



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA  
DE CATALUNYA  
BARCELONATECH**

**TESI DOCTORAL:**

CONTRIBUCIÓ A LA CARACTERITZACIÓ I  
DISMINUCIÓ DE L'ÚS DE COMPOSTOS ORGÀNICS  
VOLÀTILS EN EL SECTOR ADOBER

**AUTORA:** Rosa Maria Cuadros Domènech



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH**

Departament de Projectes d'Enginyeria

## **Títol de la Tesi Doctoral:**

CONTRIBUCIÓ A LA CARACTERITZACIÓ I DISMINUCIÓ DE L'ÚS DE  
COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS EN EL SECTOR ADOBER

**Programa:** Enginyeria de Projectes: Medi Ambient, Seguretat, Qualitat  
i Comunicació

**Departament:** Departament de Projectes d'Enginyeria

## **Dades d'identificació:**

- **Dades d'identificació del Doctorand:**

**Nom:** Rosa Maria Cuadros Domènech

**Data de naixement:** 16 de setembre de 1972

**DNI:** 46658576V

**Correu electrònic:** [rosa.cuadros@eei.upc.edu](mailto:rosa.cuadros@eei.upc.edu)

Escola d'Enginyeria d'Igualada.

**Adreça:** Plaça del Rei, 15. 08700 Igualada

Professora col·laboradora del Dept. d'Enginyeria Química de la UPC.

- **Dades d'identificació del Director:**

**Nom:** Joaquim Font i Vallès

**Correu electrònic:** [joaquim.font-valles@eei.upc.edu](mailto:joaquim.font-valles@eei.upc.edu)

Escola d'Enginyeria d'Igualada.

**Adreça:** Plaça del Rei, 15. 08700 Igualada

Doctor en Ciències Químiques per la UB



Amb aquestes paraules voldria agrair a moltes persones tot el suport i recolzament que m'han donat durant tots aquests anys de realització d'aquest treball.

Primer de tot, vull agrair de tot cor, l'ajuda rebuda en la direcció de la tesi, consells i ànims en tot moment, per part del meu director de tesi, el Joaquim Font. Moltes gràcies Quim!

Als meus companys de feina, que d'una manera o altra sempre han estat aquí, donant-me un cop de mà quan ho he necessitat. La Joana Lalueza, la Mireia Cobos, l'Eulàlia Borràs, la Trini Canals, el Felip Combalia, el Grau Baquero, l'Anna Bacardit, el Joan Francesc Martí, la Dolors Borràs, l'Elena Martí, l'Antònia Marí, el Lluís Ollé, l'Enri Carbonell i la Rosa Cantero.

A l'Escola d'Enginyeria d'Igualada per facilitar-me l'espai i instal·lacions on he pogut realitzar tota la tesi.

Als alumnes que han participat en l'experimentació d'aquest treball, la Maria Muntané i la Mònica Rodríguez.

Al Ministeri de Ciència i Innovació pel finançament econòmic obtingut a través del Projecte CTQ2009-08347/PPQ.

Però sobretot, vull donar les gràcies a una persona amb la que sempre puc comptar, per qualsevol cosa, la meva germana, gràcies Sara. I al Josep i a l'Abril, per descomptat!

Els meus sogres, Angel i Carme, els meus cangurs incondicionals.

Els meus pares, Fernando i Maria, que sempre m'han ajudat a tirar endavant i gràcies a ells he arribat fins aquí.

I finalment, dedicar aquest treball a tres persones molt especials per a mi, al David, Al Nil i la Jana. Ells sempre han format part d'aquesta treball, gràcies a ells he tingut l'empenta per arribar al final. I a partir d'ara els hi vull dedicar totes les hores possibles doncs fins ara, ells ho han fet per mi.

Gràcies a tots!

## Resum

La legislació europea i espanyola vigent pretén que les empreses redueixin la quantitat de compostos orgànics volàtils que usen en els seus processos industrials. L'origen dels compostos orgànics volàtils en la indústria de la pell es troba en les substàncies químiques utilitzades en les diferents etapes del procés de fabricació del cuir. Un dels objectius dels adobers és intentar eliminar o reduir el seu ús i obtenir pells de la mateixa qualitat respectuoses amb el medi ambient.

Com que la literatura contenia molt poca informació sobre la presència de COVs a la pell, el primer que ha aportat aquesta tesi és metodologia analítica, sobretot per la caracterització qualitativa, que és essencial per identificar als processos d'adoberia on s'introdueixen els COVs.

El mètode HS-SPME-GC-MS és una innovació en el món de l'adoberia introduïda en aquesta tesi. La microextracció en fase sòlida (SPME) és una tècnica de preparació de mostra que s'utilitza per l'extracció de compostos orgànics volàtils i semi volàtils, que està guanyant molta acceptació com a tècnica de preferència per a moltes aplicacions i es pot acoblar perfectament a la cromatografia de gasos. És una tècnica que té com avantatges principals; la rapidesa, sensibilitat, no requereix manipulació de mostra, sense ús de dissolvent, aconseguix l'extracció i concentració de forma simultània i permet l'extracció de l'analit "in situ", sense inclús prèvia destrucció de la mostra. Amb tot això es considera molt innovador aplicar la tècnica per l'anàlisi de mostres de pell.

Entre els treballs realitzats en aquesta tesi destaquen:

S'ha desenvolupat un nou mètode HS-SPME-CG-MS amb patró intern deuterat per detectar i identificar els compostos orgànics volàtils que emeten els articles de pell. Aquest mètode permet determinar d'una manera més simple i ràpida la composició qualitativa i semi quantitativa de les substàncies orgàniques volàtils presents en les mostres.

S'ha comprovat que la concentració de COVs a les pells no és estable i tendeix a la disminució amb el temps degut a les pèrdues per volatilització. Unes condicions

adequades de seguretat i higiene en l'àmbit laboral en les empreses del sector adober minimitzen els efectes nocius sobre la salut dels treballadors.

S'ha desenvolupat un mètode per determinar dimetilfumarat (DMFU) en pell i calçat mitjançant HS-SPME-CG-MS, ja que no hi havia fins el moment cap mètode oficial per la determinació d'aquesta substància. Arrel d'una problemàtica de salut sorgida a Europa provocada per la presència de dimetilfumarat en articles de consum com sabates o sofàs, l'Institut Nacional de Consum, va prohibir la comercialització de qualsevol article que pel seu ús estigués en contacte amb la pell i que contingués dimetilfumarat.

S'han comparat formulacions majoritàriament d'acabats que utilitzen productes aquosos amb menys quantitat de solvent en la seva composició. S'han valorat les emissions de COVs de l'article acabat, els assajos de solideses de les pells i l'emissió a l'atmosfera dels productes utilitzats en funció de la productivitat de l'empresa.

S'ha investigat la correlació entre el procés d'adobament de la pell i els compostos orgànics volàtils obtinguts en l'anàlisi d'aquestes que permet incidir en l'origen del problema.

Com a síntesi de les conclusions del treball es pot afirmar que amb una aplicació adequada dels productes i l'ús de substàncies amb menys solvent a la seva composició, s'aconsegueix reduir considerablement l'emissió de COVs del l'article fabricat i també la quantitat de volàtils que arriben al consumidor final, que actualment ja és molt reduïda però encara es podria limitar més.

## **Abstract**

Current Spanish and European legislation intends to reduce the amount of volatile organic compounds (VOC) used in industrial processes. The presence of volatile organic compounds in the leather industry arises from the chemicals used in the various stages of the leather manufacturing process. An environmental goal of tanners is to reduce or eliminate VOCs, though not by lowering the quality of their leather products.

Since the existing literature contained very little information about the presence of VOCs in leather, the first contribution of this thesis involves analytical methodology, specifically qualitative characterization, which is essential to identify the tanning processes where VOCs are introduced.

The HS-SPME-GC-MS method is an innovation in leather analysis introduced by this thesis. The solid phase microextraction (SPME) is a sample preparation technique used for the extraction of volatile and semi-volatile organic compounds that is becoming widely accepted as the technique of choice for many applications and that can be smoothly connected to gas chromatography. The main advantages of this technique are speed, sensitivity, and the fact that it requires no sample handling or solvent extraction. Other advantages include the fact that the concentration and the extraction are reached simultaneously and that it enables on-site extraction of the analyte, even without a prior destruction of the sample. This technique is thus very innovative for application to the analysis of leather samples.

The work developed in this thesis includes significant contributions, which are detailed below:

Development of a new HS-SPME-GC-MS method with internal standard deuterate to detect and identify volatile organic compounds emitted by leather. This method enables a simpler and faster determination of the qualitative and semi-quantitative composition of the organic compounds in the samples.

This shows that the concentration of VOCs in the leather is not stable and tends to decrease over time due to volatility losses. Proper health and safety conditions in the workplace minimize these harmful effects on workers' health.

Development of a method for determining dimethylfumarate (DMFU) in leather and footwear through HS-SPME-GC-MS, since there was previously no official method for the detection of this substance. Due to health problems in Europe caused by the presence of dimethylfumarate in consumer goods such as shoes or sofas, the National Institute of Consumption prohibited the sale of any product containing dimethylfumarate that might come into contact with skin.

Formulations of finishings were compared using aqueous products with a lower amount of solvent composition. The VOCs emissions from the finished article, the fastness tests on leather, and the total emission of the chemicals against the production of a given company were also evaluated.

It was investigated the correlation between the tanning process and the volatile organic compounds obtained in the analysis of leather to explore the source of the problem.

This study shows that with the proper application of leather manufacturing chemicals, and reliance on substances with less solvent composition, VOC emissions are significantly reduced. In addition, the amount of volatiles reaching the end consumer, which is currently already very low, can still be further limited.

# Índex

<b>Índex.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítol 1. Justificació de la tesi i objectius.....</b>	<b>7</b>
<b>1. Justificació de la tesi.....</b>	<b>7</b>
<b>2. Objectius de la tesi.....</b>	<b>8</b>
2.1. Objectius específics.....	8
<b>Capítol 2. La pell.....</b>	<b>10</b>
<b>1. Histologia de la pell.....</b>	<b>10</b>
<b>2. El procés d'adobament de la pell.....</b>	<b>11</b>
2.1. Ribera.....	11
2.2. Adobament.....	12
2.3. Acabats.....	13
2.3.1. Capes d'un acabat.....	14
2.3.1.1. Impregnacions o profons.....	14
2.3.1.2. Capa de fons.....	14
2.3.1.3. Capes intermèdies.....	15
2.3.1.4. Capes d'efectes o contrast.....	15
2.3.1.5. Aprest.....	15
2.3.2. Tipus de productes.....	15
2.3.2.1. Pigments.....	15
2.3.2.2. Colorants.....	16
2.3.2.3. Lligants.....	16
2.3.2.4. Laques.....	16
2.3.2.5. Productes auxiliars.....	17
2.3.3. Aplicació de l'acabat.....	18
2.3.4. Operacions mecàniques.....	19
<b>Capítol 3. Normativa i restriccions sobre compostos orgànics volàtils.....</b>	<b>20</b>
<b>1. Introducció.....</b>	<b>20</b>



<b>2. El marc normatiu .....</b>	<b>22</b>
<b>3. La indústria de la pell i els compostos orgànics volàtils .....</b>	<b>23</b>
<b>4. Normalització de la pell.....</b>	<b>25</b>
4.1. Tecnologies netes per a la producció de cuir (IUE-1).....	25
4.2. Control d'olor a la indústria adobera (IUE-8) .....	27
4.3. Productes químics limitats en la pell (IUE-10).....	28
4.4. Higiene i seguretat en l'ús de productes químics en adoberia (IUE-11).....	28
<b>5. Millors Tècniques Disponibles .....</b>	<b>29</b>
5.1. MTD sobre substitució de productes químics.....	30
5.2. MTD per a la substitució de dissolvents orgànics no halogenats .....	31
5.3. MTD per a la substitució d'agents de greixatge.....	31
5.4. MTD per a la substitució d'agents d'acabat.....	31
5.5. MTD en l'etapa d'acabat.....	31
5.6. MTD per la gestió de les emissions a l'atmosfera .....	32
<b>6. La qualitat de les pells .....</b>	<b>32</b>
<b>Capítol 4. Instrumentació analítica.....</b>	<b>34</b>
<b>1. Introducció .....</b>	<b>34</b>
<b>2. Cromatografia de gasos .....</b>	<b>35</b>
2.1. Detectors per cromatografia de gasos .....	37
2.1.1. Detector de ionització de flama .....	37
2.1.2. Espectròmetre de masses.....	37
2.1.2.1. Espectròmetre de masses Konik MSQ12.....	39
<b>3. Tècniques de preparació de mostra .....</b>	<b>40</b>
3.1. Extracció amb dissolvents .....	40
3.2. Extracció en fase sòlida.....	41
3.3. Headspace o espai de cap estàtic.....	41
3.4. Desorció tèrmica .....	41
3.5. Purga i trampa .....	42
3.6. Microextracció en fase sòlida (SPME).....	42
<b>4. Tècniques analítiques per determinar compostos orgànics volàtils .....</b>	<b>47</b>
<b>Capítol 5. Determinació de dimetilfumarat en pell i calçat.....</b>	<b>51</b>

<b>1. Objectiu.....</b>	<b>51</b>
<b>2. Antecedents.....</b>	<b>51</b>
<b>3. Experimentació .....</b>	<b>53</b>
3.1. Reactius.....	53
3.2. Instrumentació .....	54
3.3. Mostres.....	55
<b>4. Procediment.....</b>	<b>56</b>
4.1. Mètode qualitatiu SPME .....	56
4.2. Mètode quantitatiu SLE .....	57
<b>5. Resultats.....</b>	<b>57</b>
5.1. Selecció del solvent .....	58
5.2. Límits de detecció i quantificació .....	59
5.3. Linealitat, recuperació i precisió del mètode SLE.....	59
<b>6. Conclusions.....</b>	<b>62</b>
<b>7. Difusió dels resultats de la recerca .....</b>	<b>63</b>
7.1. Mitjans impresos.....	64
7.2. Mitjans digitals.....	64
7.3. Mitjans audiovisuals .....	67
7.4. Jornades d'iniciació a la recerca.....	67
<b>Capítol 6. Desenvolupament d'un mètode per determinar COVs en pell .....</b>	<b>68</b>
<b>1. Objectiu.....</b>	<b>68</b>
<b>2. Experimentació .....</b>	<b>69</b>
2.1. Instrumentació .....	69
2.1.1. Equip de cromatografia de gasos .....	69
2.1.2. Condicions cromatogràfiques.....	70
2.2. Selecció de la mostra patró.....	71
2.3. Temperatura de la columna .....	72
2.4. Identificació dels components de la solució analítica amb l'AMDIS.....	73
2.5. Repetibilitat dels temps de retenció i àrees amb CG-MS.....	74
2.6. Identificació dels components de la solució analítica amb FID.....	76
2.7. Repetibilitat dels temps de retenció i àrees amb CG-FID.....	77
<b>3. Etapes en el desenvolupament del mètode en SPME .....</b>	<b>80</b>

3.1.	Selecció del mode de mostreig .....	81
3.2.	Separació i mètode de detecció.....	81
3.3.	Optimització del volum de mostra .....	81
3.4.	Selecció del temps i la temperatura d'extracció.....	82
3.5.	Optimització de les condicions de desorció.....	82
<b>4.</b>	<b>Desenvolupament del mètode per determinar COVs en pell amb extracció per HS-SPME.....</b>	<b>83</b>
4.1.	Selecció de la fibra SPME.....	83
4.2.	Temperatura de la columna .....	83
4.3.	Selecció de la mostra patró.....	84
4.4.	Selecció de la matriu.....	85
4.5.	Optimització del procés d'extracció i desorció .....	88
4.5.2.	Primera fase de selecció de fibra.....	88
4.5.3.	Segona fase de selecció de fibra.....	90
4.5.4.	Tercera fase de selecció de fibra.....	93
4.6.	Selecció de la temperatura d'extracció.....	95
4.7.	Selecció del temps d'extracció.....	98
4.8.	Selecció de la temperatura de desorció.....	100
4.9.	Paràmetres optimitzats del procés de preparació de mostra HS-SPME .....	100
4.10.	Esquema del procés desenvolupat per HS-SPME-CG.....	101
4.11.	Condicions cromatogràfiques del mètode per determinar COVs en pell.....	101
4.12.	Determinació dels límits de detecció del mètode .....	102
4.13.	Linealitat del mètode amb patró intern .....	104
<b>5.</b>	<b>Determinació de COVs en mostres comercials amb extracció per HS-SPME i mesura qualitativa per CG-MS i quantitativa per CG-FID .....</b>	<b>109</b>
5.1.	Procediment operatiu .....	109
5.2.	Resultats .....	109
5.3.	Conclusions.....	112
<b>6.</b>	<b>Calibratge amb patró intern deuterat i mesura per CG-MS.....</b>	<b>113</b>
6.1.	Patró intern deuterat.....	114
6.2.	Disseny del nou calibratge.....	116
6.3.	Rectes de calibratge .....	119
6.4.	Precisió i recuperació del mètode HS-SPME-CG-MS.....	120

<b>7. Determinació de COVs en mostres comercials amb extracció HS-SPME i mesura per CG-MS .....</b>	<b>123</b>
7.1. Procediment operatiu .....	123
7.2. Mostres de pell.....	123
<b>8. Temps de retenció relatiu .....</b>	<b>129</b>

**Capítol 7. Formulacions alternatives lliures de compostos orgànics volàtils**  
**132**

<b>1. Objectius.....</b>	<b>132</b>
<b>2. Preparació d'una pell crust .....</b>	<b>132</b>
<b>3. Influència de les condicions de planxat.....</b>	<b>133</b>
3.2. Temperatura de planxat.....	134
3.3. Resultats .....	135
<b>4. Comparació de dues laques nitrocel·lulòsiques .....</b>	<b>136</b>
4.2. Resultats .....	137
4.3. Assaigs de solideses .....	138
4.4. Estalvi d'emissions a l'atmosfera.....	139
<b>5. Comparació de dues resines acríliques .....</b>	<b>141</b>
5.2. Resultats .....	142
5.3. Anàlisi cromatogràfic de les resines acríliques .....	143
5.4. Estalvi d'emissions a l'atmosfera.....	144
<b>6. Estudi de colorants de tintura per immersió .....</b>	<b>144</b>
6.1. Procés de tintura per immersió .....	145
6.2. Anàlisi de colorants per tintura per immersió.....	146
6.3. Consum de COVs amb tintura per immersió .....	150
6.4. Anàlisi de COVs a la pell tenyida.....	152

**Capítol 8. Aplicacions pràctiques dels mètodes desenvolupats .....** **154**

<b>1. Objectius.....</b>	<b>154</b>
<b>2. Determinació qualitativa de compostos orgànics volàtils en bosses de mà. 154</b>	
2.1. Procediment analític.....	155
2.2. Resultats .....	156
2.3. Conclusions.....	161

<b>3. Detecció de compostos orgànics volàtils en calçat .....</b>	<b>161</b>
3.1. Procediment analític.....	162
3.2. Resultats .....	163
3.3. Conclusions.....	163
<b>4. Detecció i identificació d'hidrocarburs lineals .....</b>	<b>163</b>
4.1. Procediment analític.....	164
4.2. Resultats .....	165
4.3. Conclusions.....	166
<b>5. Estudi sobre la presència de benzè en ambient de treball .....</b>	<b>166</b>
5.1. Procediment analític.....	167
5.2. Resultats .....	168
5.3. Conclusions.....	169
<b>6. Estudi de dissolvents per neteja industrial .....</b>	<b>169</b>
6.1. Procediment operatiu .....	169
6.2. Resultats .....	170
6.3. Conclusions.....	171
<b><i>Capítol 9. Conclusions .....</i></b>	<b><i>173</i></b>
<b><i>Referències bibliogràfiques.....</i></b>	<b><i>178</i></b>
Recursos electrònics.....	187
<b><i>Difusió dels resultats .....</i></b>	<b><i>189</i></b>
<b><i>Abreviatures.....</i></b>	<b><i>190</i></b>
<b><i>Glossari.....</i></b>	<b><i>192</i></b>
<b><i>Annex.....</i></b>	<b><i>194</i></b>
<b>Annex 1. Referències dels productes comercials .....</b>	<b>194</b>
<b>Annex 2. Formulació de pell crust .....</b>	<b>195</b>
<b>Annex 3. Publicacions .....</b>	<b>197</b>
<b>Annex 4. Recull de premsa.....</b>	<b>198</b>

# Capítol 1. Justificació de la tesi i objectius

## 1. Justificació de la tesi

Els compostos orgànics volàtils (COVs) són tots aquells hidrocarburs que es presenten en estat gasós a temperatura ambient o que són molts volàtils a aquesta temperatura. Agrupen a una gran quantitat de substàncies químiques, algunes de les quals poden tenir efectes nocius sobre la salut i el medi ambient.

La legislació promou que les empreses regulin la quantitat de compostos orgànics volàtils que usen en els seus processos industrials.

La indústria de la pell fa servir productes que contenen compostos orgànics volàtils en els processos de post-adobament i acabats. Malgrat que en l'actualitat el seu ús ha disminuït molt en relació a dècades anteriors, s'ha d'intentar reduir-ne el seu ús tot obtenint pells de la mateixa qualitat.

Fins fa pocs anys, l'acabat de la pell s'efectuava en una gran proporció utilitzant substàncies orgàniques com dissolvents de les resines, polímers, colorants i laques, productes que s'apliquen per conformar les diferents capes de l'acabat de la pell.

A l'actualitat, per alguns articles es segueixen utilitzant productes dissolts en solvent orgànic com determinades tintures i laques de nitrocel·lulosa. No obstant, la major part dels processos s'efectuen amb formulacions en les que l'aigua és el solvent per aconseguir la solució o emulsió a aplicar. Alguns d'aquests productes concentrats sí que contenen compostos orgànics volàtils, motiu pel qual en l'acabat es produeixen emissions i les pells resultants contenen quantitats residuals de COVs.

## 2. Objectius de la tesi

L'objectiu general de la tesi és contribuir a la disminució de l'ús de compostos orgànics volàtils, COVs, en les operacions d'adobament de la pell d'acord amb recomanacions que fa la Directiva 96/61/CE sobre les Millors Tècniques Disponibles, desenvolupant tècniques i noves formulacions destinades a evitar o reduir en general les emissions de substàncies volàtils i l'impacte en el conjunt del medi ambient.

Per aconseguir aquest objectiu principal s'han d'assolir els següents objectius específics.

### 2.1. Objectius específics

- Posada a punt de la metodologia analítica per cromatografia de gasos – espectroscòpia de masses i el mostreig per *headspace* estàtic segons normes del sector de tapisseria d'automoció.
- Desenvolupament d'una nova tècnica de preparació de mostra, la microextracció en fase sòlida, SPME, com alternativa més innovadora i sensible al *headspace* estàtic per mostres de pell.
- Desenvolupament d'un mètode per a la determinació qualitativa i quantitativa de dimetilfumarat en pell i calçat.
- Determinació de l'estat de l'art actual, tant en la metodologia analítica com en l'ús de solvents a la indústria de la pell. Coneixement dels solvents dels productes d'acabat comercialment disponibles en l'actualitat.
- Desenvolupament d'un nou mètode per a la determinació de compostos orgànics volàtils en pells i altres materials. Construcció d'una taula de temps de retenció relatius que permeti la identificació segura dels components de les mostres problema.
- Realització d'un estudi de camp analitzant pells i articles finals de consum com sabates o productes de marroquineria, comercialitzats a Espanya per conèixer el nivell actual de COVs present en aquest tipus d'articles.

- Desenvolupament de noves formulacions amb una mínima o nul·la presència de substàncies volàtils, per reduir les emissions que produeixen aquestes durant tot el procés d'adobament. Utilitzant nous productes químics comercials menys contaminants.
- Desenvolupament de formulacions d'acabat amb productes alternatius lliures o baixos en solvents.
- Desenvolupament de formulacions de tintura per immersió amb menys solvent.
- Obtenció de pells en planta pilot amb les formulacions alternatives. Control de qualitat de les pells obtingudes; anàlisi dels COVs residuals de les pells alternatives, assajos de solideses i valoració organolèptica.
- Quantificació de l'estalvi en emissions a l'atmosfera treballant amb productes aquosos i comparar-lo amb el consum a fàbrica amb productes en base solvent.
- Recomanacions de bones pràctiques en relació als COVs en el procés global de producció en adoberia i assolir l'objectiu principal de la tesi que es contribuir a la reducció de l'ús de COVs en el procés d'adobament de la pell.

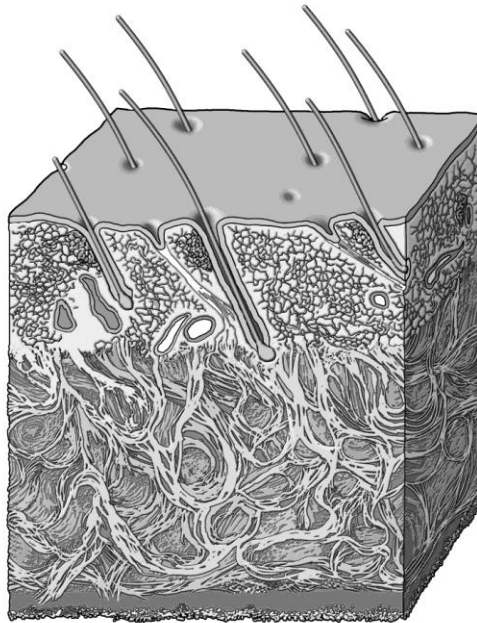


## Capítol 2. La pell

La pell és un subproducte dels escorxadors. És un producte putrescible i per tal d'evitar-ho s'ha d'adobar. El procés d'adobar la pell consisteix a fer-li un tractament per a conservar-la i donar-li així unes propietats adequades segons per a que es vulgui destinar el cuir (Enrich 1999) (Bacardit et al. 2009).

### 1. Histologia de la pell

Seccionant un tros de pell es poden apreciar tres capes fonamentals: l'epidermis, la dermis i el teixit subcutani. L'epidermis és una capa molt prima, amb un gruix proper al 1% del total de l'espessor de la pell. És la part més externa, sobre la flor i presenta una estructura còrnia que desapareix en el moment de pelar. La part més gruixuda de la pell és la dermis, situada sota de l'epidermis, és la part més important ja que a partir d'ella es fabrica el cuir. La seva composició es basa fonamentalment en col·lagen d'estructura fibrosa, i en altres components com són el teixit muscular, el teixit nerviós, el teixit conjuntiu, el teixit adipós, les glàndules sudorípares i les sebàcies. La dermis constitueix el 84% del gruix total de la pell. Quan es divideix la pell s'obtenen dues capes: la superior o capa de flor i la inferior, anomenada serratge. La tercera i darrera capa de la pell s'anomena teixit subcutani o hipodermis i representa el 15% de l'espessor total. Està integrada, fonamentalment, per teixits musculars i greixos, els quals s'eliminen en l'operació de descarnar (Allué et al. 2002; Enrich 1999).



Il·lustració 2.1 Histologia de la pell (Ballonga 2009)

## 2. El procés d'adobament de la pell

El procés d'adobament de la pell es pot resumir en 3 etapes ben diferenciades; ribera, adobament i acabats.

### 2.1. Ribera

Les pells procedents d'escorxador, conservades amb sal granada o assecades, són sotmeses a l'operació de **remull** amb abundant aigua, amb la finalitat de rehidratar la fibra i estovar-la, netejar la pell eliminant els elements estranys que conté, sang, sal, restes de suor, excrements, etc. i afegir productes bactericides per tal d'evitar la putrefacció. Aquesta operació es realitza en bombos i pot tenir una durada que pot variar de 6 hores a 2 dies (Allué et al. 2002).

A continuació les pells són sotmeses a les operacions d'**encalcinar** i **pelar**, posant-les en contacte amb substàncies alcalines o amb enzims per tal de destruir-ne l'epidermis, treure'n el pèl i obrir els porus de la pell per facilitar la penetració dels productes adobants i preparar la pell per al descarnat. La durada del procés pot oscil·lar entre 6 hores i 2 dies i també utilitza el bombo (Allué et al. 2002).

Després d'un rentat amb aigua, les pells són **descarnades** i **dividides**, és a dir, se'ls hi treu el teixit subcutani i adipós del costat interior de la pell, aquest subproducte es denomina carnassa. I la pell es separa longitudinalment en dues capes, la flor i el serratge, per tal de disminuir i igualar el seu gruix. Aquests dos processos es realitzen amb la màquina de descarnar i la màquina de dividir respectivament (Bacardit et al. 2009; Enrich 1999).

Abans de passar a l'etapa d'adobament té lloc el **descalcinat** i **rendit**, que consisteix en eliminar les restes de substàncies alcalines o d'enzims introduïts en el procés d'encalcinar i pelar, i en tractar les pells amb enzims pancreàtics o vegetals per tal d'afluixar l'estructura de la pell i així aconseguir més flexibilitat i suavitat. Aquests dos processos es fan en el mateix bany, dins del bombo durant unes 6 hores (Allué et al. 2002).

Finalment, en el procés de **píquel** les pells són tractades amb solucions salines i àcides en el mateix bany fins deixar la pell a pH entre 2 i 3.5. El pH àcid atura l'acció dels enzims del rendit i protegeix la pell de l'acció bacteriana (Font 2002).

## 2.2. Adobament

L'**adobament** és el conjunt d'operacions, tractaments i reaccions que transformen la pell d'un animal en un material estable, el cuir (Enrich 1999).

Amb el procés d'adobament s'evita la descomposició de la pell, al mateix temps que aquesta adquireix unes noves propietats, com la suavitat, la resistència a la temperatura i molta més plasticitat.

L'adobament consisteix fonamentalment en una reacció físico-química entre les substàncies adobants, minerals o vegetals, i el col·lagen de la pell, que potenciarà les unions transversals entre les fibres i formarà múltiples enllaços per ponts d'hidrogen. D'aquesta manera s'estabilitza la seva estructura proteínica i la fa apta per a la manufacturació i l'aplicació a que es destini. El procés d'adobament es realitza en bombo i té una durada que pot variar entre 2 o 8 dies segons els casos (Enrich 1999; Allué et al. 2002).

### 2.3. Acabats

Un cop la pell ja està adobada, cal sotmetre-la a un nou adobament, **readobament**, per millorar-ne les qualitats. És un operació que es realitza en bombo i en sec per tal que penetrin en la pell les substàncies readobants. A continuació el **tenyit** de la pell en bombo serveix per canviar el color que té el cuir degut als productes adobants, buscant el color més semblant a la pell final. Cal també **greixar** les pells amb la finalitat que no s'assequin i siguin més flexibles i suaus, al mateix temps que es fan més resistents a l'esquinçament i a la fricció. Aquest procés de greixatge té lloc al bombo, el qual ha de rodar 1 o 2 hores, per tal que els olis penetrin a la pell (Enrich 1999).

Les pells adobades són apilades de forma plana i es deixen reposar per tal que les substàncies adobants restin ben fixades. Tot seguit es realitza l'operació mecànica d'**escórrer** per eliminar l'aigua que ocupa els espais interfibrilars. I a continuació tenen lloc les operacions mecàniques d'**estirar** i **aplanar** (Allué et al. 2002).

Cal que les pells adobades arribin a estabilitzar el grau d'humitat, amb la finalitat d'aconseguir un equilibri entre la humitat atmosfèrica i la de la mateixa pell. L'**assecatge** consisteix a penjar les pells en cambres d'assecatge o túnels, per on circula l'aire (Enrich 1999).

Les característiques i propietats d'un determinat tipus de pell són un element fonamental per a l'obtenció d'un bon acabat. Aquestes característiques dependran de les operacions prèvies, sent recomanable que tinguin les següents propietats en tota la superfície, que es puguin esmerilar bé, que es puguin gravar adequadament, igualades en gruix i color, tacte uniforme i absorció adequada a l'article a fabricar. Les operacions mecàniques prèvies a l'acabat d'esmerilar, estovar, batanar i desempolsar, permeten dissimular defectes de la superfície de la flor (Adzet et al. 1988).

Aquesta última etapa del procés d'adobament de la pell també s'anomena etapa d'embelliment doncs, l'**acabat** de la pell inclou el conjunt d'operacions que es basen en tractar i recobrir superficialment el cuir per tal de donar-li l'aspecte final amb el qual es comercialitza. El procés es realitza bàsicament aplicant sobre la superfície del cuir una mescla de substàncies de naturalesa química variada, colorants, pigments, ceres, laques i resines que mitjançant el seu assecatge, formen una pel·lícula sobre la pell al mateix temps

que les pells es sotmeten a diverses operacions mecàniques, i aconseguen uns efectes que potencien la bellesa de la pell. S'aplica un tractament per millorar a part de l'aspecte visual, el tacte, les propietats físiques de la pell, i en general millorar les seves propietats d'ús doncs protegeix la pell per a que sigui més resistent als frecs, a les ratllades, a la brutícia i a l'aigua (Adzet et al. 1988; Bacardit et al. 2009).

Les característiques d'un acabat no depenen solament del tipus de pel·lícula que proporciona una determinada preparació sinó també de si penetra o queda superficial. Aquest paràmetre es pot controlar pel grau de dilució de les solucions d'acabat, la humitat del cuir, la densitat de l'estructura fibrosa i el mètode d'aplicació (Adzet et al. 1988).

### **2.3.1. Capes d'un acabat**

Els productes que s'utilitzen en les operacions d'acabat s'apliquen sobre el cuir en diferents capes de molt diferent composició i amb assecatges entremitjos.

#### **2.3.1.1. Impregnacions o prefons**

La impregnació és la deposició controlada de resines polimèriques en els espais interfibrilars de l'estructura del cuir per omplir i enfortir selectivament la compacitat del còrium. La impregnació és el primer nivell en l'acabat de molts tipus de cuirs. La finalitat és aconseguir que la capa més superficial de la flor es fixi a les capes del còrium perquè les pells no presentin soltesa de flor. Aquesta operació també serveix per reduir l'absorció del cuir i augmentar la resistència al rascat (Leather Finish, 2002).

#### **2.3.1.2. Capa de fons**

Aquesta capa es considera la part estructural de l'acabat on es determinen majoritàriament les característiques de l'article.

Les capes de fons tenen com a objectiu principal regular l'absorció i ocultar defectes com els baixos de flor. Aquestes capes solen ser esmerilables i d'aquesta manera compacten les fibres superficials i omplen la pell (Bacardit i Ollé 2007).

### **2.3.1.3. Capes intermèdies**

Són les capes fonamentals dels acabats i proporcionen a les pells, color, cobertura, resistència i solidesa. Els principals productes que s'apliquen són els pigments, lligants i ceres.

### **2.3.1.4. Capes d'efectes o contrast**

Aquestes capes serveixen per facilitar alguna operació mecànica o l'aplicació eficaç d'algun efecte.

### **2.3.1.5. Aprest**

És la última capa d'acabat que rep la pell proporcionant a la pell tractada l'aspecte i tacte definitiu (Adzet et al. 1988).

## **2.3.2. Tipus de productes**

En un acabat intervenen, per una banda les pells i per una altra els productes que se'ls hi apliquen. En les operacions d'acabat s'utilitzen més productes diferents que en cap altre etapa dels processos d'adoberia. Els productes que s'apliquen en els acabats es poden classificar en diferents grups segons la seva funció en l'operació d'acabat; pigments, colorants, lligants, laques i auxiliars (Font 2002).

Aquests productes o barreges d'ells s'apliquen sobre el cuir en vàries capes de diferent composició i amb assecatges entremitjos. El solvent potser l'aigua o un dissolvent segons sigui la naturalesa dels productes que formen la capa d'acabat.

### **2.3.2.1. Pigments**

Són productes acolorits i insolubles que es presenten dispersos en medi aquós o orgànic. Les dispersions pigmentaries poden contenir aigua, dissolvents, pigments, humectants, col·loides, plastificants i càrregues.

Els pigments per la seva naturalesa poden ser inorgànics o orgànics. Els pigments inorgànics tenen matisos menys brillants, un bon poder cobrent i són més sòlids a la llum.

Els pigments orgànics donen colors més intensos, però menys cobrents i presenten menys solidesa a la llum (Font 2002).

### **2.3.2.2. Colorants**

Són productes orgànics amb color, solubles en aigua o en dissolvents orgànics, també coneguts com anilines. Tenen la capacitat de fixar-se amb el diversos substrats del cuir mitjançant grups reactius. Donen coloracions transparents i molt més vives que els pigments, però menys sòlides (Bacardit i Ollé 2007).

### **2.3.2.3. Lligants**

Són productes que formen una pel·lícula per assecatge i constitueixen l'element fonamental d'una formulació d'acabat. Generalment són substàncies orgàniques que es troben en forma de polímers.

Els principals lligants no termoplàstics que s'utilitzen a la indústria adobera són les albúmines i la caseïna, també coneguts com a lligants proteínics. Aquests formen pel·lícules poc flexibles i elàstiques, una mica dures, però que presenten una bona resistència als dissolvents i una bona solidesa. Comercialment es coneixen com a *binders*.

Els lligants termoplàstics estan constituïts per polímers sintètics, que es caracteritzen per estovar-se mitjançant l'acció del calor. Els principals tipus de lligants polimèrics que s'utilitzen són les resines acríliques, els butadiens, els vinílics i els poliuretans. Quan s'apliquen sobre una superfície formen pel·lícules que es caracteritzen per ser toves, flexibles i elàstiques (Adzet et al 1988).

La correcta elecció i formulació de la resina polimèrica és essencial per satisfer les necessitats estètiques i d'adequació al mercat. Poques resines compleixen amb tots els requisits exigits per un article determinat i la tècnica usualment ha de recórrer a una combinació de 2 o més resines per aconseguir el resultat desitjat (Leather Finish, 2002).

### **2.3.2.4. Laques**

Una de les consideracions més importants en l'acabat de la pell és l'elecció de la laca. Amb ella es regula la brillantor, el tacte i l'aspecte. Són productes filmògens que s'apliquen

principalment com a capa final d'un acabat i per això influeixen de forma determinant sobre l'aspecte i el tacte de l'acabat de la pell.

Es poden utilitzar laques solvents o aquoses. Un dels aspectes més importants per a l'aplicació dels acabats solvents és la correcta elecció del solvent orgànic per assegurar un comportament òptim, adhesió entre capes, bona aparença i propietats físiques. Els *topcoats*, última capa de l'acabat, solvents ofereixen un rang molt extens d'efectes (Leather Finish, 2002).

Els sistemes de *topcoats* aquosos són cada vegada més importants i en un futur pròxim seran un mètode estàndard d'aplicació de tops. Aquest canvi ve provocat per la legislació mediambiental de l'aire, que ha imposat límits a la quantitat i tipus de solvents (COV) que poden ser emesos a l'atmosfera. Els *topcoats* aquosos inclouen laques de nitrocel·lulosa, laques d'acetobutirat de cel·lulosa, emulsions acríliques, dispersions de poliuretà amb reticulants d'elevades solideses (Leather Finish, 2002).

#### 2.3.2.5. Productes auxiliars

Per optimitzar el comportament dels sistemes d'acabat, freqüentment és necessari ajustar les seves característiques per adequar-les al cuir i assolir els requeriments individuals d'un procés mecànic mitjançant l'ús de productes auxiliars (Leather Finish, 2002)

Els auxiliars poden utilitzar-se per modificar aspectes com la formació d'escuma, el poder igualador i la fluïdesa de l'acabat, el temps d'assecatge, els efectes especials, la penetració de l'acabat, la humectació i l'adherència de l'acabat, la viscositat, el caràcter repel·lent a l'aigua o la resistència a la gota d'aigua.

Els productes auxiliars que s'utilitzen són ceres, matejants, plastificants, espessants, penetradors, hidrofugants, olis, silicones o reticulants (Bacardit i Ollé 2007).

Les **ceres** poden ser naturals o sintètiques. Les ceres naturals són èsters d'àcids grassos i alcohols superiors. Les ceres s'apliquen en l'acabat quan és necessari obtenir lluentor al raspallar les pells i també perquè les pells no s'enganxin a la placa de la premsa de planxar.



Els **matejants** donen opacitat a la pel·lícula de l'acabat. Són substàncies inerts, com la sílice, que a l'incorporar-les a la pel·lícula d'acabat disminueixen el seu brillo i transparència, donant un cert efecte de cobertura.

Els productes d'**emplenament** solen ser substàncies inerts de partícula gran. Tendeixen a concentrar-se a la part inferior de la pel·lícula pròxima a la pell augmentant el gruix de la pel·lícula i influint poc en el seu aspecte extern.

Els **plastificants** són productes que a l'incorporar-se a la pel·lícula augmenten la seva flexibilitat. Es poden classificar en dos grups. Aquells que es combinen amb la molècula de polímer, com els èsters d'àcid ftàlic i adípic. I els que actuen per interposició física entre les molècules del polímer que poden ser emulsions d'olis vegetals, o polímers flexibles.

Els **espessants** tenen importància en l'aplicació de les preparacions d'acabat doncs augmenten la viscositat de la preparació.

Els **penetradors** són productes que modifiquen la tensió superficial de les preparacions d'acabat i per consegüent la seva menor o major absorció per part de la pell. Aquests productes milloren l'extensibilitat i la humectació de les formulacions d'acabats.

Els **hidrofugants** són productes que augmenten la resistència a l'aigua de la superfície del cuir sense reduir la permeabilitat al vapor d'aigua.

Com a **agents de tacte superficial** s'utilitzen les emulsions de ceres, les silicones i alguns tipus d'oli.

Els **reticulants** són compostos químics que reaccionen amb els grups reactius de les cadenes polimèriques, unint-les, formant una retícula o malla molecular molt ramificada. Cada cop es tendeix més a utilitzar acabats aquosos, però a vegades aquests productes lliures o baixos en solvents no donen les exigències físiques que es requereixen i per tant és necessari reticular els polímers (Bacardit i Ollé 2007).

### 2.3.3. Aplicació de l'acabat

Les diferents capes de productes s'apliquen de varies formes, segons el tipus d'article, segons la naturalesa de la solució, l'efecte desitjat i les possibilitats de cada empresa.

Les tècniques més importants són la pelfa o raspall, la polvorització amb pistola aerogràfica o *air-less*, la màquina de rodets o la màquina de cortina.

La pelfa, teixit subjecte a un suport, es mulla en la superfície de la preparació d'acabats i a continuació s'estén sobre la pell refregant amb més o menys pressió. L'acció mecànica afavoreix la penetració de la solució que solen ser quantitats petites i força diluïdes (Bacardit i Ollé 2002).

