de readobatge es realitzen amb pells *wet blue* d'ovella d'origen francès rebaixades a 1,1mm. Els productes químics utilitzats en aquests tests són els següents:

- Sulfat de crom amb una basicitat del 33% i una riquesa del 25% en Cr_2O_3
- Colorant marró aniònic (índex de color: Acid Brown 83)
- Oli de pota de bou sulfatat (75% de materia activa)
- Parafina sulfoclorada (67% de materia activa)

Els productes químics utilitzats en les operacions d'abans i de després del readobatge són productes d'ús comú en la indústria adobera.

Com a producte control pels assajos de readobatge s'utilitza una resina acrílica estàndard (AR) produïda per l'empresa Cromogenia Units. Aquest producte està compost de poliàcrilat sòdic amb un pes molecular de 615000g/mol. S'escull aquest producte degut al seu alt pes molecular i perquè és un producte de readobatge contrastat a nivell comercial en comparació a altres resines acríliques del mercat. S'ha demostrat que les resines acríliques amb alt pes molecular omplen més i tenen millor fixació en pell que les de baix pes molecular¹⁵⁵.

Pel que respecte als assajos de biodegradabilitat, s'utilitzen com a inòculs fangs activats de la planta de tractament d'aigües residuals de la ciutat de Manresa. El medi mineral es prepara utilitzant el conjunt de reactius en grau analític detallats en la norma OCDE 301¹⁵⁶. Per comprovar el funcionament correcte de l'assaig, segons recomanació en la norma OCDE 301, s'utilitza com a producte referència l'acetat sòdic anhidre (reactiu marca Scharlab; CAS 127-09-3).

3.2. Seguiment i caracterització

A continuació, es detallen els equips utilitzats tant pel seguiment de les reaccions dels policarboxilats com per la seva caracterització, així com aquells emprats per caracteritzar els cuirs obtinguts.

3.2.1. Control de reacció

El seguiment de la reacció de polimerització per radicals lliures es realitza a través del control del percentatge de monòmer lliure emprant la cromatografia de gasos – espectroscòpia de masses. Per altre banda, el seguiment de la reacció d'esterificació es du a terme mitjançant la cromatografia d'exclusió per mida.

Espectres de cromatografia de gasos – espectrometria de masses (CG-MS). Es registren en un equip Hewlett Packard HP 6890 Series equipat amb un Head Space Agilent 7694E i un detector selectiu de masses 5973 MS. La columna emprada és una columna capil·lar HP-5MS que conté (5-fenil)-metilpolisiloxà i presenta unes mides de 30,0m x 250µm x 0,25µm. Les anàlisis es realitzen utilitzant les següents condicions cromatogràfiques: heli com a gas portador en un flux de 1mL/min, temperatura d'injector de 280°C, 1mL d'injecció fraccionada, proporció de fracció de 50/1, programa de temperatura del forn de 60°C durant 5 minuts i rampa posterior de 10°C/min fins a 200°C, temperatura MS Source de 230°C, temperatura MS Quad de 150°C i temperatura lineal del Head Space de 115°C.

Espectres de cromatografia d'exclusió per mida (SEC). Es registren en un equip Agilent model 1260 Infinity equipat amb un detector d'índex de refracció 1260 MDS. Es treballa amb un sistema de tres columnes ultrahydrogel de Waters (ultrahydrogel 120, 250 i 500) connectades en sèrie que tenen uns rangs de pesos moleculars de 100-5000g/mol; 1000-80000g/mol i 10000-400000g/mol, respectivament. Aquestes columnes contenen un gel de polimetacrilat hidroxilat com a material empaquetat, unes mides de 7,8 x 300mm i amb mides de partícules de 6µm per la ultrahydrogel 120 i 250, i de 10µm per la ultrahydrogel 500. Les anàlisis es realitzen emprant com a eluent una solució aquosa 0,1M de nitrat sòdic amb unes condicions de flux de 0,8mL/min.

3.2.2. Caracterització dels policarboxilats

El pes molecular dels policarboxilats sintetitzats s'obté a través de la cromatografia d'exclusió per mida. S'utilitza el mateix equip que el mencionat pel seguiment de la reacció d'esterificació.

Espectres d'infraroig (IR). Es registren en un espectrofotòmetre Nicolet i510. Les mostres, al ser líquides, es preparen creant un film en dues plaques de KBr. Els espectres es registren a una resolució de 4cm^{-1} amb la mitjana de 4 escanejors des de 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} . En els espectres es fa constar la posició de les bandes d'absorció més significatives de cada espectre en cm^{-1} .

Assaig de biodegradabilitat. Es du a terme durant 28 dies a $22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ en respiròmetres automàtics i tancats Challenge AER-800 (*Figura 55 de l'annex*) seguint la norma OCDE 301 F (biodegradabilitat de productes químics mitjançant respirometria manomètrica).

Demanda química d'oxigen (DQO). Es realitza segons la norma ISO 15705 utilitzant un fotòmetre Aqualytic AL100 amb vials de DQO Aqualytic 420720 Test LR.

3.2.3. Caracterització dels cuirs readobats

Les propietats físiques del cuir s'avaluen segons les normes estandaritzades del cuir, IUP (mètodes de tests físics), definides per la *International Union of Leather Technologists and Chemists Societies* (IULTCS). Aquestes normes tenen una equivalència directe amb les normes de la *International Organization for Standardization* (ISO)¹⁵⁷.

Abans d'analitzar-ne les propietats físiques, les mostres de cuir es tallen (*Figures 56 i 57 de l'annex*) i s'acondicionen durant 48h a $20\pm 2^\circ\text{C}$ amb un 65% d'humitat relativa seguint les normes IUP 1 & IUP 3 (ISO 2419:2012) i IUP 2 (ISO 2418:2017).

Les propietats físiques evaluades són:

- **Grau de tou.** Les mesures es realitzen segons la IUP 36 (ISO 17235:2015) utilitzant un Softness Tester (*Figura 58 de l'annex*).
- **Valor de gruix.** S'avalua seguint la IUP 4 (ISO 2589:2016) utilitzant un mesurador del gruix (*Figura 58 de l'annex*).
- **Intensitat de color.** Els valors s'obtenen utilitzant un espectrofotòmetre Ci7600 X-Rite basat en el model cromàtic CIELAB per mesures de color (*Figura 59 de l'annex*).
- **Resistència a la tracció i percentatge d'elongació.** Segons la IUP 6 (ISO 3376:2011) emprant un dinamòmetre Zwick TMZ2.5/TN1S (*Figura 60 de l'annex*).
- **Resistència a l'esquinçament.** Es realitzen les medicions segons la IUP 8 (ISO 3377-2:2016) utilitzant un dinamòmetre Zwick TMZ2.5/TN1S (*Figura 60 de l'annex*).
- **Distensió i ruptura de flor.** Segons la IUP 9 (ISO 3379:2015) utilitzant un lastòmetre digital Satra STM 463 (*Figura 61 de l'annex*).

- **Temps de gota.** Es mesura segons una norma interna de Cromogenia Units. Aquesta norma es fonamenta en posar una gota d'aigua a la superfície de la flor i mesurar el temps que tarda en ser absorbida pel cuir.

A part dels assajos físics també s'analitzen les característiques organolèptiques a través d'experts independents del camp de l'adobatge. Les propietats evaluades són plenitud, igualació del color, intensitat del color, fermesa de flor i tacte superficial.

Finalment, també es realitza l'anàlisi de l'estructura interna de la pell readobada mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM) dels cuirs acabats.

SEM. Les micrografies de la superfície de la flor i de la secció transversal del cuir readobat es realitzen en un microscopi electrònic de rastreig de sobretaula Phenom XL (*Figura 62 de l'annex*) operant-lo al buit amb un voltatge d'acceleració de 10kV i emprant diferents augments. El software que utilitza l'equip per l'adquisició, tractament i avaluació de les anàlisis és el Phenom ProSuite. Les mostres observades es tallen del cuir sencer, de la posició oficial de mostreig segons la IUP 2 (ISO 2418:2017) i, es divideixen en espècimens de gruix uniforme que es pinten amb pintura de plata i es recobreixen amb carboni utilitzant un recubridor de carboni Emitech K950X.

3.3. Metodologia

A continuació, es descriu una metodologia general de la síntesi dels policarboxilats, el procediment realitzat en els assajos de readobament i la metodologia emprada en els assajos de biodegradabilitat. El detall de la metodologia de la síntesi dels PCEs no es comenta degut a la confidencialitat d'aquest procés per part de l'empresa Cromogenia Units.

3.3.1. Síntesi dels policarboxilats

Com s'ha comentat en l'*apartat 2.5* de l'entorn teòric, la síntesi dels PCEs es divideix en dues etapes: la primera consta de la polimerització per radicals lliures de monòmers acrílics per obtenir una cadena *backbone* homopolimèrica o copolimèrica; la segona part es fonamenta en l'adició de cadenes laterals mitjançant la reacció d'esterificació de Fischer selectiva d'alguns grups carboxil de l'estructura del *backbone* amb els grups hidroxil de productes polialcolòhics.

Polimerització per radicals lliures

Inicialment, es prepara la dissolució d'un dels monòmers constituents del polímer amb l'agent de transferència de cadena (CTA) i, la dissolució de l'iniciador de la reacció.

En un matràs de vidre de fons rodó Schott Duran de 2kg, equipat amb un agitador en forma d'ancora, un condensador i una sonda de temperatura connectada a un regulador automàtic (*Figures 63 i 64 de l'annex*), s'hi col·loca un determinat volum del solvent que actuarà com a medi de polimerització juntament amb una determinada quantitat de l'altre monòmer constituent del polímer i una petita quantitat de l'iniciador de la reacció. Seguidament, s'hi crea atmòsfera inert bombollejant nitrogen i s'escalfa la mescla a una temperatura concreta.

Sobre aquesta mescla del matràs reactor, mantenint la temperatura, s'addicionen les dues dissolucions, prèviament preparades, de forma simultània durant un temps determinat. L'addició es realitza mitjançant una bomba peristàltica que permet controlar els fluxs d'addició. És important el control de la temperatura ja que la reacció és exotèrmica.

Finalitzades les adicions d'ambdues dissolucions, la reacció es manté un temps determinat, a una temperatura concreta i mantenint l'atmòsfera inert de nitrogen.

Quan s'arriba a un cert percentatge de monòmer lliure (control mitjançant cromatografia CG-MS), es refreda el producte per baixar la cinètica de reacció i es finalitza la reacció per addició d'una petita quantitat d'un agent terminador de cadenes. El polímer acrílic resultant s'ajusta a un pH determinat.

El rendiment de la reacció és superior al 99%.

Esterificació

En el mateix matràs de fons rodó de 2kg, s'hi col·loca una determinada quantitat del polímer acrílic juntament amb una quantitat concreta del producte polialcohòlic i una petita quantitat de catalitzador àcid.

La mescla de reacció s'escalfa a una determinada temperatura i es manté en reacció un temps concret.

Finalitzada la reacció, es refreda el producte i s'ajusten els sòlids al 50% i el pH a 5-6.

El rendiment de la reacció és superior al 98,5%.

3.3.2. Procediment de l'assaig de readobatge

Abans de realitzar els assajos de readobament, es divideixen les pells *wet blue* d'ovella a través de l'espina dorsal. Aquest fet elimina l'efecte anisotròpic i permet comparar les pells resultants entre elles. L'assaig de readobament es duu a terme realitzant el test dels PCEs en el costat dret

de les pells i el test control (producte AR) en el costat esquerra. Ambdós productes de readobament s'apliquen al 5% de materia activa.

Aquests assajos es duen a terme en bombos Inoxvic Simplex DF-2 (*Figura 29*) amb unes dimensions de 50cm d'ample i 100cm de diàmetre. Tots ells poseeixen convertidor de freqüència que permet variar la velocitat de 6 a 30 voltes per minut i estan equipats amb regulador de temperatura.



Figura 29. Bombos Inoxvic Simplex DF-2 utilitzats en l'assaig de readobatge.

El procediment de readobatge aplicat en totes les pells es troba llistat en la *Taula 1*. En primer lloc, es renten les pells *wet blue* amb aigua, amb agents tensioactius i amb una mica d'àcid (per eliminar el residual de crom lliure no fixat). Seguidament, es neutralitzen amb formiat sòdic i bicarbonat fins a un pH de 4,5-5 per tal que la pell quedi penetrada per aquest pH en tota la seva secció (es comproba la uniformitat de la penetració amb verd de bromocresol). A continuació, es canvia el bany, s'hi afegeix aigua neta i s'hi aplica l'agent de readobament. Un cop readobat, per comprobar la interacció d'aquest agent en la tintura i en el greixatge (penetració, intensitat i igualació), el cuir es tenyeix i es greixa. Finalment, es deixa reposar una nit i es mecanitza (escórrer, assecar i estovar).

Taula 1. Fórmula del procediment de readobatge

Procés	Producte químic	%	temps (min)	T (°C)	pH
Rentat	Aigua	200	30	35	
	Tensoactiu no iònic	0,2			
	Àcid formic	0,2			
Buidar					
Recromat	Aigua	100		35	4,1
	Sulfat bàsic de crom (III)	5	30		
	Formiat sòdic	1,5	30		
Nit en repòs. Buidar i rentar					
Neutralització	Aigua	150		30	5,0
	Formiat sodic	2	15		
	Bicarbonat sodic	0,5	60		
Buidar i rentar					
Readobament	Aigua	50		35	
	Agent de readobatge (al 5% de materia activa)	5	60		
Tintura	Agent dispersant	2			
	Colorant	2	45		
Greixatge	Aigua	50		50	3,7
	Oli de pota de bou sulfatat	5	60		
	Parafina sulfoclorada de cadena llarga (> C14)	5			
	Àcid fòrmic	2	60		
Buidar, rentar, nit en repòs i mecanitzar					

3.3.3. Caracterització experimental

CG-MS

Les mostres de poliàcid, per analitzar-ne el contingut en monòmer acrílic lliure mitjançant CG-MS, es preparen col·locant 100mg de mostra en un vial de CG-MS que s'escalfa a 100°C. En el cromatògraf s'injecta 1mL dels volàtils generats. El mètode es calibra mitjançant una recta de patrons de concentració en àcid acrílic coneguda (Taula 2 i Figura 30).

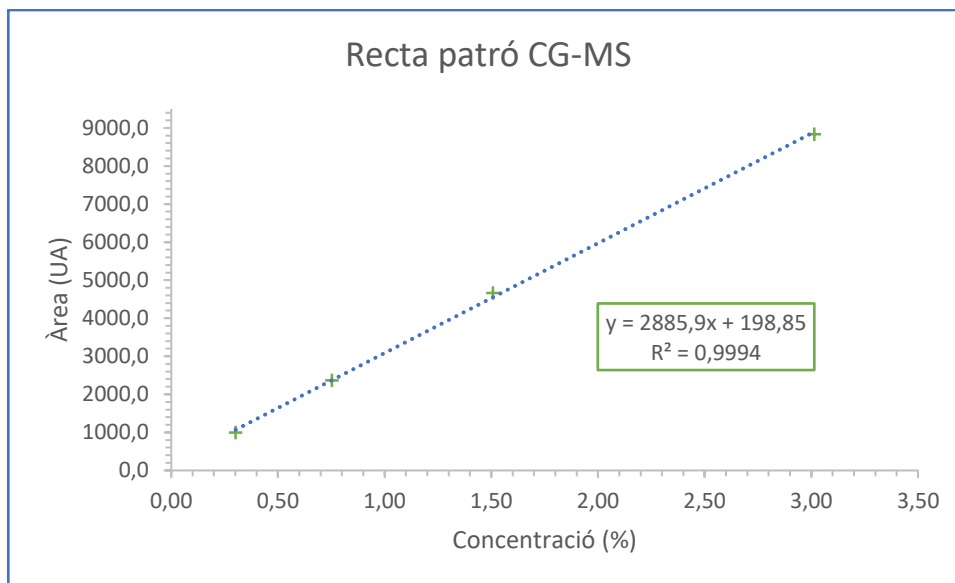


Figura 30. Recta patró cromatografia CG-MS.

Taula 2. Concentració en percentatge dels patrons d'àcid poliacrílic en funció de l'àrea del pic CG-MS.

Concentració patrons (%)	Àrea pic CG-MS (UA)
0,30	1000,8
0,75	2373,4
1,50	4670,1
3,00	8842,8

SEC

Les mostres de PCEs, per analitzar per SEC, es preparen pesant 0,1g del producte al 50% de sòlids i dissolent-los amb 10g d'aigua desionitzada prèviament filtrada. Els resultats obtinguts es comparen amb una recta patró de pesos moleculars de poliacrilat sòdic.

A continuació, es presenta la taula de pesos moleculars en funció del temps de retenció de cada patró (*Taula 3*) i la recta patró emprada (*Figura 31*).

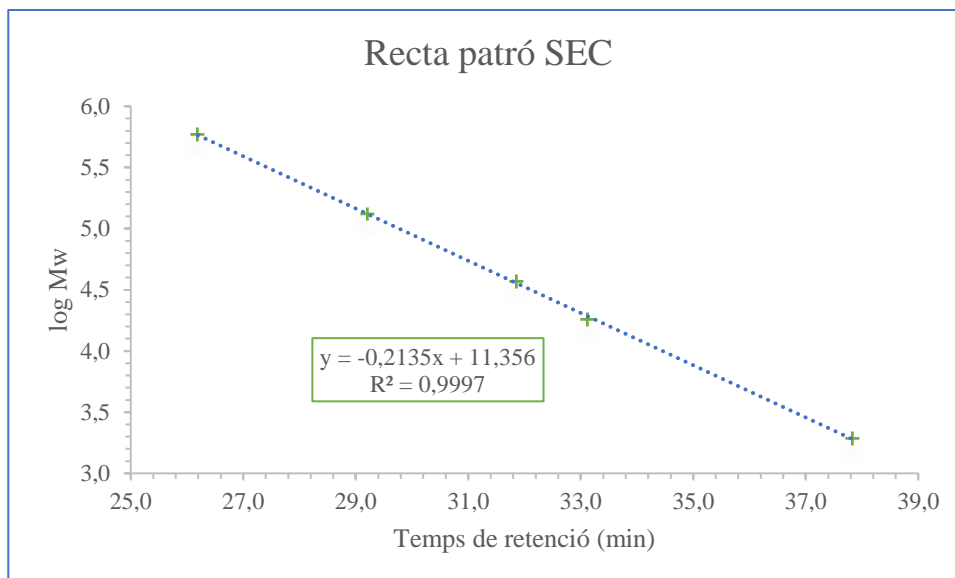


Figura 31. Recta patró cromatografia SEC.