Amb la pistola aerogràfica o pigmentadora la solució d'acabat s'aplica per polvorització en forma de finíssimes gotes sobre la superfície de la pell per un grup de pistoles, generalment entre 8 i 16, que giren de forma rotatòria. La màquina de rodets o *roller* fa passar la pell per sota d'un rodet giratori que té gravat una determinada trama, la qual està impregnada d'una solució d'acabat que d'aquesta forma es diposita sobre la pell. Amb aquest procediment s'apliquen quantitats més grans d'acabat i no hi ha pèrdues per evaporació (Bacardit et al. 2009).

L'aplicació de la solució d'acabat amb la màquina de cortina consisteix en fer passar el cuir per sota d'una solució d'acabat que cau perpendicularment formant-se un film uniforme. L'ús d'aquesta tècnica és adequat per cuirs que necessiten grans quantitats de solució d'acabat (Bacardit i Ollé 2002).

#### **2.3.4. Operacions mecàniques**

Entre capes d'acabat o al final de l'etapa es fan diferents operacions mecàniques com poden ser fer reticular l'acabat, en el cas de les resines, o donar un altre aspecte al cuir, amb les laques. Entre aquestes operacions cal destacar el planxat, per obtenir una flor llisa, reticular resines o fer pujar el color, el setinat, per fer brillar els cuirs, l'abrillantat, per allisar el gra de la flor i augmentar la brillantor, el polit o el cilindrada per donar compacitat al cuir (Bacardit i Ollé 2002).

## Capítol 3. Normativa i restriccions sobre compostos orgànics volàtils

### 1. Introducció

Segons la legislació espanyola es considera compost orgànic volàtil (COV) tot compost orgànic que tingui a 293.15 K una pressió de vapor de 0.01 kPa o més, o que tingui una volatilitat equivalent en les condicions particulars d'ús (Reial Decret 117, 2003).

En la pràctica, els compostos volàtils es classifiquen segons la seva temperatura d'ebullició en tres grans grups, identificats per les seves sigles en anglès:

VVOC	very volatile organic compounds	0°C fins 50 a 100°C
VOC	volatile organic compounds	50-100°C fins 250-260°C
SVOC	semi-volatile organic compounds	250-260°C fins 400-500°C

**Taula 3.1 Classificació dels COVs en funció de la seva T<sup>a</sup> d'ebullició**

L'agència de medi ambient del Regne Unit estableix una classificació dels COVs en funció de la seva perillositat. Aquesta classificació està basada en la realitzada per la TA-Luft<sup>1</sup> alemanya (Reial Decret 117, 2003).

Extremadament perillosos per a la salut	Com el benzè, clorur de vinil o 1,2-dicloretà
Compostos de classe A (poden provocar danys importants al medi ambient)	Com l'acetaldehid, anilina o tetraclorur de carboni
Compostos de classe B (amb menor impacte en el medi ambient)	Com l'acetona o etanol

**Taula 3.2 Classificació dels COVs en funció de la seva perillositat**

<sup>1</sup>TA Luft- Technical Instructions on Air Quality Control. Alemanya, 2002.

Les emissions de compostos orgànics volàtils a l'atmosfera poden ser nocives per a la salut i produir importants perjudicis als recursos naturals.

Les conseqüències sobre la salut poden anar des d'un grau elevat de toxicitat fins a l'absència d'efectes coneguts, depenent del compost i del grau d'exposició a ell.

Un dels inconvenients mediambientals d'aquests gasos és que participen activament en nombroses reaccions. Es barregen amb altres contaminants atmosfèrics i contribueixen a la formació de l'smog fotoquímic i a l'efecte hivernacle. Aquests compostos també són precursors de l'ozó troposfèric (Reial Decret 117, 2003; Environmental Protection Agency, 2001).

Cadascun dels grups anteriors té les seves particularitats. Per exemple, els VVOC afecten principalment a l'olor, i els SVOC són els responsables del pernicios efecte *fogging* en els automòbils (Norma EN 14288, 2003).

En activitats industrials es produeix l'emissió de compostos orgànics volàtils (COVs) per pèrdues per evaporació en instal·lacions que els utilitzen en algunes etapes dels seus processos industrials.

La legislació europea i espanyola vigent pretén que les empreses redueixin la quantitat de compostos orgànics volàtils que usen en els seus processos industrials.

La indústria de la pell, en el procés de fabricació del cuir, fa servir productes que contenen compostos orgànics volàtils sobretot en els processos de post-adobament i acabats.

Degut al desenvolupament actual de la legislació química (REACH) en la Unió Europea, la pressió que s'exerceix sobre les empreses d'adoberia respecte al desenvolupament sostenible i la cura responsable és important.

Per tot això, és necessari investigar la correlació entre el procés d'adobament de la pell i els compostos orgànics volàtils obtinguts en l'anàlisi de pells. S'ha d'intentar eliminar o reduir el seu ús i obtenir pells de la mateixa qualitat respectuoses amb el medi ambient.

## 2. El marc normatiu

El Consell de la Unió Europea va aprovar l'11 de març de 1999 la Directiva 1999/13/CE relativa a la limitació de les emissions de COVs degudes a l'ús de dissolvents orgànics en determinades activitats i instal·lacions.

La Directiva va ser transposada al Dret espanyol mitjançant el Reial Decret 117/2003, de 31 de gener, sobre limitació d'emissions de compostos orgànics volàtils degudes a l'ús de dissolvents en determinades activitats. El seu objectiu era evitar o reduir els efectes de les emissions de COVs sobre el medi ambient i les persones. Avaluant les possibilitats de substitució d'aquestes substàncies o, en el cas que aquesta actuació no fos viable, les alternatives per reduir-ne les emissions al medi.

A l'annex I del Reial Decret s'especifiquen les instal·lacions on s'aplica la normativa. La indústria del cuir està classificada a l'apartat 2 com a activat de recobriment.

Per complimentar la normativa anterior, el 21 d'abril de 2004 es va aprovar la Directiva 2004/42/CE del Parlament Europeu i del Consell, relativa a la limitació de les emissions de COVs degudes a l'ús de dissolvents orgànics en determinades pintures i vernissos i en els productes de renovació de l'acabat de vehicles, per la que es modificava la Directiva 1999/13/CE.

La transposició al dret espanyol es va realitzar el 24 de febrer de 2006, amb el Reial Decret 227/2006, pel que es complementava el règim jurídic sobre la limitació de les emissions de COVs en determinades pintures i vernissos i en els productes de renovació de l'acabat de vehicles. En ell s'estableixen una sèrie de requisits exigibles per la comercialització d'aquests productes. S'establia el contingut màxim de COVs en la seva composició, que s'havia d'assolir, en una primera fase, abans de l'1 de gener de 2007 i, en una fase posterior, abans de l'1 de gener de 2010.

La Directiva 1999/13/CE quedarà derogada el 7 de gener de 2014 per la Directiva 2010/75/UE de 24 de novembre de 2010, sobre les emissions industrials, prevenció i control integrats de la contaminació, que exposa disposicions per instal·lacions i activitats que utilitzen dissolvents orgànics i imposa valors límits d'emissió per aquestes instal·lacions.

### 3. La indústria de la pell i els compostos orgànics volàtils

L'emissió de compostos orgànics volàtils dels objectes manufacturats amb cuir és un tema d'especial interès en els articles de tapisseria, que es troben confinats en un espai interior. És especialment rellevant el cas dels automòbils i altres vehicles com les aeronaus. Conscients de l'enorme importància que les emissions de compostos volàtils tenen, no tan sols en la primera impressió d'un possible client al provar un automòbil, sinó també en els efectes sobre els usuaris, la major part de les empreses automobilístiques han desenvolupat els seus propis estàndards de qualitat com la PV 3341 del grup Volkswagen o GMW 8081 de General Motors. Aquestes normes estableixen mètodes d'anàlisi basats en la cromatografia en fase gas en headspace, i uns límits màxims de quantitats residuals de COVs del cuir molt restrictius (Schulz 2002).

No obstant, l'atenció respecte al contingut de COVs del cuir no hauria de limitar-se al sector de la pell per automoció i aeronàutica. Al cuir per tapisseria de mobiliari domèstic hauria d'atorgar-se la mateixa importància, doncs els efectes sobre les persones són els mateixos, les emissions del qual, com en els exemples anteriors, poden afectar a la confortabilitat i a la salut dels seus usuaris. Inclús, recollint la filosofia de la Directiva 1999/13/CE, l'atenció al contingut de COVs hauria d'estendre's a tot el sector del cuir.

Per tot això, l'estudi de la reducció de COVs és un tema d'especial interès amb el que s'està treballant en els últims anys.

L'origen dels compostos orgànics volàtils en la indústria de la pell es troba en les substàncies químiques utilitzades en les diferents etapes del procés de fabricació del cuir.

Els processos d'acabats són una de les fonts principals d'origen dels COVs. Fins fa pocs anys, l'acabat de la pell s'efectuava en una gran proporció en fase solvent orgànica, és a dir, usant substàncies orgàniques com a dissolvents de les resines, polímers, colorants i laques, substàncies que s'apliquen per conformar les diferents capes de l'acabat de la pell (Bacardit i Ollé 2007).

Actualment, per alguns articles es segueixen utilitzant productes dissolts en solvents orgànics com determinades tintures i laques de nitrocel·lulosa. En aquest últim cas s'ha de considerar que els solvents utilitzats, mesclades d'acetats d'etil, butil i isobutil entre d'altres,

amb diluents com acetona i toluè, no són solubles en aigua, per aquest motiu el rentat dels circuits ha d'efectuar-se amb acetona, consumint-se una major quantitat de solvent orgànic. No obstant, la major part dels processos s'efectuen amb formulacions en les que l'aigua és el solvent per aconseguir la solució o emulsió a aplicar (Bacardit i Ollé 2007).

L'adober en aquesta situació té la impressió de què, donat que les formulacions les prepara diluint els productes concentrats fonamentalment amb aigua, l'acabat de la pell és una operació que no consumeix dissolvents orgànics. No obstant, aquests productes concentrats si que contenen compostos orgànics volàtils, motiu pel qual en el procés d'acabat es produeixen emissions i les pells resultants contenen quantitats residuals de COVs (Bacardit i Ollé 2007).

Hi ha altres operacions dins el procés de fabricació d'un cuir, en les que es consumeixen solvents o estabilitzants orgànics volàtils i semi volàtils com en operacions de desgreixatge, concretament en el procés d'adobament de la pell ovina. En aquest cas, s'han de tenir precaucions en la recuperació dels banys, destil·lació dels solvents i l'emmagatzematge de les pells (Soler 2000).

Dos dels processos on s'obtenen COVs de forma inadvertida per l'adober són en el tractament de protecció amb fungicides i en el procés de greixatge. Els fungicides són en general molècules no solubles en aigua, i per això les emulsions incorporen solvents per incrementar la seva estabilitat. Els olis minerals que s'utilitzen pel greixatge poden contenir substàncies semi volàtils com parafines (C8-C15) o alquil benzens. En aquests casos les emissions, menors que en els acabats, es produeixen en l'assecatge de les pells, quedant també certs residus de COVs que es detecten en el cuir (Morera 2000).

Un altre aspecte rellevant des del punt de vista tecnològic és la possibilitat de que algun dels solvents utilitzats habitualment en les bases dels productes, com la N-metilpirrolidona en els poliuretans, poden arribar a ser objecte d'una prohibició en un futur no molt llunyà donat que ja ha estat inclosa en una llista de substàncies nocives (Environmental Protector Agency, 2001).

Amb tot això, és fonamental el desenvolupar nous productes pels processos d'adoberia amb baix contingut en dissolvent o sense ell, i promocionar el seu ús i aplicació en la

fabricació del cuir, demostrant que amb ells es poden assolir les mateixes prestacions. És essencial perquè tinguin èxit l'assegurar que s'obtenen pells de la mateixa qualitat.

El nostre grup d'investigació ha aconseguit la fabricació de pells de xarol amb efecte *pull-up* utilitzant en totes les capes d'acabat productes d'última generació en solució aquosa, reduint en gran mesura les emissions de compostos orgànics i el contingut de COVs del cuir. S'ha demostrat que la pell obtinguda amb aquesta formulació alternativa té les mateixes solideses i qualitat en general que l'obtinguda en fase solvent (Bacardit et al. 2009; Bacardit et al. 2008).

## 4. Normalització de la pell

A l'any 1947 es va crear la *International Union of Leather Technologists and Chemists Societies* (IULTCS). Aquest organisme està format per associacions de químics i tècnics del cuir. La IULTCS disposa de diverses comissions pel desenvolupament de mètodes normalitzats. La comissió mediambiental IUE, *International Union Environment*, es reuneix periòdicament per abordar i resoldre problemes mediambientals de les empreses adoberes i per tal d'anar difonent les millors pràctiques productives. Elaboren una sèrie de documents tècnics que recullen dades estadístiques de paràmetres relacionats amb els efluent residuals de la indústria adobera i fan recomanacions sobre la seva minimització i optimització de valors. Aquests documents es revisen anualment i recullen els diferents punts de vista dels països integrats a la IULTCS a través dels seus representants, mantenint així la seva vigència i actualitat.

### 4.1. Tecnologies netes per a la producció de cuir (IUE-1)

Una d'aquestes directrius tècniques, la IUE-1, fa una sèrie de recomanacions sobre l'aplicació de tecnologies netes en la fabricació de pell. La comissió IUE defineix la tecnologia més neta com la millor pràctica ambiental i econòmicament possible, *BATNEEC*, millor tecnologia disponible que no comporti costos excessius (International Union of Environment, 2008).

El document analitza detalladament les diferents etapes que formen part del procés d'adobament de la pell en relació a l'ús de COVs i fa les següents recomanacions:



A l'etapa de desgreixatge, tal i com s'ha comentat anteriorment, es poden utilitzar solvents. Aquesta pràctica es pot considerar tecnologia neta si el solvent residual es recupera quantitativament per destil·lació. Com alternativa a l'ús de solvents proposa utilitzar enzims que ajudin a degradar el greix de la pell. En un procés de desgreixatge aquós s'utilitzen tensioactius que per garantir una completa mobilització necessiten escalfar el bany, fet que pot provocar danys a la pell si no es controla adequadament (Soler 2000; International Union of Environment, 2008).

L'ús d'agents adobants aldehídics a l'etapa d'adobament, com el glutaraldehid, representen una tecnologia més neta pel que fa a l'obtenció d'una pell lliure de crom però en contrapartida aquests productes poden contribuir a alliberar COVs a l'ambient. La fabricació de pells lliures de metalls s'està utilitzant per obtenir pells de qualitat per tapissaria d'automòbils doncs proporciona una elevada estabilitat tèrmica (International Union of Environment, 2008).

Però, tal i com s'ha indicat amb anterioritat, és en l'acabat de la pell on hi ha el major consum de productes orgànics volàtils. Per aconseguir un procés més net és fonamental l'ús de productes d'acabats aquosos, però tal i com s'ha comentat a l'apartat anterior, s'ha de tenir en compte que les formulacions d'aquests productes contenen petites quantitats de solvent.

L'aplicació de les dispersions dels productes d'acabat al cuir es fa mitjançant maquinaria com la descrita a l'apartat 2.3.3 del capítol 2 (pàgina 18) . Solen ser bandes en continu, proveïdes de diferents sistemes d'aplicació. Una opció més adequada des del punt de vista mediambiental és l'aplicació de l'acabat a la pell mitjançant la màquina de rodets que recull la solució d'acabat mecànicament a la superfície i així s'aconsegueix reduir l'ús dels productes d'acabats en un 70% respecte a d'altres tècniques. O l'aplicació per cortina, on el cuir travessa una cortina de líquid d'acabat que es diposita sobre la superfície per obtenir un film gruixut. Però s'ha de considerar que aquestes tècniques no es poden usar per qualsevol tipus de cuir.

Una altra manera de reduir la descàrrega de productes contaminants al medi ambient quan s'apliquen per polvorització és fer servir els economitadors i/o pistoles HVLP (*high volume low pressure*). Equips que utilitzen gran quantitat d'aire a baixa pressió, amb el que

s'aconsegueix un efecte rebot molt menor i s'estalvia en productes químics. Però aquesta tècnica tampoc serveix per tots els tipus de pell, sobretot s'utilitza per tapisseria.

Moltes empreses han desenvolupat productes respectuosos amb el medi ambient, com colorants per acabats a pistola amb la reducció dels dissolvents en l'aplicació d'aquests productes (Adams et al. 2007).

## **4.2. Control d'olor a la indústria adobera (IUE-8)**

La comissió IUE ha recollit una sèrie de recomanacions sobre el control de l'alliberació d'olors a la indústria adobera en el document IUE-8, *recommendations for odour control in tannery*. És un tema a considerar des del punt de vista ambiental i a on intervenen les substàncies estudiades en aquesta tesi, els compostos orgànics volàtils.

El document fa referència al control d'olors a dins i fora de l'empresa. Es recomana que totes les zones estiguin ben ventilades i l'aire de les àrees on es generin olors sigui conduit i tractat adequadament mitjançant tractaments biològics o rentat utilitzant tractaments químics.

Les adoberies s'associen, sobretot, a les males olors. Aquestes tenen diversos orígens però provenen principalment de les emissions del sulfur d'hidrogen,  $H_2S$ , que es desprèn en el procés de desenclat, quan els efluents d'adoberia procedents de l'operació de pellam entren en contacte amb substàncies àcides. Les olors desagradables també poden tenir el seu origen en la putrefacció de les pells, dels retalls i de les carnasses.

Un altre dels orígens d'aquestes olors, tal i com s'ha indicat, està en l'ús de compostos orgànics volàtils. Molts dels COVs utilitzats en adoberies desprenen una forta olor i molts d'ells, incloent productes de base aquosa com el formaldehid o el glutaraldehid són tòxics en concentracions reduïdes a l'aire, el límit de seguretat pel formaldehid és de  $0.6 \text{ mg/m}^3$ . El document recomana controlar les concentracions d'aquests productes en l'aire durant el procés de fabricació i l'emmagatzematge del producte final i restringir al màxim l'ús d'aquests solvents (International Union of Environment, 2008).

Les pells emmagatzemades amb acabats que continguin dissolvents orgànics poden originar problemes de seguretat i higiene en els treballadors si la ventilació no és adequada.

### **4.3. Productes químics limitats en la pell (IUE-10)**

La recomanació IUE-10 sobre productes químics limitats en la pell de l'any 2007, es basa en les regulacions que s'estan implantant en varis països i té com a finalitat prevenir la presència d'alguns productes restringits. Algunes d'aquestes substàncies tenen el seu origen en l'ús d'alguns productes comercials utilitzats en diverses etapes del procés de curtició. Un d'aquests productes és el formaldehid que es pot utilitzar en les etapes d'adobament, readobament i acabat de la pell (International Union of Environment, 2007).

### **4.4. Higiene i seguretat en l'ús de productes químics en adoberia (IUE-11)**

La directriu IUE-11 fa recomanacions dirigides a la higiene i la seguretat laboral en relació a l'ús de productes químics en adoberia. Aquests consells s'han de tenir en compte alhora de manipular i emmagatzemar els productes químics. És necessari evitar l'exposició dels treballadors als productes químics, ja sigui mitjançant inhalació, ingestió o contacte dèrmic.

Els treballadors de la indústria adobera estan exposats per diverses vies a més de 250 productes químics diferents. Una d'aquestes és la inhalació en forma de substàncies presents en l'aire. La font perjudicial per l'operari potser tant el producte en si mateix, com qualsevol emissió generada durant la manipulació del producte. Quan els productes químics desprenguin vapors durant l'emmagatzematge, qualsevol treballador pot estar exposat a aquests contaminants generats en l'aire a qualsevol zona de l'àrea de treball.

Per una manipulació segura i correcte dels productes químics s'han de prendre una sèrie de mesures preventives:

- Eliminant sempre que sigui possible els productes perillosos del lloc de treball.
- Substituint productes de base solvent per altres de base aquosa en el procés de desgreixatge o en la fase d'acabats.

- Utilitzant sistemes d'extracció en cabines de polvorització.
- Quan sigui possible, utilitzant equips de baixa emissió, com màquines de rodets en lloc d'unitats de polvorització.
- Reduint la concentració de contaminants en l'aire circumdant, utilitzant ventilació general i corrent d'aire natural.
- Prevenint l'exposició del treballador a productes químics perillosos mitjançant l'ús d'equips de protecció.
- Substituint els colorants metàl·lics per altres de menys tòxics.

També s'ha de tenir en compte que s'usen dissolvents de neteja en diferents etapes del procés en operacions de manteniment.

Moltes d'aquestes recomanacions ja s'han descrit en la recomanació IUE-1, per tant, queda demostrat que el fet d'aplicar tecnologies més netes durant el procés de fabricació del cuir afavoreix unes condicions adequades d'higiene i seguretat laboral (International Union of Environment, 2008).

## 5. Millors Tècniques Disponibles

L'any 2003, *l'Information Exchange Forum*, IEF, d'acord amb la Directiva 96/61/CE, actualment modificada per la 2008/1/CE, relativa a la prevenció i el control integrat de la contaminació, IPPC, va aprovar el model BREF, *Bat REFerence*, documents de referència europeus sobre les Millors Tècniques Disponibles, MTD, amb l'objectiu de que les empreses europees anessin incorporant les millors tècniques disponibles en els seus processos productius. A partir d'aquesta directiva, es van fer uns estudis per a cadascun dels sectors industrials, identificant els principals impactes ambientals del procés, les millors tècniques disponibles i també les tecnologies en estudi que encara millorarien més el procés.

Les empreses europees han anat millorant els seus processos en els darrers anys d'acord amb aquesta directiva, traduïda a Catalunya com la llei d'intervenció integral de l'administració ambiental o IIAA.

Les millors tècniques disponibles són una eina bàsica per assolir el desenvolupament sostenible, i a més, permeten interrelacionar el sistema de requeriments obligatoris de la IIAA amb el sistema voluntari de gestió ambiental EMAS (*Eco-Management and Audit Scheme*).

Per tot això, el Departament de Medi Ambient i Habitatge va realitzar un intercanvi d'informació sobre millors tècniques disponibles a Espanya en alguns sectors, com ajuda per concedir l'autorització ambiental integrada i a l'any 2003 va editar el document BREF sobre les millors tècniques disponibles a Espanya aplicables a la indústria d'adobament de la pell.

Aquest document facilita informació per aquest sector empresarial de manera que aquest inclogui en la seva estratègia empresarial, des del primer moment, metodologies de millora mediambiental continua, aconseguint el compliment legislatiu sent competitiu.

En aquesta guia es donen directrius pels processos d'acabats lliures de solvent. S'apunten pautes a seguir, com poden ser la substitució dels sistemes basats en dissolvents orgànics no halogenats per sistemes aquosos, sistemes de baix contingut en dissolvents orgànics, o sistemes basats en dissolvents orgànics no aromàtics o disminuir la proporció de dissolvents en las bases. Aquestes formulacions es van començar a aplicar per a la fabricació de pells per tapissaria d'automòbil i de mobiliari. No obstant, el mateix document de l'any 2003 advertia que els sistemes aquosos poden no ser possibles per alguns casos de pells d'alta qualitat en els acabats (Guía de Mejores Técnicas Disponibles, 2003; Centelles 2005).

A continuació es resumeixen les millors tècniques disponibles que formen part de les diferents etapes del procés de fabricació de la pell, moltes d'elles coincideixen amb les recomanacions que s'exposen en els documents tècnics elaborats per la IUE de la IULTCS, i ja s'han descrit en l'apartat 4 d'aquest capítol.

### **5.1. MTD sobre substitució de productes químics**

Tracta l'ús de productes químics menys contaminants en substitució d'aquells que tenen un elevat potencial contaminant o característiques tòxiques.

## 5.2. MTD per a la substitució de dissolvents orgànics no halogenats

- Substitució de processos de desgreixatge: és aconsellable utilitzar un sol dissolvent i evitar les mescles de dissolvents, per poder recuperar-lo i reutilitzar-lo després de la destil·lació.
- Substitució de dissolvents en els sistemes d'acabat: es poden utilitzar sistemes d'acabat en base aquosa, excepte quan el producte requereixi uns elevats estàndards de qualitat de resistència. Es poden utilitzar també sistemes d'acabat amb proporcions baixes de dissolvent i sistemes d'acabat amb baix contingut d'aromàtics.

## 5.3. MTD per a la substitució d'agents de greixatge

- Utilitzar greixants lliures de compostos orgànics halogenats, excepte en cuirs resistents a l'aigua.
- Emprar barreges lliures de dissolvents i, si no és possible, emprar mescles amb un baix contingut de dissolvents.

## 5.4. MTD per a la substitució d'agents d'acabat

- Substituir els sistemes tradicionals basats en productes polimèrics per lligants (*binders*) basats en resines amb menys contingut de monòmers.
- Substituir dissolvents orgànics per sistemes aquosos quan sigui possible.

## 5.5. MTD en l'etapa d'acabat

- Màquina de rodets o màquina *roller*: respecte al mètode clàssic de polvorització, permet una reducció de fins a un 70% de producte d'acabat.
- Pistoles de polvorització HVLP: permet millorar l'eficàcia de la polvorització fins a un 75%. No és utilitzable per a certs tipus de productes. S'usa principalment per a tapisseria.

- Pistoles de polvorització *air-less*: l'acabat és projectat sense la utilització d'aire. Permet millorar l'eficàcia de la polvorització fins a un 75%.

## 5.6. MTD per la gestió de les emissions a l'atmosfera

La prevenció de la formació d'olors és l'aspecte a que han de dirigir-se les accions més importants (Centelles 2005):

- Cal prevenir la formació de sulfur d'hidrogen a les aigües residuals de pellam i calciner. És convenient recollir les aigües residuals separadament d'altres aigües.
- L'amoníac i el sulfur d'hidrogen que provenen del desencalçament, el píquel i la tintura poden tractar-se mitjançant, per exemple, torres de rentat.
- Els compostos orgànics volàtils provinents del desgreixatge, l'assecatge i l'acabat poden tractar-se mitjançant torres de rentat.
- Les emissions diverses dels tractaments d'aigües residuals poden tractar-se mitjançant torres de rentat, absorció o biofiltres.

## 6. La qualitat de les pells

La qualitat d'un producte en termes generals es defineix com el seu grau d'aptitud per aconseguir la satisfacció de les necessitats i desitjos del seu consumidor (Font 2002).

Les directrius de qualitat redactades per diferents institucions i entitats especifiquen els assajos que són importants per l'avaluació del cuir destinat a un ús concret, i els valors mínims i màxims que han d'aconseguir en aquests assajos perquè siguin considerats cuirs de qualitat. La qualitat d'un cuir és un concepte col·lectiu que resulta de considerar globalment els valors estètics i sensorials, les propietats d'ús, els factors econòmics i la qualitat ecològica (Font 2002).

En molts mercats estan implantats els segells ecològics, *ecolabeling*, que acrediten que el producte adquirit està exempt de substàncies nocives o que ho està per sota d'uns valors que amb els coneixements actuals no són perjudicials per la salut i confort dels usuaris ni pel medi on revertirà el producte un cop acabada la seva vida útil. La concessió d'aquest

segell s'haurà de fer basant-se en l'acompliment d'uns requisits formulats per escrit i comprovables mitjançant anàlisi, per part d'un institut o centre de recerca. D'aquesta forma el consumidor trobarà una garantia seriosa que li permetrà discriminar entre productes similars. A Alemanya existeixen varies eco etiquetes per a productes tèxtils i de pell de les quals la que ha adquirit major rellevància internacional és la Oeko-Tex® (Oeko-Tex® Standard 100, 2012).

Les etiquetes ecològiques també contenen especificacions de qualitat, és el que s'anomena qualitat ecològica. L'ús d'aquestes etiquetes es concedeix als productes que acrediten el compliment dels criteris ecològics propis d'aquesta etiqueta mitjançant el corresponent conjunt assajos. Alguns d'aquests requisits poden ser l'ús de sistemes d'acabat totalment en base aquosa o la reducció d'emissions de compostos orgànics volàtils.

La major part d'aquestes etiquetes tenen un origen no governamental, però n'hi ha d'altres promogudes per organismes públics oficials. Recentment, mitjançant la resolució del Ministeri de Medi Ambient i Habitatge, MAH/4084/2008, del de 4 de juliol, es van establir els criteris mediambientals per a l'atorgament del distintiu de garantia de qualitat ambiental als productes de pell.

Per obtenir el distintiu de garantia de qualitat ambiental, el producte ha de complir els criteris especificats en l'annex d'aquesta resolució, els quals tenen per objectiu la fabricació o transformació dels productes de pell, mitjançant l'ús racional i l'estalvi de recursos, la minimització de residus i la reducció en la utilització de certes substàncies susceptibles de produir impactes ambientals significants.

Fa referència al contingut de substàncies perilloses com poden ser els dissolvents orgànics. En aquest cas s'han de complir les normes i límits d'emissió de compostos orgànics volàtils establerts a la normativa en totes les etapes d'elaboració del producte. El sol·licitant haurà de disposar d'un programa de gestió en el qual es comptabilitzi la substitució de dissolvents orgànics i la seva reducció. Així mateix, està obligat a aportar un registre del tipus de substàncies amb dissolvents que utilitza (Resolució TES/209, 2012).



## Capítol 4. Instrumentació analítica

### 1. Introducció

A l'iniciar el treball experimental d'aquesta tesi s'ha posat a punt la metodologia analítica utilitzada per determinar l'emissió de compostos orgànics volàtils dels materials que formen part de l'interior dels vehicles. Aquestes normes desenvolupades per les empreses d'automòbils es basen en la tècnica de preparació de mostra headspace acoblada a la cromatografia de gasos amb detector de masses MS o de ionització de flama FID (Schulz 2002).

El laboratori on es realitza el treball experimental disposa d'un cromatògraf de gasos Konik HRGC 4000B i un injector automàtic Konik Robokrom (imatge 4.1). Aquest robot es pot configurar entre d'altres modes com a automostrejador de líquids per CG, per headspace estàtic o per microextracció en fase sòlida. El cromatògraf de gasos porta acoblat un detector de masses Konik MS Q12 amb sistema de ionització d'impacte electrònic (EI), i la llibreria d'espectres de masses NIST05 (*National Institute of Standards and Technology*) que facilita la identificació de més de 200.000 substàncies.



Imatge 4.1 Konik HRGC 4000B-Robokrom-MS Q12

Amb la finalitat de millorar considerablement la sensibilitat, la rapidesa i sobretot la quantitat i qualitat de la informació que proporcionen els mètodes analítics que utilitzen les normes del sector automobilístic s'ha posat a punt una nova tècnica de preparació de mostra aplicable a mostres de pell, la microextracció en fase sòlida (*SPME, Solid Phase MicroExtraction*). La capacitat de generar informació d'aquesta tècnica no es limitarà al sector de la tapisseria. S'utilitzarà en tot tipus de pells: per calçat, bosses de mà, complements i també per confecció.

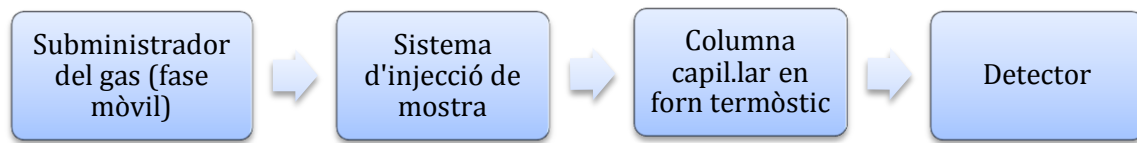
## 2. Cromatografia de gasos

La cromatografia és un mètode analític utilitzat àmpliament en la separació, identificació i determinació dels components químics en mescles complexes. S'utilitza àmpliament per reconèixer la presència o l'absència de components en mescles que contenen un número limitat d'espècies quines identitats són conegudes.

La cromatografia és una tècnica en la qual els components d'una mescla són separats gràcies a les diferents velocitats que aquesta adquireix al circular a través d'una fase estacionaria sota l'impuls d'una fase mòbil. Totes les separacions cromatogràfiques es basen en diferències en el grau al qual els soluts es reparteixen entre la fase mòbil i l'estacionaria (Skoog 1995).

En la cromatografia de gasos (CG), els components d'una mostra que es vaporitza són fraccionats com a conseqüència de ser repartits entre una fase gasosa mòbil i una fase estacionaria mantingudes en una columna. En general, la fase estacionaria és un líquid no volàtil suportat en una paret capil·lar amb partícules sòlides inerts (Christian 2009).

Els components bàsics d'un instrument típic per realitzar la cromatografia de gasos són:



**Esquema 4.1 Components bàsics d'un cromatògraf de gasos**

La mostra es detecta automàticament quan surt de la columna mitjançant diversos detectors la resposta dels quals depèn de la composició del vapor. Si un detector que respongui a la concentració de solut es col·loca a l'extrem de la columna i la seva senyal es representa com una funció del temps s'obtenen una sèrie de pics simètrics, que constitueixen el cromatograma, útil per l'anàlisi qualitatiu i quantitatiu.

El temps de retenció ( $t_R$ ) d'un component és el temps que transcorre entre la injecció d'una mostra i l'aparició d'un pic de solut en el detector d'una columna cromatogràfica. Els sistemes de detecció en cromatografia fan una lectura automàtica de les àrees dels màxims i també dels seus temps de retenció. Les posicions dels pics sobre l'eix dels temps s'utilitzen per identificar els components de la mostra i les àrees dels pics proporcionen una mesura quantitativa de la quantitat de cada espècie (Skoog 1995).

La cromatografia quantitativa es basa en una comparació, d'alçada o de l'àrea del pic d'un analit, amb el d'un o més patrons. Si es controlen les condicions, ambdós paràmetres varien linealment amb la concentració. El mètode més directe per anàlisi cromatogràfic quantitatiu comprèn la preparació d'una sèrie de solucions patrons que estan relacionades amb la composició del problema. S'obtenen els cromatogrames pels patrons i es representa les àrees dels pics com una funció de la concentració.

Un mètode important en l'anàlisi quantitatiu és l'ús d'estàndards interns. En aquest cas, a la mostra i als patrons se'ls hi addiciona una quantitat igual de solut amb temps de retenció proper al de l'analit. Es mesura la relació de l'àrea del màxim de l'analit amb la del màxim del patró intern. Aquests valors s'utilitzen per preparar la corba de calibratge i determinar la concentració desconeguda. Aquest mètode compensa petites variacions en

la quantitat afegida, en la velocitat de flux o en les condicions cromatogràfiques (Christian 2009).

## **2.1. Detectores per cromatografia de gasos**

El detector és un dispositiu capaç de percebre variacions en la composició del gas que surt de la columna transformant aquesta variació de concentracions en canvis d'alguna propietat selectiva. Els dispositius per la detecció en cromatografia han de respondre ràpidament a concentracions molt petites de soluts a mesura que surten de la columna (Skoog 2010).

A continuació es descriuen els 2 detectors que s'han utilitzat en aquesta tesi.

### **2.1.1. Detector de ionització de flama**

Els detectors de ionització de flama (*FID, flame ionization detector*) són els més utilitzats. Aquests dispositius es basen en el fet que la major part dels compostos orgànics, quan es pirolitzen a la temperatura d'una flama d'hidrogen/aire, produeixen intermediaris iònics que condueixen l'electricitat a través de la flama. La resposta depèn de la quantitat d'àtoms de carboni en la mostra i de l'estat d'oxidació del carboni (Christian 2009).

Aquest detector és adequat per a totes les substàncies orgàniques, té una sensibilitat excel·lent, resposta lineal, poc soroll i permet mesurar components en concentracions de parts per milió (Skoog 1995).

### **2.1.2. Espectròmetre de masses**

Un cromatograma proporciona només una part de la informació de cada espècie d'una mescla, el temps de retenció, l'aplicació de la tècnica a l'anàlisi qualitatiu de mostres complexes de composició desconeguda és limitada. L'aparició d'un màxim cromatogràfic a un determinat temps de retenció suggereix, però no garanteix, la presència de determinat compost. La probabilitat de que la identificació sigui positiva depèn de factors com el tipus i la complexitat de la mostra i dels procediments de preparació de mostra que s'utilitzin. Aquesta limitació s'ha vist compensada enllaçant les columnes a espectròmetres de masses. L'espectròmetre de masses és un detector sensible i selectiu, i quan s'utilitza acoblat a una columna capil·lar de CG, permet identificar i quantificar mescles

desconegudes i complexes de traces de substàncies, gràcies a l'existència d'extenses llibreries d'espectres CG-MS que fan possible la identificació de nombrosos compostos (Christian 2009).

Un espectre de masses és un registre de l'abundància relativa d'una sèrie de ions de masses diferents que es formen quan una mostra d'un compost es bombardeja amb electrons d'alta energia en un espectròmetre de masses.

Una quantitat petita d'un compost s'introdueix en un espectròmetre de masses, on es vaporitza i posteriorment s'ionitza. Les molècules vaporitzades, en un dels mètodes més freqüents de ionització, són bombardejades amb un feix d'electrons d'alta energia. Aquest bombardeig provoca la pèrdua d'un electró de la molècula del compost i la formació d'un catió radical, l'ió molecular, una espècie amb un electró no aparellat i una càrrega positiva (Yurkanis 2008).

El bombardeig amb electrons injecta una elevada energia cinètica als ions moleculars i la major part d'ells es trenquen en cations més petits, radicals i molècules neutres. Les formes de fragmentació que s'observen en els diferents tipus de compostos són característiques de les seves estructures. L'espectròmetre de masses separa aquests cations d'acord amb la seva relació massa/càrrega,  $m/z$ , registra les seves masses i l'abundància relativa. L'ió més abundant de l'espectre es registra com el pic base i se li assigna una abundància del 100% (Ege 1998).

L'espectre de masses d'un compost, sigui quina sigui la seva complexitat, és únic en la distribució dels seus pics i la intensitat relativa d'aquests, pel que pot servir com a "empremta dactilar" del compost. Es requereix una quantitat molt petita per obtenir l'espectre de masses, per tant, representa una eina molt poderosa per la identificació de compostos dels que es disposa de quantitats mínimes (Skoog 2010).

Els espectròmetres de masses consten de 5 regions principals, el sistema d'introducció de la mostra, la font de ionització, el sistema d'acceleració i extracció de ions, l'analitzador de masses i el sistema de col·lecció, amplificació i registre dels ions.



**Esquema 4.2 Components d'un espectròmetre de masses (Christian 2009)**

Els components de l'espectròmetre de masses, a excepció del processador de la senyal i el dispositiu de lectura, necessiten disposar d'un sistema de buit adequat perquè les partícules carregades, inclosos els electrons, poden interaccionar amb els components de l'atmosfera i com a conseqüència ser destruïts (Skoog 2010).

### 2.1.2.1. Espectròmetre de masses Konik MSQ12

En l'espectròmetre de masses Konik MSQ12, el sistema de buit està basat en una càmera d'alumini monobloc. El buit diferencial entre la font i l'analitzador es realitza gràcies a dos bombes turbomol·leculars híbrides de 200 L/s de cabal cadascuna, de poc soroll, refrigerades per aire i recolzades per una bomba rotativa de paletes de doble etapa de 5 m<sup>3</sup>/h. El buit diferencial millora el rendiment global de l'aparell i augmenta la transmissió de les masses més altes.

La interfase directa GC-MS d'alta temperatura preveu punts calents que degraden la mostra i punts freds que provoquen la seva condensació.

La font de ionització d'impacte electrònic (*EI, electronic impact*) està formada per la càmera de ionització, les lents d'extracció i focalització i el filament d'emissió de llarga durada. Es basa en el principi bàsic de que minimitzant la quantitat de líquid i aplicant un elevat buit és possible eliminar el dissolvent i deixar l'analit en fase vapor per la ionització. En el sistema de ionització d'impacte electrònic, un feix d'electrons d'alta energia, normalment de 70 eV, s'emet des d'un filament incandescent de tungstè, s'accelera al pas entre dos elèctrodes i impacte posteriorment amb l'analit en fase vapor generant un feix de ions d'analit que posteriorment es dirigeix a l'analitzador. La temperatura de la font de ionització es controla fins els 300°C. La corrent d'emissió és programable entre 0 i 2 mA i l'energia dels electrons entre 0 i 250 eV (Konik-Tech, 2006)

El detector del MSQ12 es fonamenta en dínodes no alineats d'alta energia d'acceleració i un fotomultiplicador. La lent electrostàtica *focus-out* focalitza els ions a l'analitzador de masses quadrupolar, un "filtre de masses" que només permet el pas de ions específics. Presenta com avantatge una elevada velocitat d'escombrada. Està format per quatre barres cilíndriques paral·leles que actuen com elèctrodes. Per obtenir l'espectre de masses amb aquest dispositiu, els ions s'acceleren en l'espai entre les barres mitjançant un potencial de 5 a 10 V (Skoog 2010).

L'espectròmetre de masses pot adquirir dades de la relació  $m/z$  mitjançant exploració contínua d'un rang de masses per obtenir espectres de massa de cada pic cromatogràfic, en el mode de corrent iònica total (*TIC, total ion current*) o monitoritzant una relació  $m/z$  específica en el mode de ions selectius (*SIM, selected ion monitoring*), pel que es detecten les molècules que produeixen un ió o fragment molecular amb aquesta relació (Christian, 2009).

### 3. Tècniques de preparació de mostra

Les tècniques de preparació de mostra són mètodes que s'utilitzen per aïllar analits de matrius complexes de mostra abans del seu anàlisi cromatogràfic.

A continuació es detallen les tècniques més habituals i es descriu amb detall la tècnica de preparació de mostra, microextracció en fase sòlida, utilitzada en els mètodes desenvolupats en aquesta tesi.

#### 3.1. Extracció amb dissolvents

El mètode d'extracció amb dissolvents consisteix en la distribució o repartiment d'un solut entre dos fases líquides immiscibles. És una tècnica útil per fer separacions molt ràpides de substàncies orgàniques i inorgàniques.

Les extraccions líquid-líquid tenen certes limitacions. Els dissolvents per extracció es limiten als que són immiscibles amb aigua. Es tendeixen a formar emulsions a l'agitar els dissolvents i s'utilitzen volums relativament grans de dissolvents que generen un gran problema per eliminar els residus (Christian 2009).

### 3.2. Extracció en fase sòlida

En el mètode d'extracció en fase sòlida (*SPE, solid-phase extraction*) s'uneixen grups funcionals hidrofòbics a superfícies de partícules sòlides i funcionen com a fase extractora. La naturalesa de la fase extractora pot variar per permetre l'extracció de diferents classes de compostos. És una tècnica molt usada per depurar i concentrar mostres abans de l'anàlisi cromatogràfic. Amb aquesta tècnica es redueix la necessitat d'utilitzar grans volums de dissolvents orgànics (Christian 2009).

### 3.3. Headspace o espai de cap estàtic

La tècnica *headspace* (HS) o d'anàlisi de l'espai de cap és un mètode de mostreig que permet prendre una alíquota de fase gas (vapor) en equilibri amb una matriu líquida o sòlida, col·locada en un recipient tancat durant un temps i temperatura definits, pel seu posterior anàlisi per cromatografia de gasos. L'anàlisi de l'espai de cap permet mostrejar de forma fàcil substàncies volàtils (Hachenberg i Schmidt 1977).

S'anomena espai de cap estàtic perquè aquest mostreig té lloc majoritàriament en condicions d'equilibri en un sistema estàtic. A l'equilibri, la distribució dels analits entre les dues fases depèn dels seus coeficients de distribució ( $K$ ). La composició de l'analit a la mostra original pot determinar-se a partir dels resultats analítics d'aquesta alíquota. És una tècnica sensible adequada per determinar compostos volàtils en mostres sòlides o líquides (Christian 2009).

### 3.4. Desorció tèrmica

La desorció tèrmica (*TD, thermal desorption*) és un tècnica en la que s'escalfen mostres sòlides i semi sòlides sota el flux d'un gas inert. Els compostos orgànics volàtils i semi volàtils s'extreuen de la matriu de la mostra i passen a la corrent gasosa, la qual s'introdueix en un cromatògraf de gasos (Christian 2009).

Amb aquesta tècnica es simplifica la preparació de la mostra i s'evita la necessitat de dissoldre les mostres o d'utilitzar extracció amb dissolvents.



### 3.5. Purga i trampa

La tècnica de purga i trampa (P&T) és una variació de l'anàlisi per desorció tèrmica a on les substàncies volàtils es purguen d'una mostra líquida col·locada en un recipient fent bombollear un gas, per exemple aire, a través d'ella i recol·lectant les substàncies volàtils en un tub que conté un sorbent adequat. Les substàncies capturades s'analitzen desorbint-les tèrmicament. Aquesta tècnica és una variant de l'anàlisi de l'espai de cap, on els analits es concentren abans d'introduir-los al cromatògraf de gasos (SKC Inc, USA).

### 3.6. Microextracció en fase sòlida (SPME)

La microextracció en fase sòlida o SPME (*Solid Phase MicroExtraction*) és una tècnica de preparació de mostra sense dissolvent que s'utilitza per l'extracció de compostos orgànics volàtils i semi volàtils. La tècnica SPME elimina la majoria d'inconvenients que presenten altres mètodes com l'ús de dissolvents tòxics i contaminants, temps de preparació de mostra excessiu, processos de múltiples etapes que causen pèrdues de l'analit i elevat cost (Pawliszyn 2009).

Existeixen molts camps on encara no s'ha aplicat aquesta tècnica de preparació de mostra. I obre un ventall enorme de possibilitats tal i com es detalla en l'apartat 4 d'aquest capítol.

La tècnica de mostreig SPME consisteix en exposar una petita quantitat de fase extractiva, el revestiment d'una fibra, a una mostra durant un temps determinat. Es produeix una transferència d'analits des de la matriu de la mostra fins la fase que recobreix la fibra.

El revestiment de la fibra recull els compostos de la mostra per absorció o adsorció. Es recobreix una fibra de sílice fosa amb un adsorbent sòlid o un polímer immobilitzat o amb un combinació d'ambdós.

En la figura 4.1 es representa una fibra portàtil per SPME amb tots els seus components.

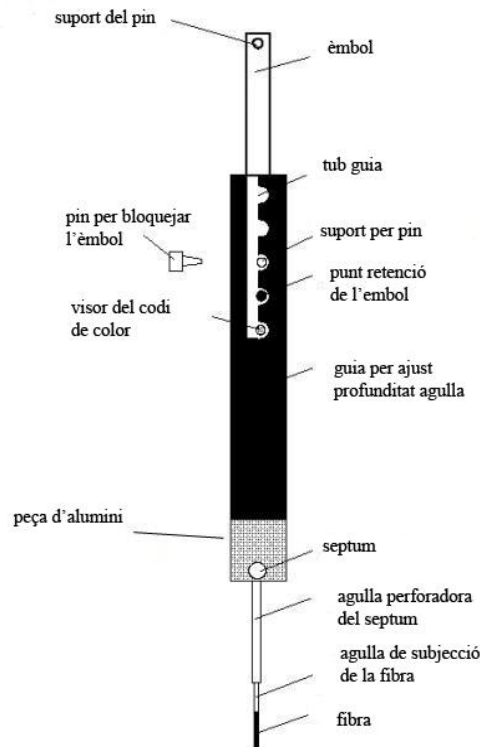


Figura 4.1 Esquema d'una fibra portàtil per SPME (Supelco Bulletin 1998)

L'extracció de les mostres usant SPME es pot aconseguir (figura 4.2) per immersió directa de la fibra a dins de la mostra, col·locant la fibra en mode headspace sobre la mostra o amb extracció amb protecció de membrana (Pawliszyn 2009).

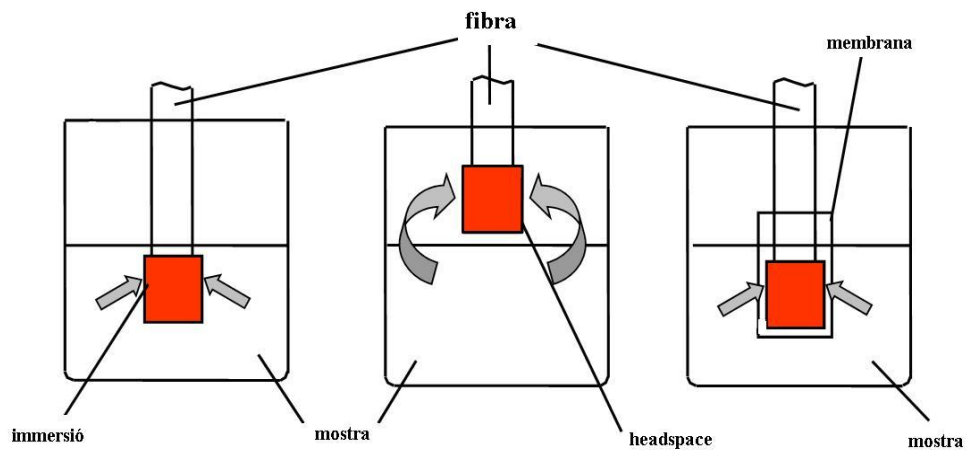


Figura 4.2 Modes d'operació SPME. Extracció directa, headspace i protecció de membrana (Pawliszyn 2009)

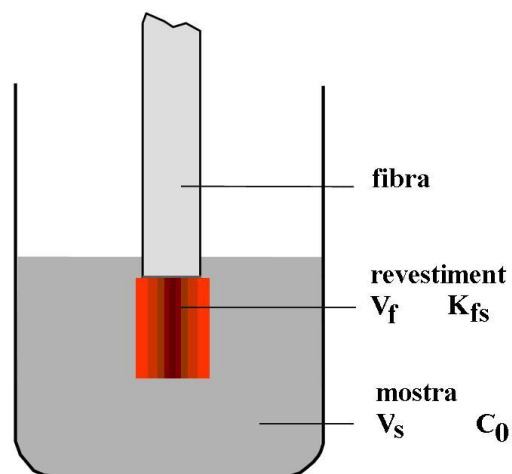
En el mode d'extracció directa, la fibra s'insereix directament dins la mostra i els analits s'extreuen directament des de la matriu de la mostra fins la fase d'extracció. Per aconseguir una ràpida extracció, durant aquest procés és necessari agitar la mostra per facilitar el transport dels analits des de la solució a la fibra (Lord i Pawliszyn 2000).

L'extracció directa s'utilitza per analits de baixa i mitja volatilitat i en matrius gasoses i líquides preferiblement netes.

En el mode headspace el mostreig es realitza en el vapor després des de la matriu de la mostra. Els analits relativament volàtils es transporten des del vapor fins a la fibra. En aquest procés la temperatura durant l'extracció és un dels paràmetres importants a controlar. Aquest mode s'usa per analits de mitja i alta volatilitat i en matrius líquides i sòlides (Pawliszyn 1997b).

Per mostres que contenen analits no volàtils i compostos d'alt pes molecular que interfereixen en l'extracció és més reproducible utilitzar el mode de protecció de membrana (Pawliszyn 2009).

El procés de microextracció es considera finalitzat quan la concentració de l'analit assoleix l'equilibri entre la matriu de la mostra i el revestiment de la fibra (Lord i Pawliszyn 2000).



**Figura 4.3 Preparació de mostra amb SPME (Pawliszyn 2009)**

Les condicions d'equilibri es descriuen a l'equació 4.1 d'acord amb la llei de conservació de la massa, si només són considerades dues fases, la matriu de la mostra i el revestiment de la fibra.

$$C_0 \cdot V_S = C_S^\infty \cdot V_S + C_f^\infty \cdot V_f \quad (\text{Equació 4.1})$$

on;

$C_0$  = concentració inicial d'analit a la matriu de la mostra

$V_S$  = volum de mostra

$V_f$  = volum de revestiment de la fibra

$C_S^\infty$  = concentració analit en equilibri a la matriu de la mostra

$C_f^\infty$  = concentració analit en equilibri al revestiment de la fibra

El coeficient de distribució ( $K_{fs}$ ) de l'analit entre el revestiment de la fibra i la matriu de la mostra es defineix com:

$$K_{fs} = \frac{C_f^\infty}{C_S^\infty} \quad (\text{Equació 4.2})$$

Combinant les dues equacions anteriors, 4.1 i 4.2, es pot calcular el número de mols ( $n$ ) extrets per la fibra segons l'equació:

$$n = C_f^\infty \cdot V_f = C_0 \cdot \left( \frac{K_{fs} \cdot V_S \cdot V_f}{K_{fs} \cdot V_f + V_S} \right) \quad (\text{Equació 4.3})$$

L'equació 4.3 indica que la quantitat d'analit extret sobre el revestiment és linealment proporcional a la concentració d'analit en la mostra, sent la base analítica per a quantificar amb SPME.

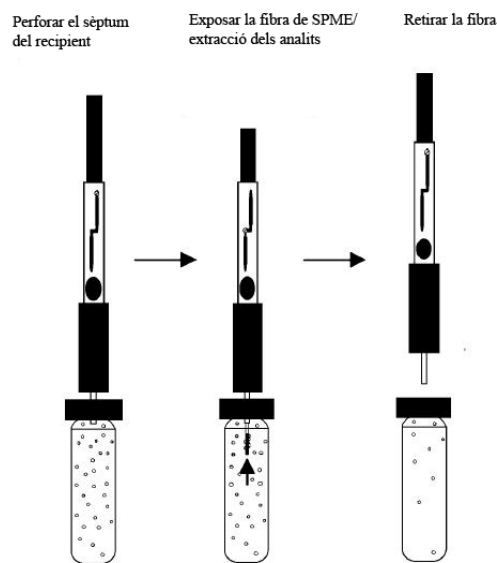
Quant el volum de mostra és important, l'equació 4.3 es simplifica a:

$$n = K_{fs} \cdot V_f \cdot C_0 \quad (\text{Equació 4.4})$$

Que indica la utilitat de la tècnica quan el volum de mostra és desconegut. A la pràctica això significa que la fibra es pot exposar directament a l'ambient, a l'aigua, etc. La quantitat

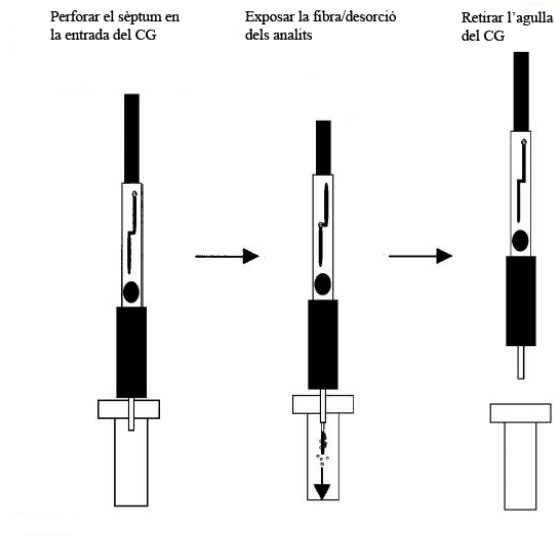
d'analit extret correspondrà directament a la concentració que hi ha a la matriu sense dependre del volum de mostra (Pawliszyn 2009).

Durant el procés d'extracció la mostra es col·loca en un vial tancat, es perfora el sèptum, s'exposa la fibra a la mostra en continua agitació si és necessari, directament o amb headspace, durant un període de temps que oscil·la generalment entre 15 i 30 minuts. L'analit s'absorbeix o adsorbeix en ella. Passat aquest temps es retira la fibra del vial per la seva posterior desorció.



**Figura 4.4 Procés d'extracció per immersió (Supelco Bulletin, 1998)**

A continuació la fibra de SPME s'introdueix en l'injector del cromatògraf de gasos perquè es produeixi el procés de desorció i el posterior anàlisi.



**Figura 4.5 Procés de desorció (Supelco Bulletin, 1998)**

La desorció és total i la fibra es reutilitzable amb una vida útil d'entre 50 i 100 injeccions (Pawliszyn 2002).

A l'hora de seleccionar la fibra adequada a la mostra a analitzar s'han de considerar una sèrie de factors importants com són el pes molecular, la volatilitat, la polaritat, el nivell de concentració de l'analit i la complexitat de la matriu de la mostra.

## 4. Tècniques analítiques per determinar compostos orgànics volàtils

La cromatografia de gasos i el seu acoblament amb l'espectrometria de masses (GC-MS) són tècniques que constitueixen l'eina més important per separar, identificar i quantificar els compostos volàtils i semi volàtils de mesclures complexes (Allwood i Goodacre 2010).

Les tècniques més conegudes per l'extracció de compostos orgànics d'una mostra són purga i trampa (P&T), mètodes headspace (HS) per concentració de volàtils, extracció líquid-líquid i extracció en fase sòlida. Tot i que aquests mètodes presenten diversos inconvenients, tal i com s'ha descrit a l'apartat 3, com potser l'elevat cost i el temps de preparació excessiu (Pawliszyn 2009).

De les tècniques citades, per l'anàlisi de compostos de volatilitat elevada s'utilitza la tècnica d'injecció espai de cap o headspace doncs minimitza la manipulació de mostra i es poden determinar compostos que es perdrien fàcilment per altres mètodes d'extracció (Hachenberg i Schmidt 1977).

La combinació de la tècnica de preparació de mostra HS amb CG-MS millora considerablement l'automatització de la tècnica de determinació de traces de compostos orgànics volàtils en matrius complexes. Amb aquesta tècnica també s'aconsegueix millorar els límits de detecció dels mètodes analítics (Johnson 2004).

Les normes que han desenvolupat les empreses d'automòbils, per exemple la PV 3341 del grup Volkswagen o la GMW 8081 de General Motors, estableixen mètodes d'anàlisi basats en headspace acoblat a cromatografia en fase gas per definir els estàndards de qualitat del cuir de tapisseria en relació als compostos orgànics volàtils (Schulz 2002).

Però en els últims anys s'estan efectuant molts esforços per millorar en sensibilitat i rapidesa els mètodes analítics. La microextracció en fase sòlida és una tècnica de preparació de mostra que va ser desenvolupada per J. Pawliszyn per atendre les necessitats de millorar en aquest aspecte la rapidesa i evitar l'ús de dissolvents. La SPME és una tècnica ràpida, no requereix manipulació de mostra, aconsegueix l'extracció i concentració de forma simultània i permet l'extracció de l'analit "in situ". Per tot això, en els últims anys ha augmentat considerablement la seva aplicació a l'anàlisi d'aliments, de productes farmacèutics i cosmètics, determinació de paràmetres ambientals, control de processos, anàlisis clínics i de drogues, etc. (Pawliszyn 1997).

El rang d'analits que es pot analitzar per SPME inclou volàtils, semi volàtils i no volàtils orgànics i inorgànics. És una tècnica que es pot acoblar a cromatografia de gasos, cromatografia líquida d'alta resolució, electroforesis capil·lar i espectrometria de masses. Estudis realitzats en diferents camps demostren que aquesta tècnica pot complir les especificacions de mètodes oficials comparable amb tècniques més tradicionals d'anàlisi com poden ser headspace estàtic, purga i trampa, extracció líquid-líquid i extracció en fase sòlida (Pawliszyn 2009).

Amb SPME la volatilitat dels compostos a determinar no és un factor limitant com pel cas de la tècnica headspace o purga i trampa, es poden determinar molt ràpidament compostos no volàtils. El límit de detecció és de l'ordre de ppt, molt més baix que per les tècniques HS o P&T (Club Usuarios SPME, Espanya).

Pfannkock et al. en un estudi sobre l'anàlisi de volàtils en diverses matrius sòlides polimèriques compara l'anàlisi usant CG amb tres tècniques d'introducció de mostra directa: headspace estàtic, microextracció en fase sòlida i desorció tèrmica. La sensibilitat obtinguda amb la tècnica SPME és entre 10 i 50 vegades més alta que mitjançant headspace estàtic (Pfannkock i Whitecavage 2004).

Larroque et al. han estudiat l'aplicació de la microextracció en fase sòlida per mesurar els compostos orgànics volàtils en atmosferes interiors, combinat amb l'anàlisi CG-MS per la identificació i quantificació dels COVs, com alternativa al mètode de desorció tèrmica que requereix l'ús d'equipament analític específic i car (Larroque et al. 2006).

Un altre estudi compara dues tècniques d'extracció, headspace estàtic i SMPE per l'anàlisi cromatogràfic de dissolvents industrials en aigües residuals procedents d'indústries tèxtils. Són dos tècniques ràpides i fiables però el mètode SPME proporciona més sensibilitat que el mètode HS. Malgrat tot, aquest mètode és més fàcil d'optimitzar doncs té menys paràmetres a considerar. La tècnica de microextracció es recomanada per especificacions més restrictives (Guadayol et al. 2003).

Per l'anàlisi de pells, Narizzano és un dels primers autors que aplica la tècnica de microextracció en fase sòlida en mostres de cuir per a determinar dimetilfumarat (DMFU). Però Narizzano aplica la tècnica HS-SPME amb prèvia destrucció de mostra, com a segona tècnica, per a mostres que no poden ser tractades amb l'altre mètode desenvolupat per l'autor i col·laboradors, l'extracció amb solvent (Narizzano et al. 2009).

Per aquest motiu, durant el transcurs d'aquesta tesi s'ha desenvolupat un mètode per determinar dimetilfumarat (DMFU) en pell i calçat basat en l'extracció sòlid-líquid i s'ha comparat amb un mètode HS-SPME acoblat a la CG-MS procediment que es descriu al capítol 5 de la tesi (Cuadros et al. 2010).



La microextracció en fase sòlida està guanyant molta acceptació com a tècnica de preferència per a moltes aplicacions, com les que es descriuen a continuació.

Teixeira Sousa et al. han desenvolupat una metodologia basada en HS-SPME/CG-MS per avaluar els perfils dels compostos volàtils que contribueixen a l'aroma i altres atributs de diferents varietats de pebres (Teixeira Sousa et al. 2006).

Bianchi i Musci han avaluat positivament l'aplicació de la SPME d'espai de cap (HS-SPME) acoblada a la cromatografia de gasos-espectrometria de masses (CG-MS) per la caracterització de la fracció volàtil de diverses mostres de mel (Bianchi et al. 2007).

La tècnica HS-SPME també s'ha aplicat amb èxit en l'anàlisi de múltiple varietat de compostos volàtils en vi com alcohols, èsters, compostos de sulfur, etc. i ha permès classificar aquesta tècnica en simple, econòmica, lliure de solvent, que requereix una mínima manipulació de mostra i és fàcil d'automatitzar (Mestres et al. 2000). És una tècnica adequada per matrius complexes com pot ser l'aroma d'un vi que s'analitza generalment per CG però en aquest cas es necessiten tractaments previs per aïllar els analits d'interès i preconcentrar-los quan es troben en nivells de traces. Carrillo i Tena han estudiat la determinació simultània mitjançant la mateixa tècnica de tres etils fenòls volàtils en vins. Aquests autors conclouen que el mètode HS-SPME/CG-MS millora el mètode clàssic d'extracció líquid-líquid (LLE) en termes de sensibilitat, automatització i simplicitat. Es considera una alternativa a l'anàlisi amb instrumentació més sofisticada com pot ser purga i trampa o extracció en fase sòlida, que donen també bons resultats però no són completament automatitzats (Carrillo i Tena 2007).

Amb tot això es considera molt innovador en aquesta tesi la utilització d'aquesta tècnica de preparació de mostra per a noves aplicacions, la pell, de la que fins al moment hi ha molt pocs estudis realitzats.

# Capítol 5. Determinació de dimetilfumarat en pell i calçat

## 1. Objectiu

En aquesta tesi, com a primera aplicació d'aquesta nova tècnica de preparació de mostra, la microextracció en fase sòlida, s'ha desenvolupat un mètode per detectar un compost orgànic volàtil en mostres de pell i calçat, el dimetilfumarat (DMFU). Degut a la problemàtica sorgida a Europa per la presència d'aquesta substància en articles de consum, era necessari desenvolupar un nou mètode d'anàlisi el més aviat possible.

El mètode desenvolupat és un mètode ràpid, simple i no destructiu. Es basa en la tècnica de HS-SPME acoblada a la cromatografia de gasos amb detector de masses per la determinació qualitativa d'aquest compost. Si es detecta la substància, les mostres s'analitzen per extracció sòlid-líquid amb acetona i es determina el DMFU quantitativament per CG-MS.

## 2. Antecedents

En els últims anys, han aparegut a Europa uns casos d'al·lèrgies dermatològiques causades per uns productes manufacturats procedents d'Àsia i que havien estat tractats amb dimetilfumarat (DMFU).

El dimetilfumarat s'ha usat amb èxit pel tractament de la psoriasis. El DMFU també l'han utilitzat els productors com a fungicida per tractar els microorganismes que poden deteriorar articles de pell durant l'emmagatzematge i el transport marítim en climes humits. Però les normatives europees prohibeixen l'ús d'aquesta substància com a biocida. El Ministeri de Sanitat i Consum va classificar aquesta substància com a nociva per via dèrmica, irritant per la pell i amb risc d'ocasionar lesions oculars. Aquesta substància és sensibilitzant a concentracions molt petites, de l'ordre de 1 ppm.

Aquests riscos es van estudiar en profunditat l'any 2006 arrel dels casos d'al·lèrgia provocada per uns sofàs fabricats a Xina i venuts a diferents països d'Europa i on es va identificar el DMFU com a causant d'aquestes al·lèrgies (Rantanen 2008).

A través del sistema comunitari d'intercanvi ràpid d'informació (RAPEX) entre els Estats membres i la Comissió Europea sobre riscos que poden provocar determinats productes de consum per la salut o seguretat dels consumidors, es van elaborar unes notificacions que alertaven de que aquest tipus de substància s'envasava en bosses mesclada amb silicagel i es col·locava entre els seients dels sofàs i a l'interior dels envasos de calçat. La seva reacció al·lèrgica depèn de la rapidesa i de la quantitat que pugui desprendre's de la bossa a on està dipositat el producte i com a conseqüència impregnar la pell de la sabata o el moble. En altres casos el dimetilfumarat s'aplicava per fumigar els contenidors que exportaven calçat cap a Europa.

En el Butlletí Oficial de l'Estat (BOE) núm. 18, del 21 de gener de 2009 es va publicar la Resolució de 22 de desembre de 2008, de l' Institut Nacional de Consum, per la que s'acordava la publicació de l'acord d'inici del procediment administratiu per a prohibir la comercialització de calçat, butaques i qualsevol article que pel seu ús estigui en contacte amb la pell i que contingui dimetilfumarat. Al mes de març de 2009, els Estats Membres de la Unió Europea votaven a favor de la prohibició de l'agent biocida DMFU en productes de consum, Decisió 2009/251 (European Directive, 2009).

Amb tot això, els laboratoris del sector de la pell i el calçat es van veure obligats a desenvolupar un mètode analític per a determinar aquesta substància degut a que no hi havia cap mètode oficial.

La Decisió 2009/251 de la Unió Europea estableix una concentració màxima de DMFU en productes de 0.1 mg/kg. Per tant, el límit de quantificació del mètode a desenvolupar hauria de ser de 0.1 mg DMFU/kg o menys.

Fins al 2009, hi ha poca informació sobre mètodes d'anàlisi per DMFU. La quantitat de DMFU en algunes mostres, com conservants i matrius biològiques s'ha determinat per cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC) (Lui i Su 1998; Jirovski i Wiegrebe 2004). A l'any 2008 analitzant mostres mitjançant headspace/CG-MS com a mètode semi quantitatiu, Rantanen establí per primera vegada la relació entre la dermatitis per

contacte deguda a la presència del DMFU en productes de pell (Rantanen 2008). Al 2009, Lamas et al. desenvolupaven un mètode per la determinació de DMFU en saquets dessecants basat en l'extracció sòlid-líquid (SLE) amb cromatografia de gasos amb detectors de captura d'electró (ECD) (Lamas et al. 2009a) i espectroscòpia de masses (Lamas et al. 2009b). Narizzano et al. han recomanat dos mètodes per CG-MS. Un d'ells està basat en l'extracció amb acetona i l'altre està basat en la tècnica headspace - microextracció en fase sòlida (Narizzano 2009).

El Comitè Europeu d'Estandardització ha preparat un esborrany d'un mètode per determinar DMFU en calçat per CG-MS. Les mostres de pell i teixit de les sabates es retallen i es tracten amb metanol durant una hora en un bany d'ultrasons per la seva extracció (CEN ISO/TS 16186, 2012).

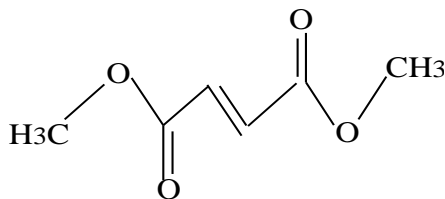
Tots aquests procediments necessiten un temps de preparació de mostra. Amb tot això es va creure necessari disposar d'un mètode ràpid de *screening*, que no consumís massa temps en el procés de preparació de la mostra, que significués una reducció de la durada de l'anàlisi i del cost dels productes químics, i que igualment complís amb el límit de detecció establert per la Comissió Europea.

Tal i com s'ha comentat a l'apartat 3.6 del capítol 4 (pàgina 42), la tècnica de microextracció en fase sòlida (SPME), desenvolupada per Pawliszyn i col·laboradors (Belardi i Pawliszyn 1989; Arthur i Pawliszyn 1990), és un mètode que integra preparació de mostra, extracció i introducció de mostra en un sol pas i lliure de solvent (Ouyang i Pawliszyn 2006; Kataoka et al. 2009; Diez i Bayona 2008).

## 3. Experimentació

### 3.1. Reactius

Tots els solvents que s'han utilitzat són de grau d'anàlisi per pesticides. El DMFU 97% i el Naftalè- $d_8$ , que s'ha utilitzat com a patró intern (IS), són de Sigma-Aldrich i Supelco, respectivament.



**Figura 5.1 Molècula de dimetil(E)-butenedioat (DMFU)**

El DMFU i el naftalè- $d_8$  es van dissoldre amb acetona per preparar les solucions estocs de concentracions de 200 mg/L i 500 mg/L, respectivament.

Les fibres portàtils de SPME amb fibra recoberta de polidimetilsiloxà/divinilbenzè (PDMS/DVB) de 65  $\mu\text{m}$  provenen de Supelco.

### 3.2. Instrumentació

Tots els anàlisis es van realitzar amb el cromatògraf de gasos Konik HRGC 4000B, amb columna capil·lar de sílice fosa TRB-5MS 30m $\times$ 0.25mm i.d. $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$  de Teknokroma, acoblat a un espectròmetre de masses Konik MS Q12.

La temperatura de l'injector pels dos mètodes va ser de 260 $^{\circ}\text{C}$ . La temperatura del forn de la columna s'iniciava a 70 $^{\circ}\text{C}$ , escalfava durant 1 minut a aquesta temperatura, amb una rampa de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  fins a arribar a 200 $^{\circ}\text{C}$  on es mantenia durant 1 minut. Es va utilitzar heli com a gas portador, a un flux de 1.0 mL/min i un split ratio de 1:30.

L'espectròmetre de masses utilitzava com a mode de ionització l'impacte electrònic a 70 eV. La temperatura de la línia de transferència va ser 200 $^{\circ}\text{C}$  i la de la font de ionització 150 $^{\circ}\text{C}$ . Es realitzava un tuning de l'espectròmetre de masses amb perfluorotributilamina (PFTBA) cada dia abans d'injectar les mostres.

Per l'anàlisi amb HS-SPME es va utilitzar el mode d'injecció split/splitless amb 20 segons de desorció. Pel mètode d'extracció solid-líquid el mode d'injecció va ser splitless. Es va injectar un volum de mostra de 1.0  $\mu\text{L}$  amb l'auto mostrejador Konik Robokrom. Però quan a les mostres es van detectar baixes concentracions de DMFU es va augmentar el volum d'injecció fins a 2.0  $\mu\text{L}$ .

Es va utilitzar l'espectre de masses que es mostra a la figura 5.2 per la confirmació qualitativa del DMFU. El rang de masses escanejades va ser de 50–150 m/z. El DMFU es va identificar pel temps de retenció i per la comparació amb els espectres de masses procedents de la llibreria d'espectres del *National Institute of Standard and Technology*, NIST05. I per quantificar-lo es va utilitzar el mode SIM (*Selected Ion Monitoring*).

Els *target* ions per quantificar i confirmar el DMFU van ser 113 i 85 m/z, respectivament. Per quantificar el naftalé-d<sub>8</sub> el *target* ió va ser 136 m/z.

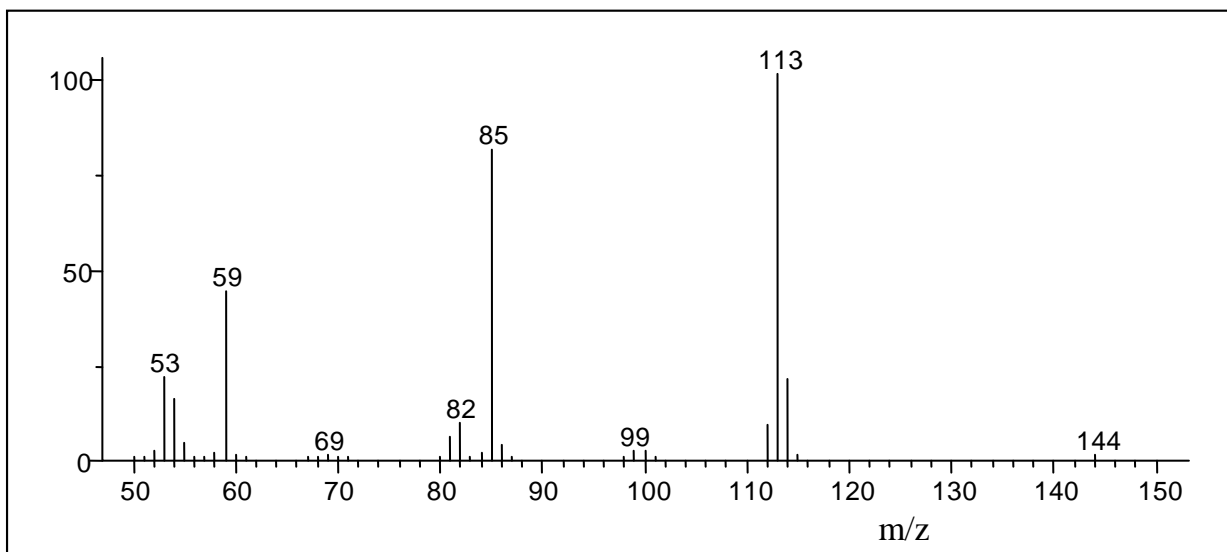


Figura 5.2 Espectre de masses del DMFU

### 3.3. Mostres

Es van analitzar 48 parells de sabates enviades per l'Agència Catalana de Consum i 15 pells de porc i xai per a folre. Les mostres de calçat es van comprar en diferents botigues d'Espanya entre març i desembre de 2009. Les mostres de pell per a folre van ser subministrades per distribuïdors espanyols de calçat el 2009. Totes les mostres analitzades s'havien fabricat a Xina.

Durant els anys 2010, 2011 i 2012 es van analitzar 40 sabates i 33 pells més enviades per diferents adobers i importadors de pell d'origen asiàtic pel mateix mètode.

## 4. Procediment

### 4.1. Mètode qualitatiu SPME

Una sabata sencera s'introdueix en un dessecador de buit d'aproximadament 9 L de capacitat adaptat per escalfar la mostra i amb una peça acoblada amb un sèptum de PTFE/silicona, com es mostra a la figura 5.3. Les mostres, en el dessecador adaptat, s'escalfen a 60°C en un forn durant uns 25 minuts per assolir l'equilibri. Després es col·loca la fibra recoberta de PDMS/DVB en l'adaptador del dessecador per extreure el DMFU. Aquest procés dura 15 minuts. Per fer la desorció de l'analit, s'introdueix la fibra en l'injector del cromatògraf durant 20 segons. A l'iniciar cada sessió de treball es realitza un blanc de l'interior del dessecador i també s'analitza una mostra de pell fortificada amb 1 mg/kg of DMFU com a control del procés HS-SPME-CG-MS.



Figura 5.3 Esquema del procés d'extracció del DMFU amb SPME

## 4.2. Mètode quantitatiu SLE

Les mostres es tallen en trossos petits (1 cm x 1 cm). Es pesa al voltant de 1 g de mostra, s'introdueix en un recipient de vidre de 25 mL amb tap de rosca i s'afegeixen 20 mL d'acetona. Es col·loca la mostra en un bany d'ultrasons durant 20 minuts a 30°C. El líquid sobrenedant es transfereix a un vial on s'afegeix nafatlè-d<sub>8</sub> com a patró intern. Quan es detecten baixes concentracions de DMFU, l'extracte es concentra aproximadament a 2 mL amb un rota vapor. En ocasions, l'extracte s'ha de filtrar utilitzant de filtres de 0.45 µm de PVDF.

## 5. Resultats

Els experiments inicials es van realitzar per verificar la possibilitat de proposar un mètode HS-SPME CG-MS per la determinació quantitativa del DMFU. Es van provar 5 fibres diferents i totes elles mostraven capacitat per extreure DMFU. Malgrat tot, dues d'elles, una recoberta amb polidimetilsiloxà (PDMS) de 100 µm i una amb carboxen/polidimetilsiloxà (Carboxen/PDMS) de 75 µm, es van descartar per haver obtingut menys sensibilitat. Aquestes fibres són més adequades per compostos d'alta volatilitat. La fibra carbowax/divinilbenzene (CW/DVB) de 75 µm va mostrar un bon rendiment però es va descartar per dificultats amb el subministrament. Supelco finalment va eliminar aquesta fibra del catàleg. La fibra divinilbenzè/carboxen/polidimetilsiloxà (DVB/CAR/PDMS) de 50/30 µm i la fibra polidimetilsiloxà/divinilbenzè (PDMS/DVB) de 65µm tenien el millor rendiment per extreure DMFU de totes les fibres comercialment disponibles. Finalment, de totes les fibres, amb la PDMS/DVB es va aconseguir augmentar la sensibilitat amb les condicions d'extracció descrites a l'apartat anterior.

La recuperació obtinguda amb el mètode HS-SPME en algunes de les mostres de pell va ser sorprenentment baixa. Aquesta recuperació va ser inferior al 20% en algunes pells adobades al vegetal en comparació amb recuperacions superiors al 80% obtingudes per altres mostres de pell. Sembla que el DMFU és retingut per determinades pells disminuint significativament la seva volatilitat. Una hidròlisi o un altre tipus de descomposició de la molècula DMFU absorbida per les fibres de la pell es va descartar com a possible raó de la



recuperació dèbil, ja que la recuperació pel mètode SLE va ser sempre de l'ordre de 85 a 110% amb les mateixes mostres de pell.

La denominació genèrica de "pell" inclou tots els materials obtinguts per l'adobament de col·lagen. Hi ha molts tipus de processos d'adobament (crom, crom-alumini, alumini, alumini-adobament vegetal, crom-adobament vegetal, aldehyd-adobament vegetal, wet-white, etc...) i el nombre de diferents possibilitats de processos de readobament, greixatge, tintura i acabats és encara més gran (Heidemann 1993). Tot això, dóna com a resultat un gran nombre de matrius. Per tant, no seria viable ni productiu establir una correlació entre totes les matrius de pell i la volatilitat del DMFU.

Degut a la influència exercida per la matriu d'alguns cuirs en la recuperació del DMFU per HS-SPME, es proposa utilitzar aquesta tècnica només per a la determinació qualitativa d'aquest compost. La tècnica HS-SPME-CG-MS s'adapta perfectament a la funció de selecció preliminar per identificar les mostres que contenen traces de DMFU, que hauran de ser analitzades quantitativament per SLE-CG-MS, i diferenciar-les de les mostres que estan lliures de DMFU, que es podran posar directament al mercat.

## 5.1. Selecció del solvent

Els primers assaigs d'extracció del DMFU del cuir es van realitzar amb diclorometà i hexà com a solvent. Aquests dissolvents s'utilitzen habitualment per l'extracció sòlid-líquid de substàncies grasses en cuir, segons les normes ISO 4048:2008 i ASTM D3495. Com es van obtenir recuperacions baixes, de l'ordre del 60%, es va realitzar l'extracció amb acetona i es van obtenir molt bones recuperacions com es pot veure a la taula 5.1. Altres dissolvents polars como l'acetonitril, que s'utilitza en la determinació de biocides en pell podria ser també una bona opció, però es va descartar degut a la seva toxicitat i elevat cost. Els mètodes de Lamas (Lamas et al. 2009), Narizzano (Narizzano et al. 2009) i CEN (CEN ISO/TS 16186:2012), utilitzen acetat d'etil, acetona i metanol, respectivament. El metanol però, podria ocasionar problemes perquè ataca i pot dissoldre parcialment la sílice de les columnes capil·lars cromatogràfiques.

Concentració	Pell adobada crom		Pell adobada vegetal	
	Recuperació mitja (%)	%RSD (n=5)	Recuperació mitja (%)	%RSD (n=5)
1.2 mg/kg	91.6	± 6.3	89.0	± 6.6
12.0 mg/kg	96.6	± 3.6	98.7	± 1.0
120 mg/kg	101.9	± 5.1	97.2	± 5.8

**Taula 5.1 Recuperacions obtingudes en diferents nivells de concentracions i tipus de pell**

## 5.2. Límits de detecció i quantificació

El límit de detecció (LOD) es defineix com la relació senyal-soroll igual a 3 ( $S/N=3$ ), i es va determinar pels dos mètodes. Amb el mètode HS-SPME es va aconseguir un límit de detecció sis vegades inferior el del mètode SLE. El límit de quantificació (LOQ), es defineix com la relació senyal-soroll ( $S/N=10$ ), i es va calcular pel mètode SLE. Els resultats s'indiquen a la taula 5.2.

	Mètode HS-SPME	Mètode SLE
LOD	0.005 mg/kg	0.03 mg/kg
LOQ	-	0.10 mg/kg

**Taula 5.2 LOD i LOQ dels mètodes HS-SPME i SLE per determinar DMFU**

## 5.3. Linealitat, recuperació i precisió del mètode SLE

La solució estoc preparada amb acetona es va diluir per obtenir solucions de DMFU de 5 concentracions diferents, de 0.05 a 1.2 mg/L de DMFU. Es va afegir patró intern a cada solució per obtenir en cadascuna d'elles una concentració de 1.0 mg/L. Es van mesurar les àrees del pics obtinguts per construir la corba de calibratge. Es va verificar la linealitat en tot el rang de treball, amb un coeficient de correlació de 0.994.

L'estudi de recuperació es va realitzar per tres nivells: 1.2, 12 i 120 mg/kg i es van usar dos tipus de pells: una mostra de pell de xai adobada al crom i una de pell de vedella adobada al vegetal que prèviament es van analitzar per confirmar l'absència de DMFU. Ambdues mostres es van tallar en petits fragments de 1cmx1cm. Es va transferir 1 g de

mostra en recipients de vidre de 25 mL amb tap de rosca i es va afegir 1 mL de solució de DMFU preparada amb acetona. Els resultats s'indiquen a la taula 5.1, en tots els casos la recuperació mitja supera el 85%.

La precisió intradia del mètode es va avaluar calculant la desviació estàndard relativa (RSD) del replicat de les anàlisis (n=5) de l'estudi de recuperació. Els resultats s'indiquen a la taula 5.1. El valor de RSD és inferior al  $\pm 7\%$ . La precisió entre dies es va calcular des del dia 1 al 5 per la mostra de crom i pel nivell de concentració de 12 mg/kg de DMFU i es va obtenir una desviació estàndard relativa de  $\pm 6.5\%$ .

El mètode desenvolupat HS-SPME es va utilitzar per analitzar DMFU l'any 2009 en 48 mostres de sabates com les de la imatge 5.1 i 15 mostres de pell per folre importades de Xina. El DMFU es va detectar en 4 mostres de sabates. No es va detectar DMFU en cap de les mostres analitzades als anys 2010, 2011 i 2012.



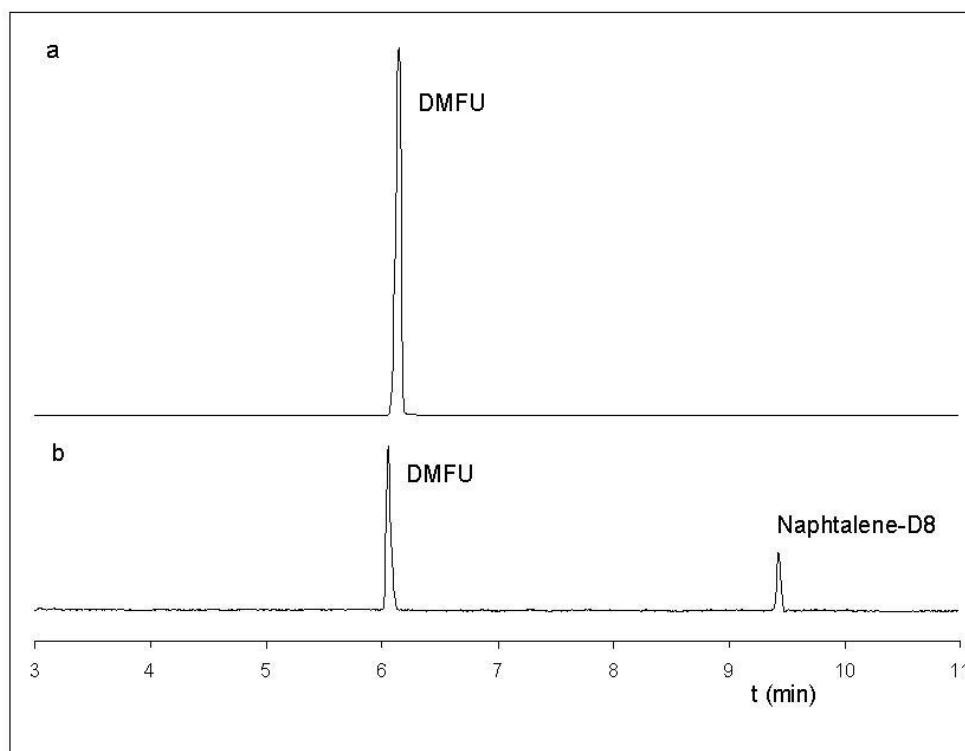
**Imatge 5.1 Mostres de sabates analitzades amb detecció positiva en DMFU**

El rang de concentració determinada va variar d'entre 20 a 215 mg/kg. Els resultats es recullen a la taula 5.3. La recuperació de DMFU va variar entre 88 i 103%.