Taula 3. Pesos moleculars i temps de retenció pels patrons de poliacrilat sòdic.

Pes molecular (g/mol)	Logaritme del pes molecular	Temps de retenció (min)
1930	3,3	37,8
18100	4,3	33,1
37100	4,6	31,9
131200	5,1	29,2
585900	5,8	26,2

4. Resultats i discussió

Els resultats obtinguts en el projecte es troben distribuïts en quatre parts diferenciades. En primer lloc, s'exposen els resultats del seguiment de les síntesis realitzades. A continuació, es detallen els assajos de readobatge dels diferents policarboxilats sintetitzats i la caracterització de les pells obtingudes. Finalment, es descriuen els resultats de l'estudi de la biodegradabilitat i es planteja la viabilitat del producte a nivell industrial.

4.1. Seguiment de les síntesis

La síntesi dels PCEs es confidencial per part de l'empresa, tal i com s'ha comentat en l'*apartat 3.3 – part experimental*. Per aquest motiu, no es presenten els resultats del detall del mecanisme de reacció (en l'*apartat 2.5* de l'entorn teòric s'exposa un esquema general de la síntesi dels PCEs). Tot i així, a continuació, s'exposen certs aspectes de la síntesi com són algunes característiques del procés de reacció i els resultats del seguiment de les reaccions.

4.1.1. Característiques de les reaccions

La reacció de polimerització per radicals lliures per sintetitzar la cadena *backbone* es va dur a terme en condicions d'atmosfera de nitrogen, ja que l'oxigen atmosfèric inhibeix la reacció de polimerització perquè és altament reactiu amb els radicals lliures i, a una temperatura de reacció superior a la de descomposició de l'agent iniciador, per tal d'obtenir una quantitat suficient de radicals lliures que permeti iniciar la reacció.

Com que es pretenia sintetitzar cadenes *backbone* de diferents pesos moleculars, es van fixar les relacions monòmer/CTA i monòmer/iniciador. Per una banda, la relació monòmer/CTA es va fixar arbitràriament i es va acotar en les primeres reaccions per tal de garantir l'obtenció d'un polímer de pes molecular determinat. Per altre banda, la relació monòmer/iniciador es va fixar segons recomanació del *Handbook of Radical Polymerization*¹¹⁹. L'iniciador és necessari com a font de radicals lliures. Si la quantitat d'iniciador és molt alta, la majoria de cadenes de la reacció incorporaran iniciador en comptes d'agent CTA, de forma que la polimerització deixarà d'estar controlada i, pel contrari, si la quantitat és molt baixa, pot ser que la reacció no s'iniciï.

4.1.2. Seguiment de les reaccions

El seguiment de la reacció de polimerització per obtenir les cadenes *backbone* es va realitzar mitjançant el control del monòmer lliure a través de la cromatografia de CG-MS. Es van considerar valors de monòmer lliure inferiors al 0,5% per assegurar que la reacció de polimerització tingués lloc i evolucionés correctament amb el temps. Al mateix temps, es va utilitzar aquest valor com a indicació per aturar la reacció de polimerització. Es va escollir el valor de 0,5% ja que per sobre del 1% de monòmer lliure el producte acabat es classificaria segons normativa europea CLP com a irritant. Els valors obtinguts pels diferents *backbones* sintetitzats van ser inferiors al 0,2%. D'aquesta forma, es corrobora que la reacció de polimerització va evolucionar correctament complint amb la normativa europea CLP.

L'evolució de la reacció d'esterificació es va realitzar mitjançant la cromatografia SEC. La *Figura 32* mostra aquesta evolució a través dels perfils SEC superposats pel punt inicial de la reacció d'esterificació (línia discontinua) i per un punt quasi final (línia continua).

A l'inici de la reacció es disposa d'una mescla entre el polímer *backbone* acrílic (pic a un temps de retenció de 29,506min) i el producte polialcohòlic que es vol esterificar (pic a un temps de retenció de 36,572min). A mesura que la reacció va evolucionant amb el temps, es va produint l'esterificació del producte polialcohòlic amb els grups carboxil de la cadena *backbone*. Aquest fet deriva en una disminució de la concentració d'ambdós productes purs de la mescla i en l'aparició d'un nou producte, el PCE. Cromatogràficament, es pot observar a través de la disminució de la intensitat del pic del producte polialcohòlic i l'aparició del pic del producte PCE (pic a un temps de retenció de 28,996min). El pic del producte *backbone* no es detecta perquè queda apantallat pel pic del PCE. Al final de la reacció d'esterificació només s'observa el pic del PCE (*Figura 32*), fet indicatiu de que l'esterificació s'ha completat al 100% i que el producte final no conté impureses.

Mencionar que tots els PCEs sintetitzats presenten un cromatograma SEC similar al de la *Figura 33* (*Figures 49-54 de l'Annex*), un pic poc ample i amb una bona distribució gaussiana. Aquest fet és indicatiu d'una baixa polidispersivitat, és a dir, una baixa distribució de poblacions de polímers de diferent pes molecular.

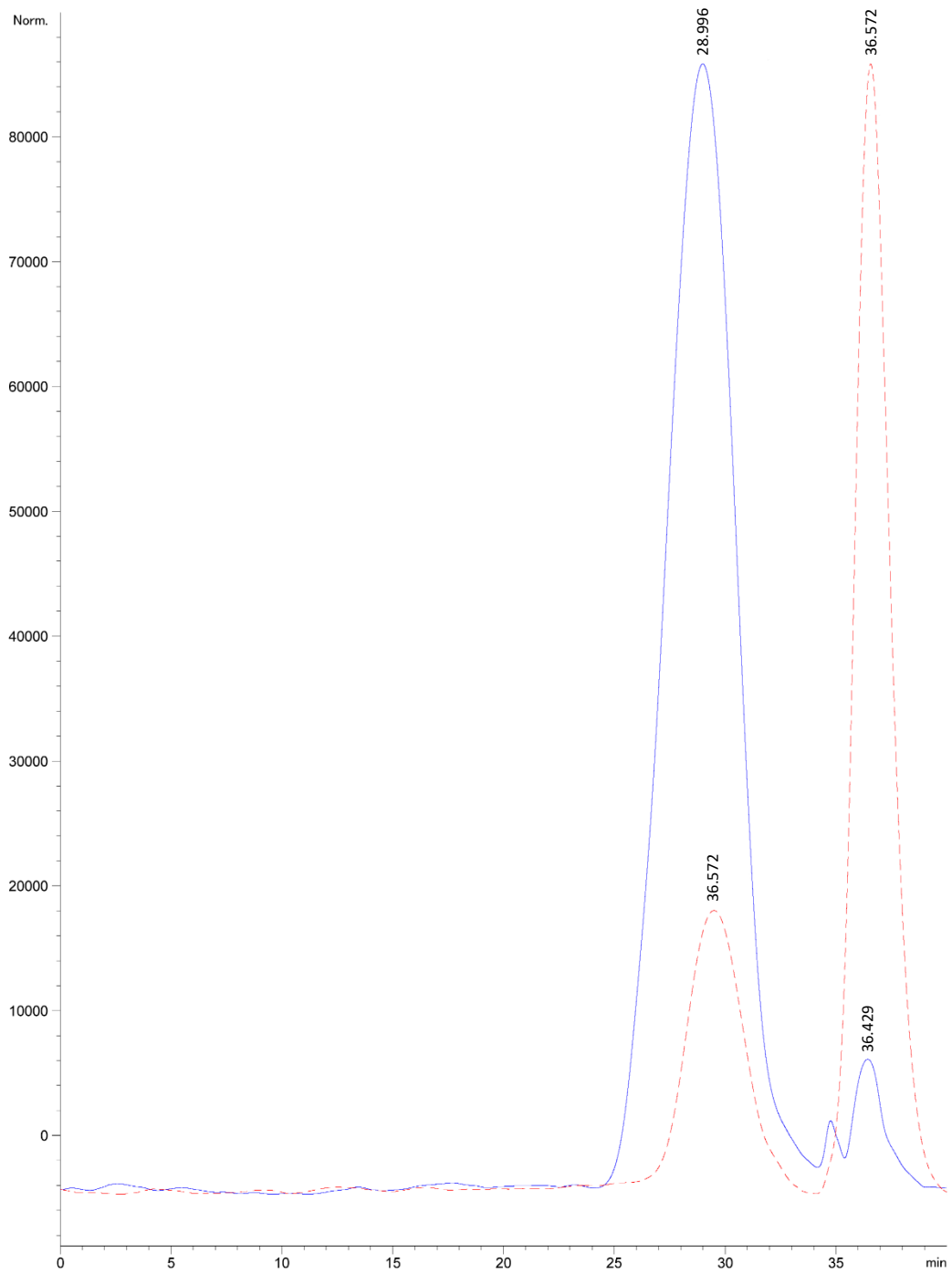


Figura 32. Evolució SEC de la reacció d'esterificació (línia discontinua correspon a un punt inicial de la reacció; línia continua correspon a un punt quasi al final).

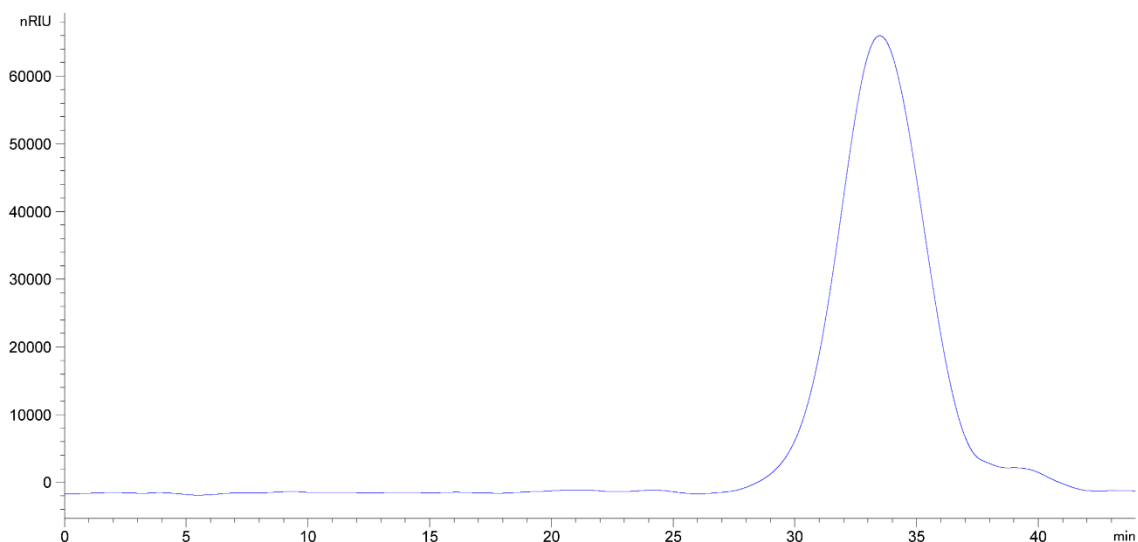


Figura 33. Cromatograma SEC d'índex de refracció pel PCE1000.

4.2. Caracterització i assajos de readobatge dels PCEs sintetitzats

Tal i com s'ha anat mencionant, els policarboxilats estan constituïts per una cadena *backbone* i per un conjunt de cadenes laterals. Per poder estudiar la influència de cada constituent en el seu ús com a productes de readobatge, es planteja dividir el projecte en dues parts: elecció del *backbone* i elecció de les cadenes laterals.

La primera part està formada per la síntesi i l'assaig de readobatge de policarboxilats constituïts per cadenes laterals idèntiques i per cadenes *backbone* d'igual naturalesa química (polímer acrílic) però amb diferents pesos moleculars. D'aquesta forma es pretén identificar quin pes molecular de cadena *backbone* és el que dóna en el PCE unes millors propietats com a agent de readobatge.

La segona part es fonamenta en la síntesi i l'assaig de readobatge de policarboxilats constituïts per la mateixa cadena *backbone* (escollida en la primera part) i per cadenes laterals d'igual naturalesa química (polialcohol) però de diferents pesos moleculars. L'objectiu d'aquesta etapa és trobar quin policarboxilat en conjunt és el que millor actua com a agent de readobatge.

4.2.1. Elecció del *backbone*

4.2.1.1. Caracterització dels PCEs

En un polímer, la variable fonamental que controla les seves característiques i propietats és el pes molecular. Per aquest motiu, s'utilitza el criteri del pes molecular per seleccionar tres

backbones representatius (de pes molecular baix, mitjà i alt) per sintetitzar-ne els PCEs corresponents. En les taules 4 i 5 es mostren els valors obtinguts, mitjançant cromatografia SEC, del pes molecular mitjà en pes (M_w), del pes molecular mitjà en nombre (M_n) i del índex de polidispersivitat (PDI) pels *backbones* i pels PCEs sintetitzats (el *backbone* A correspon al PCE A, el *backbone* B al PCE B i el *backbone* C al PCE C).

El pes molecular mitjà en nombre correspon al pes total de totes les molècules polimèriques d'una mostra dividit pel nombre total de molècules de polímer d'aquesta mostra, és a dir, es tracta de la mitjana aritmètica i, per tant, considera que totes les cadenes tenen la mateixa importància en el pes molecular total de la mostra. Per altre banda, el pes molecular mitjà en pes correspon al sumatori de les fraccions en pes de cada molécula polimèrica de determinat pes molecular present en la mostra, així doncs, es basa en el fet que les molècules més grans tenen major contribució en el pes molecular total de la mostra que les més petites^{119,120}.

Taula 4. Valors de M_w , M_n i PDI dels *backbones* sintetitzats.

	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	PDI (M_w/M_n)
<i>Backbone A</i>	13650	5935	2,3
<i>Backbone B</i>	40407	16163	2,5
<i>Backbone C</i>	81133	28976	2,8

Taula 5. Valors de M_w , M_n i PDI dels PCEs sintetitzats.

	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	PDI (M_w/M_n)
PCE A	35044	14017	2,5
PCE B	61801	22889	2,7
PCE C	102527	36617	2,8

Com a resultat del procés de polimerització s'obté una mescla de cadenes moleculars que, tot i que presenten la mateixa estructura química, difereixen en el seu grau de polimerització, és a dir, en el seu pes molecular. El PDI descriu la uniformitat d'un polímer respecte a la distribució de pesos moleculars. S'obté de la divisió dels dos pesos moleculars descrits (M_w/M_n). Si el PDI té un valor de 1, aleshores, el producte està compost per un polímer de pes molecular únic i definit. Com més gran és el valor de PDI més polidispers és el producte i, conseqüentment, presenta més distribució de pesos moleculars.

Els PDI obtinguts pels diferents *backbones* i PCEs sintetitzats van ser baixos, això significa que els polímers sintetitzats van ser poc dispersos i estaven constituïts per cadenes polimèriques de pesos moleculars similars. Mencionar que el procés sintètic plantejat (*apartat 3.3*) amb l'ús d'un

agent CTA i el control dels fluxos d'addició, afavoreix la obtenció de polímers amb baix índex de polidispersió.

Per caracteritzar estructuralment els productes PCEs es va utilitzar l'espectroscopia IR. En la *Figura 34* es mostra l'espectre IR pel producte PCE A amb les seves bandes característiques. Els espectres IR dels productes PCE B i PCE C són similars (*Figures 44 i 45 de l'Annex*) ja que la seva estructura química conté els mateixos grups funcionals.

Les bandes característiques dels PCEs són la banda corresponent a les vibracions de tensió del grup carbonil de l'èster a un nombre d'ona de 1750cm^{-1} i la banda corresponent a les vibracions de tensió del grup hidroxil de l'àcid carboxílic a un nombre d'ona de $3400\text{-}3650\text{cm}^{-1}$. La presència d'aquestes dues bandes indica que s'ha sintetitzat correctament el producte PCE ja que, per una banda, és indicatiu de que s'ha produït la reacció d'esterificació i, per altre banda, que aquesta reacció ha estat selectiva deixant grups carboxils lliures en l'estructura *backbone*. Comentar també que la banda situada a un nombre d'ona de $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ correspon a les vibracions de tensió de l'enllaç carboni-hidrogen dels grups metil de les cadenes laterals, la banda de $1100\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ correspon a les vibracions de tensió de l'enllaç carboni-oxigen-carboni del grup èster i la banda situada a 1465cm^{-1} correspon a les vibracions de flexió de l'enllaç carboni-hidrogen dels grups metilè de la cadena *backbone*.