Mostra	Concentració mitjana de DMFU (mg/kg)	% RSD (n=3)
S1	215	± 6.0
S2	51.1	± 7.0
S3	22.0	± 7.3
S4	45.7	± 4.9

**Taula 5.3 Concentració de DMFU en mostres reals de sabates**

La senyal era suficient per poder repetir l'anàlisi en mode TIC. La comparació de l'espectre de masses de les mostres presumptament positives amb l'espectre de la llibreria NIST05 del DMFU va permetre confirmar la identificació. En aquestes mostres es va aplicar també el mètode SLE per quantificar. La figura 5.4 compara els cromatogrames HS-SPME i SLE en mode SIM d'una de les mostres de sabates amb DMFU. En aquesta figura s'aprecia a simple vista com la relació senyal-soroll del cromatograma obtingut amb SPME és molt superior a la de l'obtingut amb extracció sòlid-líquid convencional.



**Figura 5.4 Cromatogrames en mode SIM per una mateixa mostra: a) mètode HS-SPME, b) mètode SLE**

## 6. Conclusions

En el transcurs d'aquesta tesi s'ha desenvolupat un mètode per determinar dimetilfumarat (DMFU) en pell i calçat basat en l'extracció sòlid-líquid i s'ha comparat amb un mètode basat en HS-SPME acoblat a la CG-MS valorant aquest últim com un mètode simple, no destructiu i ràpid (Cuadros et al. 2010).

La microextracció en fase sòlida (SPME) ofereix com avantatges principals respecte el mètode convencional d'extracció sòlid-líquid, un increment de la sensibilitat i selectivitat, permet realitzar directament l'extracció del total de la mostra i aconsegueix detectar l'analit sense necessitat de destruir la mostra reduint el temps d'anàlisi, els productes químics i els residus de laboratori.

Per determinar el DMFU en pell i calçat es va dissenyar un mètode qualitatiu basat en headspace i solid-phase microextraction (HS-SPME) i un de quantitatiu basat en l'extracció convencional sòlid-líquid (SLE).

El mètode quantitatiu s'ha validat en termes de linealitat, precisió, sensibilitat i recuperació demostrant que és de confiança.

Quan el detector que s'usa és el detector de masses, és important utilitzar un patró intern amb propietats i extracció similar a l'analit. Per a la quantificació s'ha utilitzat naftalé- $d_8$  com a patró intern.

El límit de detecció obtingut és 0.005 mg/kg pel mètode HS-SPME/CG-MS i 0.03 mg/kg pel mètode d'extracció sòlid-líquid amb CG-MS. Com el límit màxim de dimetilfumarat permès per la Unió Europea és de 0.1 mg/kg, es conclou que el mètode és adequat per determinar-lo en mostres reals.

Les recuperacions obtingudes per pells adobades al crom en els nivells de 1.2, 12 i 120 mg/kg han estat de 91.6%, 96.6% i 101.9% respectivament. Per pells vegetals, els mateixos nivells de concentració han assolit el 89.0%, 98.7% i 97.2% de recuperació.

Es van analitzar 88 mostres reals de calçat procedents del mercat xinès comprades en botigues d'Espanya, 15 mostres de pell per folre importades de Xina i 33 mostres de pell

de diferent origen. Només es va detectar DMFU en 4 mostres de sabates comprades a principis de 2009. Les mostres de pell per folre no contenié DMFU.

Donat que la majoria del calçat procedent d'Àsia durant la segona meitat de 2009 és lliure de DMFU, només en poques mostres ha estat necessari quantificar l'analit. El mètode proposat de *screening* redueix considerablement el temps d'anàlisi d'una mostra real.

La microextracció en fase sòlida, SPME, ofereix 3 avantatges principals; incrementa la sensibilitat i selectivitat respecte el mètode d'extracció sòlid-líquid, permet realitzar directament l'extracció del total de la mostra i aconseguir detectar l'analit sense necessitat de destruir la mostra reduint el temps d'anàlisi, els productes químics i els residus de laboratori.

## 7. Difusió dels resultats de la recerca

Aquest treball es va publicar al desembre de 2010 a la revista científica, *Journal of the American Leather Chemists Association* (JALCA) amb el títol: "Determination of dimethylfumarate in leather and footwear by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry".

També es va presentar a l'Agència Catalana de Consum, la qual va utilitzar el laboratori de l'Escola d'Enginyeria d'Igualada com a centre de referència a Catalunya pel seguiment del compliment de la prohibició del dimetilfumarat en articles de consum en el període comprés entre 2009 i 2011.

Aquest tema, que afectava directament al consumidor final, va tenir un ampli ressò mediàtic i es va publicar una nota de premsa durant l'any 2011 en diversos mitjans de comunicació impresos i digitals i es van difondre uns reportatges en diversos mitjans audiovisuals.

A continuació s'indiquen les referències de les notes de premsa publicades que es recullen íntegrament a l'annex d'aquesta tesi.

## 7.1. Mitjans impresos

- **Diari 20 minutos.** Edició Barcelona. 4/5/2011.  
Controles a los zapatos asiáticos.
- **Avui.** Edició Barcelona. 6/5/2011  
Nou sistema per detectar tòxics en pells i sabates.
- **L'Enllaç.** Setmanari d'informació comarcal. 6/5/2011  
L'Escola d'Enginyeria d'Igualada de la UPC fa controls analítics a sabates provinents d'Àsia.
- **La Veu de l'Anoia.** 6/5/2011  
L'Escola d'Enginyeria d'Igualada, fa controls analítics de calçat d'Àsia.

## 7.2. Mitjans digitals

- **Sala de premsa UPC.** <http://www.upc.edu>  
L'Escola d'Enginyeria d'Igualada de la Universitat Politècnica de Catalunya fa controls analítics a sabates fabricades a l'Àsia. Desenvolupat un nou mètode per detectar tòxics a pells i sabates.  
<http://www.upc.edu/saladeprensa/saladeprensa/al-dia/mes-noticies/la-upc-desenvolupa-un-metode-per-detectar-toxics-a-pells-i-sabates> (3/5/2011)
- **ABC. Noticias de España y del Mundo.** <http://www.abc.es/>  
La UPC desarrolla método que mejora detección de tóxicos en pieles y zapatos.  
<http://www.abc.es/agencias/noticia.asp?noticia=803128> (3/5/2011)
- **ADN Lleida.** <http://www.adn.es>  
La UPC desarrolla método que mejora detección de tóxicos en pieles y zapatos.  
<http://www.adn.es/local/lleida/20110503/NWS-1254-UPC-desarrolla-deteccion-toxicos-zapatos.html> (3/5/2011)
- **Noticias.com** <http://www.noticias.com>  
La UPC desarrolla método que mejora detección de tóxicos en pieles y zapatos.  
<http://www.noticias.com/la-upc-desarrolla-metodo-que-mejora-deteccion-de-toxicos-en-pieles-y-zapatos.1067194> (3/5/2011)
- **Yahoo Noticias España.** <http://es.noticias.yahoo.com>  
Desarrollan un método para detectar tóxicos que dan alergia en pieles y zapatos.

<http://es.noticias.yahoo.com/desarrollan-método-detectar-tóxicos-alergia-pieles-zapatos-171321211.html> (3/5/2011)

- **La información.com** <http://www.lainformacion.com/>

La UPC desarrolla un método para detectar tóxicos que dan alergia en pieles y zapatos.

[http://noticias.lainformacion.com/espana/la-upc-desarrolla-un-metodo-para-detectar-toxicos-que-dan-alergia-en-pieles-y-zapatos\\_z2DQaf6rpxllpoyw6gE7/](http://noticias.lainformacion.com/espana/la-upc-desarrolla-un-metodo-para-detectar-toxicos-que-dan-alergia-en-pieles-y-zapatos_z2DQaf6rpxllpoyw6gE7/)  
(3/5/2011)

- **Noticias Terra.** <http://noticias.terra.es/>

Desarrollan un método para detectar tóxicos que dan alergia en pieles y zapatos.

<http://noticias.terra.es/2011/espana/0503/actualidad/desarrollan-un-metodo-para-detectar-toxicos-que-dan-alergia-en-pieles-y-zapatos.aspx> (3/5/2011)

- **MSN noticias (España)** <http://noticias.es.msn.com/>

Desarrollan un método para detectar tóxicos que dan alergia en pieles y zapatos.

<http://noticias.es.msn.com/ultima-hora/noticia.aspx?cp-documentid=157279745>  
(3/5/2011)

- **Diario SIGLO XXI.com** <http://www.diariosigloxxi.com/>

Desarrollan un método para detectar tóxicos que dan alergia en pieles y zapatos.

<http://www.diariosigloxxi.com/texto-ep/mostrar/20110503191321/desarrollan-un-metodo-para-detectar-toxicos-que-dan-alergia-en-pieles-y-zapatos-> (3/5/2011)

- **Medicinatv .com** <http://www.medicinatv.com/>

Desarrollan un método para detectar tóxicos que dan alergia en pieles y zapatos.

<http://profesional.medicinatv.com/noticias/Default.asp?codigo=441100>  
(3/5/2011)

- **Lamalla.cat** <http://www.xarxanoticies.cat/>

Crean un mètode que millora la detecció de tòxics en pells i sabates. L'Escola d'Enginyeria d'Igualada l'usa en controls a sabates fabricades a l'Àsia.

<http://www.xarxanoticies.cat/cultura-xarxes/digitals/article?id=458702>  
(5/5/2011)

- **Notícies D'In.** <http://noticiesdin.com>

L'Escola d'Enginyeria d'Igualada desenvolupa un nou mètode per detectar tòxics a pells i sabates.



<http://noticiesdin.com/ciencia-tecnologia-nous-metodes-d%E2%80%99analisi-per-detectar-el-dimetilfumarat/> (16/5/2011)

- **Eroski Consumer.** <http://www.consumer.es/salud/>

La Universidad Politécnica de Cataluña desarrolla un método para detectar dimetilfumarato en pieles y zapatos. Permite una detección más rápida de la sustancia sin destruir la muestra.

<http://www.consumer.es/web/es/salud/2011/05/03/200546.php> (3/5/2011)

- **Todo Alergias.** <http://www.todoalergias.com/>

Nuevo método para detectar dimetilfumarato.

<http://www.todoalergias.com/nuevo-metodo-para-detectar-dimetilfumarato-2/20110504> (4/5/2011)

- **Alpha Galileo.** <http://www.alphagalileo.es/>

UPC-Barcelona Tech develops method for detecting toxic substances in leather and footwear.

<http://www.alphagalileo.es/ViewItem.aspx?ItemId=103757&CultureCode=en>  
(23/5/2011)

- **Science Daily.** <http://www.sciencedaily.com/>

Method for Detecting Toxic Substances in Leather and Footwear Developed.

<http://www.sciencedaily.com/releases/2011/05/110523101739.htm>  
(30/5/2011)

- **Medical News.** <http://www.news-medical.net/>

New analytical method can improve detection of dimethyl fumarate in leather and footwear.

<http://www.news-medical.net/news/20110524/New-analytical-method-can-improve-detection-of-dimethyl-fumarate-in-leather-and-footwear.aspx>  
(23/5/2011)

- **Scientific Computing.** <http://www.scientificcomputing.com/>

UPC develops method for detecting toxic substances in leather and footwear.

<http://www.scientificcomputing.com/news-upc-develops-method-for-detecting-toxic-substances-052311.aspx> (23/5/2011)

### 7.3. Mitjans audiovisuals

- **TV3. El medi ambient.** Productes químics i perillosos. Xavier Duran i Albert Casado. 2 de desembre de 2011.  
<http://www.tv3.cat/videos/3838750/Productes-quimics-i-seguretat>
- **Xarxa de Televisions Locals.** XTVL\_tòxic sabates. Jaume Soley. 8 de juliol de 2011.  
<http://www.xtvl.tv/>

### 7.4. Jornades d'iniciació a la recerca

Des de l'any 2010, l'Escola d'Enginyeria d'Igualada participa, conjuntament amb el Centre d'Estudis Comarcal de l'Anoia, l'Arxiu Comarcal i la Biblioteca Central en les jornades d'iniciació a la recerca que s'ofereixen als estudiants de primer de batxillerat de tots els centres públics, concertats i privats de l'Anoia. La finalitat és afavorir la recerca dels joves i estimular l'esperit investigador. En aquestes jornades es presenta com a exemple la investigació sobre l'estudi de la presència de DMFU en calçat importat.

# Capítol 6. Desenvolupament d'un mètode per determinar COVs en pell

## 1. Objectiu

L'objectiu general d'aquest capítol és el desenvolupament d'un mètode per determinar compostos orgànics volàtils en pells per cromatografia de gasos, amb els detectors FID i MS, i amb SPME com a tècnica de preparació de mostra. Aquest mètode ha de permetre millorar la sensibilitat en la detecció d'aquests compostos respecte els procediments existents actualment, i ha de permetre la identificació de les substàncies detectades, la qual cosa és essencial perquè permetrà a l'adober investigar l'origen d'aquestes molècules en la pell que comercialitza. A més, si les llistes de substàncies restringides (RSL, *Restricted Substances List*) de les grans firmes acaben incorporant compostos volàtils, seran llistes de molècules concretes prohibides que caldrà buscar i identificar. El mètode desenvolupat ha de ser doncs essencialment qualitatiu però en aquest treball s'exploraran les possibilitats de fer-lo quantitatiu o com a mínim semi quantitatiu.

Per aconseguir aquest objectiu principal cal assolir els següents objectius específics.

- Conèixer els solvents que contenen els productes que s'utilitzen a la indústria del cuir en l'actualitat. Fonamentalment els productes usats en les operacions d'acabats.
- Preparar una solució patró representativa dels productes volàtils utilitzats a la indústria adobera.
- Posar a punt la metodologia analítica per determinar compostos orgànics volàtils mitjançant la cromatografia de gasos acoblada a l'espectroscòpia de masses o el detector FID i el mostreig amb microextracció en fase sòlida (SPME). Desenvolupar aquesta nova tècnica de preparació de mostra com a complement al mostreig per headspace estàtic per mostres de pell que recomanen les normes del sector de la

tapisseria d'automoció. Aquest mètode servirà per enriquir la informació obtinguda, analitzar l'origen d'aquests compostos i dissenyar alternatives als processos industrials per resoldre problemes sorgits.

- Construir una taula de temps de retenció que permeti la identificació dels compostos de les mostres problema quan s'utilitzi el detector FID i MS i el mètode desenvolupat.
- Analitzar pells comercials per comprovar que el mètode és adequat per aquest tipus de mostres.

## 2. Experimentació

### 2.1. Instrumentació

La cromatografia és una tècnica apropiada per determinar la presència de contaminants orgànics ja que proporciona alta sensibilitat i eficàcia en la separació dels compostos. L'espectrometria de masses com a sistema de detecció permet identificar moltes de les substàncies presents per comparació amb biblioteques d'espectres. Usada conjuntament amb la comparació de temps de retenció de patrons de referència és una eina molt poderosa i fiable per identificar substàncies en una mostra desconeguda.

#### 2.1.1. Equip de cromatografia de gasos

Per desenvolupar aquest mètode s'ha utilitzat un cromatògraf de gasos Konik HRGC 4000B del laboratori d'investigació de l'Escola d'Enginyeria d'Igualada. Aquest porta acoblat un detector FID i un detector de masses Konik MS Q12 amb sistema d'ionització d'impacte electrònic (EI), i la llibreria d'espectres de masses NIST05 (*National Institute of Standards and Technology*) que facilita la identificació de més de 200.000 substàncies.



**Imatge 6.1** Cromatògraf de gasos Konik HRGC 4000B-MS Q12

### 2.1.2. Condicions cromatogràfiques

En aquesta taula es resumeixen les condicions cromatogràfiques utilitzades per realitzar els primers estudis per desenvolupar el mètode. En aquestes proves s'injecta el volum de mostra amb xeringa de 5  $\mu$ L.

Condicions cromatogràfiques	
Columna	TRB 5MS 30m x 0.25mm x 0.25 $\mu$ m
Gas portador	Heli 1.0 mL/min
Injector	250 $^{\circ}$ C, mode split, split ratio 1:50
Volum de mostra	0.5-1 $\mu$ L mostra
MS (espectrometria de masses)	
Mode	EI+ 70 eV (decidit fix per llibreria)
Interval de masses	30-250 m/z
Temps d'escombrat	300 ms
Temperatura font	150 $^{\circ}$ C
Temperatura interfase	220 $^{\circ}$ C
Fotomultiplicador	650 V
FID (detector de ionització de flama)	

Temperatura detector	250°C
Flux Hidrogen	38 mL/min
Flux Nitrogen	25 mL/min
Flux Aire	220 mL/min

**Taula 6.1 Condicions cromatogràfiques amb injecció amb xeringa i columna de 30 m.**

## 2.2. Selecció de la mostra patró

Per decidir la composició de la mostra patró utilitzada per desenvolupar el mètode de detecció de COVs en pell, s'ha dut a terme una recerca exhaustiva sobre compostos orgànics volàtils i semi volàtils que s'utilitzen actualment en la indústria de fabricació del cuir.

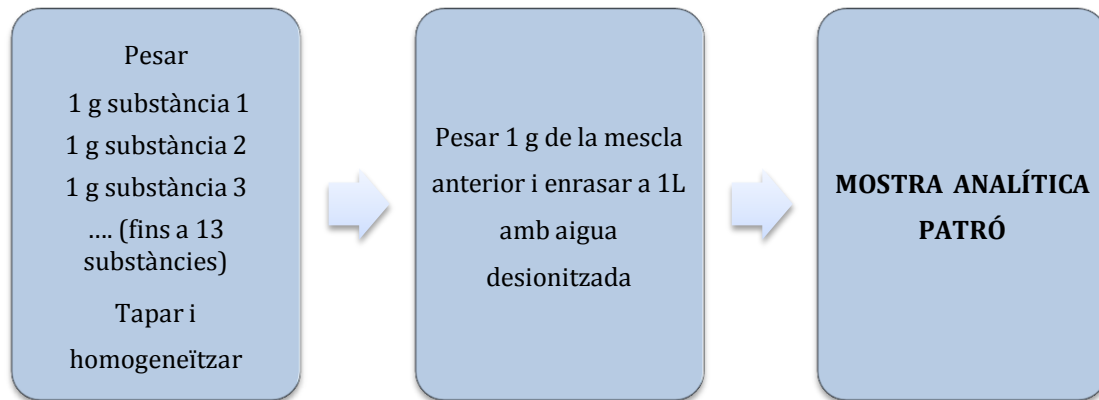
Per escollir els productes s'ha realitzat una recerca bibliogràfica que inclou el recull de dades tècniques dels productes comercials que s'estan utilitzant en els últims 5 anys en empreses adoberes, principalment en operacions d'acabats. Aquestes dades provenen d'empreses dedicades a la fabricació i venda de productes químics per a la indústria de la pell com són, BASF Espanyola S.L., Lanxess, PielColor S.L.U., Stahl Ibérica S.L., Proquip S.A., Leather Química S.L.U., Langro-Chemie i Trumpler Espanyola S.A. Per acabar de decidir els components de la mostra representativa s'han tingut en compte converses efectuades amb tècnics de la indústria adobera (Sr. Javier Chico, cap d'aplicacions d'acabats de PielColor S.L.U., conversa telefònica, maig 2010).

Amb tot això es proposa el següent llistat de substàncies que constituïran la mostra analítica patró: 2-butanona (etilmetilcetona), 2-propanol (alcohol isopropílic), trietilamina, toluè, 1-butanol, acetat de n-butil, 1-metoxi-2-propanol, 2-etoxietanol (èter monoetílic d'etilenglicol), diisobutilcetona, 2-butoxietanol (butilglicol), acetat de butilglicol, gamma-butirolactona i n-decà.

La N-metil-2-pirrolidona, dissolvent que s'usa en alguns poliuretans, no s'investigarà en aquest estudi ja que el comitè CEN TC 289 WG1 està preparant un mètode EN-ISO oficial (Sr. Joan Carles Castell, president de la comissió IUC de la IULTCS 2010-2012, comunicació personal, correu-e, setembre 2012).

Aquesta mostra és representativa dels diferents tipus de substàncies que poden utilitzar-se en formulacions, majoritàriament d'acabats. El rang de temperatures d'ebullició d'aquests compostos està comprès entre 80°C i 204°C.

Aquesta mostra patró es prepara seguint el següent procediment:



**Esquema 6.1 Procediment de preparació de la mostra analítica patró A**

### 2.3. Temperatura de la columna

L'objectiu d'aquest apartat és decidir la rampa de temperatures del cromatògraf per tal d'obtenir tots els pics dels components de la solució analítica patró ben resolts, utilitzant la columna de 30 m i el detector masses.

La temperatura de la columna és un compromís entre velocitat, sensibilitat i resolució. A temperatures de columna altes, els components de la mostra passaran la major part del temps en la fase gasosa, pel que s'eluiran ràpidament però en canvi la resolució no serà bona. A baixes temperatures passaran més temps en la fase estacionària i s'eluiran lentament, la resolució augmenta, però la sensibilitat disminueix perquè els màxims s'estenen més (Christian 2009).

Les separacions cromatogràfiques es faciliten amb la programació o rampa de temperatures. La temperatura es fa augmentar amb una rapidesa predeterminada durant el llarg del cromatograma. D'aquesta manera els compostos eluïts amb més dificultat es poden eluir en un temps raonable sense forçar als demés perquè surtin massa ràpid de la columna.

Amb la rampa que s'indica a continuació s'aconsegueixen separar bé tots els pics de la mostra i que aquests apareguin al llarg de tot el cromatograma:

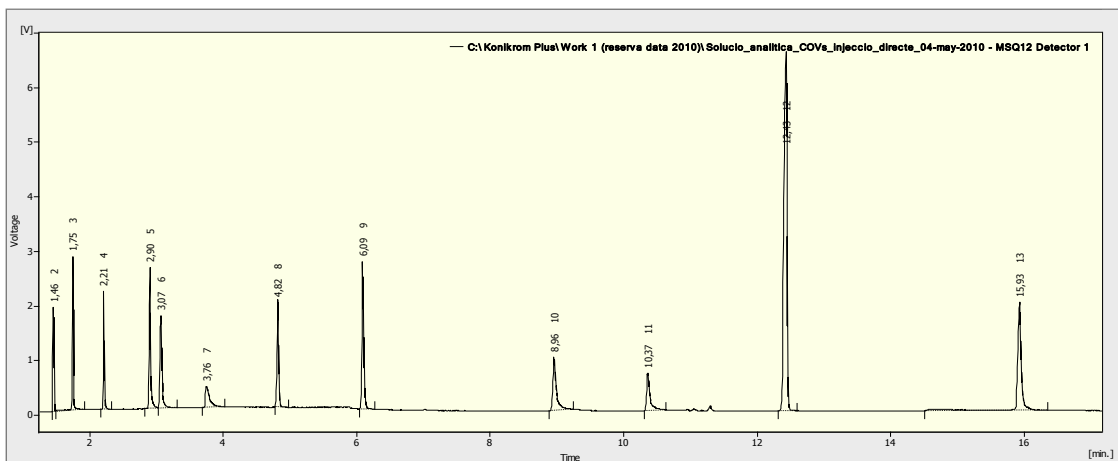
T° inicial: 43°C (6 min)  
 Rampa: 7 °C/min fins assolir els 180°C (2 min)  
 Temps total: 28 minuts

**Taula 6.2 Programació de temperatures del CG**

## 2.4. Identificació dels components de la solució analítica amb l'AMDIS

L'objectiu és detectar i identificar les 13 substàncies de la solució analítica patró mitjançant la llibreria d'espectres AMDIS. Per poder utilitzar la llibreria s'han d'analitzar les mostres amb el detector masses.

S'injecten volums de 1 µL de solució i s'analitzen per CG-MS amb la columna de 30 m. Es detecten 12 substàncies de les 13 que integren la mostra. S'obté, d'aquesta manera, una idea clara dels temps de retenció propis de cada component i de l'ordre d'aparició en les condicions cromatogràfiques utilitzades.



**Cromatograma 6.1 Anàlisi amb CG-MS de la solució analítica patró A**

No es detecta el pic de la trietilamina. Per comprovar si el problema està en la detecció o en el reconeixement d'aquesta substància s'injecta per separat. Es detecta el pic a un temps de retenció de 3.22 minuts.



S'ha de tenir en compte que la trietilamina només és volàtil a pHs neutres o bàsics. La pell, es troba a un pH aproximat de 4. En aquesta situació la trietilamina ( $\text{NR}_3$ ) està en forma de  $\text{HNR}_3^+$ . Al ser una substància iònica no és volàtil. La solució dels altres 12 dissolvents patrons és àcida, per això tampoc no es veu la trietilamina. Per aquests motius es decideix eliminar-la de la solució analítica patró. Si es desitgés fer determinacions de substàncies volàtils bàsiques com les amines, el tractament de mostra hauria d'incloure un ajust del pH de la mostra de pell a valors de l'ordre de 7.5-8.0.

A partir d'aquest moment la solució per continuar amb l'estudi queda formada per 12 components: 2-butanona, 2-propanol, toluè, 1-butanol, acetat de n-butil, 1-metoxi-2-propanol, 2-etoxietanol, diisobutilcetona, butilglicol, acetat de butilglicol, gamma-butirolactona i n-decà.

## 2.5. Repetibilitat dels temps de retenció i àrees amb CG-MS

L'objectiu principal d'aquest apartat és comprovar si els temps de retenció dels components de la solució analítica patró es mantenen constants en successius cromatogrames. Amb aquests cromatogrames també s'estudia la repetibilitat de les àrees obtingudes amb el detector masses.

Es realitzen 11 cromatogrames amb CG-MS, columna de 30 m i injecció directe de 0.5  $\mu\text{L}$  de mostra. Per cada substància es calcula la mitjana dels temps de retenció, la desviació estàndard i la desviació estàndard relativa (RSD).

SUBSTÀNCIA	t. retenció (min)	D. estàndard	RSD $\pm\%$
Alcohol isopropílic	1.738	0.015	0.88
2-butanona	2.217	0.017	0.77
1-butanol	2.930	0.032	1.1
1-metoxi-2-propanol	3.098	0.034	1.1
2-etoxietanol	3.839	0.055	1.4
Toluè	5.194	0.078	1.5
Acetat de n-butil	7.295	0.082	1.1
Butilglicol	10.666	0.055	0.51

Diisobutilcetona	12.655	0.021	0.16
Gamma-butirolactona	12.860	0.101	0.79
n-decà	13.959	0.070	0.50
Acetat de butilglicol	16.877	0.045	0.27

**Taula 6.3 Repetibilitat del temps de retenció de cada substància en CG-MS**

SUBSTÀNCIA	àrea (mV.s)	D. estàndard	RSD ±%
Alcohol isopropílic	3887	987.9	25
2-butanona	2773	641.9	23
1-butanol	4796	1539	32
1-metoxi-2-propanol	3197	833.9	26
2-etoxietanol	1519	378.7	25
Toluè	5114	2479	49
Acetat de n-butil	3934	1212	31
Butilglicol	3582	1278	36
Diisobutilcetona	881.4	709.7	81
Gamma-butirolactona	1045	531.6	51
n-decà	34505	27454	80
Acetat de butilglicol	4299	2264	53

**Taula 6.4 Repetibilitat de les àrees de cada substància en CG-MS**

La repetibilitat dels temps de retenció dels diferents components de la mostra és correcta, valors de RSD que no assoleixen  $\pm 2\%$ . Aquesta bona repetibilitat no s'observa amb els valors de les àrees. En algunes substàncies la variació entre els valors de les àrees obtingudes en els diferents cromatogrames és molt elevada, amb una RSD superior al  $\pm 30\%$  en la majoria de substàncies.

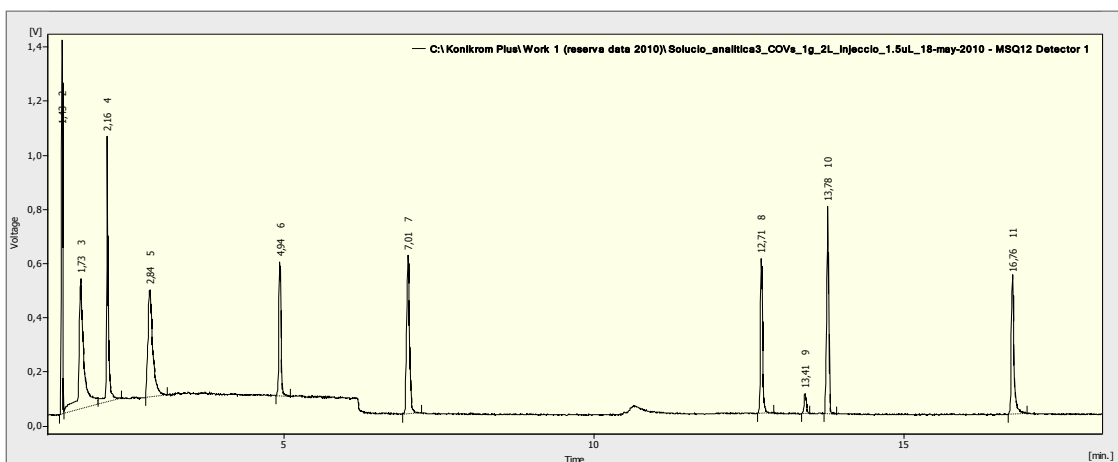
Es decideix continuar l'estudi amb el detector FID per comprovar si en aquest cas la repetibilitat d'àrees millora. El detector de ionització de flama presenta una sensibilitat elevada, una gran resposta lineal i poc soroll.

## 2.6. Identificació dels components de la solució analítica amb FID

Es substituirà la columna TRB-5MS de 30m x 0.25mm x 0.25µm per una columna capil·lar TRB-624 de 60m x 0.32mm x 1.8µm. Aquesta permet separar millor les substàncies volàtils i semi volàtils (Teknokroma, Espanya).

Un dels objectius d'aquest estudi és comprovar que els compostos escollits per preparar la solució analítica patró es detecten correctament amb el detector d'ionització de flama (FID).

Amb el detector FID els pics apareixen ben resolts i es detecten bé en relació al soroll de la línia de base (cromatograma 6.2), però resulta difícil associar cada pic a un component de la solució, doncs no es disposa del recurs de la llibreria d'espectres per identificar els components.



**Cromatograma 6.2 Anàlisi amb CG-FID de la solució analítica patró A**

Per realitzar el reconeixement dels components de la solució analítica amb detector FID es prepara una dissolució de 0.3 g/L de cada substància. Es mesclen parts iguals d'aquesta solució amb la solució analítica patró (1:1) i s'injecta amb xeringa al cromatògraf de gasos acoblat al FID. D'aquesta manera es pot observar un augment significatiu de l'àrea del pic corresponent a la substància que es vol identificar.

A partir dels cromatogrames obtinguts i un cop identificades totes les substàncies, es descarten dos dels components de la solució analítica. El pic del metoxipropanol doncs

queda solapat per un altre pic. I el n-decà, que al no ser un producte pur, apareixen pics d'altres substàncies, hidrocarburs saturats de cadena lineal, al seu voltant.

Per substituir el n-decà s'inclou un nou hidrocarbur a la solució analítica patró, l'isooctà, de qualitat patró intern, en aquest cas s'observa que no interfereix amb cap altre pic.

Amb aquest estudi es determina la composició final de la solució analítica patró utilitzada per l'estudi de desenvolupament del mètode.

PRODUCTE	Formula molecular	Punt d'ebullició	PM (g/mol)	t <sub>R</sub> (min)
2-butanona (etilmetilcetona)	CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80°C	72.1	9.70
2-propanol (alcohol isopropílic)	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	82°C	60.1	7.35
Isooctà (2,2,4-trimetilpentà)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99°C	114.2	10.97
Toluè	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	110.8°C	92.1	14.29
1-butanol	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OH	118°C	72.1	11.65
Acetat de n-butil	CH <sub>3</sub> COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	118°C	116.2	15.58
2-etoxietanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	134°C	62.1	13.16
Diisobutilcetona	(CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	168°C	142	20.77
Butilglicol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	170°C	118	19.16
Acetat de butilglicol	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OOCCH <sub>3</sub>	193.5°C	160	23.76
Gamma-butirolactona	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	204°C	86.1	21.68

Taula 6.5 Propietats químiques de les substàncies patró i t<sub>R</sub> amb detector FID

## 2.7. Repetibilitat dels temps de retenció i àrees amb CG-FID

L'objectiu d'aquest estudi és determinar la repetibilitat dels temps de retenció i de les àrees de la cromatografia de gasos acoblada amb el detector FID i comparar-la amb l'obtinguda amb la CG amb detector masses MS (taula 6.3 i 6.4). És d'esperar que la precisió dels temps de retenció sigui molt semblant ja que depèn molt més del sistema cromatogràfic que del detector. Però la repetibilitat de les àrees està influenciada molt pel sistema de detecció i pel d'injecció, i és possible que s'observin diferències.

S'obtenen 11 cromatogrames mitjançant injecció directa de 1.5 µL de mostra. Es calcula per cada substància, la mitjana dels temps de retenció, la desviació estàndard i la RSD.

SUBSTÀNCIA	t. retenció (min)	D. estàndard	RSD ±%
Alcohol isopropílic	7.354	0.092	1.3
2-butanona	9.701	0.066	0.68
Isooctà	10.967	0.066	0.60
1-butanol	11.650	0.050	0.43
2-etoxietanol	13.161	0.049	0.37
Toluè	14.288	0.046	0.32
Acetat de n-butil	15.582	0.032	0.21
Butilglicol	19.163	0.016	0.09
Diisobutilcetona	20.765	0.015	0.07
Gamma-butirolactona	21.683	0.016	0.07
Acetat de butilglicol	23.758	0.009	0.04

**Taula 6.6 Repetibilitat del temps de retenció de cada substància amb CG-FID**

SUBSTÀNCIA	àrea (mV.s)	D. estàndard	RSD ±
Alcohol isopropílic	159.6	25.20	16
2-butanona	184.3	33.52	18
Isooctà	22.52	5.07	23
1-butanol	264.9	46.76	18
2-etoxietanol	87.09	14.15	16
Toluè	153.1	34.62	23
Acetat de n-butil	143.8	30.70	21
Butilglicol	182.2	25.61	14
Diisobutilcetona	182.9	31.45	17
Gamma-butirolactona	52.39	18.99	36
Acetat de butilglicol	186.8	29.46	16

**Taula 6.7 Repetibilitat de les àrees de cada substància amb CG-FID**

Com era d'esperar, la repetibilitat dels temps de retenció amb CG-FID és similar a l'obtinguda amb CG-MS, un valor de RSD en cap cas superior al  $\pm 2\%$  i que en la majoria de substàncies és inferior al  $\pm 0.5\%$ .

La repetibilitat de les àrees dels diferents components de la mostra és millor que l'obtinguda mitjançant el detector masses, amb un RSD de l'ordre de  $\pm 20\%$ .

	Mitjana de la repetibilitat dels $t_R$ dels pics dels 11 components	Mitjana de la repetibilitat de les àrees dels pics dels 11 components
GC-MS	$\pm 0.9\%$	$\pm 40\%$
GC-FID	$\pm 0.4\%$	$\pm 20\%$

**Taula 6.8 Comparació de mitjanes de repetibilitats d'àrees i de temps de retenció**

La detecció amb FID és efectivament pràcticament igual de precisa que la detecció amb MS en la mesura dels temps de retenció dels pics, però més precisa en les àrees.

En base als resultats obtinguts i de forma concordant amb la normativa PV 3341 del grup Volkswagen es conclou que el desenvolupament del mètode de detecció de COVs a la pell es realitzarà amb cromatografia de gasos acoblada a un detector FID (PV 3341, 1995).

Aquest detector és adequat per totes les substàncies orgàniques, té una sensibilitat excel·lent i permet mesurar components en concentracions de parts per milió (Christian 2009).

Amb un detector estàndard com el FID, les dades obtingudes per un pic cromatogràfic són bidimensionals, és a dir, representen el temps enfront la resposta. En canvi amb un detector espectròmetre de massa, les dades poden ser considerades tridimensionals ja que representen el temps vs. resposta, vs. relació massa/càrrega iònica ( $m/z$ ).

La columna capil·lar TRB-624 de 60m x 0.32mm x 1.8 $\mu$ m és una columna desenvolupada especialment per anàlisis mediambientals de compostos volàtils (Teknokroma, Espanya).

A continuació es resumeixen les condicions cromatogràfiques que s'utilitzaran pels propers estudis de desenvolupament del mètode per determinar COVs en pell.

Condicions cromatogràfiques	
Columna	TRB-624 60m x 0.32mm x 1.8µm
Gas portador	Heli 2.0 mL/min
Injector	250°C, mode split, split ratio 1:50
Volum de mostra	1.0 µL mostra
MS (espectrometria de masses)	
Mode	EI+ 70 eV
Interval de masses	30-250 m/z
Temps d'escombrat	300 ms
Temperatura font	150°C
Temperatura interfase	220°C
Fotomultiplicador	650 V
FID (detector de ionització de flama)	
Temperatura detector	250°C
Flux Hidrogen	38 mL/min
Flux Nitrogen	25 mL/min
Flux Aire	220 mL/min

**Taula 6.9** Condicions cromatogràfiques amb injecció amb xeringa i columna de 60 m.

Fins aquest moment s'ha treballat amb injecció directe de mostra, amb xeringa, però el mètode que es vol desenvolupar utilitza una tècnica de preparació de mostra més sensible, la microextracció en fase sòlida (SPME), tècnica descrita a l'apartat 3.6 del capítol 4 (pàgina 42), que permet analitzar matrius sòlides de pell sense cap tipus de tractament previ de la mostra.

### 3. Etapes en el desenvolupament del mètode en SPME

Per desenvolupar un mètode en SPME s'han de considerar una sèrie d'etapes que configuren els paràmetres fonamentals de la tècnica. Aquestes etapes inclouen: la selecció del mode de mostreig o extracció, la selecció de la fibra, la separació i mètode de detecció, l'optimització del volum de mostra, la determinació del temps i temperatura d'extracció,

l'optimització de les condicions de desorció i l'optimització de les condicions de la matriu (Pawliszyn 2009; Eisert1999; Shirey 2000).

En els següents apartats es descriuen les consideracions més destacades d'aquestes etapes que s'han de tenir en compte alhora de dissenyar el mètode de mostreig per microextracció en fase sòlida.

### **3.1. Selecció del mode de mostreig**

La tècnica SPME es pot utilitzar en 2 modes principals que són extracció directa o immersió, més apropiada per mostres líquides, i en mode headspace (HS), que és més adequada per mostres sòlides. La configuració HS permet l'anàlisi directe de matrius sòlides com la pell. Per tant, en aquest estudi el mode de mostreig escollit és el headspace.

### **3.2. Separació i mètode de detecció**

La tècnica SPME es pot acoblar a diferents sistemes de separació depenent de les característiques de l'analit, principalment la volatilitat. Per determinar els compostos orgànics volàtils s'utilitza cromatografia de gasos acoblada al detector de ionització de flama FID o al detector masses. La desorció dels analits en cromatografia de gasos és un procés de desorció tèrmica en l'injector. La temperatura d'aquest dispositiu és un dels principals factors que influeixen en la transferència dels analits (Lord i Pawliszyn 2000).

Quan es treballa amb SPME, en el cromatògraf de gasos s'ha d'aplicar la modalitat d'injecció sense divisió de fluxe (*splitless*) per preconcentrar els analits en el cap de la columna (Lord i Pawliszyn 2000).

En SPME és adient utilitzar el *liner* de l'injector o càmera interna de vaporització de diàmetre intern estret, 0.75 mm ID, per afavorir la transferència de massa dels analits de la fibra a la columna i així reduir l'eixamplament dels pics cromatogràfics, minimitzant el volum mort (Supelco Bulletin 923, 1998).

### **3.3. Optimització del volum de mostra**

La sensibilitat del mètode és directament proporcional al nombre de mols extrets de la mostra analitzada en l'equilibri. La quantitat d'analit extret augmenta fins a un punt



determinat, després tot i incrementar el volum de mostra la sensibilitat no augmenta. Teòricament, el volum de mostra es selecciona en base a la constant de distribució de la mostra entre el volum de l'espai de cap i el revestiment de la fibra. A la pràctica aquesta qüestió ve limitada per la mida dels vials utilitzats per HS (Pawliszyn 2009).

La sensibilitat del mostreig millora omplint el vial de HS com a mínim al 80%. I situant la fibra a la mateixa posició en cada determinació millora la repetibilitat del mètode (Lord i Pawliszyn 2000).

### **3.4. Selecció del temps i la temperatura d'extracció**

La selecció del temps d'extracció per a què la mostra assoleixi l'equilibri amb el revestiment de la fibra de SPME, és una de les etapes crítiques en el desenvolupament del mètode. L'extracció en general, dura entre 10 i 20 minuts. El temps d'extracció dependrà del tamany i concentració dels compostos, del revestiment de la fibra i de la forma d'extracció utilitzada. La selecció del temps és sempre un compromís entre la durada, sensibilitat i repetibilitat del mètode analític (Shirey 2000).

La temperatura és un altre paràmetre crític. S'ha d'aplicar sempre una temperatura constant, en totes les extraccions, per obtenir una bona precisió. Durant l'extracció en headspace, l'aplicació de calor ajudarà a desprendre els analits de la mostra, millorant així la sensibilitat i escurçant el temps d'extracció. El mostreig en headspace en SPME requereix temperatures més baixes que en HS tradicional, generalment de 40 a 80°C. Si la temperatura és massa alta pot expulsar els analits de la fibra i reduir, en conjunt, la sensibilitat.

Per millorar la repetibilitat, la mostra ha d'estabilitzar-se a la temperatura d'extracció (pre-equilibri) abans d'inserir la fibra i iniciar el procés d'extracció de la mostra (Lord i Pawliszyn 2000).

### **3.5. Optimització de les condicions de desorció**

Hi ha diversos paràmetres que s'han d'optimitzar durant el procés de desorció i que influeixen en la transferència dels analits d'interès al sistema cromatogràfic de separació i

detecció. Aquests factors primordials són la temperatura i el temps. Aquestes dades moltes vegades provenen d'informació tècnica facilitat pel fabricant (Pawliszyn 2009).