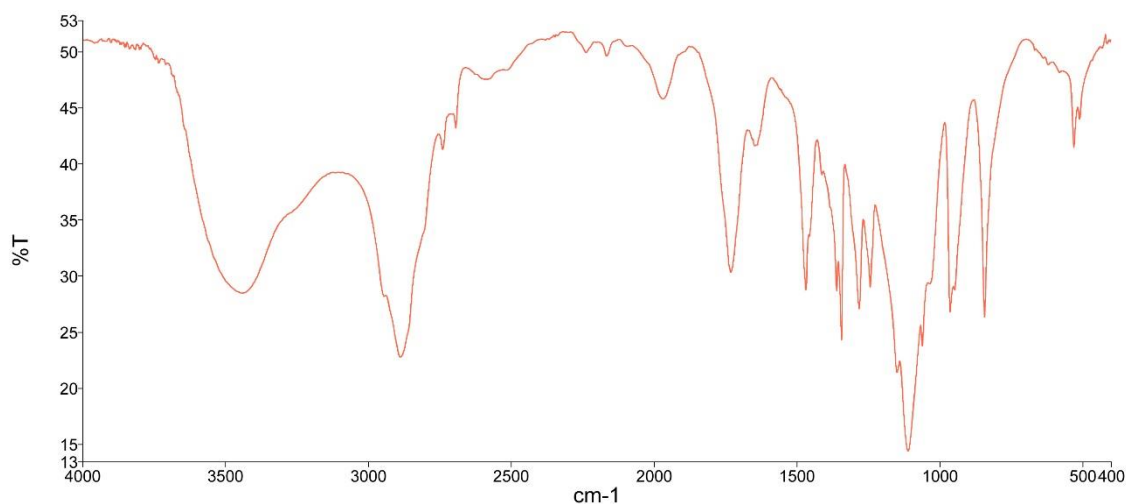


Figura 34. Espectre IR del PCE A.

4.2.1.2. Assajos de readobatge

Per evaluar el comportament com a agents de readobatge dels diferents PCEs i del producte AR, es va realitzar un assaig de readobatge seguint la metodologia descrita en l'*apartat 3.3*. L'efecte de cada PCE es va comparar respecte a un blanc que correspon a un cuir sense readobatge. L'objectiu era poder analitzar la influència de cada producte en el cuir i, d'aquesta forma, poder

triar el producte que millors propietats presenta per poder-lo comparar directament amb el producte AR. En la *Taula 6* es mostren els valors obtinguts pels paràmetres físics analitzats.

Taula 6. Paràmetres físics dels cuirs readobats respecte els blancs.

		Intensitat de color (L*)	Gruix [cm]	Grau de tou [mm]
A	PCE A	54,6 ± 1,1	1,5 ± 0,1	5,7 ± 0,2
	Blanc A	52,4 ± 1,1	1,1 ± 0,1	5,3 ± 0,2
	Variació	4,3%	36,4%	7,6%
B	PCE B	58,2 ± 1,2	1,3 ± 0,1	5,3 ± 0,2
	Blanc B	54,7 ± 1,1	1,0 ± 0,1	4,6 ± 0,2
	Variació	6,4%	30,0%	15,2%
C	PCE C	59,6 ± 1,2	1,4 ± 0,1	4,9 ± 0,2
	Blanc C	55,3 ± 1,1	1,1 ± 0,1	4,0 ± 0,2
	Variació	7,9%	27,3%	22,5%
AR	AR	65,8 ± 1,1	1,5 ± 0,1	5,1 ± 0,2
	Blanc AR	59,2 ± 1,2	1,1 ± 0,1	4,3 ± 0,2
	Variació	11,1%	36,4%	18,6%

Els resultats obtinguts indiquen que en tots els casos, els cuirs readobats i tintats tenen pitjor intensitat de color que aquells tintats però no readobats. Aquest tret és lògic perquè aquesta classe de resines anionitzen el cuir i, conseqüentment, el colorant aniònic penetra més en la secció rendint una baixa intensitat de color en la flor.

Comparant els valors obtinguts pels diferents productes, s'observa una tendència a perdre intensitat de color quan augmenta la longitud de la cadena *backbone*. De la mateixa forma, també es denota una tendència d'augment del gruix del cuir quan la longitud de la cadena *backbone* disminueix. Probablement, ambdues tendències es deuen a la diferent disposició de les resines a l'interior del cuir en funció de la seva longitud de cadena.

L'elecció del PCE a comparar amb el polímer AR es fa prioritant el paràmetre de la intensitat de color que, com s'ha comentat prèviament, és una propietat molt influenciada pel tipus de readobatge realitzat en el cuir i és de difícil correcció en les etapes següents. El grau de tou, en canvi, es pot corregir en l'etapa de greixatge. Així doncs, per realitzar la comparativa amb AR es va escollir el PCE A ja que és amb el que es van obtenir els cuirs readobats de major intensitat de color.

Els resultats de la comparativa PCE A respecte AR com a agents de readobatge es troben descrits en la *Taula 7*:

Taula 7. Paràmetres físics dels cuirs readobats amb PCE A respecte AR.

		Intensitat de color (L*)	Gruix [cm]	Grau de tou [mm]
Test 1	PCE A	54,2 ± 1,1	1,1 ± 0,1	5,6 ± 0,2
	AR	65,0 ± 1,3	1,1 ± 0,1	5,3 ± 0,2
	Variació	16,6%	0%	5,7%
Test 2	PCE A	52,9 ± 1,1	1,0 ± 0,1	5,0 ± 0,2
	AR	61,1 ± 1,2	1,1 ± 0,1	4,3 ± 0,2
	Variació	13,3%	9,1%	16,3%
Test 3	PCE A	50,6 ± 1,0	2,1 ± 0,1	3,0 ± 0,1
	AR	57,6 ± 1,2	2,1 ± 0,1	2,3 ± 0,1
	Variació	12,1%	0%	30,4%

Els valors obtinguts en cada un dels tests indiquen que els cuirs readobats amb el PCE A tenen una millor intensitat de color. Aquest fet es pot explicar per un tema de càrregues ja que el polímer PCE A és menys aniónic que el producte AR. Conseqüentment, el cuir readobat amb PCE A és més catiónic i afavoreix la fixació dels colorants en la seva superfície.

Pràcticament, no s'observa diferència en el gruix dels diferents cuirs readobats. Tot i així, sí que es pot assenyalar que hi ha diferència en el grau de tou. El PCE A rendeix cuirs més tous que el producte AR. Considerant, per una banda, que els PCEs estan formats per *backbones* amb la mateixa estructura lineal que el producte AR i, per altre banda, que AR és més aniónic que el PCE A i, finalment, que el PCE A té una cadena *backbone* de menor longitud que AR, es pot assumir que aquest efecte es deu a les ramificacions de les cadenes laterals produïdes en la fase d'esterificació. Aquestes cadenes laterals poden afavorir a que el polímer adopti una certa estructura tridimensional que provoqui una diferent conformació o empaquetat del polímer a l'interior del cuir, cosa que n'afavoreix un increment del grau de tou.

La validació dels resultats numèrics experimentals obtinguts es va confirmar per experts en el camp de l'adobat que van analitzar organolèpticament els cuirs readobats. Aquestes persones van determinar que els cuirs readobats amb el producte PCE A eren més suaus al tacte, posseïen una major igualació i intensitat de color i presentaven una plenitud semblant respecte els readobats amb el producte AR. Per altre banda, mencionar que en ambdós casos, els cuirs presentaven una baixa soltesa de flor, és a dir, tenien una bona unió de la capa flor amb la capa carn (aspecte típic per agents de readobatge de tipus acrílic).

4.2.2. Elecció de la cadena lateral

4.2.2.1. Caracterització dels PCEs

Partint de la cadena *backbone* que va donar millors resultats en els anteriors assajos de readobatge, *backbone* A (pes molecular 13650g/mol), es va decidir sintetitzar policarboxilats amb cadenes laterals d'igual naturalesa química però amb diferent pes molecular (1000g/mol; 2000g/mol; 3000g/mol i 5000g/mol). Tal i com s'ha observat en les anteriors proves de readobatge, sembla ser que, a part del pes molecular de la cadena *backbone*, l'estructura dels PCEs i la seva conformació també tenen un rol important quan interaccionen amb la pell en el seu ús com a agents de readobatge. Amb aquests productes d'igual cadena *backbone* es pretenia analitzar la influència del pes molecular de les cadenes laterals en la forma d'empaquetament dels PCEs a l'interior de la pell i, consegüentment, en les característiques i propietats del cuir readobat final.

Com en el cas anterior, els productes sintetitzats es van caracteritzar per cromatografia SEC i espectroscòpia IR. Els valors obtinguts de Mw, Mn i PDI es mostren a la *Taula 8*.

Taula 8. Valors de Mw, Mn i PDI dels PCEs sintetitzats.

	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	PDI
PCE1000	35044	14017	2,5
PCE2000	64499	22241	2,9
PCE3000	129687	40527	3,2
PCE5000	198147	70766	2,8

El procediment sintètic utilitzat va ser idèntic al de la síntesi dels productes PCE A, PCE B i PCE C, utilitzant un agent CTA i controlant el flux d'adició. Per aquest motiu, els valors baixos de PDI obtinguts són coherents. Així doncs, els polímers sintetitzats van ser poc polidispersos i estaven constituïts per cadenes polimèriques de pesos moleculars similars.

La caracterització estructural també es va realitzar per cromatografia IR. A la *Figura 35* es pot observar l'espectre IR pel PCE1000 que és molt similiar al dels altres PCEs (*Figures 46-48 de l'Annex*), doncs tots estan formats per la mateixa estructura química amb els mateixos grups funcionals. Les bandes observades són les mateixes que en els anteriors productes PCE A, B i C ja que el que canvia és el pes molecular de les cadenes laterals, no la seva estructura química. Aquestes bandes són:

- ✓ Banda corresponent a les vibracions de tensió del grup carbonil de l'èster a un nombre d'ona de 1750cm⁻¹.

- ✓ Banda corresponent a les vibracions de tensió del grup hidroxil de l'àcid carboxílic a un nombre d'ona de 3400-3650cm⁻¹.
- ✓ Banda situada a un nombre d'ona de 2800-3000cm⁻¹ corresponent a les vibracions de tensió de l'enllaç carboni-hidrogen dels grups metil de les cadenes laterals.
- ✓ Banda a 1100-1200cm⁻¹ corresponent a les vibracions de tensió de l'enllaç carboni-oxigen-carboni del grup èster.
- ✓ Banda situada a 1465cm⁻¹ corresponent a les vibracions de flexió de l'enllaç carboni-hidrogen dels grups metilè de la cadena *backbone*.

Per tant, mitjançant l'espectroscopia IR es pot concloure que s'han sintetitzat correctament els diferents PCEs.

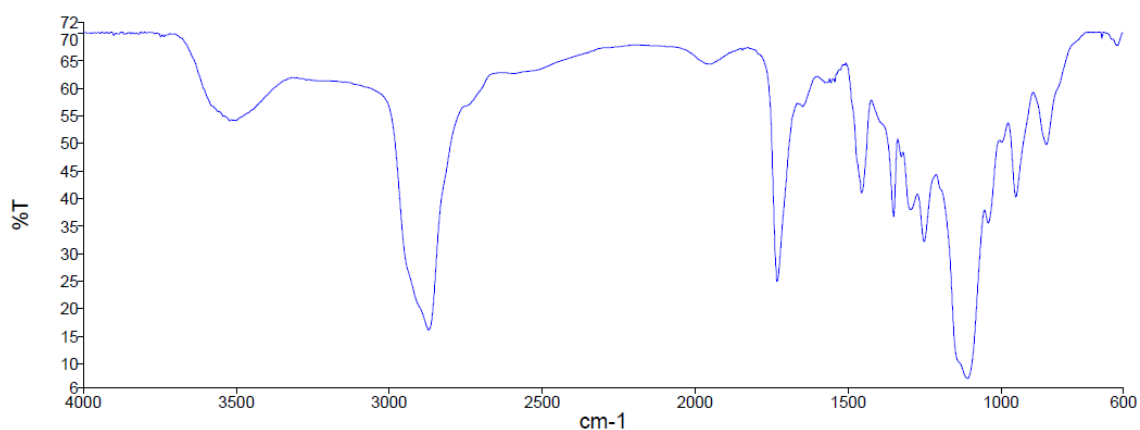


Figura 35. Espectre IR del PCE1000.

4.2.2.2. Assajos de readobatge

Els quatre PCEs sintetitzats es van aplicar com a agents de readobatge emprant la metodologia mencionada en la part experimental (*apartat 3.3*). En aquest cas, els costats esquerra de les pells d'ovella es van readobar amb el producte AR, mentre que els costats drets es van readobar amb cada un dels quatre PCEs.

En la *Taula 9* es mostra la mitjana dels valors dels tests organolèptics duts a terme per experts del sector de l'adobatge. Es considera el valor 1 com el pitjor i el 5 com el millor. Les propietats organolèptiques analitzades són plenitud, igualació del color, intensitat del color, fermesa de flor i tacte superficial.

Taula 9. Propietats organolèptiques dels cuirs readobats.

	Plenitud	Igualació del color	Intensitat del color	Fermesa de flor	Tacte superficial
PCE1000	5	5	5	5	5 (Tou i sedós)
PCE2000	3	4	4	4	4 (Tou)
PCE3000	1	4	4	1	1 (Molt dur)
PCE5000	1	4	4	1	1 (Molt dur)
AR*	5	1	1	5	2 (Dur i sec)

* Els resultats obtinguts pels quatre controls AR són idèntics.

Analitzant els valors de la *Taula 9*, es pot mencionar que els experts estaven d'acord en afirmar que per tacte i aspecte, el cuir readobat amb el PCE1000 era el que presentava unes millors característiques organolèptiques. En comparació als altres cuirs, tenia una millor uniformitat, intensitat i igualació del color així com una alta plenitud i un tacte tou i sedós. El cuir readobat amb PCE2000 es va posicionar en segon lloc perquè els experts van constatar que estava més buit que el PCE1000. Respecte als cuirs readobats amb PCE3000 i PCE5000, es va concloure que eren cuirs molt durs i buits, cosa que podia ser deguda a una mala interacció dels agents de readobatge i greixatge amb la pell.

Per poder explicar aquests resultats organolèptics s'agrupen les propietats analitzades en dos grups. Per una banda, la igualació i la intensitat de color i, per altre banda, la plenitud, la fermesa de flor i el tacte superficial.

Els resultats de la igualació i la intensitat de color estan relacionats amb la densitat de càrrega dels polímers. A diferència dels cuirs readobats amb AR, tots els cuirs readobats amb PCEs presenten valors elevats per aquestes dues propietats. Com s'ha mencionat, els PCEs presenten una càrrega aniònica menor que AR. Per tant, quan interaccionen amb el cuir deixen una flor més catiònica que AR. Com més catiònica queda la flor després del readobatge, més afavorit serà l'enllaç amb els colorants (posseeixen càrrega aniònica) en la tintura. D'aquesta forma, més colorant es podrà fixar en el cuir.

L'explicació dels resultats de plenitud, fermesa de flor i tacte superficial, està relacionada amb el pes molecular i l'arquitectura estructural dels productes. Tal i com s'ha mencionat en l'*apartat 2.5*, varis estudis reporten que els PCEs presenten una estructura diferent (*comb-shaped, brush o worm-shaped i star-shaped*) en funció de la relació entre la longitud de la cadena *backbone* i la

de les cadenes laterals. PCE1000 i PCE2000 tenen esterificades cadenes laterals més curtes i, per les característiques organolèptiques observades en els cuirs readobats, aquest fet sugereix que són polímers worm-shaped. Per altre banda, PCE3000 i PCE5000 tenen cadenes laterals més llargues i considerant les propietats organolèptiques analitzades, probablement presentaran una estructura molecular star-shaped. Mencionar que els polímers acrílics convencionals de via humida mostren una estructura lineal no ramificada de tipus block-shaped^{138,139}. La *Figura 36* mostra una representació esquemàtica de l'arquitectura molecular proposada pels diferents PCEs sintetitzats.

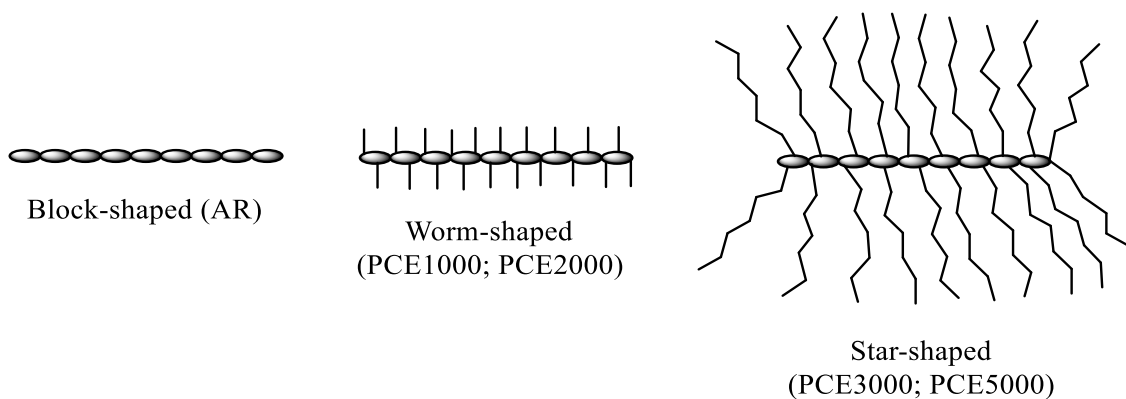


Figura 36. Diagrama esquemàtic de l'arquitectura molecular proposada pels quatre PCEs i AR^{138,139}.

Si es comparen els valors obtinguts de plenitud, fermesa de flor i tacte superficial pels diferents PCEs, es pot determinar com els polímers amb cadenes laterals de menor pes molecular presenten millors resultats que els de cadenes laterals de major pes molecular. Això significa que com més curtes són les ramificacions, els polímers presenten un millor empaquetament i, conseqüentment, tenen una millor penetració en els intersticis del cuir.

Els cuirs readobats amb AR també presenten valors alts de plenitud i fermesa de flor. Això significa que, tot i tenir un elevat pes molecular, la seva estructura lineal i no ramificada li permet tenir una alta penetració, similar als PCEs amb cadenes laterals de baix pes molecular. Ara bé, a diferència d'aquests PCEs, els cuirs readobats amb AR presenten un tacte superficial baix. De fet, els valors d'aquesta propietat són pràcticament idèntics als cuirs readobats amb PCE3000 i PCE5000 que, com s'ha comentat, degut a les seves cadenes laterals d'alt pes molecular són productes amb mala penetració. Aquest fet indica que, a igualtat de penetració, la presència de cadenes laterals d'una naturalesa química polialcohòlica (PCEs) millora significativament el tacte superficial respecte a un polímer lineal (AR). Així doncs, la propietat del tacte superficial està influenciada per una sinergia entre el pes molecular dels polímers i la seva naturalesa química.

Tenint en compte la valoració dels experts en les propietats organolòptiques, es va descartar la determinació de les propietats físiques dels cuirs readobats amb PCE3000 i PCE5000. Les propietats físiques dels altres cuirs readobats es van determinar seguint els mètodes explicats en l'apartat 3.2. En la *Taula 10* es presenten els valors mitjans per cada experiment.

Taula 10. Propietats físiques dels cuirs readobats (I).

	Intensitat de color (L*)	Gruix [cm]	Grau de tou [mm]	Temps de gota [s]
PCE1000	55,2 ± 1,1	1,1 ± 0,1	5,1 ± 0,2	19,1 ± 0,4
AR	67,1 ± 1,3	1,2 ± 0,1	4,2 ± 0,2	4,2 ± 0,1
Variació	17,7%	8,3%	21,4%	354,8%
PCE2000	58,6 ± 1,2	0,8 ± 0,1	5,0 ± 0,2	22,2 ± 0,4
AR	64,1 ± 1,3	1,3 ± 0,1	4,6 ± 0,2	8,0 ± 0,2
Variació	8,6%	38,5%	8,7%	177,5%

Taula 11. Propietats físiques dels cuirs readobats (II).

	Resistència a la tracció [MPa]	Percentatge d'elongació [%]	Resistència a l'esquinçament [N]	Ruptura de flor	
				Distància [mm]	Força [kg]
PCE1000	44,0 ± 3,5	24,1 ± 4,3	67,9 ± 2,7	11,1 ± 0,6	60,8 ± 3,0
AR	26,8 ± 2,2	12,5 ± 2,3	44,1 ± 1,8	9,8 ± 0,4	40,2 ± 2,0
	69,1%	92,3%	54,1%	12,8%	51,5%
PCE2000	42,9 ± 3,4	18,8 ± 3,4	59,4 ± 2,4	11,7 ± 0,6	48,5 ± 2,4
AR	24,5 ± 1,9	7,9 ± 1,4	38,5 ± 1,5	10,1 ± 0,5	30,5 ± 1,5
	74,9%	98,8%	54,5%	15,6%	58,9%

Analitzant els resultats de les propietats físiques pels diferents cuirs readobats, en primer lloc, cal destacar els valors de lluminositat obtinguts (valors alts significa més lluminositat i, conseqüentment, menys intensitat de color). Els resultats confirmen que els cuirs readobats amb PCEs posseeixen una alta intensitat de color respecte aquells readobats amb el producte AR. Com s'ha comentat, degut als grups carboxil esterificats, les molècules PCEs mostren una càrrega aniònica més baixa que les resines acríliques convencionals de via humida. Així doncs, els PCEs

deixen més punts catiònics superficials lliures després del readobatge de forma que la pell pot captar més colorant aniònic.

Si es compara el percentatge de variació, es pot concloure que el cuir readobat amb PCE1000 presenta major intensitat de color que el readobat amb PCE2000. Aquest fet es pot explicar pel pes molecular. Com s'ha comentat en l'anàlisi de les propietats organolèptiques, el PCE2000, al tenir unes cadenes laterals de major pes molecular que el PCE1000, penetra menys a l'interior del cuir i, conseqüentment, en queda més depositat en superfície bloquejant punts catiònics que podrien interaccionar amb el colorant.

L'efectivitat del readobatge de les resines acríliques convencionals de via humida està relacionada amb la seva profunditat de penetració i de plenitud del cuir. Estudis bibliogràfics han demostrat que les resines acríliques convencionals (estructura lineal) d'alt pes molecular poden penetrar més intersticis entre les fibres de col·lagen que aquelles de pes molecular més baix¹⁵⁵. Com s'ha indicat prèviament en l'*apartat 3.1*, s'escull AR com a producte control ja que presenta una estructura lineal i un elevat pes molecular que li atribueixen unes propietats contrastades com a agent redobant de bona plenitud i alt grau de gruix. Ambdues propietats queden corroborades amb els resultats obtinguts en l'assaig de readobatge.

Valors de gruix similars s'obtenen pels cuirs readobats amb PCE1000 i AR. Aquest fet és indicatiu que en els PCEs té lloc l'efecte oposat de les resines acríliques convencionals. Els productes de pesos moleculars baixos presenten una millor plenitud amb elevats valors de gruix en la pell readobada. Aquest fet es pot observar comparant el percentatge de variació dels valors de gruix entre el PCE1000 i el PCE2000. En el cas del PCE1000 entra més quantitat de resina a l'interior del cuir. Així doncs, els polímers amb cadenes laterals de major pes molecular tenen un pitjor empaquetament provocant que es necessiti menys quantitat de resina per omplir els intersticis del cuir.

Avaluant els valors obtinguts pel grau de tou i per les resistències físiques (resistència a la tracció, percentatge d'elongació, resistència a l'esquinçament i ruptura de flor), es pot determinar que els cuirs readobats amb els PCEs milloren totes les propietats respecte els cuirs readobats amb AR. Són cuirs més tous i amb major resistència a la tracció i a l'esquinçament, és a dir, es necessita l'aplicació de més força per trencar les fibres de col·lagen. A més, l'elevat percentatge d'elongació i els alts valors de ruptura de flor indiquen que són cuirs més flexibles i dissipen més energia abans d'esquerdar la flor del cuir.

Hi han dues propietats importants en els PCEs amb cadenes laterals de baix pes molecular que poden explicar aquestes diferències de resultats en les resistències físiques respecte el producte AR: la càrrega iònica dels polímers i, la presència/naturalesa química de les cadenes laterals.

Com s'ha descrit en els resultats d'intensitat de color, a diferència dels polímers acrílics convencionals de via humida, els PCEs són molècules amb baixa càrrega aniònica i, per tant, el cuir readobat té més càrrega catiònica. Aquesta característica és important perquè explica la millora de la fixació dels agents de l'etapa de greixatge. Si la fixació és alta, es tradueix en la obtenció d'un cuir altament recobert amb una capa greixosa, és a dir, un cuir amb alta lubricació de les seves fibres de col·lagen. La lubricació de les fibres deshidratades durant els processos d'adobatge i readobatge és essencial per facilitar la separació i el desplaçament de les fibres de col·lagen les unes sobre les altres. Aquesta capacitat de moviment de les fibres de col·lagen és una propietat clau per tenir cuirs amb alta flexibilitat, alt grau de tou i altes resistències a diferents forces aplicades.

Ja s'ha mencionat que els productes PCEs són polímers moldejables, en el sentit que es poden esterificar cadenes laterals de diferent naturalesa química. Els PCEs sintetitzats en el projecte estan formats per cadenes laterals polialcohòliques que per la seva naturalesa química contribueixen a la lubricació de les fibres de col·lagen i els hi aporten un efecte humectant¹⁵⁸⁻¹⁶². Ambdues propietats permeten retenir la humitat estructural d'aquestes fibres de col·lagen cosa que ajuda a prevenir-ne la seva contracció dimensional durant l'assecat. És a dir, ajuden a promoure el moviment de les fibres de col·lagen tot disminuint la seva resistència a la fricció quan el cuir es sotmet a forces de tracció i, a la vegada, faciliten una distribució més uniforme de la tensió en el cuir tensionat retardant-ne la ruptura. El producte AR, al no tenir cadenes laterals d'aquesta naturalesa química, rendeix un cuir més tensionat i menys elàstic que es trenca més fàcilment. Els valors obtinguts per PCE1000 i PCE2000 són comparables.

Per finalitzar l'anàlisi de les propietats físiques dels cuirs readobats, comentar el temps de gota que dona informació sobre la impermeabilitat del cuir readobat. Denotar que els alts valors obtinguts en els cuirs readobats amb els PCEs, en comparació amb aquells readobats amb AR, es poden explicar pel seu increment en hidrofobicitat sigui perquè faciliten una major fixació dels agents de greixatge, sigui per la naturalesa química de les seves cadenes laterals. El fet que el cuir readobat amb PCE1000 presenti valors més alts està relacionat amb l'empaquetament del polímer a l'interior de la pell. Com s'ha explicat, com més baix és el pes molecular de les cadenes laterals, més favorable és la conformació que adopta el polímer i més resina és capaç d'entrar en els intersticis de la pell.

Per validar i corroborar els resultats numèrics obtinguts en els assajos de readobatge i la tendència de millora positiva dels PCEs front AR, es va realitzar un SEM dels cuirs per analitzar-ne els efectes estructurals. Per fer l'estudi comparatiu amb el producte AR, es va escollir el PCE1000, doncs tot i tenir uns valors similars al PCE2000 per les resistències físiques, presenta una major intensitat de color i plenitud, dos dels paràmetres clau per un bon readobatge.

La microscòpia electrònica de rastreig pels cuirs readobats amb PCE1000 i AR es va realitzar per observar els efectes interns d'aquests productes en les fibres del cuir i en l'estructura de la flor. Es van dur a terme observacions amb diferents augments i en varis punts de la superfície de la flor i de la secció transversal dels cuirs readobats.

En la *Figura 37* es presenten les micrografies amb una ampliació de 250x de la superfície de la flor dels cuirs readobats amb PCE1000 i AR. Al comparar les imatges entre elles, no s'observen diferències estructurals significatives. Ambdós cuirs readobats exhibeixen una superfície de la flor neta, cosa que indica que no hi ha deposició física. Els folicles del pèl es veuen clars i sense la presència de materials estranys.

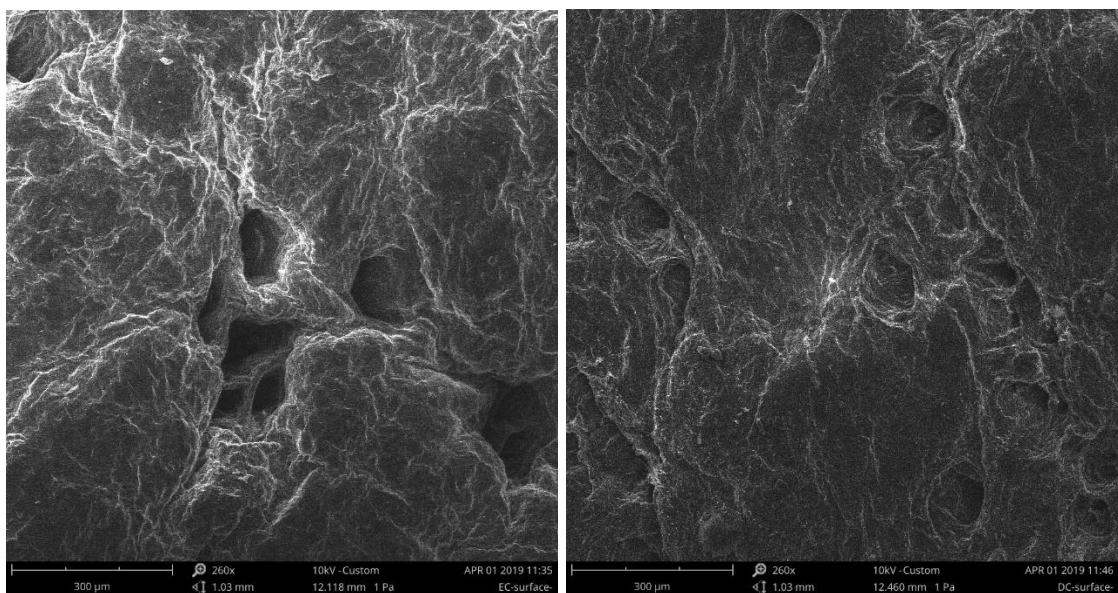


Figura 37. Micrografies SEM a 250x de la superfície de la flor dels cuirs readobats (cuir readobat amb PCE1000 a l'esquerra i cuir readobat amb AR a la dreta).

Les observacions realitzades a diferents augments de la secció transversal de les pells readobades es poden veure en les micrografies SEM de la *Figura 38*.

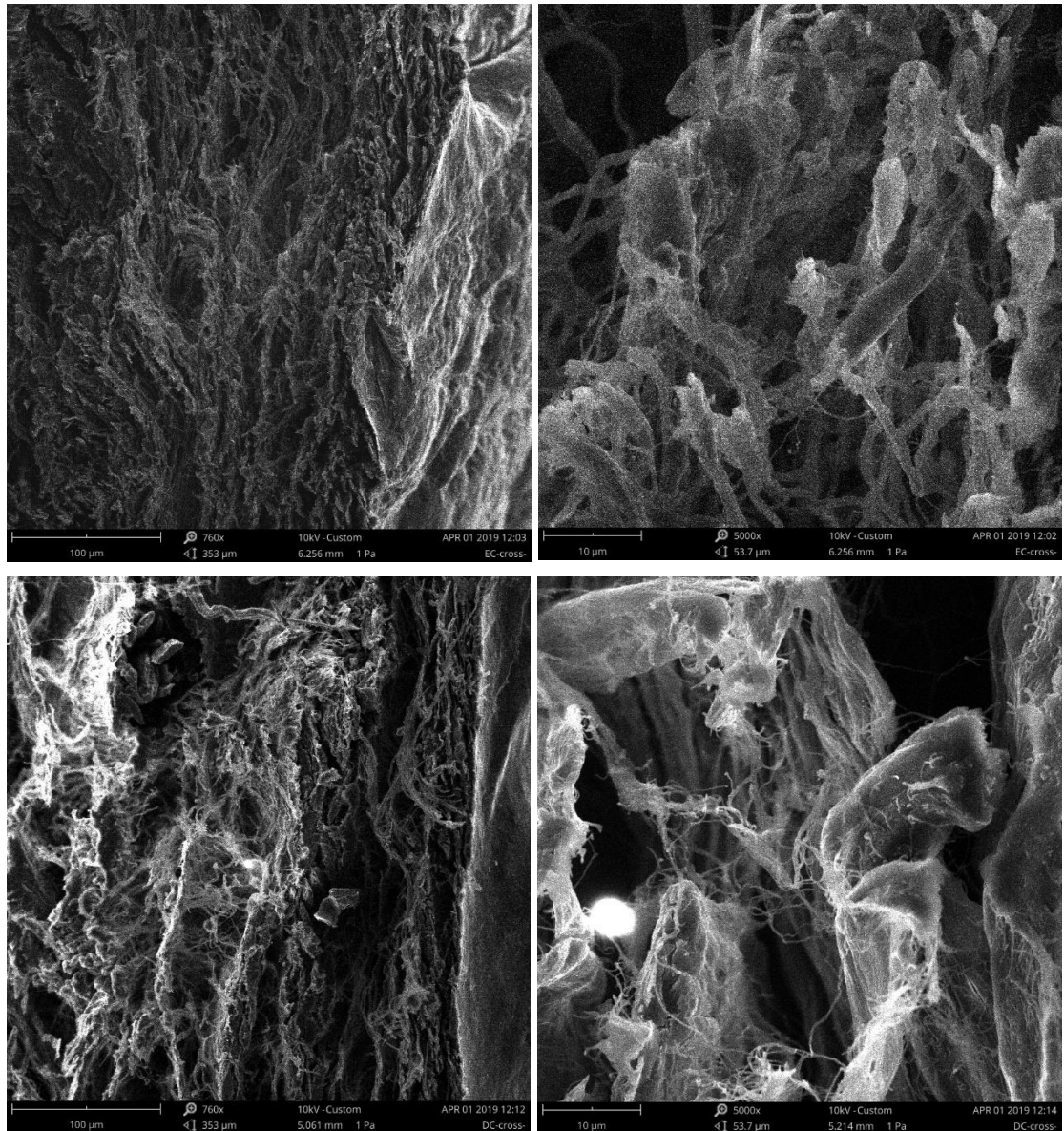


Figura 38. Micrografies SEM dels cuirs readobats tant de les seccions transversals a 760x (a l'esquerra) com dels feixos de fibres a 5000x (a la dreta). Les dues micrografies del cuir readobat amb PCE1000 són les de dalt, mentre que les dues del cuir readobat amb AR corresponen a les d'abaix.

Per una banda, les micrografies SEM mostren que el cuir readobat amb PCE1000 presenta un alt grau d'organització interna de les fibres amb paquets fibrosos no danyats, definits, gruixuts i sencers. Contràriament, els cuirs readobats amb AR presenten una organització de fibres desordenada amb fines escissions de fibres. Per altre banda, el cuir readobat amb PCE1000 no mostra cavitats i presenta una estructura fibrosa més compacte en comparació amb el cuir readobat amb AR.

Aquestes anàlisis de les micrografies SEM corroboren els arguments realitzats en l'explicació de les millores de les propietats físiques dels cuirs readobats amb els PCEs. En els cuirs readobats, una orientació fibril·lar alta s'acostuma a associar amb una major resistència i compactació en l'estructura fibrosa a través de la secció transversal indicant una distribució uniforme dels agents de readobatge. L'alta organització fibril·lar interna en el cuir readobat amb PCE1000 facilita la orientació de les fibres en la direcció de la força aplicada fet que permet al cuir dissipar l'energia prevenint una falla mecànica prematura de l'estructura i, conseqüentment, la seva ruptura.