## 4. Desenvolupament del mètode per determinar COVs en pell amb extracció per HS-SPME

### 4.1. Selecció de la fibra SPME

La selecció de la fibra és un dels primers passos alhora de desenvolupar un mètode amb SPME. Les fibres comercials per SPME varien segons el tipus de revestiment (polaritat, gruix de la fase estacionària i longitud). S'usen revestiments sòlids per extreure els analits de les mostres per adsorció i líquids per mecanismes d'absorció (Kataoka 2000).

Per desenvolupar el mètode per determinar COVs en pells es disposa de quatre fibres comercials portàtils (Supelco, USA) que es descriuen a la següent taula:

TIPUS DE FIBRA	POLARITAT	T <sup>a</sup> recomanada	T <sup>a</sup> treball escollida
Carboxen/polidimetilsiloxà (PDMS) 75 µm	Polar	250-310°C	280°C
Polidimetilsiloxà (PDMS) 100 µm	No polar	200-280°C	250°C
PDMS/Divinilbenzé (DVB) 65 µm	Polar	200-270°C	250°C
DVB/Carboxen/PDMS 50/30 µm	Polar	230-270°C	260°C

**Taula 6.10 Tipus de fibres SPME comercials portàtils**

Per seleccionar les fibres es tenen en compte les recomanacions tècniques de l'empresa subministradora, Supelco, i les conclusions dels autors que han usat aquestes quatre fibres (Supelco, 1998; Miyazawa et al. 2008).

### 4.2. Temperatura de la columna

L'objectiu d'aquest apartat és millorar la rampa de temperatures del cromatògraf amb la columna de 60m x 0.32 mm x 1.8µm per tal d'aconseguir una bona resolució dels

components de la solució analítica patró (taula 6.5, pàgina 77) i en un temps total de cromatograma adequat.

Amb el programa de temperatures que s'indica a continuació, s'aconsegueixen separar bé tots els pics de la mostra i que aquests apareguin al llarg de tot el cromatograma amb un espai de temps inferior a 30 minuts.

T<sup>o</sup> inicial: 55°C (1 min)  
 Rampa 1: 6°C/min fins assolir els 180°C (0 min)  
 Rampa 2: 15°C/min fins assolir els 230°C (3 min)  
 Temps total: 29 minuts

**Taula 6.11 Programació de temperatures del CG**

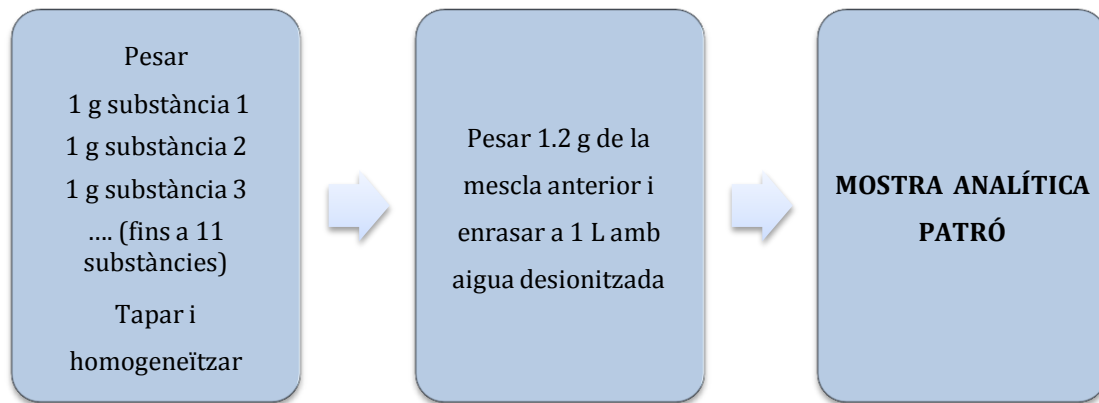
### 4.3. Selecció de la mostra patró

A la següent taula es detallen les substàncies analitzades i el t<sub>R</sub> de cadascuna d'elles amb el programa cromatogràfic utilitzat:

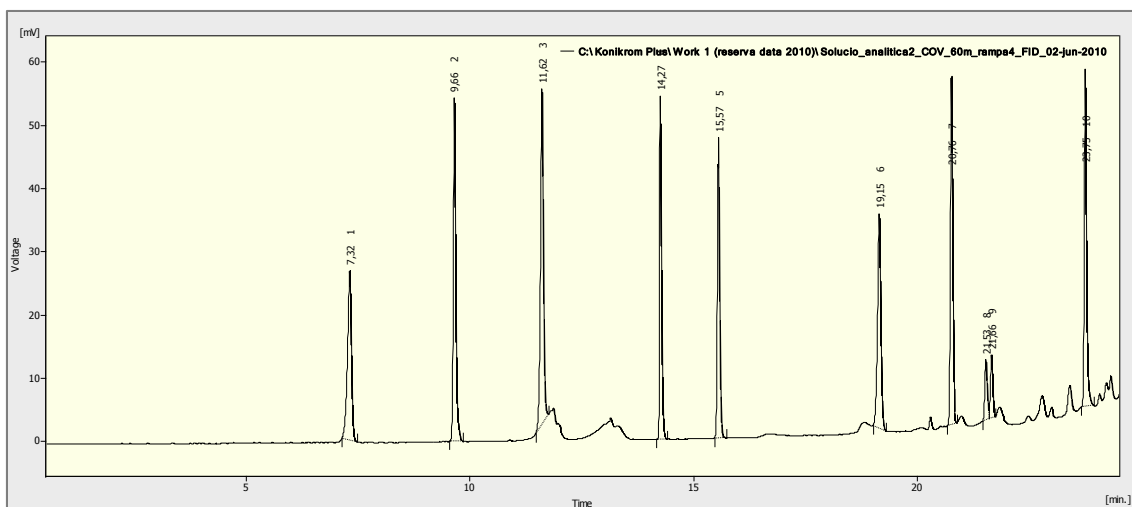
PRODUCTE	Formula molecular	Punt d'ebullició	PM (g/mol)	t.retenció (min)
Etil metil cetona	CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80°C	72.1	9.70
Alcohol isopropílic	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	82°C	60.1	7.35
Isooctà	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99°C	114.2	10.97
Toluè	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	110.8°C	92.1	14.29
1-butanol	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OH	118°C	72.1	11.65
Acetat de n-butil	CH <sub>3</sub> COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	118°C	116.2	15.58
2-etoxietanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	134°C	62.1	13.16
Diisobutilcetona	(CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	168°C	142	20.77
Butilglicol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	170°C	118	19.16
Acetat de butilglicol	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OOCCH <sub>3</sub>	193.5°C	160	23.76
Gamma-butirolactona	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	204°C	86.1	21.68

**Taula 6.12 Propietats químiques de les substàncies patró**

La concentració de la solució analítica patró es decideix incrementar-la de l'ordre d'un 20% respecte de la usada en l'apartat 2.2 (pàgina 71), per tal d'augmentar la senyal obtinguda en els cromatogrames.



**Esquema 6.2 Procediment de preparació de la mostra analítica patró B**



**Cromatograma 6.3 Cromatograma de la mostra analítica patró B**

#### 4.4. Selecció de la matriu

Per desenvolupar el mètode analític amb la tècnica SPME es proposa com a matriu una pell triturada readobada al crom, tenyida i engreixada, completament deshidratada per escalfament a 102°C en estufa durant 24 h, i conservada en dessecador. És necessari fer

una anàlisi prèvia de la pell per determinar les substàncies presents que podrien provocar interferències de la matriu en la determinació analítica.

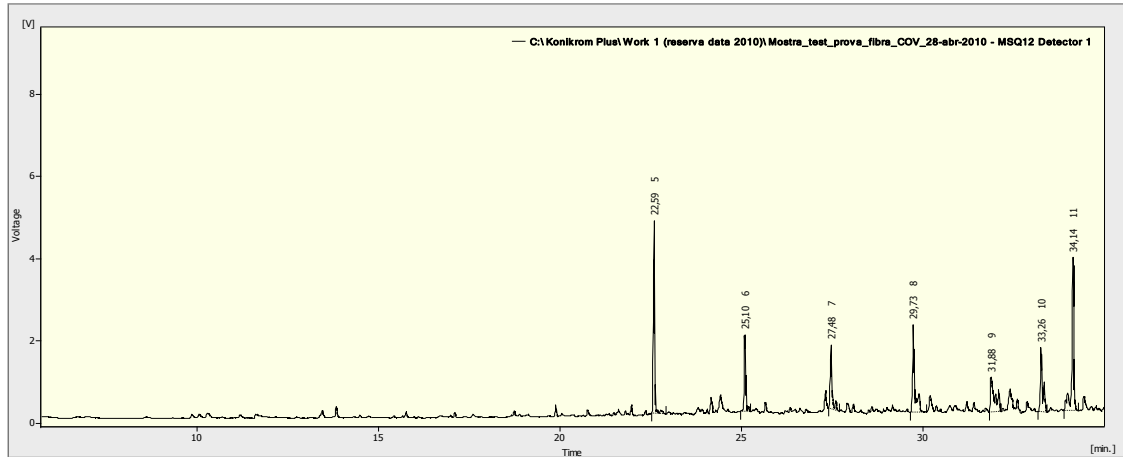
Es dissenya el següent procediment inicial per estudiar la interferència de la matriu.

1. En un vial de 20 mL s'afegeixen entre 0.5 g i 1 g de pell triturada.
2. S'afegeixen 0.15 mL de la solució analítica (apartat 4.3, pàgina 84) i es tapa el vial amb el tap amb sèptum perforable. Es deixa reposar 2 hores perquè s'assoleixi l'equilibri pell-substàncies volàtils a T<sup>a</sup> ambient.
3. Es col·loca el vial en un bany maria i s'esperen 5 minuts fins que s'assoleixi la temperatura d'extracció escollida
4. S'injecta en el vial la fibra portàtil de SPME, durant el temps d'extracció escollit, 15 minuts (imatge 6.2: procés d'extracció).
5. S'injecta la fibra al cromatògraf durant 50 segons a la temperatura de desorció escollida per a cada fibra (imatge 6.2: procés de desorció).
6. La fibra es neteja durant 10 minuts col·locant-la en l'injector a la temperatura de desorció escollida per a cada tipus de fibra.



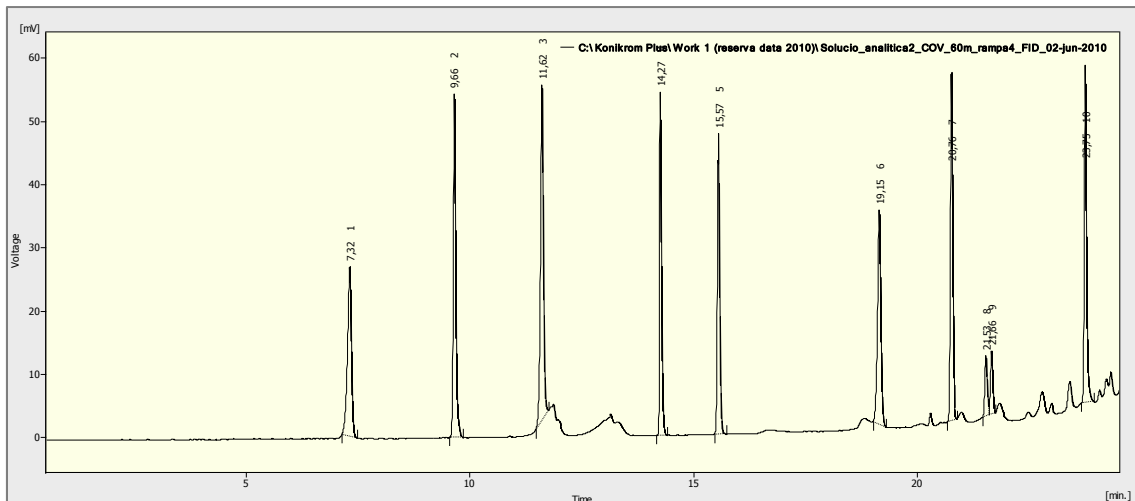
Imatge 6.2 Procés d'extracció i desorció amb SPME

Amb aquesta pell com a matriu apareixen pics de components volàtils del greixatge utilitzat en l'adobament de la pell, probablement èsters d'àcids grassos, com s'observa en el cromatograma 6.4.



**Cromatograma 6.4 Matriu de pell triturada re adobada al crom, tenyida i engreixada**

Es decideix canviar el tipus de pell usada com a matriu. Es continua el treball amb pell *Wet Blue* molinada. Aquest tipus de pell està adobada al crom però no ha estat readobada ni tractada amb olis i greixos, per la qual cosa té un contingut de volàtils insignificant. Degut al volum que ocupa aquesta pell en el vial, la quantitat de matriu s'ajustarà a 0.7 g. La resta del procediment serà igual que el proposat a la pàgina anterior.



**Cromatograma 6.5 Matriu de pell amb solució analítica patró B**

Per realitzar aquest estudi es fan diverses injeccions amb dues fibres portàtils SPME diferents. Tot i treballar amb dues fibres diferents s'obtenen cromatogrames molt similars. Es conclou que el mètode amb SPME és adequat per separar els components de la mostra analítica patró (Supelco, USA).

#### 4.5. Optimització del procés d'extracció i desorció

Per optimitzar la tècnica de preparació de mostra SPME s'han d'estudiar els següents paràmetres:

- Temperatures d'extracció
- Temps d'extracció
- Temps de desorció
- Temperatura de desorció

La temperatura de desorció i el temps de desorció, són dues variables que es decideixen segons la informació tècnica facilitada pel fabricant (Supelco, USA) i dades bibliogràfiques (Miyazawa et al. 2008, Teixeira Sousa et al. 2006). Els altres 2 paràmetres s'optimitzaran experimentalment en un interval de temps i temperatura.

PARÀMETRES	
Temperatures d'extracció	35°C, 50°C, 65°C i 80°C
Temps d'extracció	5 min, 10 min i 20 min.
Temps de desorció	50 segons
Temperatura de desorció	T <sup>a</sup> treball escollida per a cada fibra (Supelco, USA)

**Taula 6.13 Paràmetres a optimitzar del mètode amb SPME**

Amb les variables recollides a la taula 6.13 es decideix dur a terme la selecció de la fibra en tres fases diferents.

##### 4.5.2. Primera fase de selecció de fibra

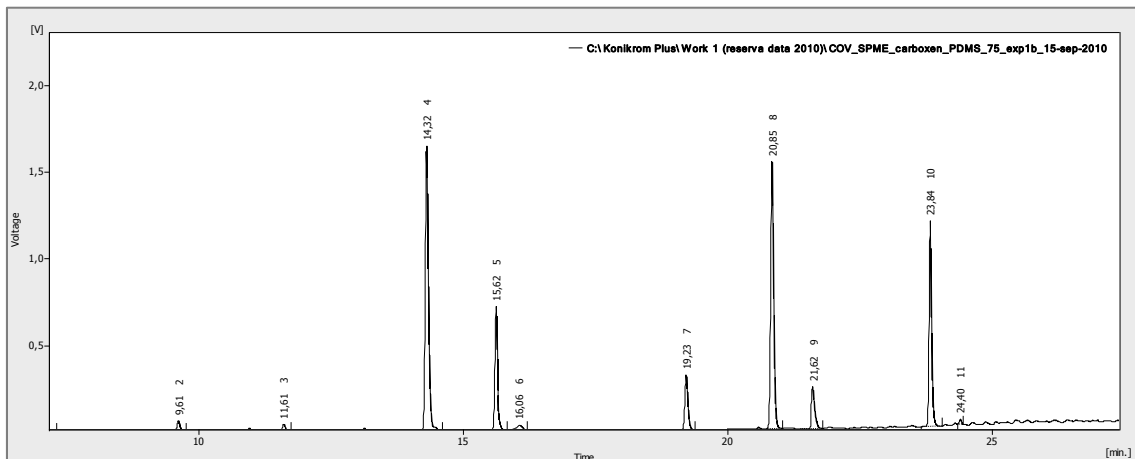
L'objectiu d'aquesta fase és obtenir una primera resposta per cada fibra, comparar-les i en el cas que sigui possible, descartar-ne alguna.

Per cada fibra i per duplicat es realitzen les dues proves següents, cadascuna a una temperatura d'extracció diferent, 65°C i 80°C.

Prova 1	
Extracció	Desorció
En un vial de 20 mL: 0.70 g pell + 0.15 mL solució patró B Bany Maria: <b>65°C</b> durant 20 minuts	Injecció de la fibra al cromatògraf durant 50 segons a la temperatura de desorció escollida per cada fibra.

Prova 2	
Extracció	Desorció
En un vial de 20 mL: 0.70 g pell + 0.15 mL solució patró B Bany Maria: <b>80°C</b> durant 20 minuts	Injecció de la fibra al cromatògraf durant 50 segons a la temperatura de desorció escollida per cada fibra.

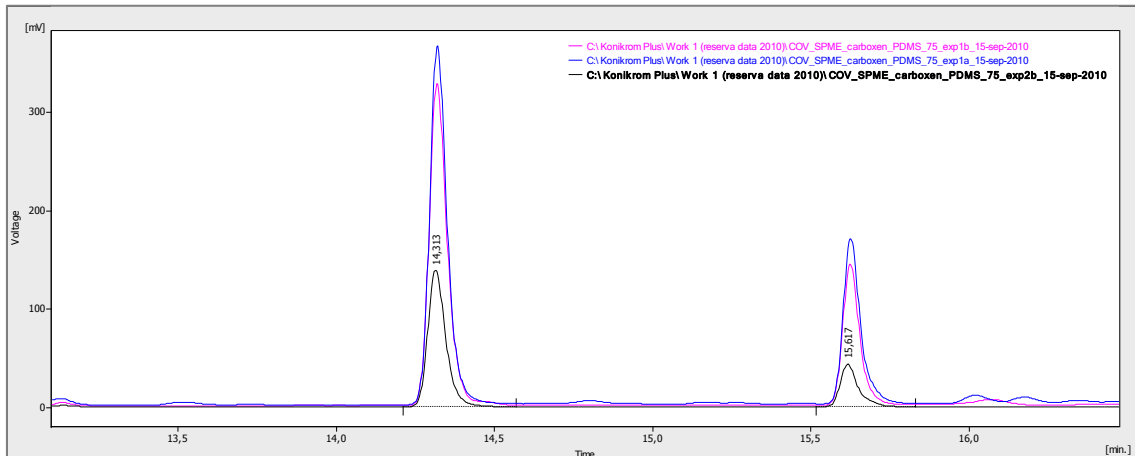
Analitzant els resultats s'observa que els pics apareixen ben definits en tots els cromatogrames i es poden identificar fàcilment els 11 compostos de la solució analítica patró. Com a exemple, el cromatograma 6.6 mostra la separació aconseguida.



**Cromatograma 6.6 Solució analítica patró B amb la fibra Carboxen/PDMS 75 µm**

La repetibilitat dels temps de retenció és bona. En aquest figura s'observa aquest resultat mitjançant la superposició de tres cromatogrames.





**Cromatograma 6.7 Superposició de cromatogrames amb la fibra Carboxen/PDMS 75μm**

La fibra PDMS 100 μm dóna una resposta molt menor en àrea comparada amb les altres tres. En aquesta primera fase de selecció es descarta aquesta fibra per continuar el procés de desenvolupament del mètode.

Fibra	ΣÀrea mitjana a 65°C	ΣÀrea mitjana a 80°C
Carboxen/polidimetilsiloxà (PDMS) 75 μm	3652	2406
Polidimetilsiloxà (PDMS) 100 μm	219	437
PDMS/Divinilbenzé (DVB) 65 μm	529	543
DVB/Carboxen/PDMS 50/30 μm	962	567

**Taula 6.14 Comparació de les respostes (Σ Àrea) obtingudes per a cada fibra**

### 4.5.3. Segona fase de selecció de fibra

En aquesta segona fase es vol determinar quina o quines de les tres fibres investigades respon millor a un major número de substàncies, i en quines condicions ho fan.

L'ús de tècniques multivariants permetrà aconseguir un nombre mínim d'experiments d'optimització i evitar interaccions entre factors durant els passos de desenvolupament del mètode (Teixeira Sousa et al. 2006).

Es realitza un disseny multifactorial mitjançant el programa de disseny d'experiments *Statgraphics plus versió 5.1*, considerant que per a cada fibra (3) i per duplicat s'estudien 4 temperatures d'extracció diferents (35°C/50°C/65°C/80°C) i per cadascuna d'elles, 3

temps d'extracció (5 min/10 min/20 min). Un total de 36 experiments per duplicat que es reparteixen en les següents 4 proves:

Proves 1	
Extracció	Desorció
En un vial de 20 mL: 0.70 g pell + 0.15 mL solució patró B Bany Maria: 80°C durant 20 / 10 / 5 minuts	Injecció de la fibra al cromatògraf durant 50 segons a la temperatura de desorció escollida per cada fibra.

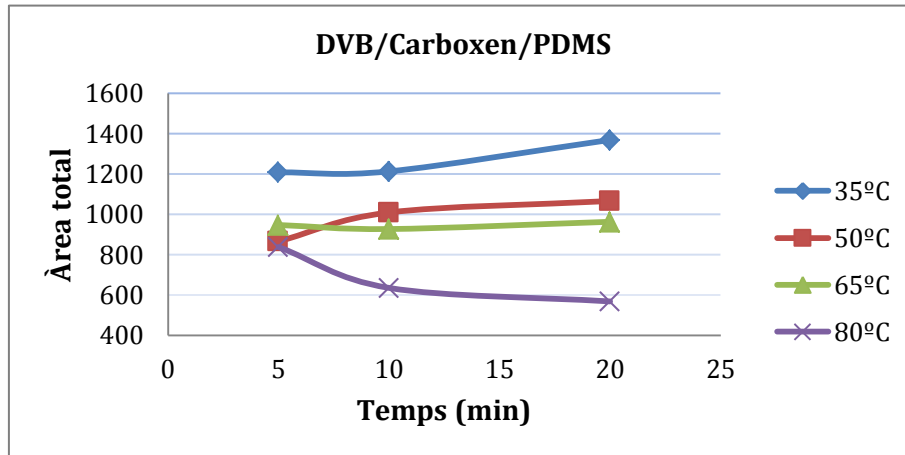
Proves 2	
Extracció	Desorció
En un vial de 20 mL: 0.70 g pell + 0.15 mL solució patró B Bany Maria: 65°C durant 20 / 10 / 5 minuts	Injecció de la fibra al cromatògraf durant 50 segons a la temperatura de desorció escollida per cada fibra.

Proves 3	
Extracció	Desorció
En un vial de 20 mL: 0.70 g pell + 0.15 mL solució patró B Bany Maria: 50°C durant 20 / 10 / 5 minuts	Injecció de la fibra al cromatògraf durant 50 segons a la temperatura de desorció escollida per cada fibra.

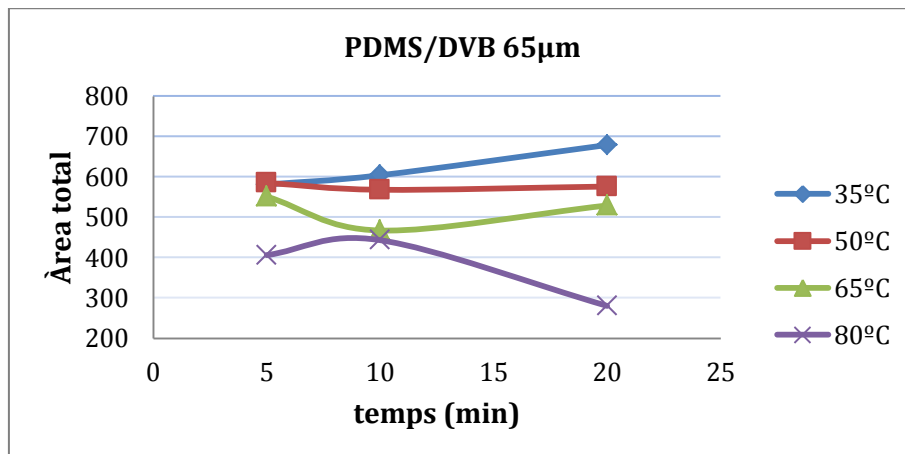
Proves 4	
Extracció	Desorció
En un vial de 20 mL: 0.70 g pell + 0.15 mL solució patró B Bany Maria: 35°C durant 20 / 10 / 5 minuts	Injecció de la fibra al cromatògraf durant 50 segons a la temperatura de desorció escollida per cada fibra.

S'ha dut a terme un anàlisi multifactorial *Anova* dels resultats obtinguts amb el programa *Statgraphics*. S'han determinat dos factors experimentals per cada fibra, el temps i la temperatura d'extracció. El resultat de l'anàlisi ha sigut estadísticament no representatiu.

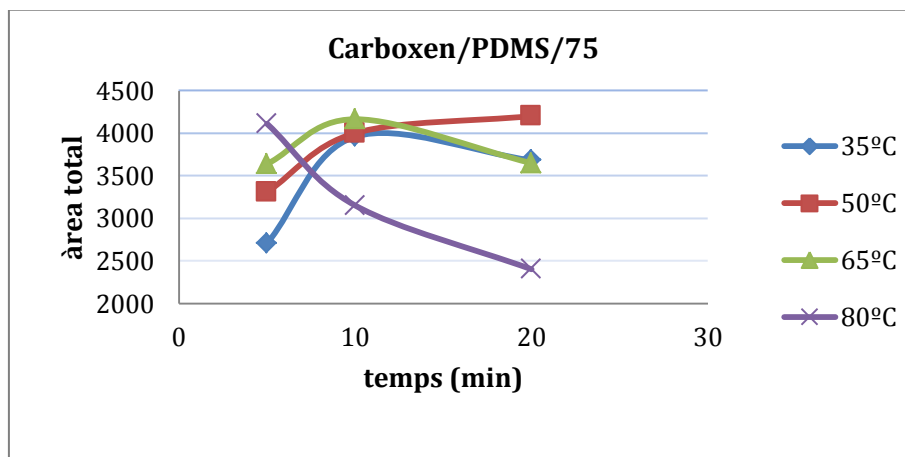
S'analitzen els resultats gràficament, on es pot comparar l'evolució de l'àrea total de cada fibra, suma de les àrees de totes les substàncies detectades, enfront el temps d'extracció i per a diferents temperatures d'extracció.



Gràfic 6.1 Àrea total enfront paràmetres d'extracció per fibra DVB/carboxen/PDMS



Gràfic 6.2 Àrea total enfront paràmetres d'extracció per fibra PDMS/DVB 65µm



Gràfic 6.3 Àrea total enfront paràmetres d'extracció per fibra carboxen/PDMS 75µm

La fibra Carboxen/PDMS 75 µm dona una resposta molt major en àrea comparant amb les altres dues fibres.

En general el comportament de les fibres per temperatures extremes (35°C i 80°C) és pitjor que en temperatures mitjanes. En general, a la temperatura de 80°C és on hi ha menys sensibilitat. Es confirma doncs que l'extracció HS-SPME ha de treballar a temperatures més baixes que l'extracció headspace tradicional (Lord i Pawliszyn 2000), que per una mostra com aquesta realitzaria la mesura a una temperatura de 120°C (GMW8081, 2005).

Les fibres davant de temps d'extracció inferiors (5 min) donen una resposta total (àrea total de COVs) menor que a temps superiors.

Es conclou que l'optimització de les fibres s'ha de dur a terme a una temperatura d'entre 50°C i 65°C, i un temps d'extracció d'entre 10 i 15 minuts.

#### 4.5.4. Tercera fase de selecció de fibra

L'objectiu d'aquesta darrera fase de la selecció de la fibra és determinar, en les mateixes condicions experimentals, a 50°C i 10 minuts d'extracció, amb quina de les 3 fibres s'obté millor resposta i comprovar la repetibilitat de les dades obtingudes. A partir d'aquests resultats l'elecció de la fibra serà definitiva pel mètode a desenvolupar.

Per cada fibra i per duplicat es realitza l'estudi següent:

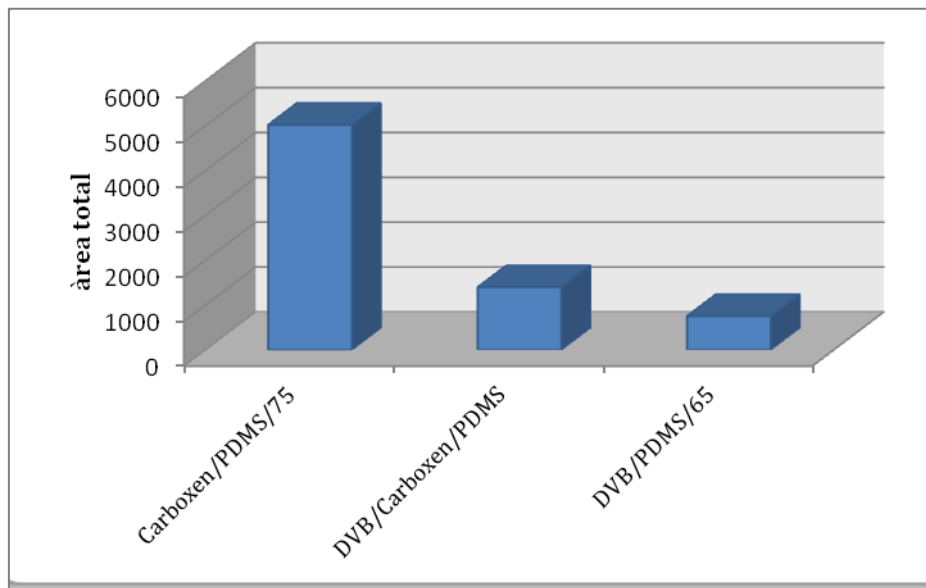
Prova 1	
Extracció	Desorció
En un vial de 20 mL: 0.70 g pell + 0.15 mL solució patró B Bany Maria: 50° durant 10 minuts	Injecció de la fibra al cromatògraf durant 50 segons a la temperatura de desorció escollida per cada fibra.

L'ordre de magnitud dels resultats és similar a l'obtingut en l'estudi de la segona fase. Si es comparen els temps de retenció, es poden observar diferències negligibles, tot i ser fibres diferents. Si es comparen les àrees obtingudes per les diferents fibres s'aprecien diferències importants com s'observa a la taula 6.15.

FIBRA	Carboxen/PDMS 75		DVB/carboxen/PDMS		PDMS/DVB 65	
CONDICIONS	50°C-10 min		50°C-10 min		50°C-10 min	
	t. retenció (min)	Àrea (mV.s)	t. retenció (min)	Àrea (mV.s)	t. retenció (min)	Àrea (mV.s)
Isopropanol	11.047	84.66	11.105	49.97	11.035	3.74
Etilmetilcetona	12.800	39.92	12.885	35.89	12.924	4.60
Isooactà	13.843	61.57	13.880	23.30	13.819	39.50
1-butanol	14.058	19.49	14.062	20.24	14.447	66.53
2-etoxietanol	15.807	8.68	15.940	18.51	15.973	183.2
Toluè	17.282	2140	17.427	489.1	17.454	99.04
Acetat de n-butil	19.278	1082	19.425	211.8	19.444	83.29
Butilglicol	21.884	8.00	21.774	2.88	21.827	2.08
Diisobutilcetona	23.925	79.10	24.058	52.73	24.043	12.18
Gamma-Butirolactona	25.692	1303	25.815	404.6	25.783	215.3
Acetat de butilglicol	26.502	191.2	26.637	88.73	26.588	42.24
ÀREA total COVs		5019		1398		751.7

Taula 6.15 Comparació d'àrees i temps de retenció amb les diferents fibres

En el següent gràfic es representa per cada fibra la suma total de les àrees dels 11 pics analitzats.



Gràfic 6.4 Comparació de les àrees totals per les 3 fibres

La fibra **carboxen/PDMS 75µm** dona una resposta molt major en àrea que les altres dues fibres. Amb aquests resultats es conclou que aquesta serà la fibra seleccionada per desenvolupar el mètode per determinar COVs en pells amb la tècnica de preparació de mostra SPME.

Un cop seleccionada la fibra de SPME més adequada per les substàncies estudiades, s'han d'optimitzar diversos paràmetres que configuren les etapes del procés analític i que s'han descrit en l'apartat 3 d'aquest capítol (pàgina 80).

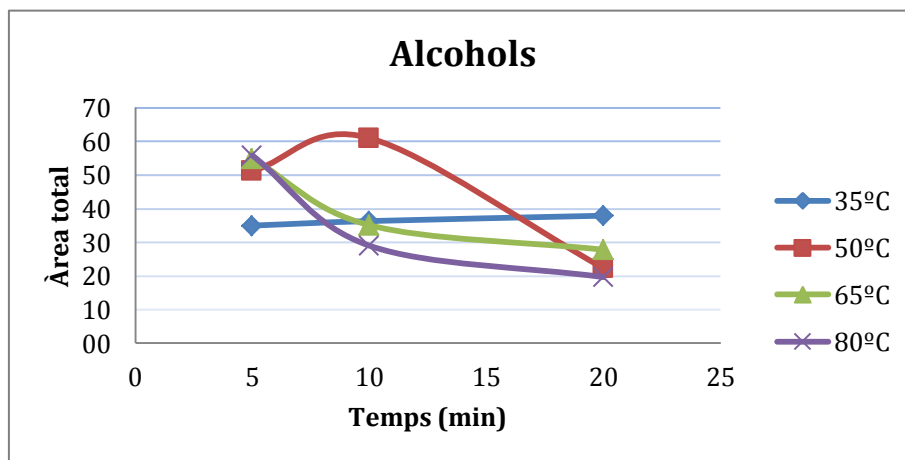
#### 4.6. Selecció de la temperatura d'extracció

Per optimitzar aquest paràmetre s'utilitzen els resultats obtinguts en la segona fase de selecció de la fibra. Resulta molt difícil seleccionar una òptima temperatura d'extracció adequada per a tots els components. I tenint en compte que el resultat de l'anàlisi multifactorial ha sigut estadísticament no representatiu, es considera com a opció repartir les substàncies que constitueixen la mostra patró en diferents grups.

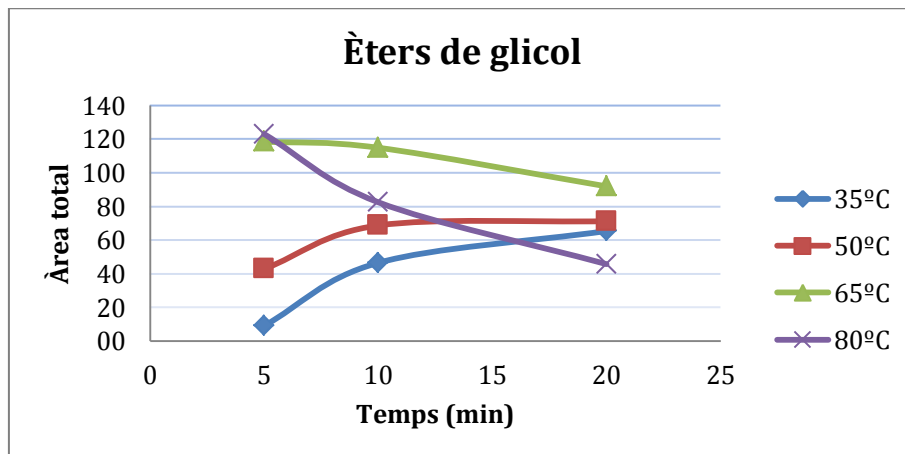
Els dissolvents, segons la seva estructura química, poden classificar-se en diferents grups principals amb característiques similars (Reial Decret 117, 2003). Tenint en compte aquesta classificació, els 11 components de la solució analítica patró es poden agrupar en:

1. ALCOHOLS: isopropanol, 1-butanol
2. ÈTERS DE GLICOL: 2-etoxietanol, butilglicol
3. HIDROCARBURS: isooctà, toluè
4. CETONES: etilmetilcetona, dissobutilcetona
5. ÈSTERS I LACTONES: acetat de n-butil, gamma-butirolactona, acetat de butilglicol

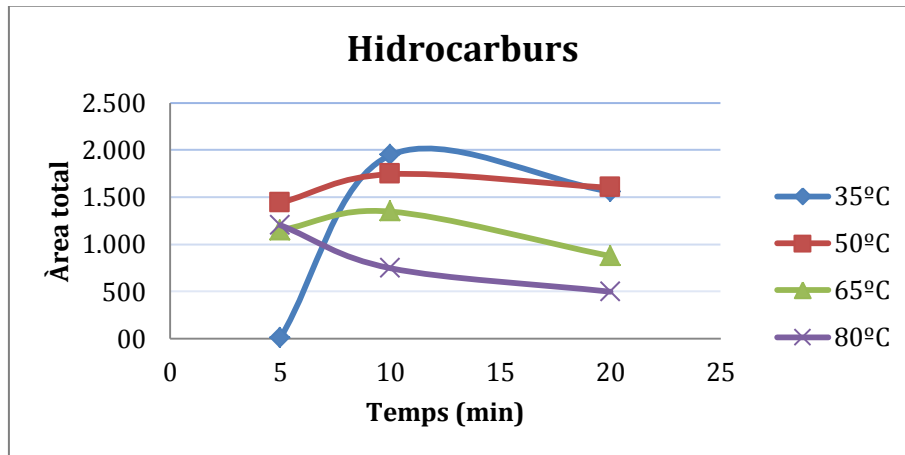
Es representa un gràfic per cada grup on es compara la resposta total (àrea total) de la fibra Carboxen/PDMS 75 µm enfront dels temps d'extracció per a diferents temperatures d'extracció.



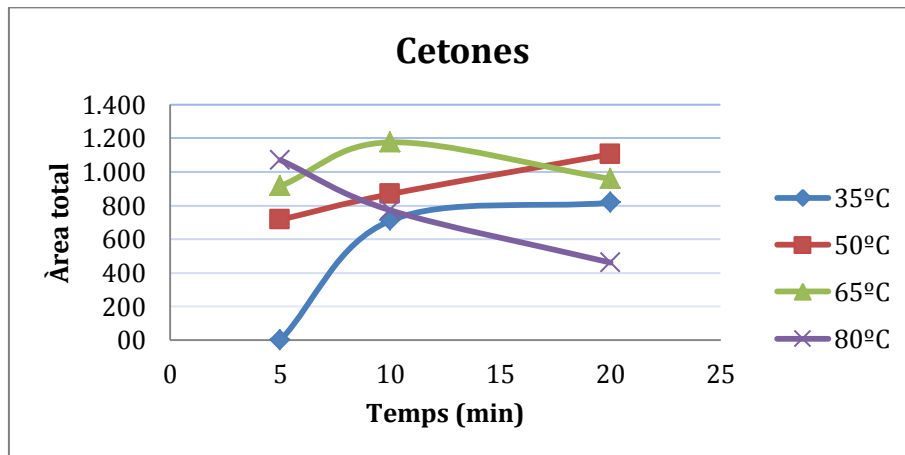
Gràfic 6.5 Àrea total enfront temperatura d'extracció pels alcohols



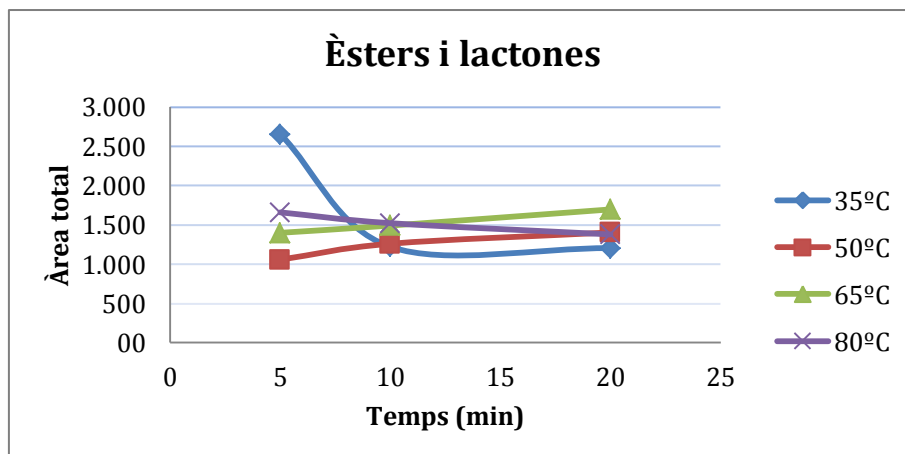
Gràfic 6.6 Àrea total enfront temperatura d'extracció pels èters de glicol



Gràfic 6.7 Àrea total enfront temperatura d'extracció pels hidrocarburs



Gràfic 6.8 Àrea total enfront temperatura d'extracció per les cetones



Gràfic 6.9 Àrea total enfront temperatura d'extracció pels èsters i lactones



Observant les gràfiques resulta complicat seleccionar una única temperatura d'extracció òptima per a tots els components. Si s'analitza cada grup per separat es poden extreure les següents conclusions:

- Grup 1: alcohols; per aquestes substàncies la temperatura a la que s'obtenen àrees més elevades d'analit és 50°C.
- Grup 2: èters de glicol; per aquest grup la temperatura més adequada és la de 65°C, aconseguint unes àrees màximes en els 3 temps d'extracció.
- Grup 3: hidrocarburs; aquestes substàncies a temperatures més baixes d'extracció, 35º i 50°C aconsegueixen valors d'àrees més elevats.
- Grup 4: cetones; aquest grup obté les àrees més elevades entre 50 i 65°C.
- Grup 5: èsters i lactones; en aquest grup, per temps d'extracció de 10 o més minuts, el rendiment varia molt poc amb la temperatura. És molt elevat a totes les temperatures.