L'organització interna de les fibres i l'estructura compacta dels cuirs readobats amb PCE1000 es pot explicar per l'efecte lubricant i humectant de les cadenes laterals, l'estructura i conformació molecular del PCE i la seva càrrega iònica total. La naturalesa química de les cadenes laterals envolta les fibres de col·lagen retenint la seva humitat (mitjançant ponts d'hidrogen o interaccions dipol) i els permet lliscar les unes sobre les altres. La càrrega iònica total (menys anióniques que AR) augmenten la fixació dels agents de greixatge que lubriquen les fibres de col·lagen protegint-les i evitant-ne la desfibril·lació. L'arquitectura *worm-shaped* permet la seva disposició en l'interior de la pell readobada omplint les cavitats amb més resina i creant una estructura més compacte.

Durant la realització de l'estudi SEM, també es va poder observar la distribució dels colorants en la secció transversal de les pells readobades. Com es pot observar en les figures 39 i 40, el cuir readobat amb PCE1000 mostra una intensitat de color superficial més alta i una millor distribució del colorant en tota la seva secció transversal, mentre que la pell readobada amb AR mostra una menor intensitat i una major penetració del colorant en el centre de la secció transversal. Aquesta observació corrobora la dependència de la intensitat de color amb la càrrega total del cuir readobat abans de l'etapa de tintura. L'agent de readobatge té una alta influència en aquest aspecte tal i com s'ha comentat anteriorment.



Figura 39. Intensitat de color superficial dels cuirs readobats amb PCE1000 i AR (dalt i baix, respectivament).

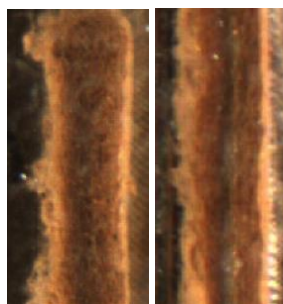


Figura 40. Fotografia òptica de la secció transversal realitzada amb el SEM a 16x per cuir readobat amb PCE1000 (a l'esquerra) i pel cuir readobat amb AR (a la dreta).

4.3. Estudi de biodegradabilitat

Com s'ha comentat en la part experimental (*apartat 3.1*), com a inòcul s'utilitzen llots extrets de la depuradora de la ciutat de Manresa. Es tracta de llots d'aigües de depuració urbanes que contenen 4900mg/L de sòlids en suspensió. Per utilitzar-los en l'assaig de biodegradabilitat es preacondicionen mitjançant aireació durant 24h i, posteriorment, decantació per obtenir una concentració de sòlids en suspensió de 30mg/L.

Per poder preparar l'inòcul de les mostres en el medi mineral, es necessita conèixer la demanda teòrica d'oxigen (ThOD), que és la quantitat total d'oxigen necessari per oxidar completament un

producte químic, per cada un dels productes. Els valors de ThOD per a cada producte, així com els valors inoculats en cada cas, es descriuen en la *Taula 11*.

L'assaig es deixa en incubació sota condicions aeròbiques en la foscor durant 28 dies a una temperatura constant de $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ i a un pH de $7,4 \pm 0,2$. Al analitzar les dades recopilades durant aquest període de temps s'observa que a partir del desè dia hi va haver alguna fuga d'oxigen en el respiròmetre. Aquest fet comporta que els valors numèrics obtinguts a partir del desè dia puguin induir a errors i, per aquest motiu, es considera l'estudi com un assaig qualitatiu i no quantitatiu. Les dades obtingudes durant aquest primers deu dies es grafiquen segons la relació del consum d'oxigen versus temps (*Figura 41*).

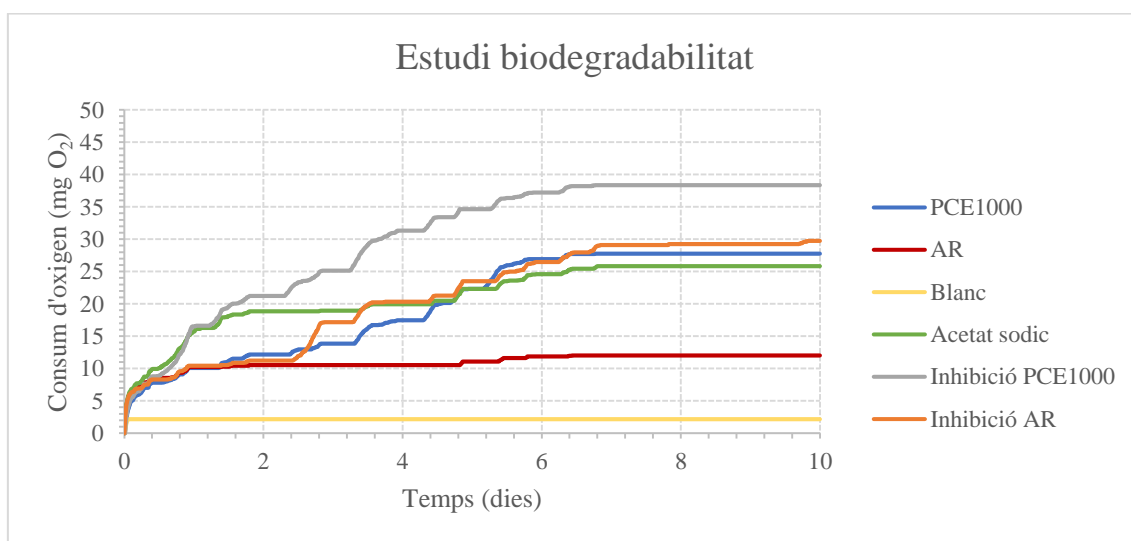


Figura 41. Gràfic de la relació del consum d'oxigen en funció del temps.

Analitzant el gràfic es pot observar que l'assaig seguia una tendència correcta de biodegradació. Per una banda, es pot visualitzar com les corbes de consum d'oxigen evolucionaven progressivament cap a un màxim constant en el temps i, per altre banda, s'observa com les mostres evolucionaven en el temps seguint el comportament esperat per a cada una d'elles.

Com es detecta en el gràfic, el consum d'oxigen del blanc es baix. Aquesta tendència és l'esperada ja que correspon a l'activitat endògena de l'inòcul, és a dir, a la respiració basal del llot.

Pel que respecte a la mostra d'acetat sòdic, mostra de referència de biodegradabilitat coneguda, l'evolució de la corba del consum d'oxigen indica que el producte s'està biodegradant ràpidament. Aquest fet és indicatiu que fins llavors, l'assaig funcionava correctament.

Analitzant les corbes per les dues mostres d'inhibició, sembla ser que el consum d'oxigen registrat fins el moment segueix la tendència de la mostra de referència. Aquest aspecte és

indicatiu que no s'estaba produint inhibició, és a dir, que cap dels dos productes de l'estudi (PCE1000 i AR) són tòxics pels microorganismes del llot.

Finalment, si es comparen les corbes del PCE1000 i AR es pot observar que el consum d'oxigen és significativament més gran en el cas del producte PCE1000. Per tant, qualitativament es pot considerar que PCE1000 presenta una major biodegradabilitat que AR.

Per poder tenir un valor a nivell qualitatiu del percentatge de bidegradabilitat de PCE1000 i AR, en comptes d'utilitzar els valors de demanda biològica d'oxigen (DBO) obtinguts amb el respiròmetre que estan afectats per la pèrdua d'oxigen, s'utilitzen els valors de DQO analitzats en els medis minerals inoculats al finalitzar l'assaig els 28 dies (*Taula 12*). Així doncs, mitjançant la equació de la *Figura 42* i coneixent la DQO del medi al finalitzar l'assaig i la ThOD inicial inoculada s'obtenen uns valors qualitatius de biodegradabilitat del 78% pel producte PCE1000 i del 15% per AR. Aquests valors confirmen la tendència observada en les corbes de consum d'oxigen del respiròmetre i indiquen que el producte PCE1000 presenta un elevat percentatge de biodegradabilitat a diferència de AR.

Taula 12. Valors de ThOD i DQO pel PCE1000 i AR.

Producte	ThOD	ThOD inoculada	DQO
PCE1000	414mgO ₂ /mgPCE1000	241,6mgO ₂ /L	54mgO ₂ /L
AR	848mgO ₂ /mgAR	118mgO ₂ /L	100mgO ₂ /L

$$\% \text{ Biodegradabilitat} = \frac{\text{ThOD} - \text{DQO}}{\text{ThOD}} \times 100$$

Figura 42. Equació per calcular la biodegradabilitat¹⁵⁶.

4.4. Viabilitat del producte a nivell industrial i evolució futura

L'estudi de la viabilitat del producte PCE1000 a nivell industrial es fonamenta en dos aspectes, l'escalat del producte i l'estudi econòmic. Les dades obtingudes són confidencials per part de l'empresa.

Partint del procediment sintètic del PCE1000 optimitzat a nivell de laboratori, es realitza el seu escalat a nivell de planta pilot. Aquesta instal·lació consta d'un reactor d'acer inoxidable AISI 308 de capacitat 400kg que arriba a una temperatura de 180°C. El reactor està format per una camisa que permet escalfar el sistema amb vapor i refrigerar-lo amb aigua. Pot treballar a pressió i en atmòsfera inert. Comentar que també disposa d'addicionadors amb reguladors de flux per addicionar els monòmers i l'iniciador en un temps concret.



Figura 43. Fotografia de la instal·lació utilitzada de planta pilot de Cromogenia Units.

Amb les diferents dades obtingudes a planta pilot (temperatures, temps de reacció, fluxs d'addició, etc.) es realitza l'escalat del producte a nivell industrial en un reactor d'acer inoxidable AISI 308 de capacitat 10t. Tan els components del reactor com les seves característiques són equivalents a la instal·lació de planta pilot.



Figura 44. Fotografies de la instal·lació utilitzada de la planta industrial de Cromogenia Units.

Els productes sintetitzats tant a planta pilot com a planta industrial es van caracteritzar i provar com a agents de readobatge. Els resultats obtinguts van ser idèntics als exposats anteriorment pel producte PCE1000. Per aquest motiu, a nivell d'empresa, es va decidir d'enviar mostres del producte industrial a diversos clients de Cromogenia Units per homologar aplicativament i comercialment el producte. Depenent dels resultats d'aquestes mostres comercials i de la demanda, es decidirà si estandaritzar les fabricacions i comercialitzar el producte, o bé, modificar-lo a partir dels comentaris proposats pels clients.

Pel que respecte a l'estudi econòmic mencionar que a nivell de cost de producció el producte PCE1000 és més econòmic que el producte AR. Considerant costos de matèries primes a data juny de 2019, el cost de producció amb envàs del producte AR és de 1196€/t, mentre que pel producte PCE1000 és de 999,7€/t.

A part, pel producte PCE1000 cal tenir en compte, com a avantatge a nivell del cost global del procés de fabricació del cuir, de la necessitat en la tintura de menor quantitat de colorants que són productes d'elevat cost.

5. Conclusions

El treball experimental realitzat en aquesta tesi doctoral ha permès arribar a les següents conclusions:

- ✓ S'han sintetitzat, caracteritzat i evaluat com a nous agents de readobatge diferents tipus de policarboxilats.
- ✓ S'ha verificat la metodologia sintètica utilitzada i s'ha corroborat que és un bon mecanisme per a la obtenció de polímers PCEs amb diferents pesos moleculars i baixa polidispersió.
- ✓ S'ha determinat que les cadenes laterals juguen un paper clau en la conformació d'empaquetament del polímer PCE a l'interior de la pell i en la conservació del grau d'humitat/lubricació de les fibres de col·lagen. Conseqüentment, tenen una influència directe en la capacitat readobant dels PCEs.
- ✓ S'ha demostrat que en PCEs constituïts per cadenes de baix pes molecular, tant el *backbone* com les cadenes laterals polialcohòliques, milloren totes les propietats físiques del cuir readobat en comparació a un polímer acrílic convencional. Aquesta millora està influenciada per varies propietats del polímer com són el pes molecular, la càrrega, la presència i naturalesa de les cadenes laterals i l'estructura/conformació tridimensional del polímer.
- ✓ S'ha determinat que els PCEs de pesos moleculars baixos, de forma oposada a les resines acríliques convencionals, presenten millors resultats de plenitud que els de major pes molecular.
- ✓ S'ha comprovat que l'ús dels PCEs com a agents de readobatge permet solucionar el principal inconvenient de les resines acríliques convencionals (altament aniòniques), que és la obtenció de cuirs readobats amb baixa intensitat de color. La sinergia entre la càrrega, el pes molecular i la conformació dels PCEs permet a la pell interaccionar amb més colorant i, per tant, permet la obtenció de cuirs amb alta intensitat de color.
- ✓ S'ha determinat que la capacitat versàtil de modulació dels PCEs, sigui modificant el pes molecular o la naturalesa química de la cadena *backbone* o de les cadenes laterals, permet ajustar l'estructura del polímer a un determinada aplicació concreta.
- ✓ S'ha determinat i comparat la biodegradabilitat del producte PCE1000 respecte a una resina acrílica convencional concloent que és més biodegradable. Aquesta propietat, juntament amb el fet de que la seva capacitat com a agent readobant no necessita complementar-se amb

productes clàssics constituïts per substàncies tòxiques com el formol i el fenol, permet indicar que són productes readobants respectuosos amb el medi ambient que disminueixen l'impacte mediambiental del cicle de vida de la indústria del cuir.

- ✓ S'ha escalat satisfactòriament la reacció d'obtenció del producte PCE1000. La síntesi a nivell industrial, així com el cost de producció del producte, s'han considerat viables per tal de desenvolupar un producte comercial interessant. Varies mostres s'han enviat recentment a clients de Cromogenia Units per tal de validar i homologar el producte per a la seva venda.

Per tant, es pot concloure que els PCEs són un nou tipus d'agents readobants respectuosos amb el medi ambient que, gràcies a les propietats que atribueixen al cuir, poden ser emprats com a alternativa millorada de les resines acríliques convencionals.

6. Bibliografia

- (1) Reich, G., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Leather*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, 20, 621-664.
- (2) Heth, C.L., *The skin they were in: Leather and tanning in antiquity*, ACS Symposium Series, Washington DC, **2015**, 6, 181-196.
- (3) Bell, K.E., Leather, *J. Chem. Educ.*, **1942**, 19(7), 340-343.
- (4) Basil-Jones, M.M.; Edmonds, R.L.; Allsop, T.F.; Cooper, S.M.; Holmes, G.; Norris, G.E.; Cookson, D.J.; Kirby, N.; Haverkamp, R.G., Leather structure determination by small-angle X-ray Scattering (SAXS): Cross sections of ovine and bovine leather, *J. Agric. Food Chem.*, **2010**, 58, 5286-5291.
- (5) Black, M.; Canova, M.; Rydin, S.; Scalet, B. M.; Roudier, S.; Delgado, L., *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins*, JRC Reference Reports (Joint Research Centre - European Commission), **2013**.
- (6) Covington, A.D., *Tanning chemistry: The science of leather*, RSC Publishing, UK, **2011**.
- (7) Krishnamoorthy, G.; Sadulla, S.; Sehgal, P.K.; Mandal, A.B., Green chemistry approaches to leather tanning process for making chrome-free leather by unnatural amino acids, *J. Hazard. Mater.* **2012**, 215-216, 173-182.
- (8) Heidemann, E., *Fundamentals of Leather Manufacturing*, Eduard Roether, K.G., Germany, **1993**.
- (9) Vera, V.D.; Cantera, C.S.; Dominguez, D.O.; Bernardi, C., *In modern soft leather influence of the Relationship grain/corium on the topography of some physical properties*, 22nd IULTICS Congress Proceedings, Brasil, **1993**, 560-569.
- (10) Ottani, V.; Raspanti, M.; Ruggeri, A., Collagen structure and functional implications, *Micron.*, **2001**, 32, 252-260.
- (11) Fratzl, P., *Collagen: Structure and mechanics*; SpringerScience+ Business Media, New York, **2008**.
- (12) Xianglong, Z.; Yunjun, I.; Qinghua, Z.; Zhongyu, L.; Xiaoli, Z., Effects of polyacrylic acid on the structure of collagen fibre, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **2014**, 98(4), 172-176.

- (13) Matyasovsky, J.; Sedliacik, J.; Novak, I.; Simo, P.; Jurkovic, P.; Duchovic, P.; Kleinova, A., Modified smart collagen biomaterials for pharmacy and adhesive applications, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2016**, *111*, 358-390.
- (14) Pins, G.D.; Christiansen, D.L.; Patel, R.; Silver, F.H., Self-assembly of collagen fibers. Influence of fibrillar alignment and decorin on mechanical properties, *Biophys. J.*, **1997**, *73*, 2164-2172.
- (15) Bailey, A.J.; Paul, R.G., Collagen: a not so simple protein, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **1999**, *82*(3), 104-110.
- (16) Stephens, L.J.; Werkmeister, J.A.; Ramshaw, J.A.M., Changes in bovine hides during leather processing, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **1993**, *77*(3), 71-74.
- (17) Cuq, M.H.; Palevody, C.; Delmas, M., Fundamental study of cross-linking of collagen with Chrome tanning agents in traditional and Cr.A.B processes, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **2000**, *83*, 233-238.
- (18) Bienkiewicz, K., *Physical Chemistry of Leather Making*, Krieger Publishing, Florida, **1983**.
- (19) Sun, D.; He, Q.; Zhang, W.; Shi, B., Evaluation of environmental impact of typical leather chemicals. Part II: Biodegradability of organic tanning agents by activated sludge, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **2008**, *92*(2), 59-64.
- (20) Wu, C.; Zeng, Y.; Liao, X.; Zhang, W.; Shi, B., Effect of retanning agents on dry heat resistance of leathers, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2013**, *108*, 294-299.
- (21) Sathish, M.; Bhuvanewari, T.S.; Raghava, J.; Nishad, N., Effect of syntan to fatliquor ratio on porosity and mechanical properties of wet-blue leather, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2017**, *112*, 112-144.
- (22) Naviglio, B.; Calvanese, G.; Tortora, G.; Cipollaro, L.; Pierri, G., *Characterization of tannery chemicals: Retanning agents*, Stazione Sperimentale per l'industria delle pelli e delle materie concianti, Italia, **1996**.
- (23) Nashy, E.H.A.; Essa, M.M.; Hussain, A.I.; Synthesis and Application of Methyl Methacrylate/Butyl Acrylate Copolymer Nanoemulsions as Efficient Retanning and Lubricating Agents for Chrome-Tanned Leather, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, *124*, 3293-3301.