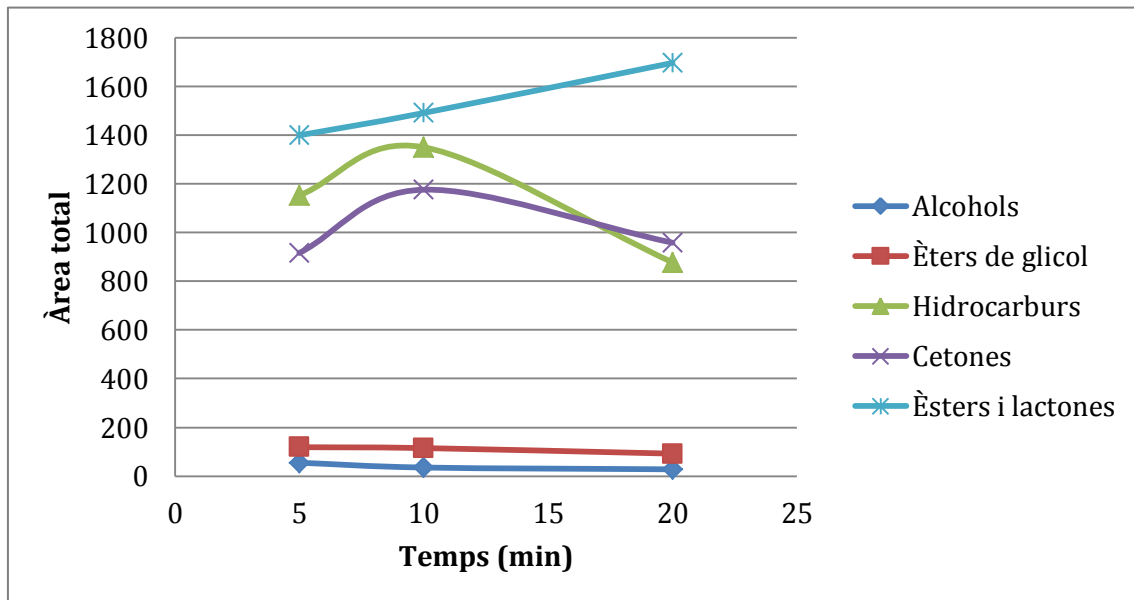
Analitzant les conclusions anteriors es decideix que la temperatura d'extracció més adequada per mescules de COVs similars a la composició de la solució analítica patró sigui 65°C.

#### **4.7. Selecció del temps d'extracció**

Per a la selecció del temps d'extracció més adequat per a la mostra representativa de COVs es procedeix de forma similar a l'elecció del paràmetre anterior, la temperatura d'extracció. A l'apartat anterior s'ha escollit la temperatura d'extracció de 65°C, aquesta variable servirà per decidir el temps d'extracció més adequat per la majoria de substàncies. Es reparteixen els 11 components de la solució analítica patró en els mateixos 5 grups anteriors.

1. ALCOHOLS: isopropanol, 1-butanol
2. ÈTERS DE GLICOL: 2-etoxietanol, butilglicol
3. HIDROCARBURS: isooctà, toluè
4. CETONES: etilmetilcetona, dissobutilcetona
5. ÈSTERS I LACTONES: acetat de n-butyl, gamma-butirolactona, acetat de butilglicol

Es representa un gràfic on es compara l'àrea total obtinguda a partir de la suma de les àrees de les diferents substàncies que constitueixen el grup, enfront del temps d'extracció per cada grup estudiat.



Gràfic 6.10 Àrea total a 65°C enfront del temps d'extracció per cada grup

En aquest cas també resulta complicat escollir un temps d'extracció adequat per a tots els components. Si s'analitza cada grup per separat es conclou:

- Grup 1: alcohols, per aquestes substàncies el temps d'extracció amb el que s'obtenen àrees més elevades d'analit és 5 minuts.
- Grup 2: èters de glicol, per aquest grup el temps d'extracció més adequat a 65°C de temperatura d'extracció coincideix entre 5 i 10 min.
- Grup 3: hidrocarburs, aquestes substàncies a 65°C d'extracció obtenen resultats més favorables a 10 min.
- Grup 4: cetones, aquest grup, igual que l'anterior obté les àrees més elevades a 10 min.
- Grup 5: èsters i lactones, en aquest grup, el valor més adequat és 20 minuts, coincidint també amb una mida i punts d'ebullició de les molècules més elevats. Però a 10 i fins i tot a 5 minuts, també s'obtenen valors molt alts d'àrea d'analits.

Analizant els resultats anteriors es conclou que el temps d'extracció millor per una solució de compostos orgànics volàtils com la proposada en aquest estudi és de **10 minuts**. No obstant, si es sospita que la mostra a analitzar pot contenir alcohols de baix pes molecular, es podria repetir l'extracció amb un temps de cinc minuts per afavorir la sensibilitat en la detecció d'aquestes substàncies.

#### 4.8. Selecció de la temperatura de desorció

La temperatura d'injecció ha de ser relativament alta, consistent amb l'estabilitat tèrmica de la mostra, per produir la màxima rapidesa d'evaporació que faci passar la mostra a la columna ocupant un volum petit, amb això s'obté un menor eixamplament i una major resolució (Christian 2009).

Cada fibra té un rang òptim de temperatures de treball segons dades del fabricant (Supelco, USA). La fibra escollida, carboxen/PDMS 75 µm, té un interval de temperatures òptimes de treball entre 250°C i 310°C. Dins d'aquest rang s'ha seleccionat un valor mitjà com a temperatura de desorció (taula 6.10, pàgina 83). Per tant, la temperatura de desorció escollida per aquesta fibra és **280°C** (Supelco, USA).

#### 4.9. Paràmetres optimitzats del procés de preparació de mostra HS-SPME

A continuació es resumeixen tots els valors escollits per desenvolupar el mètode de detecció de COVs per extracció HS-SPME acoblada a la cromatografia de gasos.

PARÀMETRES ESCOLLITS	
Fibra portàtil	Carboxen/polidimetilsiloxà (PDMS) 75 µm (Supelco, USA).
Temperatura d'extracció	65°C
Temps d'extracció	10 minuts
Temps de desorció	50 segons
Temperatura de desorció	280°C

Taula 6.16 Valors optimitzats del mètode per HS-SPME

#### 4.10. Esquema del procés desenvolupat per HS-SPME-CG

El mètode desenvolupat per determinar compostos orgànics volàtils en pell mitjançant la tècnica de preparació de mostra SPME, es pot dividir en 4 etapes principals. El procés d'extracció i desorció s'il·lustra a la imatge 6.2 (pàgina 86).

ESQUEMA DEL PROCÉS HS-SPME-CG	
Preparació dels vials amb mostra	Vials de 20 mL amb 0.7000±0.1000 g de mostra.
Procés d'extracció	Fibra portàtil carboxen/PDMS 75 µm acondicionada.
	Injecció de la fibra en el vial durant 10 minuts a 65°C.
Procés de desorció	Injecció de la fibra en el cromatògraf de gasos durant 50 segons a 280°C.
Acondicionament de la fibra	Neteja de la fibra a 280°C durant 10 min injectant la fibra en el cromatògraf en un canal diferent del que s'utilitza per les anàlisis.

Taula 6.17 Esquema del procés HS-SPME-CG

#### 4.11. Condicions cromatogràfiques del mètode per determinar COVs en pell

A continuació es descriuen les condicions cromatogràfiques del mètode desenvolupat per determinar compostos orgànics volàtils en mostres de pell.

Condicions cromatogràfiques	
Columna	TRB-624 60m x 0.32mm x 1.8µm
Rampa de temperatures	55°C-1 min, 6 °C/min-180°C-0min, 15°C/min-230°C-3 min
Temps total	29 minuts
Gas portador	Heli 2.0 mL/min
Injecteur	280°C, mode SL/SP, split ratio 1:25
MS (espectrometria de masses)	
Mode	EI+ 70 eV
Interval de masses	30-300 m/z

Temps d'escombrat	300 ms
Temperatura font	150°C
Temperatura interfase	230°C
Fotomultiplicador	650 V
FID (detector de ionització de flama)	
Temperatura detector	280°C
Flux Hidrogen	38 mL/min
Flux Nitrogen	25 mL/min
Flux Aire	220 mL/min

**Taula 6.18 Condicions cromatogràfiques del mètode desenvolupat per determinar COVs en pells**

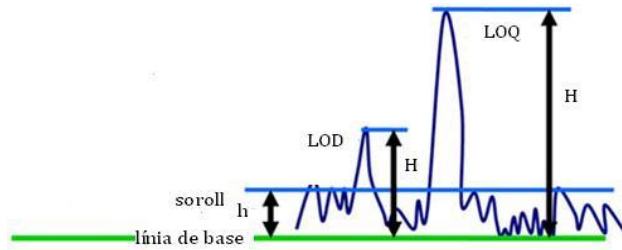
A partir d'aquí s'inicien una sèrie d'etapes per caracteritzar el mètode desenvolupat: determinació del límit de detecció, determinació del rang dinàmic lineal i selecció del mètode de calibratge (Pawliszyn 2009; Eisert 1999; Shirey 2000).

#### **4.12. Determinació dels límits de detecció del mètode**

El límit de detecció es defineix com la mínima quantitat d'analit en una mostra que es pot detectar per un mètode analític determinat. El límit de quantificació del mètode en qüestió es defineix com la mínima quantitat d'analit en la mostra que es pot quantificar en les condicions experimentals determinades amb una adequada precisió i exactitud.

Per un procediment d'anàlisi instrumental, un dels mètodes més coneguts i utilitzats per determinar el límit de detecció i quantificació és el mètode basat en la relació senyal/soroll.

Pels mètodes cromatogràfics es calcula el valor de la relació senyal soroll i un cop establert es pot concloure de forma teòrica i aproximada que el límit de quantificació (LOQ) serà igual a la concentració d'analit que proporcioni una senyal 10 vegades superior a aquest soroll de fons i que el límit de detecció (LOD) serà igual a la concentració de l'analit que proporcioni una senyal 3 vegades superior a aquest (Pérez 2001).



**Figura 6.1 Representació del LOD i LOQ (Pérez 2001)**

La relació entre altures per determinar el LOD i LOQ és la següent:

$$LOD = 3 * C * \frac{h}{H} \quad i \quad LOQ = 10 * C * \frac{h}{H} \quad (\text{Equació 6.1})$$

Sent; C= concentració injectada

h = altura mitjana del soroll

H = altura pic analític

Per determinar el LOD de cada substància de la solució analítica patró es preparen tres solucions a partir de la solució analítica patró B (apartat 4.3, pàgina 84) seguint el següent procediment:

SOLUCIÓ 1	SOLUCIÓ 2	SOLUCIÓ 3
1.0 g solució analítica patró B en 1 L d'aigua desionitzada	0.1 g solució analítica patró B en 2 L d'aigua desionitzada	25 mL de la solució anterior (2) en 1 L d'aigua desionitzada

**Esquema 6.3 Solucions per determinar el límits de detecció de cada substància**

Per cadascun dels 11 analits es registren 3 cromatogrames per mesurar la relació senyal/soroll. Es segueix el següent procediment (taula 6.19) i per a cada substància es calcula el límit de detecció segons l'equació 6.1.

LOD	
Mostra	Condicions
En un vial de 20 mL: 0.70 g pell sense COVs + 0.15 mL solucions 1, 2 i 3.	Extracció i desorció segons condicions resumides en l'apartat 4.10. Cromatografia segons condicions descrites a la taula 6.18, amb detecció FID.

**Taula 6.19 Procediment per determinar el LOD de cada substància**

Els resultats dels LOD s'indiquen a la següent taula.

SUBSTÀNCIA	LOD ( $\mu\text{g/g}$ pell)	RSD $\pm\%$
Isopropanol	0.002	13
Etilmetilcetona	0.1	11
Isooctà	3.9	24
1-butanol	0.3	18
2-etoxietanol	0.01	29
Toluè	0.002	29
Acetat n-butil	0.001	5.2
Butilglicol	0.002	5.1
Diisobutilcetona	0.004	3.4
Gamma-butirolactona	0.002	7.7
Acetat de butilglicol	0.002	22

**Taula 6.20 Límits de detecció dels COVs analitzats**

Els límits de detecció obtinguts són valors realment baixos. Aquest mètode de detecció de COVs és molt més sensible que els actuals. La normativa de les marques automobilístiques marca el límit en  $100 \mu\text{g/g}$  de pell, i aquest mètode detecta fins a quantitats 100.000 vegades inferiors.

El límit de detecció de l'isooctà és superior a la resta. Això pot ser degut al fet que l'isooctà és un hidrocarbur apolar, i té poca afinitat amb la fibra utilitzada. Per altra banda, aquest compost és poc soluble en aigua, per tant, resulta difícil detectar quantitats petites d'aquest analit en solució aquosa. Usant una fibra apolar es milloraria la sensibilitat per l'isooctà.

#### **4.13. Linealitat del mètode amb patró intern**

La cromatografia quantitativa es basa en una comparació, sigui d'alçada o de l'àrea del pic d'un analit, amb el d'un o més estàndards. Si es controlen apropiadament les condicions, ambdós paràmetres varien linealment amb la concentració (Christian 2009).

El procés de calibratge relaciona la senyal de la mesura analítica amb la concentració de l'analit.

Un estudi de linealitat verifica que la resposta sigui linealment proporcional a la concentració de l'analit en l'interval de concentració de les solucions de mostra. L'estudi ha de realitzar-se usant solucions patrons a quatre o cinc nivells de concentració, en l'interval de 50 a 150% de la concentració de referència de l'analit. Aquests nivells han de permetre la detecció de la curvatura de la corba de calibratge.

El model de línia recta és el model més emprat en calibratge analític, principalment degut a la seva simplicitat. El model de línia recta consisteix en trobar la recta de calibratge que millor s'ajusti a una sèrie de punts experimentals, on cada punt es troba definit per una variable  $x$  (variable independent, generalment concentració de l'analit d'interès) i una variable  $y$  (variable dependent, generalment resposta instrumental). La recta de calibratge ve definida per una ordenada en l'origen ( $n$ ) i un pendent ( $m$ ), a través de l'equació  $y=mx+n$ .

La validació del model de línia recta es porta a terme mitjançant la comprovació del coeficient de determinació ( $R^2$ ). El coeficient de determinació és el quadrat del coeficient de correlació ( $r$ ). El coeficient de determinació ens proporciona la correlació entre les variables  $x$  i  $y$ . Aquest valor es troba sempre comprès entre -1 i 1. Es considera que un valor de  $R^2$  superior a 0.998 garanteix la bonesa de l'ajust dels punts experimentals a la línia de regressió (Christian 2009).

És adequat utilitzar el mètode de calibratge de patró intern. Aquest es realitza comparant les àrees dels pics resultant, entre els components de la mostra i una quantitat coneguda de compost pur. Cal que el patró intern no es trobi en la mostra que es pretén analitzar, tot i que ha de tenir similitud amb els compostos de la mostra, donant una bona resposta, amb pics ben clars i amb un temps de retenció proper als components que s'analitzen (Storch de Gracia 1975).

Per la cromatografia quantitativa, la precisió més elevada s'obté utilitzant estàndards interns aconseguint que les incerteses introduïdes per la injecció de la mostra, la velocitat de flux, i les variacions en les condicions de la columna es minimitzen. En aquest procediment s'introdueix una quantitat mitjana d'un patró intern dins de cada mostra i el



paràmetre analític és la relació de l'àrea del pic de l'analit i l'àrea del pic de l'estàndard intern. Per a què aquest mètode sigui positiu és necessari que el pic del patró intern estigui ben separat dels pics de tots els altres components de la mostra, però ha d'aparèixer proper al pic de l'analit (Christian 2009).

Per realitzar una mesura semi quantitativa d'una substància es calcula la sensibilitat, K, segons l'equació 6.2:

$$\frac{A_{\text{substància}}}{A_{\text{patró intern}}} = K_{\text{substància}} * \frac{m_{\text{substància}}}{m_{\text{patró intern}}} \quad (\text{Equació 6.2})$$

Aquest valor s'utilitzarà per determinar semi quantitativament substàncies que es mesurin en dies propers.

Les normes que han desenvolupat les empreses d'automòbils, PV 3341 del grup Volkswagen o GMW 8081 de General Motors, utilitzen el mètode de calibratge de patró intern.

Per l'estudi de linealitat del mètode es prepara una recta de calibratge basada en les normes anteriors, utilitzant acetona com analit i 1-butanol com a patró intern (PV 3341, 1995). Per construir la recta de calibratge es preparen els següents 5 patrons per duplicat (taula 6.21) i enrasats fins a 2 L amb aigua desionitzada. El patró més petit equival a una concentració de 10.7 µg acetona/g mostra.

nº patró	acetona	1-butanol
1	0.1 g	0.4 g
2	0.2 g	0.4 g
3	0.4 g	0.4 g
4	0.6 g	0.4 g
5	1.0 g	0.4 g

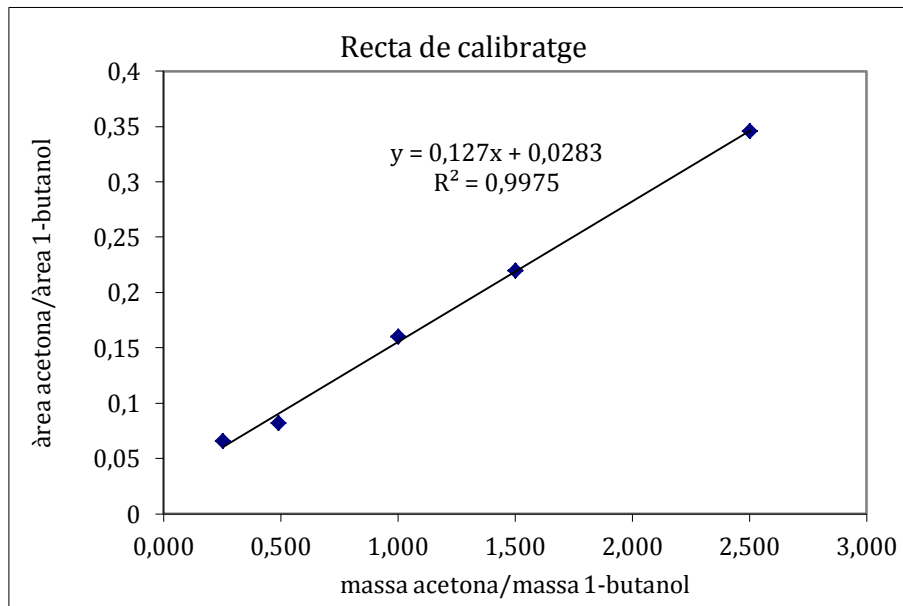
**Taula 6.21 Patrons d'acetona en 1-butanol**

Per cada patró es segueix el següent procediment:

Patrons	
Mostra	Condicions
En un vial de 20 mL: 0.70 g pell sense COVs + 0.15 mL de patró (taula 6.21)	Extracció i desorció segons condicions resumides en l'apartat 4.10. Cromatografia segons condicions descrites a la taula 6.18, amb detecció FID.

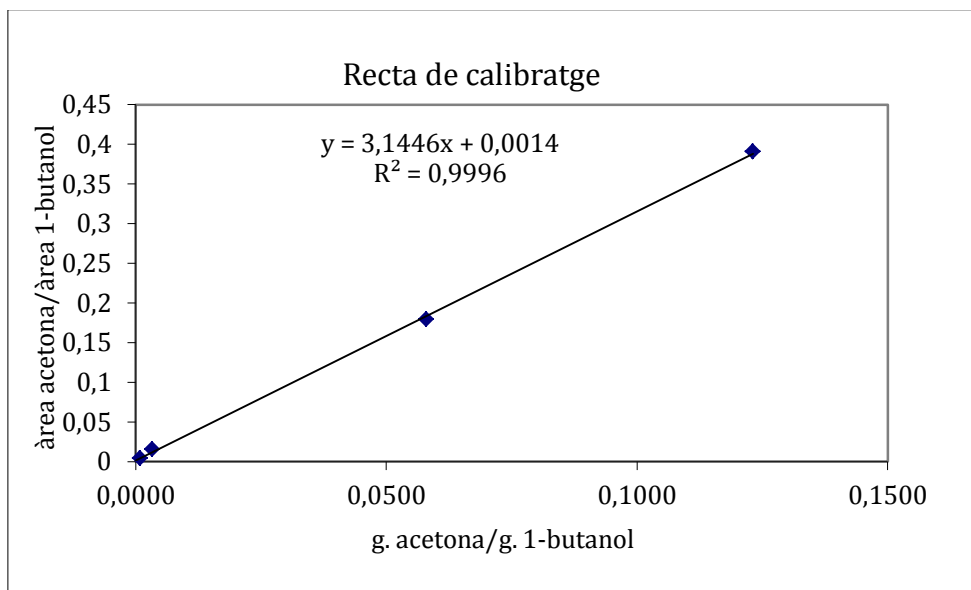
**Taula 6.22 Procediment per la determinació analítica dels patrons**

A continuació es representa la recta de calibratge amb 1-butanol com a patró intern. Es representa la relació d'àrees (àrea acetona/àrea 1-butanol) enfront la relació de masses.



**Gràfic 6.11 Representació de la recta de calibratge d'acetona amb 1-butanol com a p.i.**

Per posar a punt la metodologia analítica, quan es va iniciar aquesta tesi, es van utilitzar com a referències les normatives sobre COVs per pell destinada a tapisseria d'automòbil i que utilitzaven com a tècnica analítica la preparació de mostra headspace i mesura amb CG amb detector FID o MS. El següent gràfic correspon a la recta de calibratge realitzada segons especificacions de la norma PV3341.



**Gràfic 6.12 Representació de la recta de calibratge realitzada segons la norma PV3341**

En aquest cas s'ha utilitzat la tècnica de preparació de mostra headspace a una temperatura de 120°C, acoblada a CG i detector MS. El patró més gran d'aquesta recta és aproximadament el més baix de la recta efectuada amb la tècnica HS-SPME. Es poden apreciar 2 escales completament diferents difícilment comparables. Segons conclusions extretes en l'anàlisi sobre mostres comercials (apartat 5, pàgina 109) inclús serà necessari ampliar encara més el rang de concentració de la recta realitzada amb HS-SPME i CG-FID.

L'objectiu d'aquesta tesi no és substituir les normatives del sector de l'automòbil referents a COVs. Aquestes indústries ja tenen resolt el problema del control de les emissions de compostos orgànics volàtils i del control del *fogging test* (EN 14288, 2003). Els fabricants de tapissaria d'automòbil ja compleixen les especificacions establertes, ara bé, al preu de produir uns articles plastificats. Aquesta tesi tracta l'emissió de COVs en tots els usos de la pell, i està pensada per quan les grans corporacions entrin a regular especificacions de COVs en les seves llistes RSL (*Restricted Substances List*).

## 5. Determinació de COVs en mostres comercials amb extracció per HS-SPME i mesura qualitativa per CG-MS i quantitativa per CG-FID

Per comprovar que aquest mètode de detecció de compostos orgànics volàtils és adequat per analitzar mostres de pells comercials, s'analitzen tres mostres de cuirs acabats, totes elles de característiques molt diferents. Es determinen qualitativament quins compostos orgànics volàtils emeten utilitzant SPME-CG-MS i es quantifiquen per SPME-CG-FID amb l'1-butanol com a patró intern (gràfic 6.11, pàgina 107).

### 5.1. Procediment operatiu

Les mostres s'analitzen segons el procés HS-SPME descrit a l'apartat 4.10 (taula 6.17, pàgina 101) i les condicions cromatogràfiques recollides a la taula 6.18. La seqüència cronològica de treball és la següent:

1. Analitzar un blanc de la mostra de pell per CG-FID, per comprovar que no contingui la substància utilitzada com a patró intern, l'1-butanol.
2. Analitzar la mostra per CG-FID afegint patró intern, 0.15 mL d'una solució de 200 mg p.i./L d'1-butanol en aigua desionitzada i quantificar si és possible.
3. Analitzar la pell per CG-MS afegint patró intern, 0.15 mL d'una solució de 200 mg p.i./L d'1-butanol.
4. Identificar els pics mitjançant la biblioteca d'espectres NIST05.

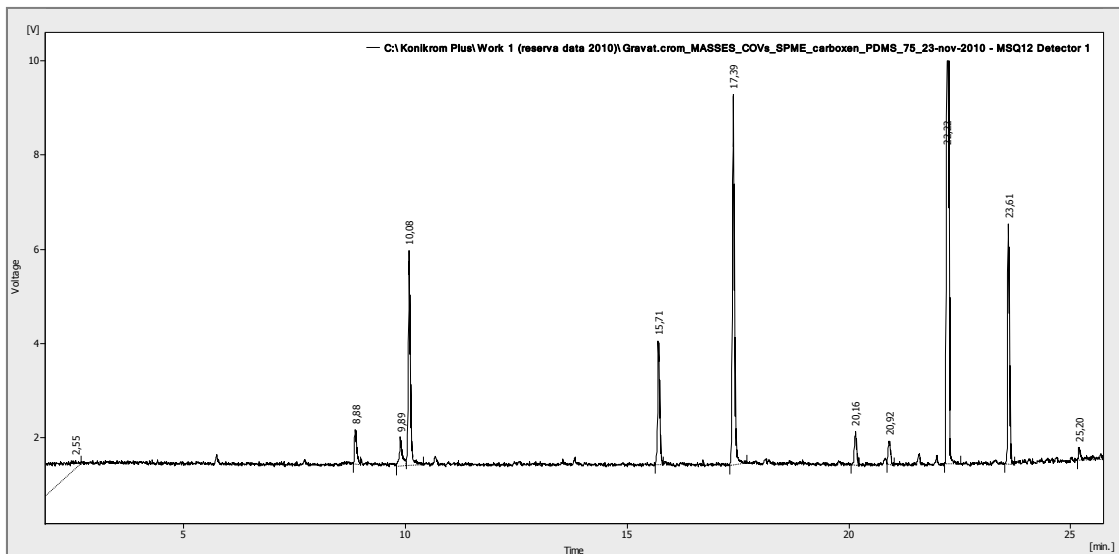
### 5.2. Resultats

A continuació es descriuen els resultats obtinguts en tres tipus de pells acabades analitzades.

Pell 1: Gravat al crom per marroquineria		
Mostra	Pes de mostra	Resultats
CG-FID		

Pell	0.702 g	Apareix un pic de 1-butanol ( $t_R = 9.89$ min), la substància usada com a patró intern. Això impedeix fer l'anàlisi quantitatiu.
CG-MS		
Pell + 0.15 mL solució p.i	0.702 g	Es detecta: isobutanol, 1-butanol, butilglicol, acetat de butilglicol, etilhexil acetat, 1-metoxiformamida i 1-metoxi-2-propil acetat.

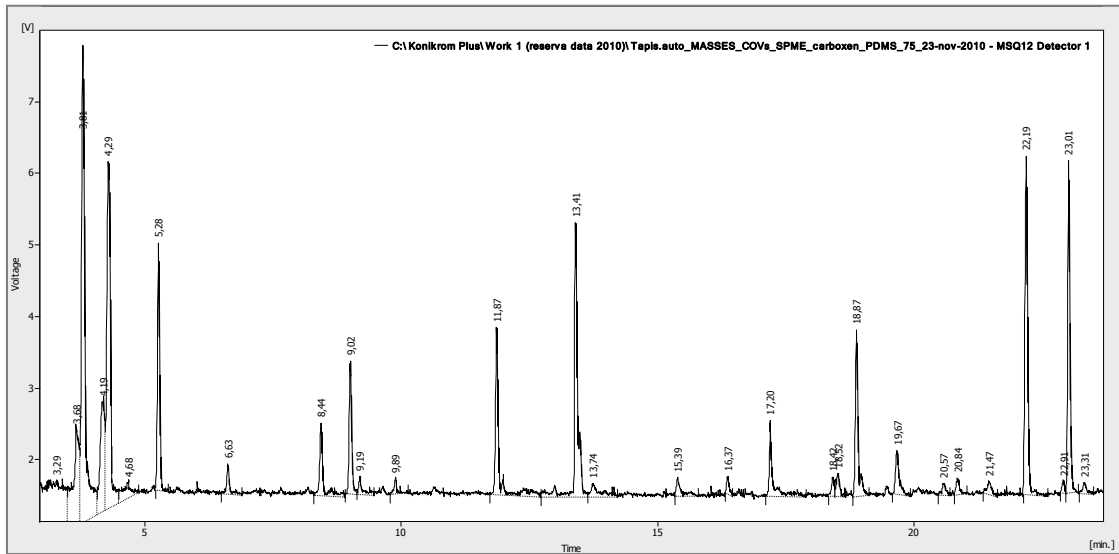
**Taula 6.23 Anàlisi de la mostra de pell 1**



**Cromatograma 6.8 Mostra 1, gravat al crom per marroquineria per CG-MS**

<b>Pell 2: Tapisseria de moble</b>		
Mostra	Pes de mostra	Resultats
CG-FID		
Pell	0.699 g	No apareix el pic del patró intern.
Pell + 0.15 mL solució p.i	0.700 g	El pic del patró intern (9.89 min) apareix de forma significativa.
CG-MS		
Pell + 0.15 mL solució p.i	0.700 g	Es detecta: hexà, heptà, 1-butanol, toluè, xilè, acetat de n-butil, butilglicol, acetat de butilglicol, diisobutilcetona, 1-metil-2-pirrolidona.

**Taula 6.24 Anàlisi de la mostra de pell 2**



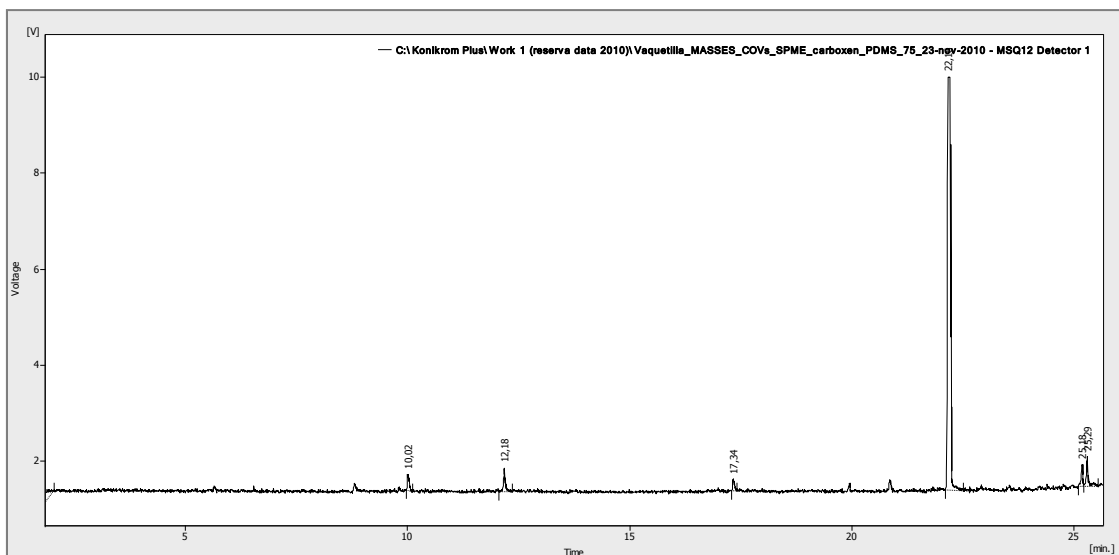
**Cromatograma 6.9 Mostra 2, tapisseria de moble per CG-MS**

La relació d'àrees obtinguda és de l'ordre de 17 vegades l'àrea dels pics dels analits respecte del pic patró intern. Aquest valor es situa molt lluny de l'interval de linealitat de la recta de calibratge, que arriba com molt a 0.35 (gràfic 6.11, pàgina 107). Per tant ni tan sols es pot estimar l'ordre de magnitud de la concentració total de COVs.

<b>Pell 3: Vaquetilla acabat "surejat"</b>		
Mostra	Pes de mostra	Resultats
CG-FID		
Pell	0.700 g	No apareix el pic del patró intern.
Pell + 0.15 mL solució p.i	0.704 g	El pic del patró intern no es detecta. Com que apareixen altres pics amb àrees molts superiors, potser que aquests components saturin la superfície de la fibra en l'extracció. Es proposa reduir el volum de mostra de pell.
Pell + 0.15 mL solució p.i	0.098 g	El pic del patró intern (10.02 min) es detecta perfectament.
CG-MS		

Pell + 0.15 mL solució p.i	0.704 g	Es detecta: 1-metoxi-2-propanol, 1-etoxi-2-propanol, butilglicol, acetat de butilglicol.
----------------------------	---------	--

**Taula 6.25 Anàlisi de la mostra de pell 3**



**Cromatograma 6.10 Mostra 3, vaquetilla acabat "surejat" per CG-MS**

Segons el director de l'empresa productora (Sr. Jaume Font, comunicació personal, novembre 2011), l'únic producte d'acabat usat en la fabricació d'aquest article és la laca LA 6020 de Pielcolor, laca que s'emulsiona amb aigua desionitzada. Els pics detectats coincideixen amb la composició del producte utilitzat en el procés d'acabat de la pell, segons dades de la fitxa de seguretat del fabricant.

Les àrees obtingudes són de l'ordre de 3000 u.c. d'àrea d'analits detectats respecte 150 unitats de patró intern. Igual que en les mostres anteriors, la proporció excedeix en molt el límit de la recta de calibratge. Per tant, la concentració de substàncies volàtils s'haurà de determinar amb una nova recta de calibratge d'un rang més elevat.

### 5.3. Conclusions

Un cop analitzades les mostres comercials s'aprecia com a inconvenient utilitzar l'1-butanol com a patró intern. Degut a la varietat de tractaments que reben les pells, i el desconeixement dels compostos orgànics volàtils que poden contenir, seria convenient

disposar d'una gamma de diversos patrons interns i poder escollir per cada mostra el més apropiat. Però per fer aplicacions quantitatives o semi quantitatives amb l'espectròmetre de masses i al mateix temps garantir que el patró intern no es trobi en cap mostra real, la millor proposta és treballar amb un patró intern deuterat. Amb això s'eviten les possibles interferències del pic del patró amb els pics obtinguts de les mostres.

Veient que les mostres reals de pells analitzades contenen una quantitat de compostos orgànics volàtils que pot arribar a valors molt elevats, resulta necessària una nova recta de calibratge. Cal que aquesta cobreixi un rang de valors d'un ordre superior a l'estudiat en aquest capítol (apartat 4.13, pàgina 104).

## **6. Calibratge amb patró intern deuterat i mesura per CG-MS**

Les conclusions extretes a l'apartat anterior ens condueixen al disseny d'un nou calibratge. En aquest, les determinacions es realitzaran amb el detector de masses. A l'apartat 2.7 (pàgina 77) es va veure que la detecció amb MS era pràcticament igual de precisa que la detecció amb FID en la mesura dels temps de retenció dels pics, però menys en la mesura de les àrees. La inestabilitat del detector es compensa en gran part amb l'ús d'un patró intern tal i com s'ha comentat a l'apartat 2 del capítol 4 (pàgina 35). L'avantatge que es vol aconseguir treballant únicament amb el detector MS és assolir d'una manera més simple i ràpida un dels objectius principals de la tesi que és la detecció i identificació de les substàncies volàtils de les pells. A l'apartat 5 d'aquest capítol (pàgina 109) s'han determinat COVs en mostres comercials. En aquest exemple ha estat necessari fer dues determinacions de cada mostra, usant els dos detectors, una amb el FID per quantificar i una segona, amb el detector MS per la identificació.

L'objectiu fonamental és, primer de tot identificar quines substàncies emeten les pells, i a continuació quantificar-les en la mesura que sigui possible. La quantificació exacta no és un objectiu essencial donat que la concentració de COVs a les pells no és estable i tendeix a la disminució amb el temps degut a les pèrdues per volatilització, i a més les especificacions de qualitat van més en la línia de prohibir l'ús de determinades molècules que en establir límits de concentracions màximes. Les eco etiquetes per a productes tèxtils



i de pell restringeixen substàncies com el toluè (Oeko-Tex® Standard 100, 2012). Hi ha substàncies amb valors límit d'exposició professional en llocs de treball pel seu risc carcinogen, com el benzè (Reial Decret 1124, 2000) o regulades en fitxes internacionals de seguretat com la dimetilformamida i algunes de prohibides com el dimetilfumarat (European Directive, 2009).

En aquest calibratge s'utilitzaran al mateix temps 4 substàncies orgàniques diferents com a analits representatius. En mostres comercials com s'ha vist a l'apartat 5.2 d'aquest capítol (pàgina 109) s'hi poden detectar una gran varietat de COVs, per aquest motiu s'usarà més d'una substància per realitzar el calibratge.

Un altra objectiu d'aquest calibratge és ampliar el rang de concentracions de la recta doncs la majoria de mostres comercials analitzades superaven el rang lineal del calibratge efectuat en l'apartat anterior.

S'ha escollit un patró intern diferent, una molècula deuterada. En l'estudi anterior s'utilitzava 1-butanol com a estàndard intern. Aquesta substància presentava l'inconvenient de que apareixia en alguna de les mostres. O fins i tot, l'acetat de n-butil, present en moltes de les pells, pot alliberar 1-butanol que interferiria en els resultats.

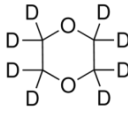
### **6.1. Patró intern deuterat**

L'inconvenient d'utilitzar patrons interns convencionals, és que són substàncies que poden estar presents en les mostres comercials i poden interferir en la determinació dels compostos orgànics volàtils de les pells. Utilitzant patrons interns deuterats, substàncies que no es troben presents en mostres reals, s'eviten les possibles interferències de l'estàndard amb els analits.

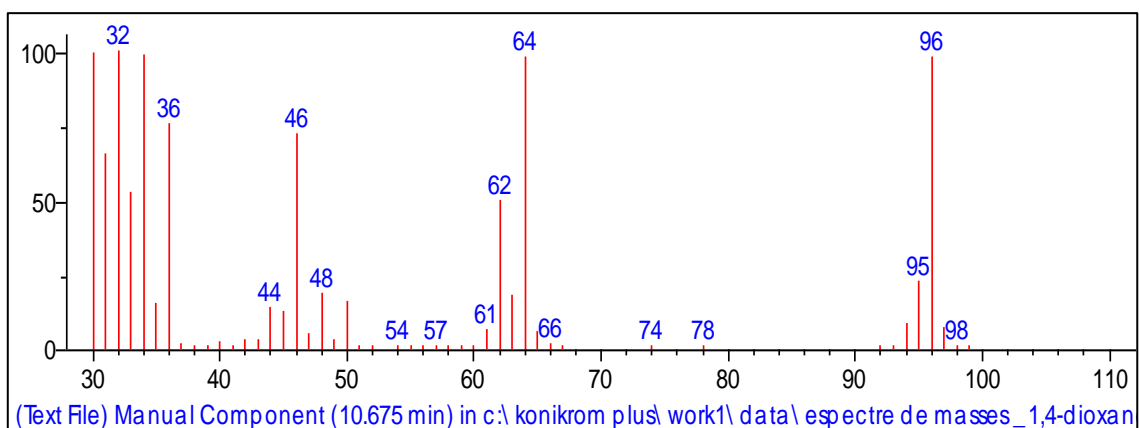
El patró escollit per realitzar l'estudi ha estat el 1,4-dioxà-d<sub>8</sub> de Sigma-Aldrich. S'ha triat aquest compost degut a la seva similitud en polaritat i volatilitat amb la dels analits estudiats. És soluble en aigua, de puresa elevada, necessària per poder realitzar un calibratge quantitatiu i disponibilitat comercial a preu raonable. L'acetona-d<sub>6</sub> i 1,4-dioxà-d<sub>8</sub> van ser dos dels candidats possibles, es va descartar l'acetona per ser excessivament volàtil, punt d'ebullició 58°C, poc representativa de les volatilitats dels analits que s'han detectat en les mostres de pells analitzades en l'apartat 5. Un dels motius alhora d'escollir

una substància deuterada ha estat l'experiència positiva adquirida en la quantificació del dimetilfumarat (capítol 5) on s'ha utilitzat com a patró intern el naftalé-d<sub>8</sub>. Aquest producte per aquest calibratge no és adequat doncs no és prou volàtil ni soluble en aigua (Barro 2009).

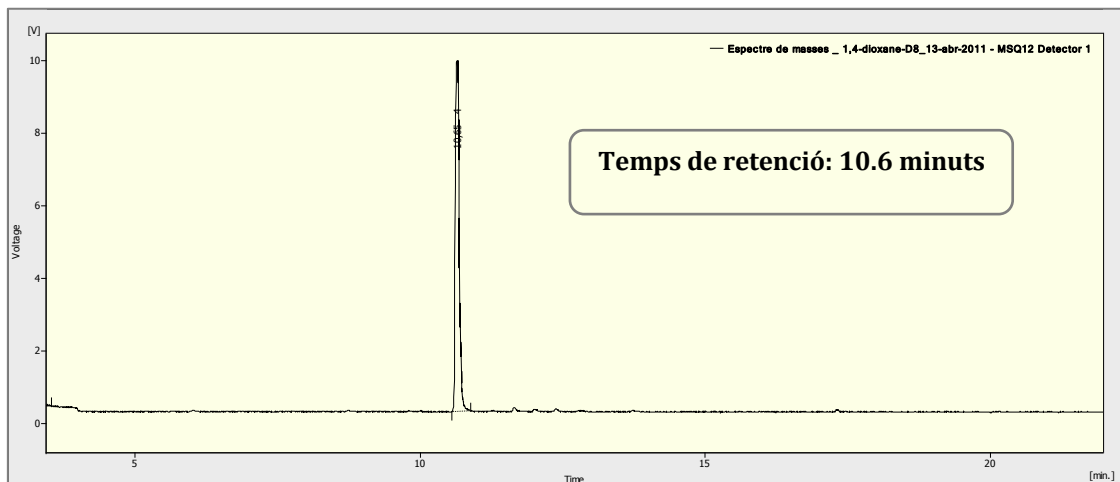
A continuació s'indiquen les propietats químiques del 1,4-dioxà-d<sub>8</sub>, l'espectre de masses i un cromatograma determinat amb les condicions cromatogràfiques descrites a la taula 6.18 (apartat 4.11, pàgina 101) on apareix el pic del patró a un temps de retenció de 10.6 min, aconseguint un t<sub>R</sub> de l'ordre dels analits, una altres de les característiques que ha de complir un estàndard intern (apartat 4.13, pàgina 104).

Fórmula molecular	
Fórmula empírica	C <sub>4</sub> D <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Pes molecular	96.15 g/mL
Número CAS	17647-74-4
Punt ebullició	99°C
Puresa	99%
Densitat	1.129 g/mL a 25°C

**Taula 6.26 Propietats químiques del 1,4-dioxà-d<sub>8</sub>**



**Imatge 6.3 Espectre de masses del 1,4-dioxà-d<sub>8</sub>**



**Cromatograma 6.11 Temps de retenció del 1,4-dioxà-d<sub>8</sub> amb el mètode de HS-SPME-CG-MS**

## 6.2. Disseny del nou calibratge

En el nou disseny de calibratge s'utilitza una mescla de 4 substàncies per dur a terme l'estudi de linealitat. Limitar-se a una única substància patró per fer el calibratge com ho fa la norma PV3341 en automòbil empobreix el mètode a desenvolupar.