- (24) Saravanabhavan, S.; Thanikaivelan, P.; Rao, J.R.; Nair, B.U.; Ramasami, T., Natural leathers from natural materials: progressin toward a new arena in leather processing, *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38(3), 871-879.
- (25) Kleban, M., Ecological aspects of retanning agents, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2002**, 97, 8-13.
- (26) Dixit, S; Yadav, A.; Dwivedi, P.; Das, M., Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review, *J. Clean. Prod.*, **2015**, 87, 39-49.
- (27) Directiva 2013/39/UE del Parlament Europeu i del Consell, del 12 d'agost del 2013, relativa a les substàncies prioritàries en l'àmbit de la política d'aigües (Diari Oficial de la Unió Europea L, núm. 226, 14.8.2013, pàg. 1-17).
- (28) Buljan, J., Pollution límits for discharge of tannery effluents in water bodies and sewers, *World Leath*, **1996**, 65-68.
- (29) Ministerio de medio ambiente, *Guía de mejores técnicas disponibles en España del sector de curtidos*, Centro de Publicaciones Secretaría General Técnica Ministerio de Medio Ambiente, Espanya, **2003**.
- (30) Comissió Europea, *European Union – Risk Assessment Report*, Joint Research Centre IHCP, UK, **2004**, 53.
- (31) Lofrano, G.; Aydin, E.; Russo, F.; Guida, M.; Belgiorno, V.; Meric, S., Characterization, fluxes and toxicity of leather tanning bath chemicals in a large tanning district area (IT), *Water Air Soil Pollut.*, **2008**, 8, 529-542.
- (32) Lofrano, G; Meric, S.; Zengin, G.; Orhon, D., Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review, *Sci. Total Environ.*, **2013**, 461-462, 265-281
- (33) Chowdhury, M.; Mostafa, M. G.; Biswas, T.; Manda, A.; Saha, A., Characterization of the effluents from leather processing industries, *Environ. Process.*, **2015**, 2, 173-187.
- (34) Marsal, A.; Cuadros, S.; Manich, A.; Izquierdo, F.; Font, J., Reduction of the formaldehyde content in leathers treated with formaldehyde resins by means of plant polyphenols, *J. Clean. Prod.*, **2017**, 148, 518-526.
- (35) Faber, J.; Brodzik, K.; Golda-Kopek, A.; Lomankiewicz, D., Air pollution in new vehicles as a result of VOC emissions from interior materials, *Pol. J. Environ. Stud.*, **2013**, 22(6), 1701-1709.

- (36) Fedoruk, M.; Kerger, B., Measurement of volatile organic compounds inside automobiles, *J. Exp. Anal. Environ. Epidemiol.*, **2003**, *13*, 31-41.
- (37) Thanikaivelan, P.; Raghava, J.; Unni, B.; Ramasami, T., Recent trends in leather making: Processes, problems, and pathways, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2005**, *35*(1), 37-39.
- (38) Renner, M.; Weidner, E.; Geihslar, H, Cleantant – Chromium tanning without chromium and water residues, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2013**, *108*, 289-293.
- (39) Tabone, M.; Cregg, J.; Beckman, E.; Landis, A., Sustainability Metrics: Life cycle assessment and green design in polymers, *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, *44*, 8264-8269.
- (40) Saravanabhavan, S.; Thanikaivelan, P.; Rao, J.R.; Nair, B.U.; Ramasami, T., Reversing the conventional leather processing sequence for cleaner leather production, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*(3), 1069-1075.
- (41) Dahr, S.C., Production and application of enzymes in the pretanning process of leather manufacture, *Leather Sci.*, **1974**, *21*, 39-47.
- (42) Schlosser, L.; Keller, W.; Hein, A.; Heidemann, E., The utilisation of a Lactobacillus culture in the beamhouse, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **1986**, *70*, 163-168.
- (43) Seghal, P.K.; Ramamurthy, C.; Muralidharan, C.; Gupta, K.B., Unhairing of goat skins by an alternative non-enzymatic and sulphide free process, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **1996**, *80*, 91-92.
- (44) Munz, K.H.; Toifl, G., Entkalken mit Kohlendioxid (Teil 3), *Das Leder*, **1992**, *43*, 41-46.
- (45) Palop, R.; Marsal, A., Auxiliary agents with non-swelling capacity used in pickling/tanning processes. Part I., *J. Soc. Leather Tech. Chem.*, **2002**, *86*, 139-142. (14)
- (46) El A'mma, A., High Exhaust acrylic chemistry, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2003**, *98*(1), 1-5. (com s'esgoten als banys I no queden a les aigues residuals)
- (47) Ugbaja, M.I.; Ejila, A.; Mamza, P.A.P; Uzochukwu, M.I.; Opara, H., Evaluation and application of acrylic based binder for leather finishing, *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, **2016**, *5*(4), 4635-4644.
- (48) Xuebin, D.; Qiang, X.; Yuanhua, P. (2013). CN Patent 103255243 A. Xina: CN Patent & Trademark Office.
- (49) Jian, L.; Wang, Y.; Zhu, D.; Xu, Q., Effect of an amphoteric acrylic retanning agent on the physical properties of the resultant leather, *Adv. Mat. Res.*, **2011**, *284-286*, 1925-1928.

- (50) Xianglong, Z.; Yunjun, L.; Qinghua, Z.; Xiaoli, Z., Synthesis and mechanical properties of polyacrylic acid resin retanning agent, *J. Soc. Leather Tech. Chem.*, **2014**, 98, 127-130.
- (51) Puntener, A.G., Study of synergistic effects in retanning, *J. Am. Leather Chem. As.*, **1996**, 91, 287-296.
- (52) Zeng, Y.; Song, Y.; Li, J.; Zhang, W.; Shi, B., Visualization and quantification of penetration/mass transfer of acrylic resin retanning agent in leather using fluorescent tracing technique, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2016**, 111, 398-405.
- (53) Jin, L.; Wang, Y.; Zhu, D.; Xu, Q., Effect of an amphoteric acrylic retanning agent on the physical properties of the resultant leather, *Adv. Mater. Res.*, **2011**, 284-286, 1925-1928.
- (54) El A'mma, A., New acrylate retanning agents, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2000**, 95, 19-24.
- (55) Mondal, A.K.; Chattopadhyay, P.K., Influence of the micro-structural factors upon thermal and mechanical properties of various bag leathers, **2017**, *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.*, 52, 167-176.
- (56) Kanth, S.V.; Ipe, A.; Madhan, B.; Venba, R.; Dhathathreyan, A., Effect of different retanning systems on surface properties of leather, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2007**, 102, 135-142.
- (57) Prentiss, W.C.; Ward, G.J., The characterization of acrylic syntans for retanning chrome leather, *J. Am. Leather Chem. As.*, **1987**, 82, 96-105.
- (58) Hirata, T. (**1981**). JP Patent 84(2022):S59-018338. Japó: JP Patent & Trademark Office.
- (59) Li, Y.; Yang, C.; Zhang, Y.; Zheng, J.; Guo, H.; Lu, M., Study on dispersion, adsorption and flow retaining behaviours of cement mortars with TPEG-type polyether kind polycarboxylate superplasticizers, **2014**, *Constr. Build. Mater.*, 64, 324-332.
- (60) Jung, D.; Penzel, E.; Wenzel, F., *Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1980**, 19.
- (61) Teot, A., *Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley, Chichester, **1982**, 20, 207.
- (62) Opgenorth, H. J, *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1992**, 13 (Part F), 337-350.
- (63) Kanitakis, J., Anatomy, histology and immunohistochemistry of normal human skin, *Eur. J. Dermatol.*, **2002**, 12(4), 390-401.

- (64) Kolarsick, P.A.J.; Kolarsick, M.A.; Goodwin, C., Anatomy and physiology of the skin, *J. Dermatol. Nurses' Assoc.*, **2011**, 3(4), 203-213.
- (65) Gratacós, E.; Boleda, J.; Portavella, M.; Adzet, J.M.; Lluch, G., *Tecnología química del cuero*, Editorial Emporium, Barcelona, **1962**.
- (66) Wolff, K.; Goldsmith, L.A.; Katz, S.I.; Gilchrest, B.A.; Paller, A.S.; Leffell, D.J., *Fitzpatrick's dermatology in general medicine*, McGraw Hill, New York, **2008**, 57-73.
- (67) Seymour-Jones, F.L., Physiology of the skin, *J. Int. Soc. Leather Trades Chem.*, **1920**, 4, 60.
- (68) James, *et al.*, *Andrew's diseases of the skin: Clinical dermatology*, Elsevier, Philadelphia, **2006**.
- (69) O'Flaherty, F.; Roddy, W.T.; Lollar, R.M., *The chemistry and Technology of leather*, Reinhold Publishing Corp., New York, **1956**.
- (70) McLaughlin, G.D.; Theis, E.R., *The chemistry of leather manufacture*, Reinhold Pub., New York, **1945**.
- (71) Comes, E., *Ribera piel vacuna*, Cromogenia Units, Barcelona, **2017**.
- (72) B. L. M. R. A., *Hides, skins and leather under the microscope*, Milton Park ed., Egham, **1957**.
- (73) Sharphouse, J.H., *Leather Technician's handbook*, Leather Producers Association, Northampton, **1971**.
- (74) Comper, W.D., *Extracellular Matrix*, Harwood Academic Publishers, Melbourne, **1996**.
- (75) Kiely, C.M., *et al.*, *Connective Tissue and its Heritable Disorders. Molecular, genètic and Medical aspects*, Wiley-Liss, New York, **1993**.
- (76) Kadler, K.E.; Baldock, C.; Bella, J.; Boot-Handford, R.P., Collagens at a glance, *J. Cell Sci.*, **2007**, 120, 1955-1958.
- (77) Oxlund, H.; Andreassen, T., The roles of hyaluronic-acid collagen and elastin in the mechanical properties of connective tissues, *J. Anat.*, **1980**, 131, 611-620.
- (78) Sizeland, K.; Basil-Jones, M.; Edmonds, R.; Cooper, S.; Kirby, N.; Hawley, A.; Haverkamp, R., Collagen Orientation and Leather Strength for selected mammals, *J. Agric. Food Chem.*, **2013**, 61, 887-892.

- (79) Chan, Y.; Cox, G.; Haverkamp, R.; Hill, J., Mechanical Model for a collagen fibril pair in extracellular matrix, *Eur. Biophys. J.*, **2009**, 38, 487-493.
- (80) Wells, H.; Edmonds, R.; Kirby, N.; Hawley, A.; Mudie, S.; Haverkamp, R., Collagen Fibril Diameter and leather Strength, *J. Agric. Food Chem.*, **2013**, 61(47), 11524-11531.
- (81) Sizeland K.; Edmonds, R.; Basil-Jones, M.; Kirby, N.; Hawley, A.; Mudie, S.; Haverkamp, R., Changes to Collagen Structure During Leather Processing, *J. Agric. Food Chem.*, **2015**, 63(9), 2499-2505.
- (82) Mouw, J.K.; Ou, G.; Weaver, V.M., Extracellular matrix assembly: a multiscale deconstruction, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, **2014**, 15(12), 771-785.
- (83) Shoulders, M.D.; Raines, R.T., Collagen structure and stability, *Annu. Rev. Biochem.*, **2009**, 78, 929-958.
- (84) Stryer, L.; Berg, J.; Tymoczko, J.L., *Bioquímica*, Editorial Reverté, Barcelona, **2007**.
- (85) Ramachandran, G.N., Molecular architecture of collagen, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **1968**, 63(3), 160.
- (86) Heidemann, E., Newer developments in the chemistry and structure of collagenous connective tissues and their impact on leather manufacture, *J. Soc. Leather Traders Chem.*, **1982**, 66(2), 21.
- (87) Gustavson, K.H., *The chemistry and reactivity of collagen*, Academic Press, New York, **1956**.
- (88) Weir, J., Rate of shrinkage of tendon collagen – heat, entropy and free energy of activation of the shrinkage of untreated tendon; effect of acid salt, pickle, and tannage on the activation of tendon collagen, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **1949**, 44, 108-138.
- (89) Nayudama, Y., *The chemistry and Technology of leather*, Reinhold Publ. Co., New York, **1958**.
- (90) Covington, A., Modern tanning chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 26, 111-126.
- (91) Manzo, G., *Chimica e tecnologia del cuoio*, Media Service Edizione, Milà, **1998**.
- (92) Berto, M., *Ciclo di lavorazione della pelle dal grezzo al conciato*, Editrice Millenium, Vicenza, **2008**.

- (93) Cooper, D.R.; Galloway, A.C., A new look at delayed curing based on the rate of salt penetration and bacterial activity, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **1974**, 58(2), 25.
- (94) Gansser, A., *Manual del curtidor*, Editorial Gustavo Gili S.A., Barcelona, **1953**.
- (95) Poré, J., *La nourriture des cuirs, méthodes et principes*, Société de Publications, Paris, **1974**.
- (96) Grozza, G., *Curtición de cueros y pieles: Manual practico del curtidor*, Editorial Sintes, Barcelona, **1984**.
- (97) Lacerra, A., *Curtición de cueros y pieles*, Editorial Albatros, Argentina, **1988**.
- (98) Palop, R., *Fabricación de peletería lanar double face*, Cromogenia Units, Barcelona, **1994**.
- (99) BASF, *Vademécum para el técnico en curtición*, Ludwigshafen, **1990**.
- (100) Adzet, J.M.; Ballester, J.; Budo, J.M.; *Química técnica de tenería*, Autor-Editor 2680, Igualada, **1985**.
- (101) Bayer, *Curtir, teñir, acabar*, Leverkusen, **1990**.
- (102) Harlan, J.; Fearheller, S., Chemistry of the crosslinking of collagen during tanning, *Adv. Exp. Med. Biol.*, **1977**, 86A, 425-440.
- (103) Morera, J.M., *Química técnica de curtición*, Escola univeristaria d'Enginyeria Tècnica d'Igualada, Espanya, **2000**.
- (104) White, T., The chemical principles of vegetable tannage, *J. Soc. Leather Trades Chem.*, **1958**, 40, 78-88.
- (105) Roberts, E.A.H., *Chemistry of vegetable tanins*, *Soc. Leather Trades Chem.*, Symposium, Croydon, **1956**.
- (106) Rogers, A., Chemistry and the leather industry, *J. Chem. Educ.*, **1925**, 2(5), 363-369.
- (107) Seymour-Jones, F.L., The beginnings of leather chemistry, *J. Chem Educ.*, **1927**, 4(7), 831-835.
- (108) Shuttleworth, S.G., Mechanism of vegetable tanning, *J. Am. Leather Chem. Ass.*, **1952**, 47, 603-622.
- (109) Grasser, G., *Synthetic tanins*, Crosby Lockwood and son, Londres, **1922**.
- (110) Gustavson, K.H., *The chemistry of tanning processes*, Academic Press, New York, **1956**.

- (111) Delamare, F.; Guineau, B., *Los colores. Historia de los pigmentos y colorantes*, Ediciones BSA, España, **2000**.
- (112) El A'mma, A., Structure-property relationships of polyacrylate retanning agents, *J. Am. Leather Chem. As.*, **1998**, 93(1), 1-15.
- (113) Painter, P.C.; Coleman, M.M., *Essentials of polymer science and engineering*, Destech Publications, Pennsylvania, **2009**.
- (114) Kricheldorf, H.R.; Nuyken, O.; Swift, G., *Handbook of polymer synthesis*, Marcel Dekker, New York, **2005**.
- (115) Armstrong, R.W.; Strauss, U.P., *Encyclopedia of polymer science and Technology*, Wiley, New York, **1969**.
- (116) Sheng, L.; Dequing, W.; Zonghui, L; Shuying, Z.; Xinming, Z, Investigations of the mechanism of the reactions of acrylic resin tannage with Chrome leather, *J. Am. Leather Chem. As.*, **1989**, 84, 79-85.
- (117) Dix, J.P., The characteristics and mode of action of modern polymers in post-tanning treatment processes, *J. Am. Leather Chem. As.*, **1998**, 93(9), 283-294.
- (118) Frendrup, W., *Practical possibilities for cleaner production in leather processing*, Danish Technological Institute, **1999**.
- (119) Matyjaszewski, K.; Davis, T.P., *Handbook of radical polymerization*, Wiley-Interscience, New York, **2003**.
- (120) Van Krevelen, D.W.; Te Nijienhuis, K., *Properties of polymers*, 4^a edició, Elsevier, Amsterdam, **2009**.
- (121) Blackley, D.C., *Emulsion polymerization*, Applied Science Publishers, England, **1975**.
- (122) Odian, G., *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience, New York, **2004**.
- (123) Poth, U.; Schwalm, R.; Schwartz, M.; Baumstark, R.; *Acrylic resins*, Vincentz Network, Alemania, **2011**.
- (124) Barner-Kowollik, C., Acrylate free radical polymerization: from mechanism to polymer design, *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, 30, 1961-1963.

- (125) Freeman, M. B.; Paik, Y. H.; Wilczynski, R.; Wolk, S. K.; Yocom, K. M., *Hydrogels and biodegradable polymers for bioapplications*, ACS Symposium Series, Washington, **1996**, *10*, 118-136.
- (126) Freeman, M. B.; Bender T. M., An environmental fat and safety assessment for a low molecular weight polyacrylate detergent additive, *Environ. Technol.*, **1993**, *14*, 101-112.
- (127) Plank, J.; Schroefl, C.; Gruber, M.; Lesti, M.; Sieber, R., Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: The importance of PCE compatibility with silica fume, *J. Adv. Concr. Technol.*, **2009**, *7*(1), 5-12.
- (128) Kirby, G.H.; Lewis, J.A., Comb Polymer Architecture Effects on the Rheological Property Evolution of Concentrated Cement Suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**, *87*, 1643-1652.
- (129) Marchon, D.; Sulser, U.; Eberhardt, A.; Flatt, R.J., Molecular design of comb-shaped polycarboxylate dispersants for environmentally friendly concrete, *Soft Matter*, **2013**, *9*, 10719-10728.
- (130) Du, J.; Huang, C; Peng, B., Influence of hydrophobic side chain structure on the performance of amphiphilic copolymers in leather making, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2016**, *100*(2).
- (131) Chen, G.; Lei, J.; Du, Y.; Du, X.; Chen, X., A polycarboxylate as a superplasticizer for montmorillonite clay in cement: Adsorption and tolerance studies, *Arab. J. Chem.*, **2017**, *11*, 747-755.
- (132) Puertas, F.; Santos, H.; Palacios, M.; Martínez-Ramírez, S., Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes, *Adv. Cem. Res.*, **2005**, *17*, 77-89.
- (133) Plank, J.; Sachsenhauser, B., Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution, *Cem. Concr. Res.*, **2009**, *39*, 1-5.
- (134) Sakai, E.; Yamada, K.; Ohta, A., Molecular structure and dispersion-adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in Japan, *J. Adv. Concr. Technol.*, **2003**, *1*, 16-25.
- (135) March, J.; Smith, M.B., *March's advanced organic chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2007**.

- (136) Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Smith, P.W.G.; Tatchel, A.T.R., *Vogel's textbook of practical organic chemistry*, Longman Scientific & Technical, Londres, **1989**.
- (137) Yuye, C.; Xiangxiang, W.; Yunjun, L.; Shufen, Z., Synthesis and Application of Highly Branched Polymers as Filling-Retanning Agents; *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **2010**, *94*(5), 200-204.
- (138) Navarro-Blasco, I.; Pérez-Nicolás, M.; Fernández, J.M.; Duran, A.; Sirera, R.; Alvarez, J.I., Assessment of the interaction of polycarboxylate superplasticizers in hydrated lime pastes modified with nanosilica or metakaolin as pozzolanic reactives, *Constr. Build. Mater.*, **2014**, *73*, 1-12.
- (139) Plank, J.; Sachsenhauser, B.; de Reese J., Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behavior and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers, *Cem. Concr. Res.*, **2010**, *40*, 699-709.
- (140) Janowska-Renkas, E., The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes, *Constr. Build. Mater.*, **2013**, *38*, 1204-1210.
- (141) Yamada, K.; Takahashi, T.; Hanehara, S.; Matsuhisa, M., Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer, *Cem. Concr. Res.*, **2000**, *30*, 197-207.
- (142) Winnefeld, F.; Becker, S.; Pakusch, J.; Götz, T., Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, *Cem. Concr. Comp.*, **2007**, *29*, 251-62.
- (143) Toledano, M.; Lorenzo, M.; González, B.; Seara, S., Effect of polycarboxylate superplasticizers on large amounts of fly ash, *Constr. Build. Mater.*, **2013**, *48*, 628-635.
- (144) Skoog, D.; West, D.; Holler, J.; Crouch, S., *Fundamentos de química analítica*, 8ª edición, Paraninfo Editorial, Madrid, **2008**.
- (145) Agilent: www.chem.agilent.com (18/05/2017)
- (146) Waters: <http://www.waters.com/> (18/05/2017).
- (147) Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Métodos espectroscópicos en química orgánica*, Editorial síntesis, Madrid, **2005**.
- (148) Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J., *Spectrometric identification of organic compounds*, Wiley, New York, **2005**.

- (149) Lin-Vien, D.; Colthup, N.B.; Fateley, W.C.; Grasselli, J.G., *The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*, Academic Press, New York, **1991**.
- (150) Rahman, M.S.; Islam, M.A., A simple cost-effective manometric respirometer: design and application in wastewater biomonitoring, *Appl. Water Sci.*, **2015**, *5*, 241-252.
- (151) Nyholm, N., Biodegradability testing of poorly soluble compounds by means of manometric respirometry, *Chemosphere*, **1990**, *21*(12), 1477-1487.
- (152) Callister, W.D.; *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, Editorial reverte, Barcelona, **2007**.
- (153) Ashby, F.; Jones, H., *Materiales para la ingeniería*, Editorial Reverte, Barcelona, **2008**.
- (154) Inkson, B.J., *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, Chapter 2: Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, Elsevier, Alemania, **2016**.
- (155) Song, Y.; Zeng, Y.; Xiao, K.; Wu, H.; Shi, B., Effect of molecular weight of acrylic resin retanning agent on properties of leather, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2017**, *112*, 128-134.
- (156) Organization for Economic Cooperation and Development (OECD), OECD Guideline for the Testing of Chemicals, Section 3, Test 301 – Ready Biodegradability, **1992**: https://oecd-ilibrary.org/environment/test-no-301-ready-biodegradability_9789264070349-en
- (157) Mètodes oficials de la IULTCS per l'anàlisi de la pell: http://www.iultcs.org/pdf/IULTCS-ISO-EN_Leather_test_methods.pdf (01/02/2018).
- (158) Koochakzai, A.; Ahmadi, H.; Mohammadi, M., An experimental comparative study on silicon oil and polyethylene glycol as dry leather treatments, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2016**, *111*, 377-382.
- (159) Chahine, C.; Rottier, C., *Study on the stability of leather treated with polyethylene glycol*, 4th Interim Meeting, ICOM-CC Working Group on Leather & Related Materials, Amsterdam, **1995**, 77-85.
- (160) Liu, C-K.; Latona, N.P.; DiMaio, G.L., Lubrication of leather with polyethylene glycol, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2002**, *97*, 355-368.
- (161) Liu, C-K.; Latona, N.P., Lubrication of leather with mixtures of polyethylene glycol and oil, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2006**, *101*, 132-139.

- (162) Sizeland, K.H.; Wells, H.C.; Edmonds, R.L.; Kirby, N.; Haverkamp, R.G., Effect of tanning agents on collagen structure and response to strain in leather, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2016**, *111*, 391-426.

7. Annex

✓ Espectres IR dels diferents PCEs sintetitzats

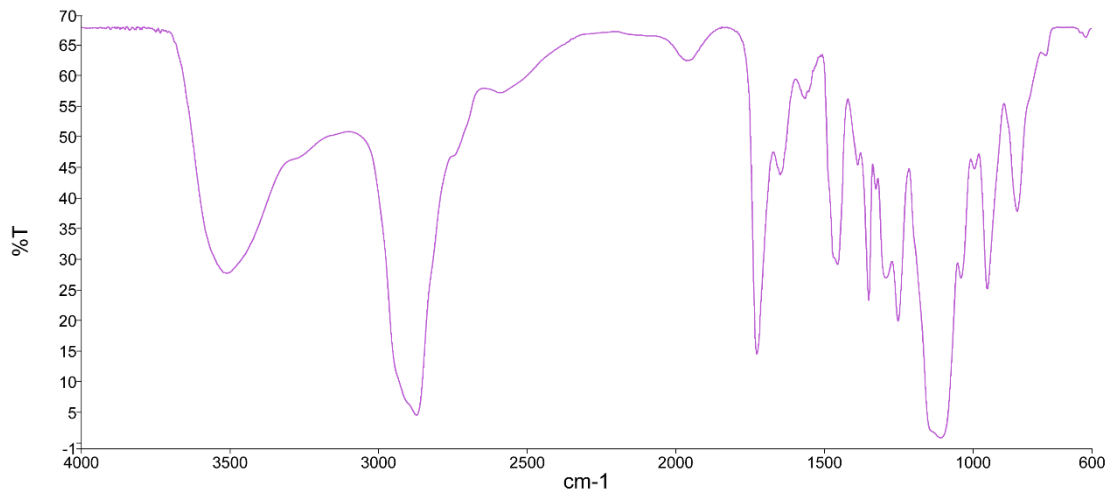


Figura 45. Espectre IR del PCE B.

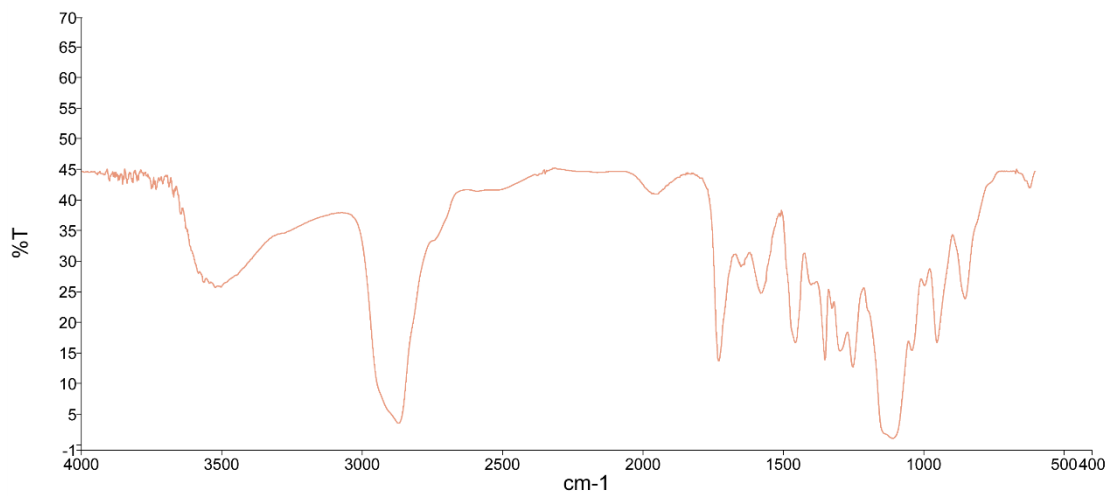


Figura 46. Espectre IR del PCE C.

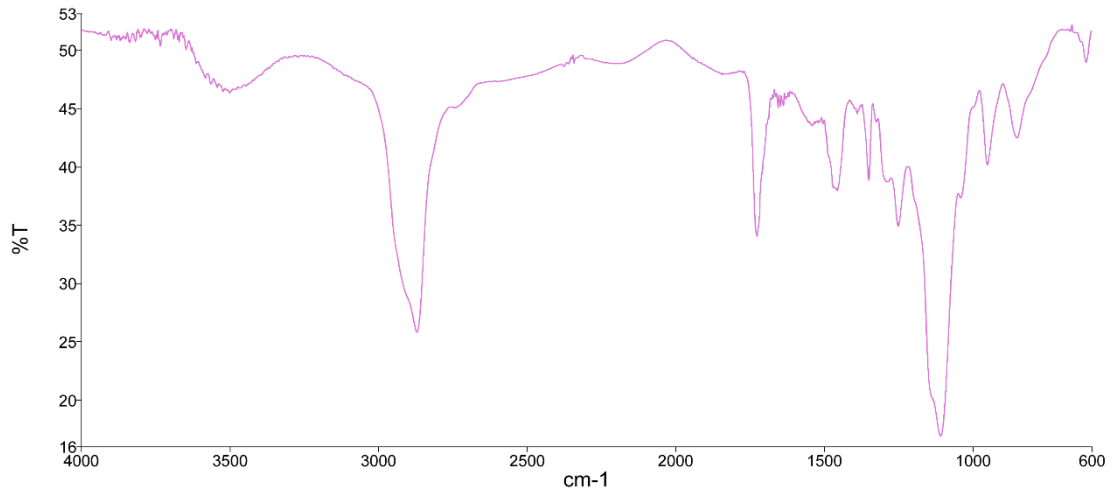


Figura 47. Espectre IR del PCE2000.

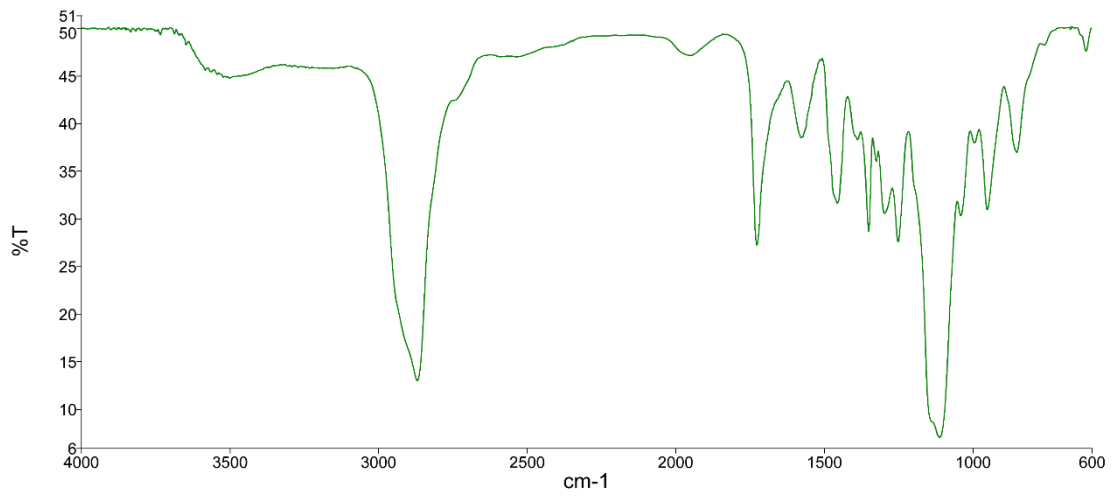


Figura 48. Espectre IR del PCE3000.

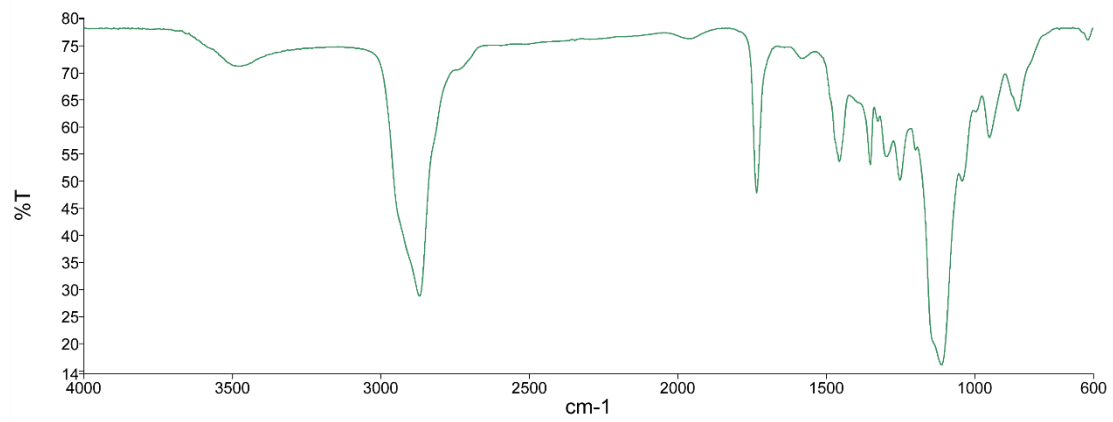


Figura 49. Espectre IR del PCE 5000.

✓ **Cromatogrames SEC dels diferents PCEs sintetitzats**

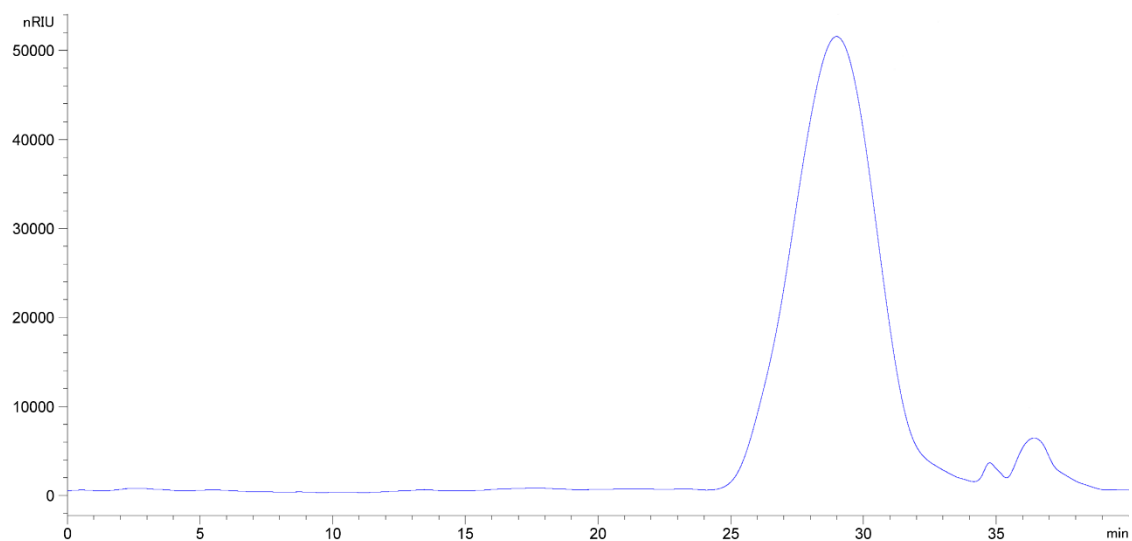


Figura 50. Cromatograma SEC d'índex de refracció pel PCE A.