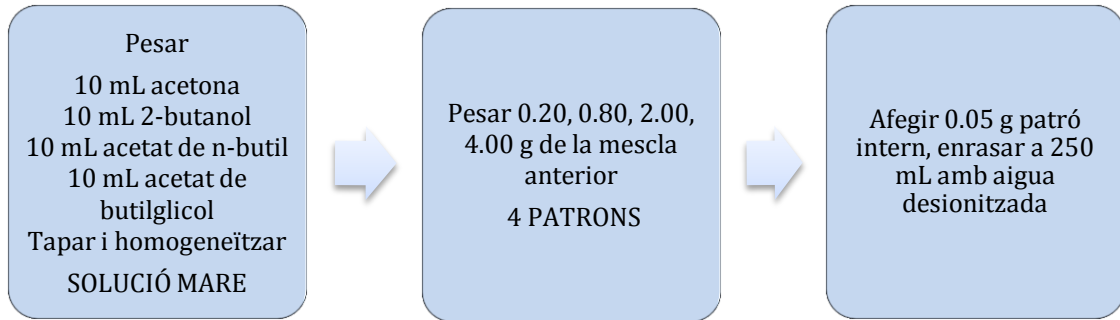
Es prepara una solució mare que conté les substàncies de la taula 6.27. Són compostos que s'han detectat sovint en productes per l'acabat en adoberia: acetona, 2-butanol, acetat de n-butil i acetat de butilglicol. El punt d'ebullició d'aquests productes varia del 56°C als 194°C.

PRODUCTE	Formula molecular	Punt d'ebullició	PM (g/mol)
Acetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	56.5°C	58.1
2-butanol	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	99°C	74.1
Acetat de n-butil	CH <sub>3</sub> COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	118°C	116.2
Acetat de butilglicol	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OOCCH <sub>3</sub>	193.5°C	160.0

**Taula 6.27 Característiques químiques dels patrons utilitzats pel calibratge de COVs**

A partir de la solució mare es preparen 4 patrons de diferents concentracions de COVs amb patró intern deuterat. Després d'un estudi preliminar el rang de concentracions establert va des dels 20 als 500 µg de C/g pell.

El calibratge es construeix amb cada patró posat en contacte i en equilibri previ amb pell, una pell que s'ha comprovat que està lliure de COVs. D'aquesta forma el calibratge es realitza de la mateixa forma i en les mateixes condicions que les anàlisis de les mostres. Es neutralitza l'efecte de la matriu de la pell i s'assegura una bona recuperació.



**Esquema 6.4 Preparació dels patrons de múltiples COVs**

Per a cada patró i per triplicat es segueix el procediment descrit a la taula 6.28.

Patrons	
Mostra	Condicions
En un vial de 20 mL: 0.70 g pell sense COVs + 0.15 mL de patró (esquema 6.4)	Extracció i desorció segons condicions resumides en l'apartat 4.10. Cromatografia segons condicions descrites a la taula 6.18, amb detecció MS.

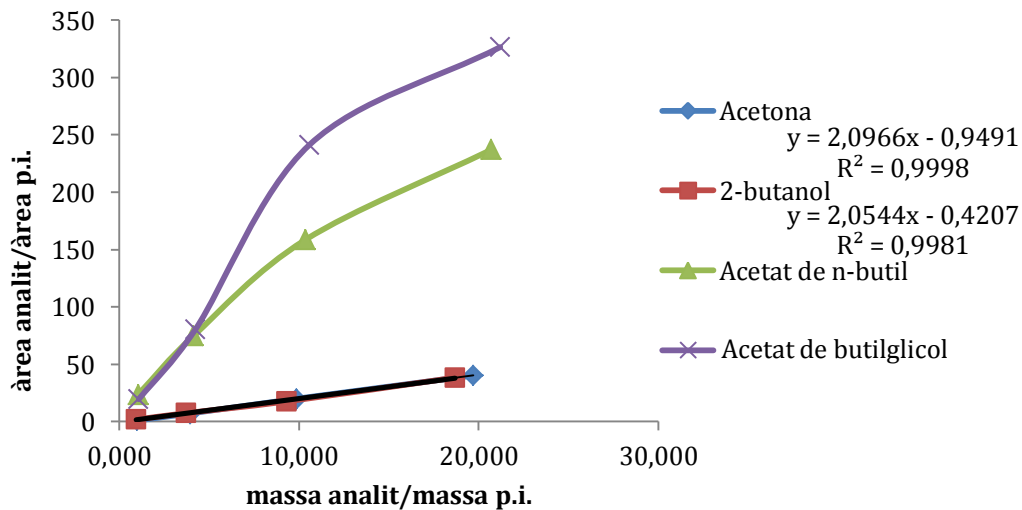
**Taula 6.28 Procediment per la determinació analítica dels patrons**

Un cop obtinguts els cromatogrames s'identifiquen els pics amb la llibreria d'espectres NIST05 i es construeix una taula amb els temps de retenció de cada substància analitzada.

SUBSTÀNCIA	Temps de retenció (min)
Acetona	5.61
2-butanol	7.93
1,4-dioxà-d <sub>8</sub> (p.i.)	10.62
Acetat de n-butil	13.72
Acetat de butilglicol	22.16

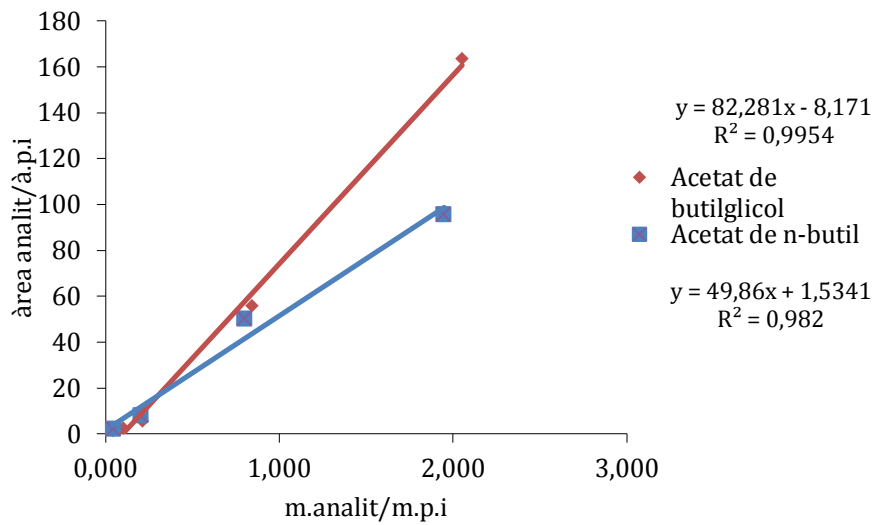
**Taula 6.29 Temps de retenció de cada substància patró**

Per a cada substància es representa la relació, àrea d'analit/àrea de patró intern, enfront la massa d'analit/massa de patró intern, i es construeix el següent gràfic:



**Gràfic 6.13 Estudi de linealitat de 4 substàncies amb patró intern deuterat**

El rang de concentracions estudiat per l'acetona i el 2-butanol és correcta. Per les altres dues substàncies falta precisar un interval lineal de concentracions. Aquest es determina a partir d'una nova solució mare amb concentracions inferiors d'acetat de n-butil i acetat de butilglicol, obtenint-se la següent representació de linealitat per ambdues substàncies.



Gràfic 6.14 Estudi de linealitat de l'acetat de butil i l'acetat de butilglicol

### 6.3. Rectes de calibratge

Els rangs lineals de les 4 substàncies utilitzades pel calibratge es resumeixen a la taula 6.30.

Substància	Rang lineal µg analit/g pell	Recta de calibratge (p.i. dioxà-d <sub>8</sub> )	Coefficient de regressió
Acetona	15 a 750	$y = 2.0966x - 0.9491$	$r = 0.9999$
2-Butanol	15 a 750	$y = 2.0544x - 0.4207$	$r = 0.9990$
Acetat de n-butil	2 a 85	$y = 49.86x + 1.5341$	$r = 0.9910$
Acetat de butilglicol	2 a 85	$y = 82.281x - 8.171$	$r = 0.9977$

Taula 6.30 Linealitat del calibratge de les 4 substàncies analitzades

Analitzant les rectes de calibratge s'observa que cada substància té un valor de sensibilitat, el pendent de la recta, diferent. Per tant, no es pot realitzar una quantificació del conjunt de COVs doncs cada compost té una resposta diferent amb la fibra de SPME utilitzada.

Amb aquests resultats es conclou que amb extracció HS-SPME i mesura per CG-MS es poden identificar els compostos orgànics volàtils que emet una mostra. I un cop

identificats es pot realitzar un calibratge amb estàndard intern de les substàncies majoritàries per tractar de quantificar-les.

#### 6.4. Precisió i recuperació del mètode HS-SPME-CG-MS

La precisió i recuperació del mètode s'estudien per les mateixes quatre substàncies representatives; acetona, 2-butanol, acetat de n-butil i acetat de butilglicol.

Aquest estudi es realitza per diferents nivells de concentració i es determina pels 4 analits. Es realitza dins de la mateixa setmana en la qual s'ha efectuat el calibratge. Cada substància es posa en contacte i en equilibri previ amb pell. D'aquesta manera la recuperació es realitza de la mateixa forma i en les mateixes condicions que les anàlisis del calibratge. Els resultats s'indiquen a la taula 6.31. S'observen recuperacions compreses entre el 92 i el 150%, la qual cosa implica que el mètode desenvolupat s'ha de qualificar com a mètode semi quantitatiu, tal i com s'intuïa a l'apartat 4 del capítol 5 (pàgina 56).

La precisió dels resultats obtinguts en repeticions efectuades dins d'un període de temps de cinc dies es va avaluar calculant la desviació estàndard relativa (RSD) del replicat de les anàlisis (n=4) de l'estudi de recuperació. Els resultats s'indiquen a la taula 6.31. El valor de RSD es troba comprés entre el rang  $\pm 3$  a  $\pm 30\%$ . A l'apartat 2.5 de la pàgina 74, l'estudi de repetibilitat efectuat amb injecció directa CG-MS aconseguia valors de l'ordre del  $\pm 40\%$ . Aquests valors demostren que el fet de treballar amb fibres no empitjora els resultats analítics, al menys en el rang de concentracions de treball. I el fet de treballar amb patró intern també millora els resultats obtinguts compensant la inestabilitat del detector.

ACETONA		
Concentració ( $\mu\text{g}$ acetona/g pell)	% Recuperació	% RSD (n=4)
38 $\mu\text{g}/\text{g}$	104	$\pm 2.5$
734 $\mu\text{g}/\text{g}$	92.2	$\pm 14$
2-BUTANOL		
Concentració ( $\mu\text{g}$ 2-butanol/g pell)	% Recuperació	% RSD (n=4)
40 $\mu\text{g}/\text{g}$	154	$\pm 8.4$
764 $\mu\text{g}/\text{g}$	127	$\pm 16$

ACETAT DE n-BUTIL		
Concentració ( $\mu\text{g ac. de n-butil/g pell}$ )	% Recuperació	% RSD (n=4)
34 $\mu\text{g/g}$	136	$\pm 30$
84 $\mu\text{g/g}$	111	$\pm 17$
ACETAT DE BUTILGLICOL		
Concentració ( $\mu\text{g ac. butilglicol/g pell}$ )	% Recuperació	% RSD (n=4)
5 $\mu\text{g/g}$	116	$\pm 12$
36 $\mu\text{g/g}$	146	$\pm 30$

**Taula 6.31 Recuperació i repetibilitat del mètode HS-SPME-CG-MS**

Al cap de 2 mesos es va efectuar un nou estudi per determinar la recuperació assolida en tres dels analits utilitzant les mateixes rectes de calibratge que en els càlculs anteriors. També s'avalua de nou la precisió (repetibilitat intra-setmanal) a partir de la desviació estàndard de 5 replicats de cada mostra, un cada dia de la setmana. Les dades es recullen a la taula 6.32.

ACETONA		
Concentració ( $\mu\text{g acetona/g pell}$ )	% Recuperació	% RSD (n=5)
40 $\mu\text{g/g}$	56	$\pm 4.7$
95 $\mu\text{g/g}$	27	$\pm 12$
2-BUTANOL		
Concentració ( $\mu\text{g 2-butanol/g pell}$ )	% Recuperació	% RSD (n=5)
73 $\mu\text{g/g}$	83	$\pm 15$
ACETAT DE n-BUTIL		
Concentració ( $\mu\text{g ac. de n-butil/g pell}$ )	% Recuperació	% RSD (n=5)
11 $\mu\text{g/g}$	230	$\pm 18$

**Taula 6.32 Recuperació i repetibilitat del mètode HS-SPME-CG-MS utilitzant calibratge anterior**

La repetibilitat dona resultats del mateix ordre de magnitud. El valor de RSD es troba comprès en el rang  $\pm 5$  a  $\pm 18\%$ . En canvi, la recuperació empitjora, amb resultats compresos entre el 27 i el 230%.



Aquests resultats demostren que el mètode HS-SPME-CG-MS per determinar COVs en pell només es pot utilitzar com a tècnica d'anàlisi quantitatiu en condicions molt estrictes.

La mesura amb CG-MS dona respostes inestables amb el temps. Les rectes de calibratge no són vàlides per utilitzar-les en períodes de temps perllongats. Cal determinar la recta de calibratge de l'analit a investigar en la mateixa sessió de treball en la que s'analitzen les mostres problema. Aquesta forma de treballar és la que es fa en tècniques prou implementades com ara l'espectroscòpia d'emissió atòmica ICP-OES o l'espectroscòpia d'absorció atòmica AAS (Christian 2009; Skoog 2010). No obstant, el mètode HS-SPME-CG-MS, tot i les seves limitacions, permetrà realitzar una mesura ràpida de la composició qualitativa i semi quantitativa de les substàncies orgàniques volàtils presents en les mostres.

Amb tot això es conclou que la seqüència que s'ha de seguir per la determinació de COVs mitjançant el mètode HS-SPME-CG-MS és la següent:

- Realitzar un screening inicial de la mostra, a la qual s'hi ha afegit patró intern.
- Determinar la composició qualitativa utilitzant la llibreria d'espectres.
- Aplicar rectes de calibratge emmagatzemades per tenir un ordre de magnitud de la concentració dels analits més importants, un anàlisi semi quantitatiu.
- Si es desitja més exactitud, realitzar un calibratge nou en la mateixa sessió de treball. Però s'ha de tenir en compte que el cost de les anàlisis s'incrementarà molt si s'ha de fer un calibratge nou per cada analit cada vegada. Pels requisits actuals de les llistes de substàncies restringides (RSL) no serà necessari en la gran majoria de casos. També cal tenir en compte que la concentració de COVs en les pells exposades a l'exterior no és estable. Té tendència a disminuir per les pèrdues per les emissions a l'aire lliure.

## 7. Determinació de COVs en mostres comercials amb extracció HS-SPME i mesura per CG-MS

En base a les conclusions anteriors s'analitzen unes mostres de pells segons el procediment operatiu descrit a l'apartat 5.1 d'aquest capítol (pàgina 109), les condicions cromatogràfiques resumides a la taula 6.18 i utilitzant com a patró intern el 1,4-dioxà-d<sub>8</sub>.

### 7.1. Procediment operatiu

El primer pas és identificar els COVs que s'emeten de les mostres de pell i a continuació determinar l'ordre de magnitud de les concentracions de les substàncies majoritàries amb les dades dels calibratges recollides a la taula 6.30 d'aquest capítol (pàgina 119).

La seqüència de treball per l'anàlisi amb HS-SPME-GC-MS de les mostres reals és:

- Analitzar la pell per HS-SPME-CG-MS afegint 75 µg de patró intern (1,4-dioxà-d<sub>8</sub>).
- Determinar la composició qualitativa identificant els pics mitjançant la biblioteca d'espectres NIST05.
- Aplicar les rectes de calibratge de la taula 6.30 per tenir un ordre de magnitud de la concentració dels analits més rellevants.

### 7.2. Mostres de pell

Totes les mostres analitzades són de fabricació nacional i d'origen boví. La determinació de COVs s'ha realitzat durant un període comprés entre 1 setmana i 1 mes des de la fabricació de la pell. S'han analitzat 8 mostres que es descriuen a la taula 6.33.

Mostra	Descripció	Color
Mostra 1	Pell per empenya de calçat	Negre
Mostra 2	Pell vegetal per marroquineria	Marró
Mostra 3	Xarol	Negre
Mostra 4	Pell acabat rectificat per cinturó	Negre
Mostra 5	Pell vegetal per plantilla ortopèdica	Beige

Mostra 6	Napa gravada per marroquineria	Blau
Mostra 7	Napa acabat mate per marroquineria	Morat
Mostra 8	Napa acabat mate per marroquineria	Lila

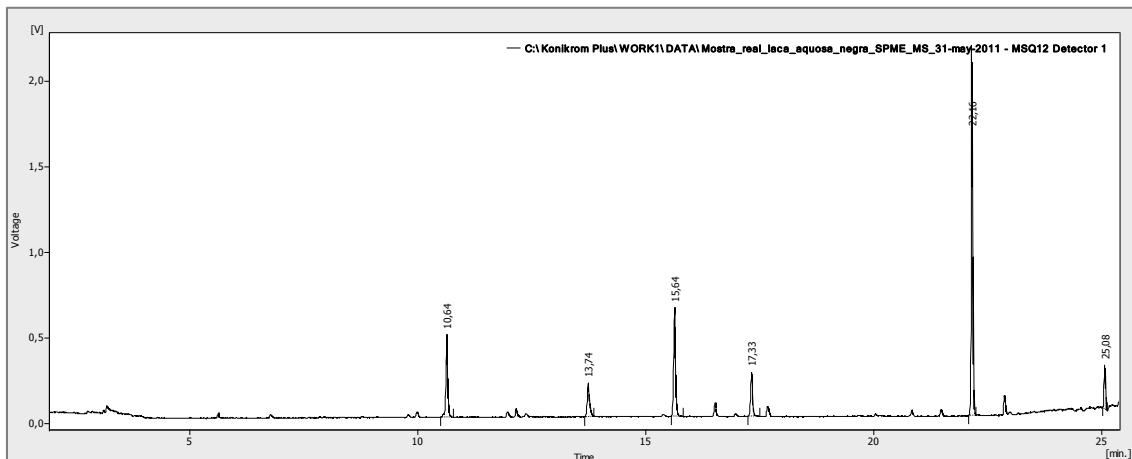
**Taula 6.33 Descripció de les mostres de pells analitzades**

### Mostra 1

Aquesta pell està acabada amb laques nitrocel·lulòsiques en emulsió aquosa, LA 6020 i LA 6113 de Pielcolor, que contenen principalment a la seva formulació acetat de n-butil i de butilglicol

En la mostra 1 es detecta la presència d'acetat de n-butil (13.74 min), 1-metoxi-2-propilacetat (15.63 min), butilglicol (17.33 min) i acetat de butilglicol (22.16 min). I el patró intern s'obté als 10.64 minuts. Els pics obtinguts coincideixen amb la composició dels productes utilitzats en el procés d'acabat de la pell, segons dades de la fitxa de seguretat del fabricant.

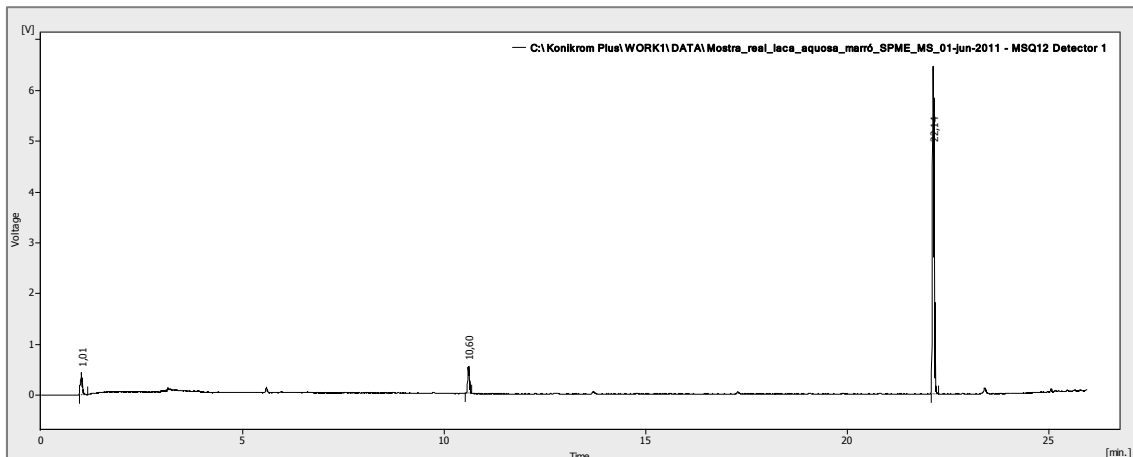
Amb les rectes de calibratge de la taula 6.30 es pot quantificar l'acetat de butilglicol (15 µg acetat de butilglicol/g pell).



**Cromatograma 6.12 Mostra 1, pell per empenya de calçat negra**

## Mostra 2

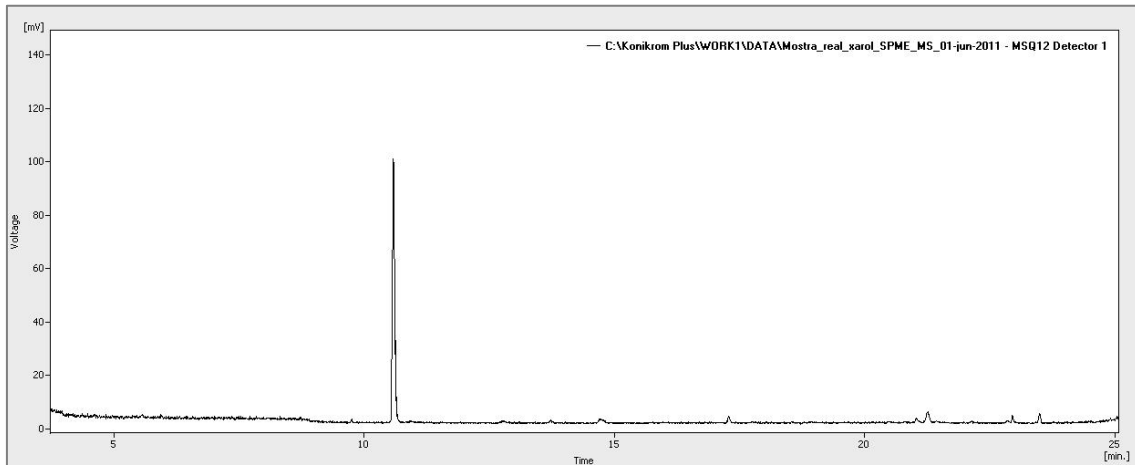
La mostra 2 és una pell vegetal acabada amb laca aquosa. S'observa la presència d'acetat de butilglicol (22.14 min). Aquesta substància s'ha quantificat obtenint-ne una concentració de 50 µg acetat de butilglicol/g pell.



**Cromatograma 6.13 Mostra 2, pell vegetal per marroquineria marró**

## Mostra 3

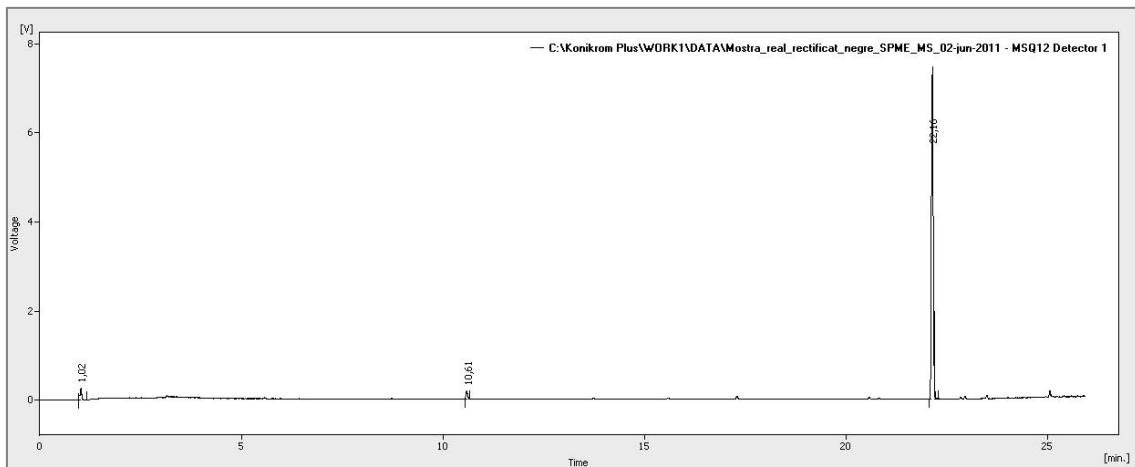
Aquesta mostra de xarol es va fabricar a la planta pilot de l'EEI utilitzant en totes les capes d'acabat productes d'última generació en solució aquosa. Aquest article està fabricat amb una fórmula innovadora usant productes seleccionats pel seu baix contingut en COVs, reduint com es pot comprovar en el resultat obtingut, les emissions de compostos orgànics del cuir (Bacardit et al. 2009; Bacardit et al. 2008). En aquesta mostra només es detecta el patró intern a un temps de retenció de 10.59 minuts.



**Cromatograma 6.14 Mostra 3, pell xarol negra**

#### Mostra 4

En aquesta mostra apareix un pic important, que correspon a l'acetat de butilglicol (22.17 min). Aquesta substància s'ha quantificat obtenint-ne una concentració de 57 µg acetat de butilglicol/g pell.



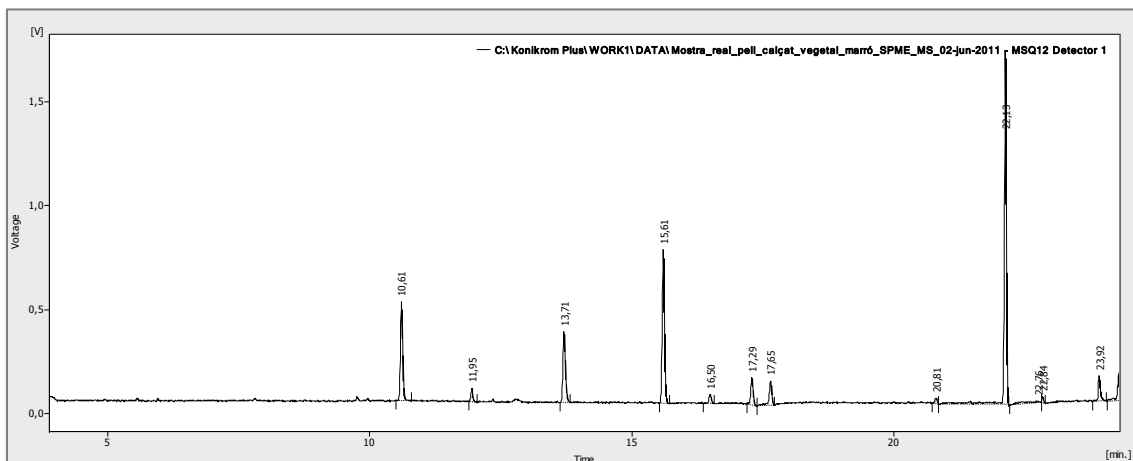
**Cromatograma 6.15 Mostra 4, pell rectificada per cinturó negra**

#### Mostra 5

Aquesta mostra és una pell vacuna adobada amb extractes vegetals destinada a plantilles ortopèdiques. Les pells per plantilles solen ser pells sense acabat, ni tintura i amb poc

greixatge. En canvi, les plantilles per ortopèdia porten un acabat molt lleuger, suficient per aconseguir unes millors solideses a la suor.

A la mostra 5 s'identifiquen acetat de n-butil (13.71 min), 1-metoxi-2-propilacetat (15.61 min), butilglicol (17.29 min), ciclohexanona (17.65 min) i acetat de butilglicol (22.13 min). D'aquestes substàncies s'han quantificat 2 µg acetat de n-butil/g pell i 14 µg acetat de butilglicol/g pell.

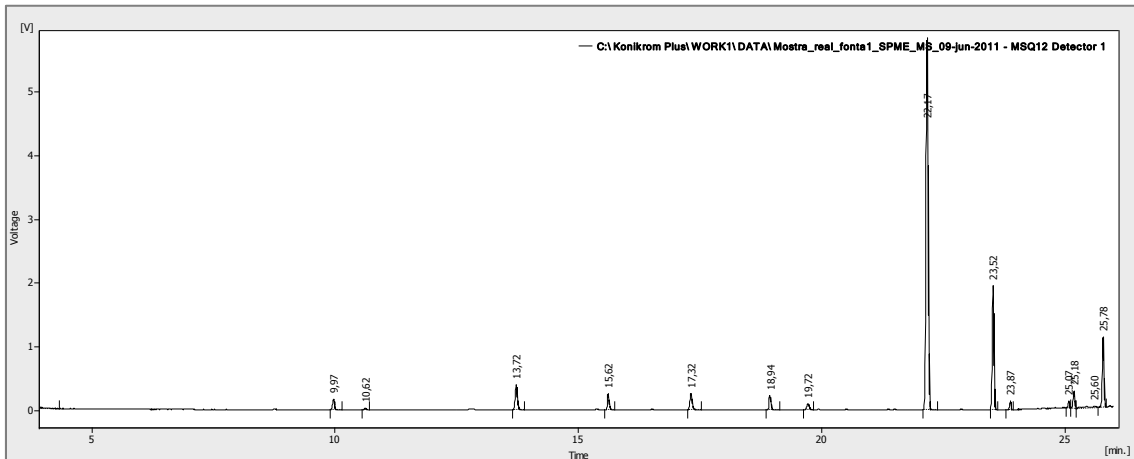


**Cromatograma 6.16 Mostra 5, pell vegetal per plantilla ortopèdica beige**

### Mostra 6

A la mostra 6 s'identifiquen acetat de n-butil (13.72 min), p-xilè (15.62 min), butilglicol (17.32 min), 2,4-dimetilhexà (18.94 min), acetat de butilglicol (22.17 min), 2-etilhexilacetat (23.52 min) i tridecà (25.78 min).

D'aquestes substàncies s'han quantificat 28 µg acetat de n-butil/g pell i 248 µg acetat de butilglicol/g pell.

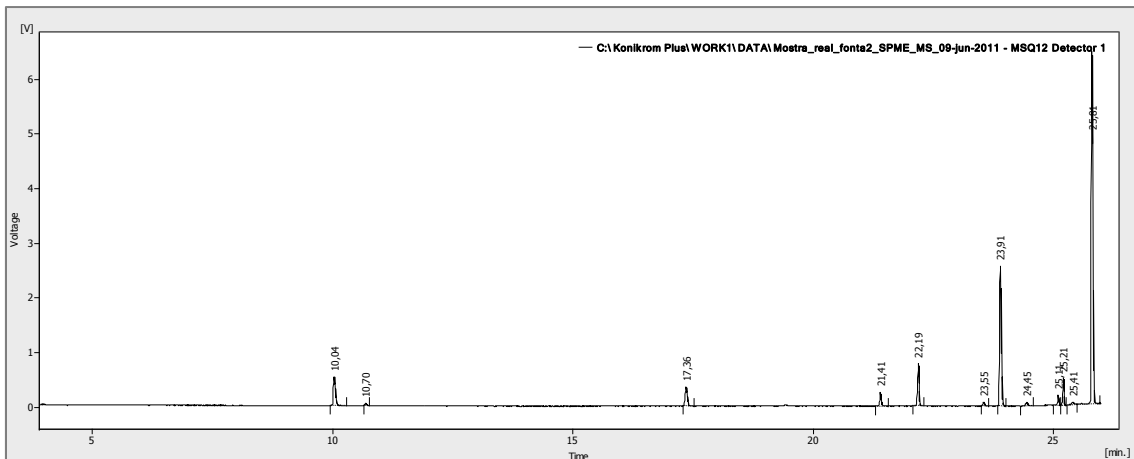


**Cromatograma 6.17 Mostra 6, napa gravada per marroquineria blau**

### Mostra 7

En aquesta mostra s'identifiquen amb la llibreria d'espectres els pics de l'1-metoxi-2-propanol (10.04 min), butilglicol (17.36 min), undecà (21.41 min), acetat de butilglicol (22.19 min), dodecà (23.91 min) i tridecà (25.81 min).

S'ha quantificat l'acetat de butilglicol obtenint-ne una concentració de 24 µg acetat de butilglicol/g pell.

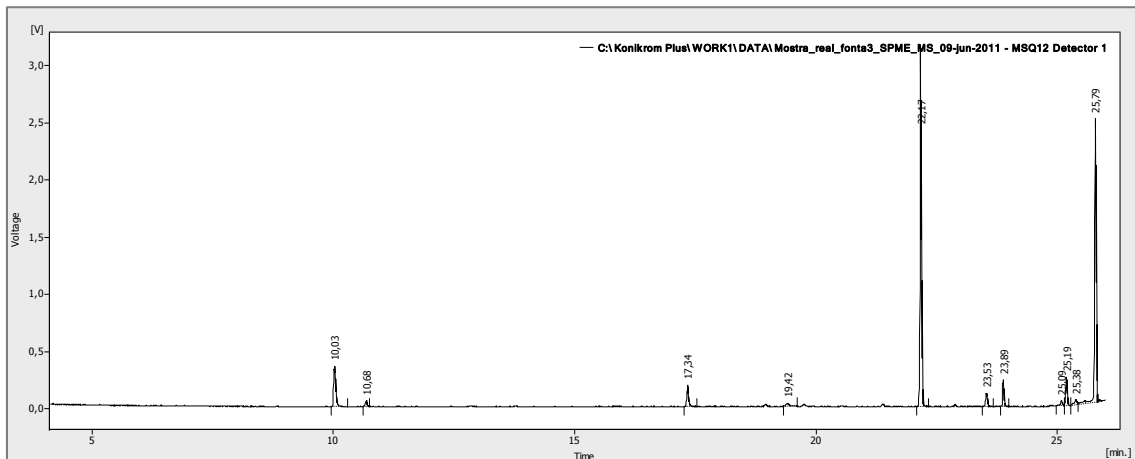


**Cromatograma 6.18 Mostra 7, napa acabat mate per marroquineria morada**

## Mostra 8

A la mostra 8 s'identifiquen 1-metoxi-2-propanol (10.03 min), butilglicol (17.34 min), acetat de butilglicol (22.19 min), dodecà (23.89 min) i tridecà (25.81 min).

D'aquestes substàncies s'han quantificat 64 µg acetat de butilglicol/g pell.



**Cromatograma 6.19 Mostra 8, napa acabat mate per marroquineria lila**

En aquestes tres últimes mostres comercials (6, 7 i 8) s'han detectat hidrocarburs lineals C11-C13 que probablement provenen de les ceres parafíniques que s'utilitzen com a auxiliars d'acabats. Per aquest motiu, en el capítol 8, i com a aplicacions pràctiques del mètodes desenvolupats es recull un estudi sobre la identificació i detecció d'hidrocarburs lineals C10-C14.

## 8. Temps de retenció relatiu

A partir dels resultats obtinguts en les mostres comercials i en els patrons analitzats es construeix una taula de temps de retenció. Aquesta taula serà de molta utilitat per identificar els compostos de les mostres problema tant quan s'utilitzi el detector FID com el MS, ja que la columna i mètode cromatogràfic són els mateixos. Aquesta taula s'anirà ampliant a mesura que es vagi treballant i es vagin incorporant noves substàncies, sempre que es determinin amb el mètode desenvolupat.



En la pràctica de l'anàlisi qualitatiu es té en compte la retenció relativa. Aquest valor és la raó entre els temps de retenció del component considerat, i d'un altre que es pren com a patró de referència, en aquest cas el patró intern (Storch de Gracia 1975).

SUBSTÀNCIA	temps retenció (min)	$t_R$ analit/ $t_R$ patró intern
Metanol	4.208	0.3942
Acetona	5.518	0.5281
Isopropanol	5.713	0.5377
2-butanona	7.912	0.7399
2-butanol	7.994	0.7506
1-butanol	9.846	0.9283
1-metoxi-2-propanol	10.03	0.9453
Pentanal	10.36	0.9764
Toluè	12.27	1.164
Hexanal	13.54	1.276
Acetat de n-butil	13.74	1.291
Dimetilformamida	14.64	1.379
o-xilè	15.44	1.444
p-xilè	15.67	1.466
1-metoxi-2-propilacetat	15.63	1.473
m-xilè	16.57	1.550
Butilglicol	17.30	1.629
Dimetilacetamida	17.38	1.638
Ciclohexanona	17.65	1.664
n-decà	18.51	1.745
2,4-dimetilhexà	18.94	1.783
2-etilhexanol	20.66	1.945
Dietilenglicol	20.81	1.958
n-undecà	21.41	2.001
Fenol	21.47	2.014

Acetat de butilglicol	22.16	2.083
2-etilhexilacetat	23.52	2.215
n-dodecà	23.91	2.235
2-(2-butoxi)etanol	25.01	2.373
n-tridecà	25.81	2.412
n-tetradeca	27.57	2.596

**Taula 6.34 Taula de temps de retenció relatiu de diferents substàncies. Patró intern: 1,4-dioxà-d<sub>8</sub>**

La repetibilitat dels temps de retenció dels diferents analits aconseguixen valors molt baixos, tal i com ja s'ha vist en els diferents estudis de repetibilitat dels apartats 2.5 i 2.7 d'aquest capítol, pàgines 74 i 77, pels detectors MS i FID respectivament, valors de RSD que no assoleixen  $\pm 1\%$ .

# Capítol 7. Formulacions alternatives lliures de compostos orgànics volàtils

## 1. Objectius

En aquest capítol es recullen els estudis realitzats a planta pilot utilitzant formulacions alternatives, majoritàriament d'acabats, utilitzant productes en base aquosa i amb concentracions inferiors de COVs en la seva composició. Es posarà en pràctica el mètode desenvolupat en el capítol anterior per determinar COVs en pell.

Els objectius específics d'aquest capítol són;

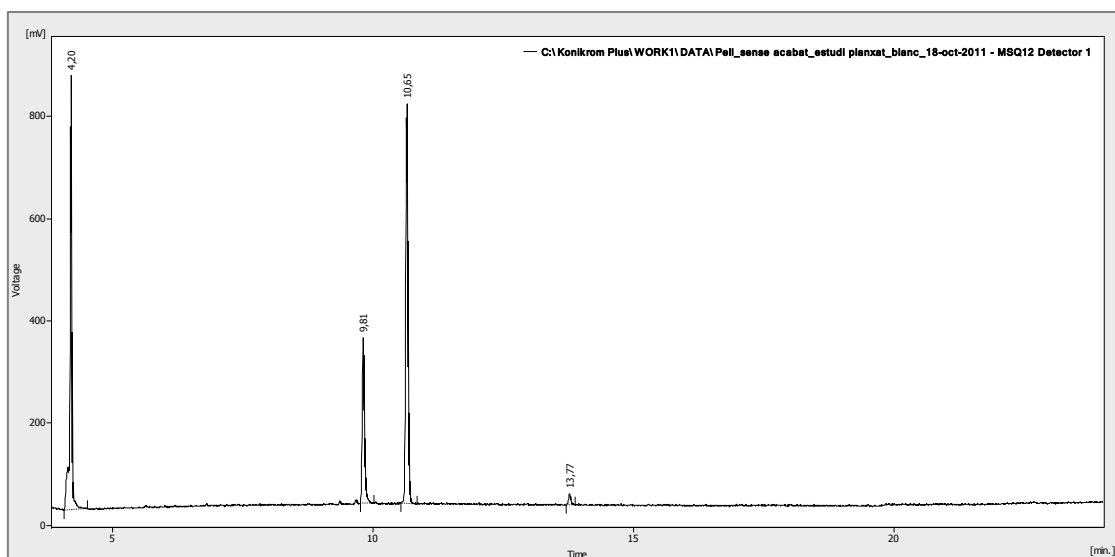
- Estudiar de la influència de la temperatura en l'operació de planxat en l'emissió de COVs a l'atmosfera de la pell acabada.
- Desenvolupar formulacions d'acabat amb productes alternatius lliures o baixos en solvents.
- Obtenir pells en planta pilot amb les formulacions alternatives.
- Control de qualitat de les pells obtingudes: anàlisi dels COVs residuals de les pells alternatives, assaigs de solideses i valoració organolèptica.
- Recomanacions de bones pràctiques en relació als COVs en el procés global de producció en adoberia.

## 2. Preparació d'una pell crust

Pels estudis a planta pilot es prepara una pell crust que servirà com a substrat per a tots els processos d'acabat que formen part d'aquest capítol.

Es prepara una pell crust adobada al crom seguint la formulació de l'annex, que parteix de pell piquelada de vaca de 7.5 kg d'origen Catalunya.

S'ha de determinar un blanc, un cop la pell crust està preparada, és a dir, mitjançant el mètode per HS-SPME-CG-MS amb patró intern, 1,4-dioxà-d<sub>8</sub>, desenvolupat al capítol 6 (apartat 4.10, pàgina 101), determinar els compostos orgànics volàtils que emet la pell per si es desprèn alguna substància que pot interferir en els posteriors estudis d'aquest capítol.



**Cromatograma 7.1 Blanc de la pell crust**

En aquest cromatograma s'observen 2 pics importants, a 4.2 min i 10.65 min, metanol i 1,4-dioxà-d<sub>8</sub>, respectivament. El metanol és el solvent del patró intern. També apareix un pic a 9.8 min d'1-butanol i s'observen traces d'hexanal a 13.8 min. Aquestes substàncies no interferiran en els estudis que s'han dissenyat a planta pilot.

### **3. Influència de les condicions de planxat**

En aquest apartat s'estudia com afecta la temperatura de planxat de les formulacions d'acabat en la presència de residus de COVs en la pell.

Per fer aquest estudi s'aplica una formulació d'acabat de la pell típica d'un aprest de laca convencional. Al no haver-hi altres capes d'acabat, es disminueix el risc d'interferències per altres productes que dificultarien l'estudi de planxat.

APREST	
500 parts	laca nitrocel·lulòsica en emulsió aquosa LA 6020 (conté un 65% d'acetat de butilglicol)
495 parts	d'aigua
5 parts	de silicona 7610AT
	Aplicar 2 X pistola
	Deixar assecar 30 segons a 60°C i 1h a l'aire
	Planxar

**Taula 7.1 Formulació d'aprest**

### 3.2. Temperatura de planxat

La pell obtinguda, un cop aplicada la fórmula d'aprest i abans de planxar, es divideix en 4 parts iguals. Tres d'elles es planxen a temperatures diferents.

MOSTRA	Temperatura de planxat
1	Sense planxat
2	60°C
3	80°C
4	100°C
Pressió de planxa: 80 kg/cm <sup>2</sup>	
Temps de planxat: 2"	

**Taula 7.2 Temperatures de planxat**

Aquestes 4 mostres es guarden al laboratori climatitzat a 23°C i 50% HR.

S'analitza la quantitat de COVs que romanen a la pell al cap de 5 h d'haver-se planxat, utilitzant el mètode d'extracció amb HS-SPME i mesura per CG-MS amb patró intern

(apartat 4.10 del capítol 6). En aquestes mostres el compost orgànic volàtil determinat és l'acetat de butilglicol a partir de les dades de la recta de calibratge (taula 6.30, pàgina 119).