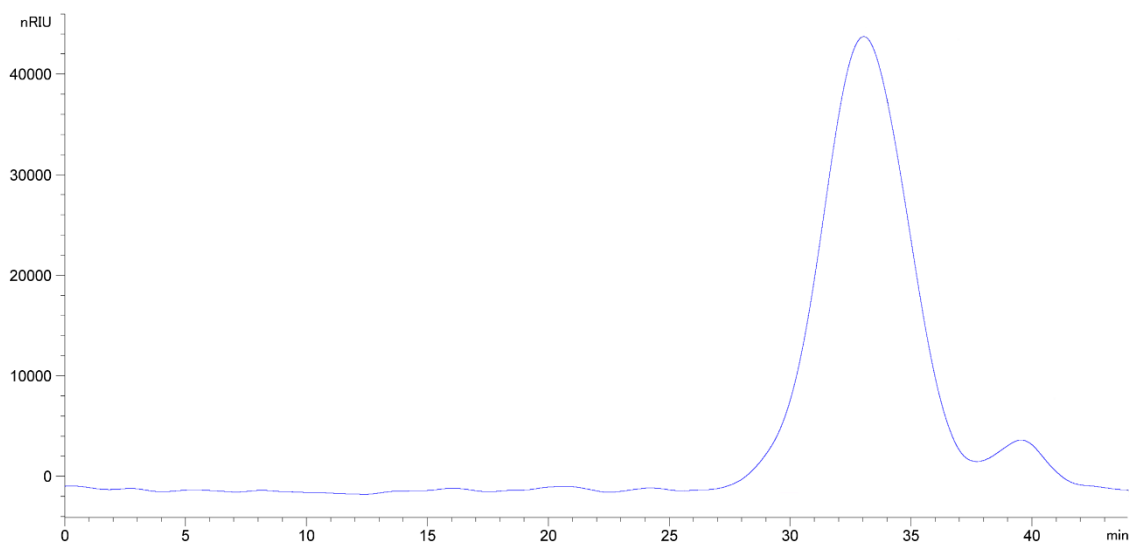


Figura 51. Cromatograma SEC d'índex de refracció pel PCE B.

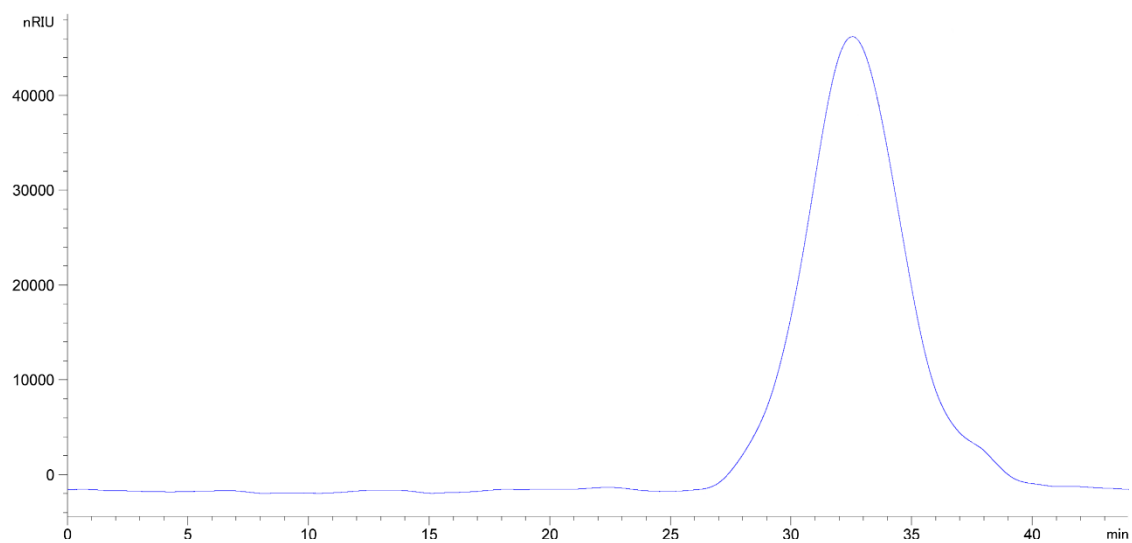


Figura 52. Cromatograma SEC d'índex de refracció pel PCE C.

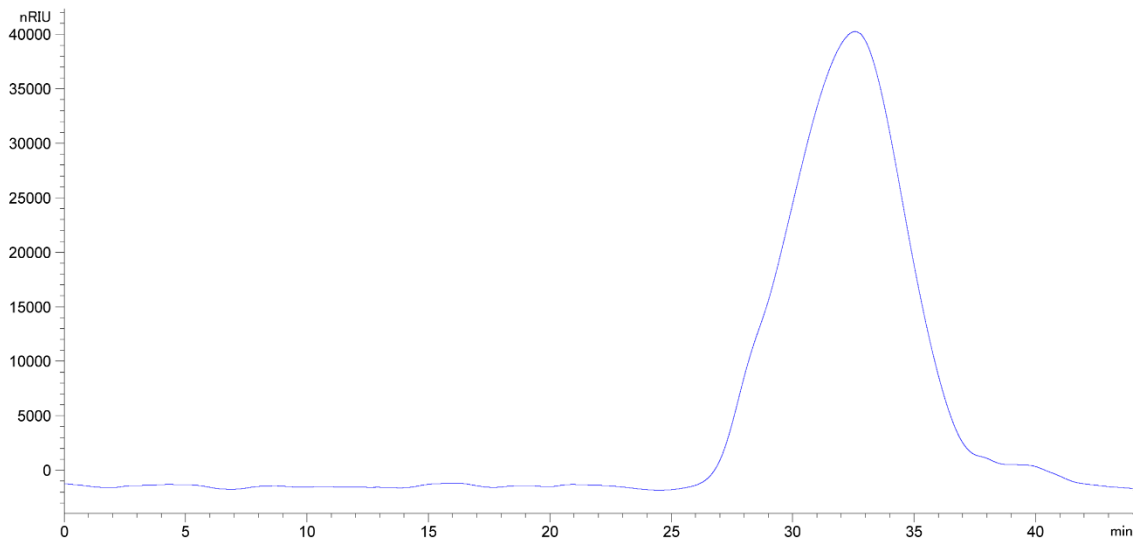


Figura 53. Cromatograma SEC d'índex de refracció pel PCE2000.

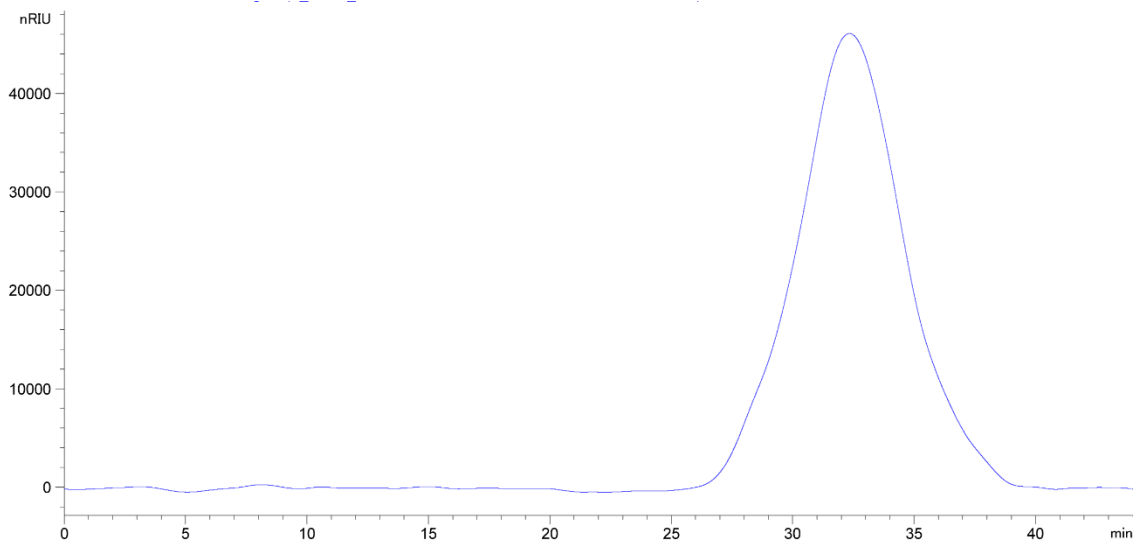


Figura 54. Cromatograma SEC d'índex de refracció pel PCE3000.

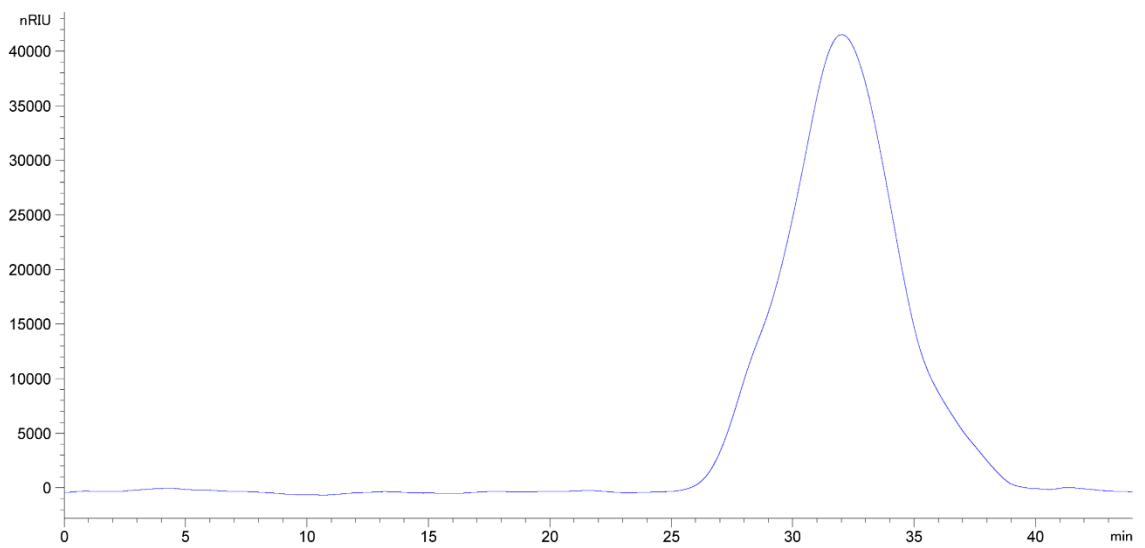


Figura 55. Cromatograma SEC d'índex de refracció pel PCE5000.

✓ **Fotografies varies**

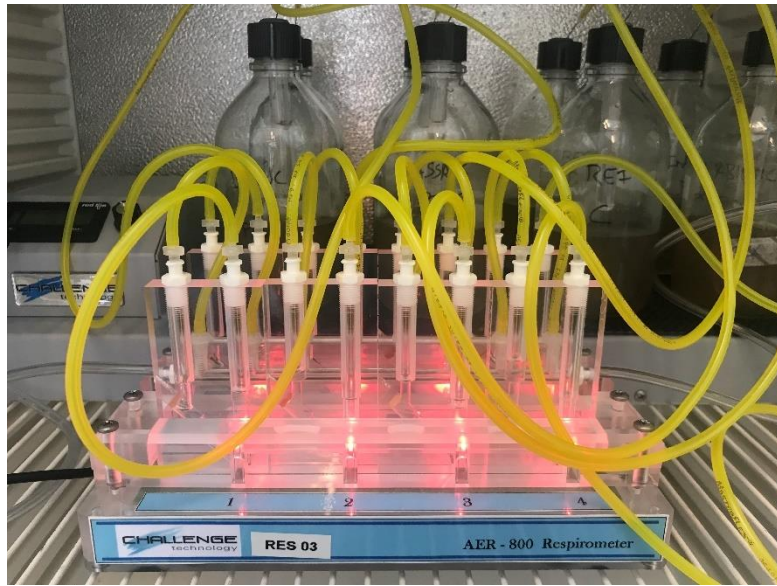


Figura 56. Respiròmetre Challenge AER-800 utilitzat per realitzar l'assaig de biodegradabilitat.



Figura 57. Cuir readobat amb les provetes tallades en la posició oficial de mostreig.



Figura 58. Troqueladora utilitzada per tallar les provetes en la posició oficial de mostreig del cuir.



Figura 59. Softness tester per l'anàlisi del grau de tou i mesurador de gruix per l'anàlisi del gruix.



Figura 60. Espectrofotòmetre Ci7600X-Rite utilitzat en la determinació de la intensitat del color.

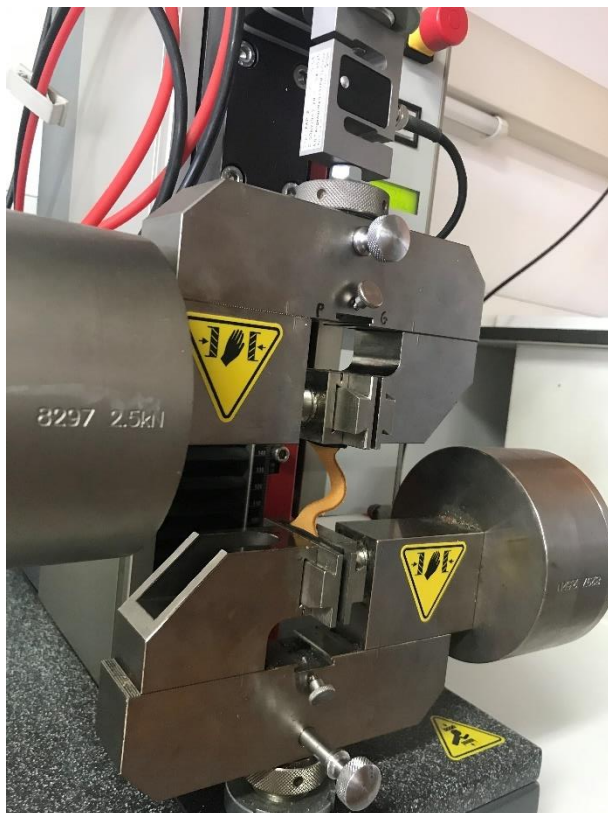


Figura 61. Dinamòmetre Zwick TM22.5/TN1S utilitzat en els assajos físics de resistència a la tracció i a l'esquinçament.

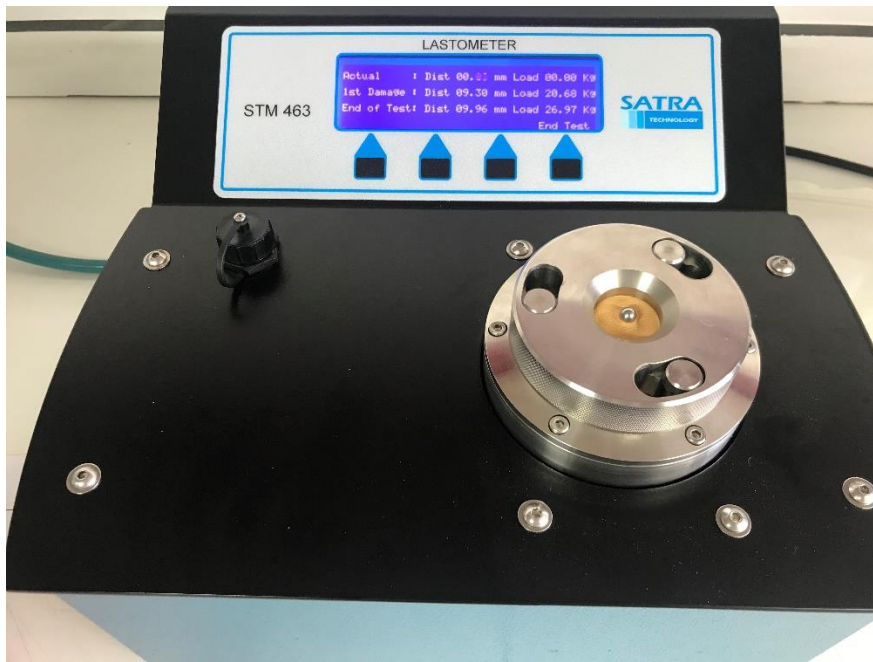


Figura 62. Lastòmetre digital Satra STM 463 utilitzat en l'assaig físic de distensió i ruptura de flor.



Figura 63. Microscopi electrònic de rastreig Phenom XL.

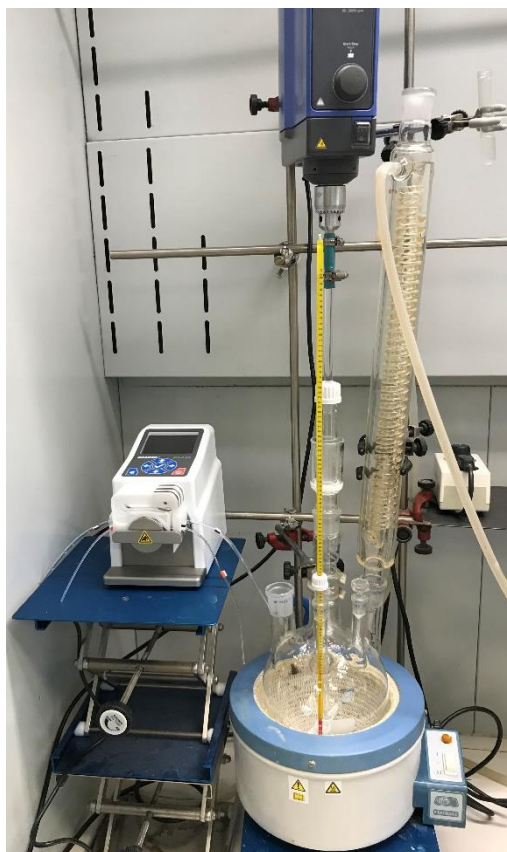


Figura 64. Reactor de laboratori i muntatge utilitzat per realitzar les proves inicials de síntesi dels PCEs.



Figura 65. Reactor de laboratori i muntatge utilitzat per realitzar les síntesis dels productes finals a provar en els tests de readobatge.