### 3.3. Resultats

A la taula 7.3 es resumeixen els resultats obtinguts per cada mostra en l'anàlisi efectuat transcorregudes 5 hores des de la seva preparació.

MOSTRA	µg acetat de butilglicol/g pell	
	5 hores	24 hores
Pell sense planxat	1600	300
Planxat a 60°C-2"	1800	-
Planxat a 80°C-2"	1700	-
Planxat a 100°C-2"	1900	-

**Taula 7.3 Quantitat d'acetat de butilglicol emès per la pell passades 5h.**

S'analitza una mostra de pell sense planxar, blanc, passades 24 h des de la seva fabricació i es detecta una concentració d'acetat de butilglicol de 300 µg/g de pell.

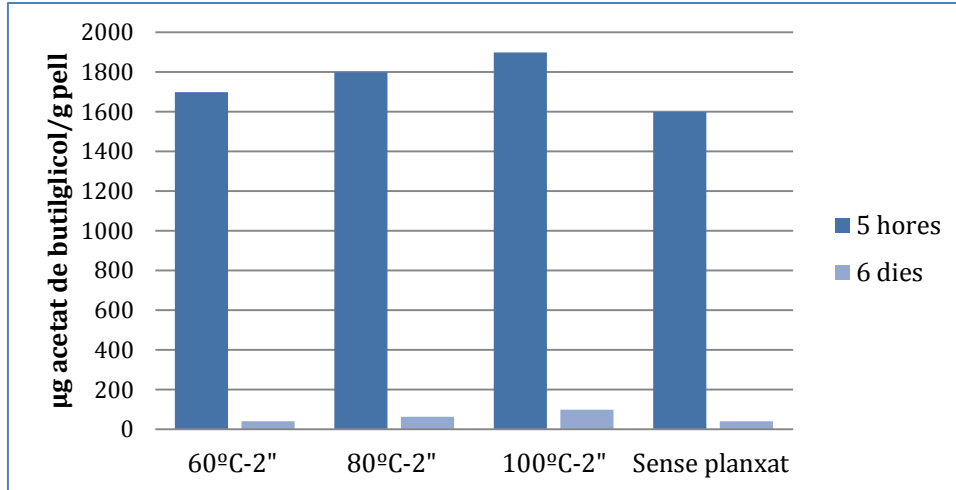
Aquestes 4 mostres es guarden al laboratori climatitzat a 23°C i 50% HR. Es determina la quantitat d'acetat de butilglicol al cap de 6 dies d'haver-se planxat la pell, i els resultats es resumeixen a continuació.

MOSTRA	µg acetat de butilglicol/g pell
Pell sense planxat	41
Planxat a 60°C-2"	40
Planxat a 80°C-2"	63
Planxat a 100°C-2"	97

**Taula 7.4 Quantitat d'acetat de butilglicol emès per la pell passats 6 dies**

La concentració del compost volàtil ha disminuït considerablement passats 6 dies des de l'acabat del cuir, passant d'uns valors del voltant de 1700 µg acetat de butilglicol/g pell a concentracions inferiors als 100 µg/g. S'analitzen els resultats globalment ja que no

s'observen diferències importants segons les condicions de temperatura de planxat, com es pot veure en el gràfic següent.



**Gràfic 7.1 Concentració d'acetat de butilglicol segons condicions de planxat**

Les pells planxades, contràriament al que es podia pensar, tenen més contingut de substàncies volàtils que les pells sense planxar, tant en un termini d'hores com de dies. L'explicació és que el planxat és una operació que es fa en una premsa on s'escalfa i es pressiona una pell pel costat on s'ha aplicat l'acabat, i com el sistema és pràcticament tancat, els productes volàtils inicialment presents en la superfície de la pell es volatilitzen en contacte amb la planxa calenta i es difonen cap a l'únic lloc on poden anar, cap a l'interior de la pell, on condensen perquè allà la temperatura és molt més baixa (pràcticament a temperatura ambient). El resultat és que l'operació de planxat incrementa la retenció dels compostos volàtils per part de la pell ja que en les pells planxades els COVs s'evaporen més lentament degut a que han de superar un procés de difusió des de l'interior cap a la superfície abans d'evaporar-se. Una pell no planxada manté els COVs en la superfície i per tant es volatilitzen molt més ràpidament.

#### **4. Comparació de dues laques nitrocel·lulòsiques**

Aquest estudi té com objectiu comparar la quantitat de COVs que emeten 2 pells acabades amb 2 laques nitrocel·lulòsiques comercials en emulsió aquosa, LA 6020 i LA 6019. La LA

6020 és una laca nitrocel·lulòsica convencional i la LA 6019 és una laca especialment dissenyada per fer emulsions amb menys solvent orgànic i més tensioactius.

Segons les dades facilitades per l'empresa, la laca LA 6019 és un producte fabricat amb menys quantitat de solvent, conté al voltant d'un 15% d'acetat de butilglicol, respecte el 65% que conté la laca LA 6020. Amb aquest estudi es vol demostrar que realment la pell acabada amb LA 6019 emet menys quantitat de solvent i es vol calcular i comparar l'estalvi en l'emissió de volàtils per peu<sup>2</sup> fabricat de cuir.

Per fer aquest estudi s'aplica una formulació d'aprest com a acabat de la pell crust i es preparen 2 pells, una amb cada laca nitrocel·lulòsica (taula 7.5).

APREST	
500 parts	laca nitrocel·lulòsica en emulsió aquosa LA 6020 i LA 6019
495 parts	d'aigua
5 parts	de silicona 7610AT
	Aplicar 2 X pistola
	Deixar assecar 30 segons a 60°C i 1h a l'aire
	Planxar a 80°C – 80 kg/cm <sup>2</sup> – 2 segons

**Taula 7.5 Formulació d'aprest**

Aquestes 2 mostres es reserven al laboratori climatitzat a 23°C i 50% HR.

Malgrat no es va determinar el *pot life* es va comprovar que l'emulsió de la laca LA 6019 era estable un mínim de 5 hores. La LA 6020 òbviament també. Cal dir que es va fer servir aigua desionitzada per preparar el producte, com es fa en moltes adoberies. Això dona una seguretat addicional a l'estar exempta de ions calci i magnesi que redueixen l'estabilitat de les emulsions de laca (Sr. J. Font, comunicació personal, juny 2011).

## 4.2. Resultats

Es determina la quantitat d'acetat de butilglicol residual al cap de 24 h d'haver-se preparat, per duplicat i el mateix dia, d'un acabat de laca a les dues pells. I en els resultats



que s'indiquen a continuació, es pot veure clarament que la quantitat d'acetat de butilglicol que desprèn la pell fabricada amb la laca baixa en solvent és inferior.

MOSTRA	µg acetat de butilglicol/g pell
LA 6019	127
LA 6019 duplicat	137
LA 6020	500
LA 6020 duplicat	686

**Taula 7.6 Quantitat d'acetat de butilglicol emès per cada laca**

Aquestes dues pells s'analitzen passats 17 dies des de la seva preparació i en cap d'elles es detecta acetat de butilglicol.

### 4.3. Assaigs de solideses

Els resultats positius d'aquest estudi de comparació de dues laques nitrocel·lulòsiques, s'han de recolzar amb la valoració dels assaigs de solideses d'aquests cuirs. Per això s'avaluen les solideses al frec sec i humit de les dues pells.

Per realitzar l'assaig de solideses es preparen 2 formulacions d'acabat (capa de fons i aprest) i s'apliquen a la pell crust utilitzada per aquests estudis.

CAPA DE FONTS	
125 parts	Resina acrílica RE 2952
25 parts	Pigment 9009PC ocre
25 parts	Cera Lepton wax 11
25 parts	Lligant proteínic caseínic Lucido euderm G3
300 parts	Aigua
	Aplicar 2 X pistola
	Deixar assecar 60 segons a 60°C i 1h a l'aire
	Planxar a 80°C - 80 kg/cm <sup>2</sup> - 1.5 segons

**Taula 7.7 Formulació de capa de fons**

APREST	
500 parts	laca nitrocel·lulòsica en emulsió aquosa LA 6020 / LA 6019
5 parts	reticulant
490 parts	aigua
5 parts	silicona
	Aplicar 2 X pistola
	Deixar assecar 60 segons a 60°C i 1 h a l'aire
	Planxar a 80°C - 80 kg/cm <sup>2</sup> - 2 segons

**Taula 7.8 Formulació d'aprest**

Amb les pells obtingudes es fa l'assaig de solidesa al frec sec i humit (IUF-450) considerant que és una pell pigmentada i destinada a marroquineria i s'obtenen les següents valoracions amb l'escala grisos:

IUF-450 ISO 11640:1993	Directriu de Qualitat Nota mínima	LA 6019 Nota assolida	LA 6020 Nota assolida
100 frecs sec	3	5	5
30 frecs humits	3	4	4/5

**Taula 7.9 Resultats assaig solideses IUF-450**

En totes dues mostres, a mesura que avancen els cicles dels frecs humits, les pells es van humitejant. Un cop seques, al cap de 24 hores, es nota un lleuger enfosquiment de la pell, més en la mostra preparada amb la laca LA 6019, aquest fenomen es pot valorar com a danys mínims a la pell. Aquesta laca, al tenir menys solvent, per fer l'emulsió utilitza més tensioactiu que es queda a l'acabat la qual cosa dona una mica més de humectabilitat a la pell i aquesta és la causa de la lleugerament pitjor solidesa en humit. Malgrat tot, compleix sobradament les especificacions de qualitat.

#### 4.4. Estalvi d'emissions a l'atmosfera

Per finalitzar l'estudi comparatiu de les dues laques nitrocel·lulòsiques, es vol quantificar l'estalvi en emissions de COVs a l'atmosfera utilitzant laques aquoses. Es vol comparar la

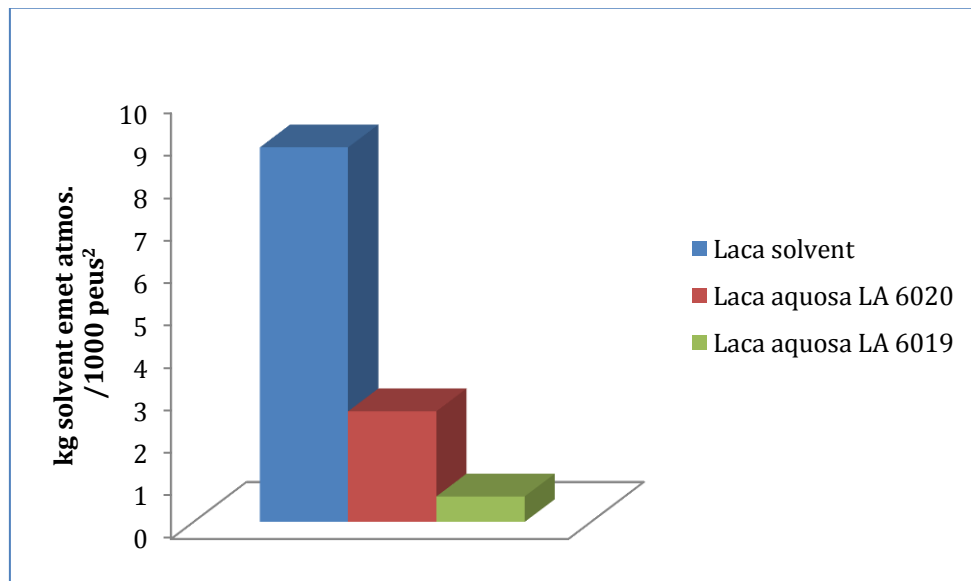
quantitat de COVs que emeten les pells acabades amb cadascuna de les laques, LA 6019 i LA 6020, i comparar-les amb l'emissió a l'ambient d'una laca solvent. Amb aquestes dades es podran calcular els mg de COVs estalviats per peu quadrat de pell fabricada utilitzant les laques aquoses.

Segons dades facilitades pel director tècnic de l'empresa Curtits Font Vallès SL,

- 50 fulles equivalen a 1000 peus<sup>2</sup>.
- Aquesta quantitat de pell consumeix 7 kg de laca preparada, on el 50% és aigua desionitzada i el 50% laca comercial.
- Conseqüentment, 1000 peus<sup>2</sup> necessiten 7 kg de preparació, d'aquests, 3.5 kg són de laca comercial.
- Usant laca solvent el 50% de laca preparada és laca comercial i el 50% solvent (acetat de butil + acetat d'etil)
- L'aplicació de la laca preparada aquosa es fa amb pistola aerogràfica.
- Pel rentat de les pistoles, la laca aquosa utilitza 10 kg d'aigua i la solvent 2.5 kg acetona i la resta aigua.

LACA	LA 6020	LA 6019	Laca solvent típica
p/p de COVs	65%	15%	80%
kg de COVs per dissoldre la laca	0	0	3.5 kg
kg de COVs procedents de la laca comercial concentrada	2.28 kg	0.53 kg	2.8 kg
kg de COVs per rentar les pistoles	0	0	2.5 kg
kg totals de COVs emesos atmos./1000 peus <sup>2</sup>	2.28 kg	0.53 kg	8.8 kg

**Taula 7.10 Emissions de COVs a l'atmosfera**



**Gràfic 7.2 Comparació entre laques del solvent emès a l'atmosfera**

En aquest gràfic s'observa clarament com disminueix la quantitat de COVs que s'emeten a l'atmosfera en funció de la laca que s'utilitza per la preparació del cuir. Utilitzant laques aquoses la quantitat emesa per cada 1000 peus<sup>2</sup> de pell disminueix un 74%. Si s'utilitza una laca aquosa amb una quantitat menor de solvent en la seva composició, aquesta reducció a l'atmosfera augmenta fins a un 94%.

## 5. Comparació de dues resines acríliques

Amb aquest estudi a planta pilot, es vol comparar la quantitat de COVs que emeten 2 pells acabades amb 2 resines acríliques en emulsió aquosa comercials, RE 2912 i RE 2952. La resina RE 2952 és equivalent a la RE 2912 en propietats com composició fisico-química, pes molecular, mida de partícula, i es diferencia en que conté menys quantitat de solvent en la seva composició. Es vol demostrar que la pell acabada amb aquesta resina emet menys quantitat de COVs a l'atmosfera.

Per fer aquest estudi s'aplica una formulació de capa de fons com a acabat de la pell crust i es preparen 2 pells, una amb cada resina acrílica.

CAPA DE FONTS	
250 parts	de resina acrílica en emulsió aquosa RE 2912 i RE 2952
50 parts	de pigment 9009PC ocre
50 parts	de cera Lepton Wax 11
50 parts	de lligant proteínic caseínic Lucido Euderm G3
600 parts	d'aigua
	Aplicar 2 X pistola
	Deixar assecar 30 segons a 60°C i 1 h a l'aire
	Planxar a 80°C – 80 kg/cm <sup>2</sup> – 1.5 segons

**Taula 7.11 Formulació de capa de fons**

Aquestes 2 mostres es reserven al laboratori climatitzat a 23°C i 50% HR

S'analitza la quantitat de COVs residuals a les pells passades 48 h des de la seva fabricació, utilitzant el mètode de HS-SPME-CG-MS amb patró intern.

## 5.2. Resultats

En aquestes 2 pells acabades amb les resines acríliques RE 2912 i RE 2952 no es detecta cap substància volàtil amb el mètode cromatogràfic desenvolupat per HS-SPME-CG-MS (apartat 4.10 del capítol 6, pàgina 101).

Aquestes resines acríliques, segons dades del fabricant, contenen isopropanol, punt d'ebullició 82°C, molt volàtil. L'aplicació de la formulació d'acabat mitjançant pistoles aerogràfiques i el posterior assecatge de la pell, faciliten que aquesta substància desaparegui ràpidament i un cop en la pell acabada ja no s'emeti a l'ambient.

En aquesta formulació de capa de fons intervenen altres productes que podrien interferir en el cromatograma final. Per comprovar que cap substància interfereix en el pic de l'isopropanol, es preparen 2 pells que només continguin les resines acríliques i es realitza la determinació analítica a temps zero per comprovar si aquest producte ha desaparegut un cop aplicat a la pell.

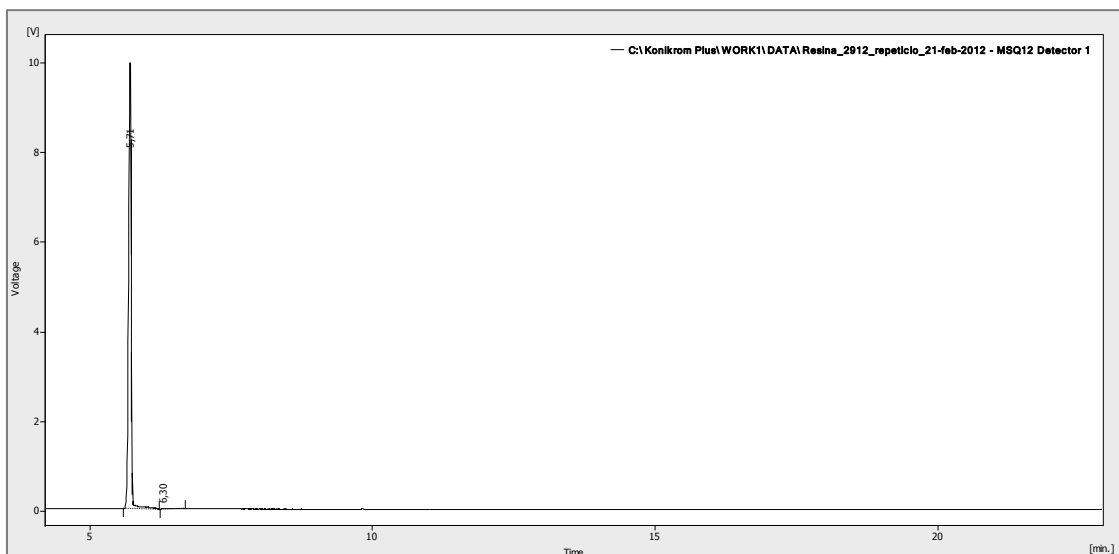
CAPA DE FONTS	
125 parts	de resina acrílica en emulsió aquosa RE 2912 i RE 2952
125 parts	d'aigua

**Taula 7.12 Formulació de capa de fons**

En aquestes dues pells acabades de fabricar amb les resines acríliques RE 2912 i RE 2952 no es detecta el pic de l'isopropanol, amb el mètode HS-SPME-CG-MS.

### 5.3. Anàlisi cromatogràfic de les resines acríliques

Per últim, per confirmar que el mètode optimitzat de HS-SPME CG-MS, detecta el pic de l'isopropanol a les condicions cromatogràfiques utilitzades pels estudis a planta pilot, es realitza l'anàlisi directe del producte comercial.



**Cromatograma 7.2 Resina acrílica comercial**

Apareix un pic important a un temps de retenció de 5.7 minuts, que la llibreria d'espectres NIST05 identifica com alcohol isopropílic. Amb aquestes dades es confirma que l'isopropanol de les resines acríliques, degut al seu baix punt d'ebullició, es volatilitza un cop aplicat a la pell.

## 5.4. Estalvi d'emissions a l'atmosfera

A l'igual que per l'estudi comparatiu de les laques nitrocel·lulòsiques, es vol quantificar l'estalvi en emissions de COVs a l'atmosfera utilitzant les dues resines acríliques, RE 2912 i RE 2952. Es calcula i compara la quantitat de COVs que emeten les pells acabades amb cadascuna de les resines.

Segons dades facilitades pel director tècnic de l'empresa Curtits Font Vallés SL, s'han de comptar tres passades amb pistola de mitjana, per tant, per una base de càlcul de 1000 p<sup>2</sup> s'han de fer 21 kg de preparació. D'aquests, el 25% és de resina comercial i tenint el compte el % p/p de COVs que conté cada resina es pot fer una estimació dels kg de COVs emesos a l'atmosfera per cada 1000 p<sup>2</sup> acabats.

RESINA	RE 2912	RE 2952
p/p de COVs	30%	0.2%
kg de COVs per dissoldre la resina	0	0
kg de COVs procedents de la resina comercial concentrada	1.58 kg	0.01 kg
kg de COVs per rentar les pistoles	0	0
<b>kg. totals de COVs emesos atmos./1000 peus<sup>2</sup></b>	<b>1.58 kg</b>	<b>0.01 kg</b>

**Taula 7.13 Emissions de COVs a l'atmosfera**

Aquestes dues resines de base aquosa es diferencien bàsicament pel percentatge de COVs en la seva composició. L'ús de la resina RE 2952 representa un estalvi important de solvent. Però s'ha de tenir en compte que la utilització d'aquesta resina és adient per fons, però no ha de ser recomanable per profons ja que és possible que penetri menys al tenir una tensió superficial més elevada precisament perquè conté menys solvent orgànic. I aquest fet podria provocar una insuficient adherència de l'acabat.

## 6. Estudi de colorants de tintura per immersió

La tintura per immersió és una tècnica de tenyit del cuir que s'utilitza a la indústria del calçat.

Des de fa pocs anys, alguns fabricants de calçat, entre els més acreditats i innovadors, acaben el cuir en el seu procés de fabricació. Per aconseguir-ho han de partir d'un cuir molt natural i que tingui una receptibilitat òptima a l'acabat particular de cada fabricant. La tendència actual dels fabricants de sabates és personalitzar els acabats dels seus productes i aconseguir els efectes de moda en poc temps. La tintura per immersió és un procés ràpid que es pot adaptar fàcilment al procés de fabricació del calçat.

La personalització del calçat ha de ser respectuosa amb el medi ambient, per tant s'han d'ajustar els processos i utilitzar productes no nocius amb baix contingut o exempts de solvents amb l'objectiu d'aconseguir solideses similars a les obtingudes amb els acabats d'adoberia. La tintura per immersió pot utilitzar colorants en base aquosa respectuosos amb el medi ambient (Miralles et al. 2008; Miralles et al. 2011).

En aquests moments aquests colorants en base aquosa els estan utilitzant els fabricants de calçat per realitzar aquest procés de tenyit. Empreses fabricants de productes per acabats d'Elx ho han confirmat (Sr. Felipe Miralles, director general Barrchina's, comunicació privada, març 2012). Una de les empreses consultades té signat una contracte de confidencialitat amb el fabricant de calçat i per tant no els hi és possible subministrar el nou producte per realitzar un estudi comparatiu amb les tintes per immersió en base solvent.

Amb tot això, es planteja com a objectiu d'aquest apartat estudiar la composició d'algun d'aquests colorants solvents i aquosos utilitzats en el tenyit per immersió en el procés de fabricació del calçat. Realitzar el procés de tintura amb cadascun d'ells, calcular el consum de producte comercial per superfície de pell i comparar els resultats. Finalment analitzar la pell per HS-SPME-CG-MS per determinar les substàncies orgàniques volàtils que emet el cuir un cop acabat.

## **6.1. Procés de tintura per immersió**

La maquinaria de tintura per immersió també es coneix com *Multima*.

La pell entra per una cinta transportadora, en una cubeta en la qual es troba el bany de tintura. El temps d'immersió és de 5 a 20 segons, segons els diferents materials utilitzats i els articles sol·licitats. Després la pell passa a través d'uns cilindres que l'escorren i



eliminen l'excés de solució que es recupera a la cubeta. Les pells es van apilant per reposar o bé s'assequen directament.

Els paràmetres que s'han de tenir en compte són la temperatura del bany que anirà en funció del material que es tenyeix, dels productes utilitzats i de les diferents tintures que es volen obtenir, el temps d'immersió d'entre 5 a 20 segons, la pressió d'escorregut que oscil·la entre 2 i 10 kg/cm<sup>2</sup> depenent del tipus d'assecatge que vingui a continuació, els colorants i productes químics auxiliars que han d'estar correctament seleccionats doncs d'ells dependran les solideses de les tintures, la penetració, com s'utilitza un únic bany han de ser compatibles i per últim l'assecatge, que va en funció de l'empresa i de l'article a fabricar.

La quantitat de solució necessària per realitzar la immersió depèn del volum i la densitat del cuir. El cuir sol absorbir un 70-100% de la solució referit al pes sec del cuir.

Les avantatges del sistema de tintura per immersió respecte a la tintura en bombo són principalment que el procés és més ràpid, hi ha un menor consum d'aigua i energia, i es pot suprimir, segons els casos, el procés de repassat/escorregut, assecant directament les pells.

Els inconvenients d'aquest procés serien l'augment de la concentració de sals a la cubeta de tintura, la variació de la concentració en colorant difícil de controlar durant el procés i la pèrdua de temps en neteja en canvis de colors extrems (Bacardit 2002).

## **6.2. Anàlisi de colorants per tintura per immersió**

S'han analitzat 2 colorants solvents i 1 d'aquós destinats a tintura per immersió de les 2 empreses més importants que en aquests moments comercialitzen a Espanya aquest tipus de producte a indústries de calçat, Sucesores de Rojas i Paule Chemical, S.L.U, totes dues emplaçades a Elx.

D'aquestes "tintes", com vulgarment es coneixen, es determinarà el percentatge en pes de compostos orgànics volàtils, s'identificaran els principals components i es calcularà el consum de COVs amb cadascuna d'elles i que s'emeten a l'atmosfera durant el procés de tenyit. Es compararan les dades obtingudes pels dos tipus de colorants (solvents i

aquosos) per demostrar l'estalvi en consum de COVs que representa treballar amb el sistema aquós. Per indicar cadascun d'aquests colorants amb els que s'ha treballat per realitzar l'estudi s'utilitzaran referències numèriques que es descriuran a l'annex.

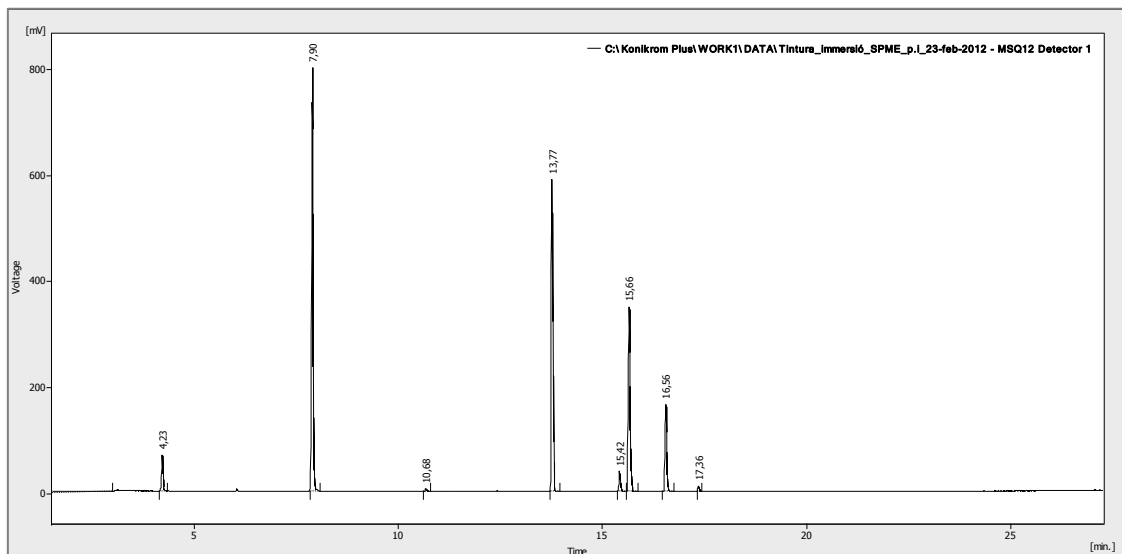
S'analitza cada colorant al 1% mitjançant CG-MS amb patró intern i injecció amb xeringa buida. A continuació es descriuen les condicions cromatogràfiques del mètode desenvolupat en el capítol 6.

Condicions cromatogràfiques	
Columna	TRB-624 60m x 0.32mm x 1.8µm
Temperatura	55 °C-1 min; 6 °C/min-180°C-0 min; 15 °C/min-230°C-3 min
Temps cromatograma	29 minuts
Gas portador	Heli 2.0 mL/min
Injector	250°C, mode split, split ratio 1:50
Volum de la mostra	Xeringa buida
MS (espectrometria de masses)	
Mode	EI+ 70 eV
Interval de masses	20-300 m/z
Temps d'escombrat	300 ms
Temperatura font	150°C
Temperatura interfase	220°C
Fotomultiplicador	650 V

**Taula 7.14** Condicions cromatogràfiques per anàlisi de colorants

### Colorant 1

Colorant en base solvent. En el cromatograma s'identifiquen amb la llibreria NIST05 els pics de la 2-butanona (7.9 min), acetat de n-butyl (13.8 min), xilè (15.4, 15.7 i 16.6 min) i butilglicol (17.4 min).



### Cromatograma 7.3 Anàlisi del colorant 1

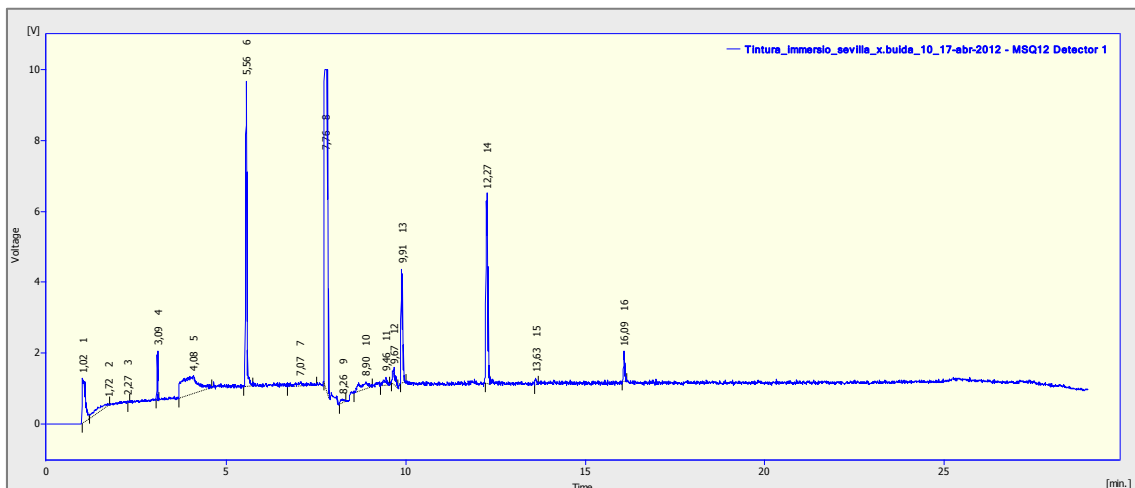
De cada substància es realitza una aproximació quantitativa segons el mètode de normalització de les àrees. En aquest mètode, es determinen les àrees de tots els pics i la concentració de l'analit es calcula per la relació de la seva àrea amb l'àrea total dels pics. La taula presenta la composició sobre el total de volàtils (Dabrio 1973; Skoog 2010).

Substància	% p/p aproximat
2-butanona	77
Acetat de n-butil	10
Xilè	6.5
Butilglicol	0.6
Acetat de butilglicol	traces

Taula 7.15 % de pes de cada substància, colorant 1

### Colorant 2

Colorant en base solvent. En el cromatograma s'identifiquen amb la llibreria d'espectres NIST05 els pics de l'acetona (5.5 min), 2-butanona (7.8 min), hidroxiacetat d'etil (9.9 min), toluè (12.3 min) i acetat de n-butil (13.6 min).



**Cromatograma 7.4 Anàlisi del colorant 2**

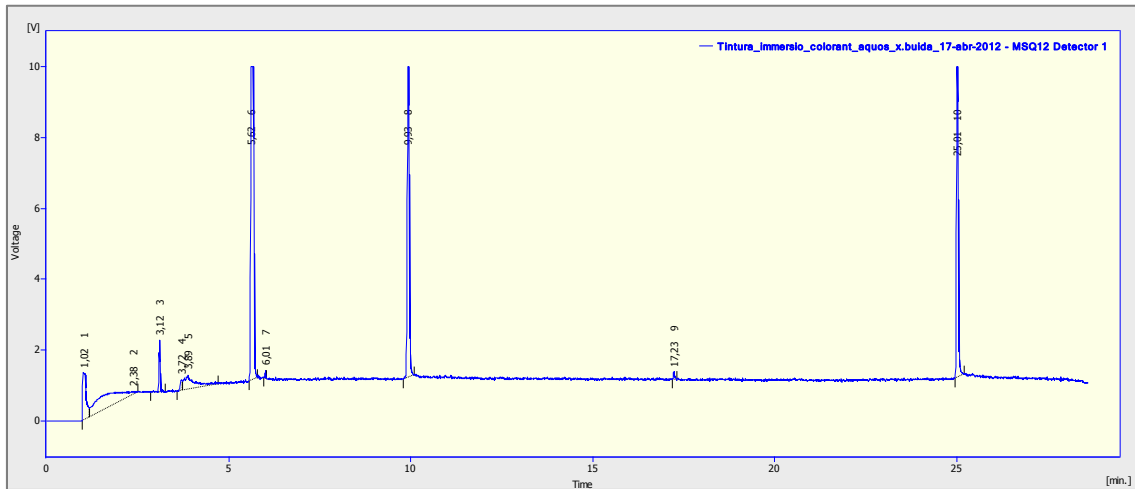
De cada substància es realitza una aproximació quantitativa segons el mètode de normalització.

Substància	% p/p aproximat
Acetona	22
2-butanona	51
Hidroxiacetat d'etil	8.7
Tolué	15
Acetat de n-butil	traces

**Taula 7.16 % de pes de cada substància, colorant 2**

### Colorant 3

El colorant 3 és la “tinta” aquosa. En el cromatograma s'identifiquen amb l'ajuda del programa AMDIS els pics del 2-propanol (5.6 min), 1-metoxi-2-propanol (9.9 min) i 2-(2-butoxi)etanol (25.0 min).



**Cromatograma 7.5 Anàlisi del colorant 3**

A l'igual que amb els altres 2 colorants, de cada substància es realitza una aproximació quantitativa segons el mètode de normalització.

Substància	% p/p aproximat
2-propanol	5.8
1-metoxi-2-propanol	4.2
2-(2-butoxietoxi)etanol	2.8

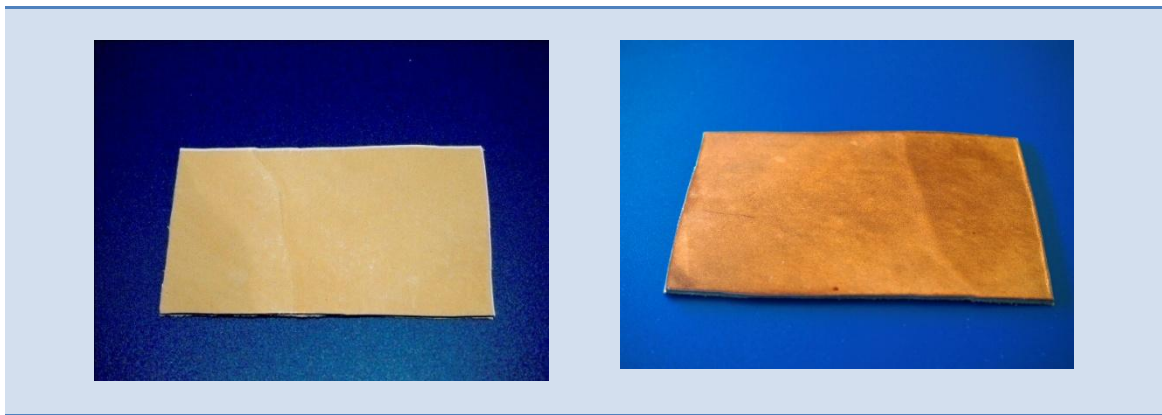
**Taula 7.17 % de pes de cada substància orgànica volàtil, colorant 3.**

**La resta fins a 100% és aigua i colorant**

### 6.3. Consum de COVs amb tintura per immersió

Es realitza un procés de tintura per immersió en mostres de vaquetilla comercial d'una superfície de 60 cm<sup>2</sup> destinada a aquest tipus de tenyit. En el procés de tintura per immersió, la pell es submergeix en la solució de colorant durant 20 segons, fins aconseguir una bona penetració. Es retira, s'escorre i finalment s'asseca.

Un cop la pell tenyida es guarda al laboratori climatitzat a 23°C i 50% HR. A la següent imatge s'observa la pell abans i després de tenyir.



**Pell abans de tenyir**

**Pell tenyida per immersió**

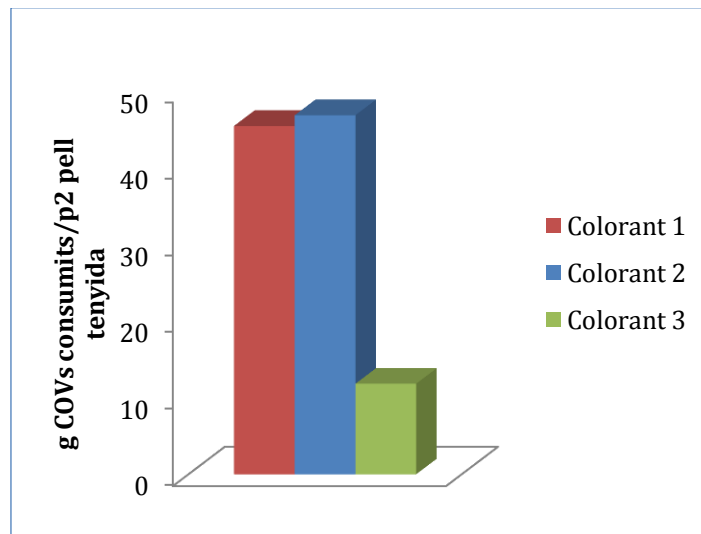
**Imatge 7.1 Vaquetilla abans i després de tenyir per immersió**

Una pell d'aquesta superfície absorbeix una mitjana de 3.1 g de colorant 1 i 2 comercial (RSD=2.0%). El colorant 1 conté un 5.6% de matèria seca i la resta (94.4%) correspon a les substàncies volàtils i semi volàtils. Per tant, per cada peu quadrat de pell tenyida amb aquest sistema s'estan consumint 45.4 g de substàncies volàtils i semi volàtils.

El colorant 2 conté un 2.6% de matèria seca i la resta (97.4%) correspon als COVs. Utilitzant aquest colorant, per cada peu quadrat de pell tenyida pel sistema de tintura per immersió s'estan consumint 46.8 g de substàncies volàtils i semi volàtils.

Els dos colorants solvents analitzats són representatius dels productes que s'estan consumint a Espanya per realitzar el procés de tintura per immersió.

El colorant aquós 3 conté un 12.7% en pes de compostos orgànics volàtils. Una pell d'uns 60 cm<sup>2</sup> absorbeix una mitjana de 6.04 g de colorant 3. Per tant, per cada peu quadrat de pell tenyida amb aquest sistema s'estan consumint 11.8 g de COVs.



**Gràfic 7.3 Consum de COVs per superfície tenyida**

Una marca, per cada peu quadrat tenyit pel sistema solvent emet 45.4 g i l'altra, 46.8 g de substàncies volàtils i semi volàtils. En mitjana s'emeten 46.1 g per p<sup>2</sup>. S'estima, (Sr. Jaume Font Vallès, comunicació privada, abril 2012) la fabricació per aquesta tècnica, d'uns 1.800.000 peus<sup>2</sup> anuals a l'estat espanyol, gairebé tots a la zona d'Elx. Amb aquestes dades es pot realitzar un càlcul estimatiu de les tones de solvent que majoritàriament s'emeten a les instal·lacions de tintura de les fàbriques de calçat, 83 tones. Substituir aquest sistema pel mètode aquós significaria un estalvi de 62 tones anuals. Cal dir que alguna de les firmes de calçat més importants ja han canviat la tecnologia d'immersió en tintura solvent per tintura aquosa.

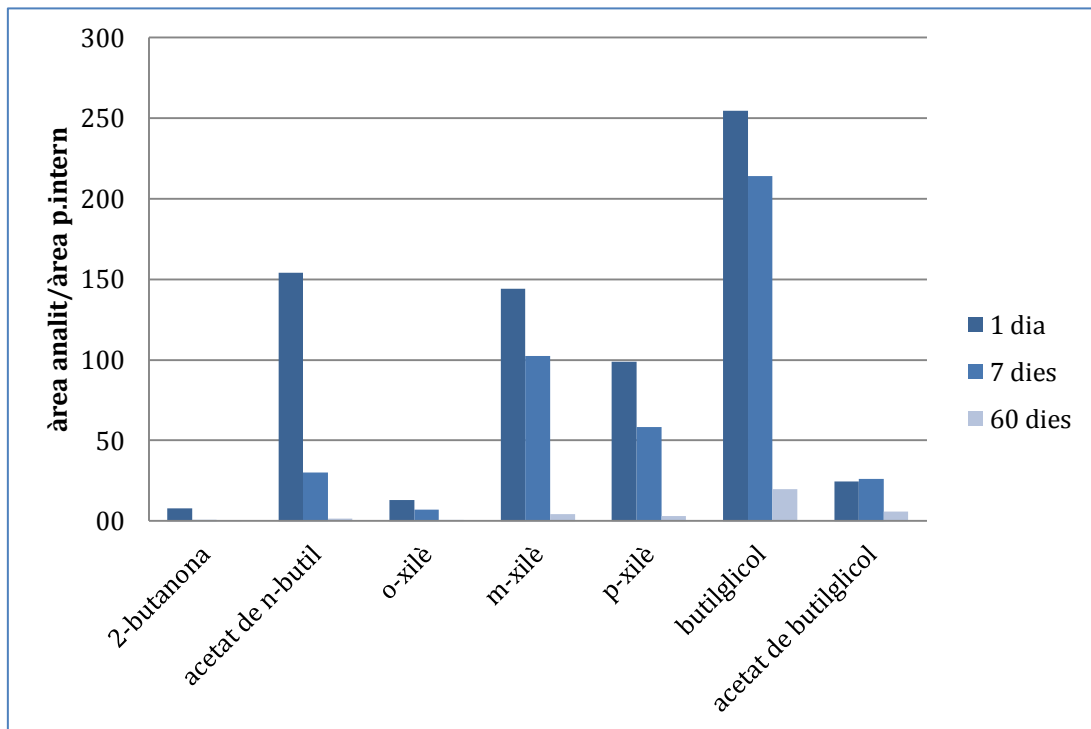
L'emissió d'aquestes substàncies té lloc durant el procés de tenyit, per tant, s'han d'assegurar unes adequades condicions de treball prenent les mesures necessàries per aconseguir que aquesta operació no repercuteixi en la salut dels treballadors. És important demostrar que aquesta quantitat de COVs que s'emet va desapareixent amb el temps. Un cop l'article final arriba al consumidor aquestes substàncies no es detecten significativament com es demostra en l'apartat 6.4.

#### **6.4. Anàlisi de COVs a la pell tenyida**

Per demostrar que els COVs a la pell procedents del colorant d'immersió van desapareixent amb el temps i no arriben al consumidor final, es determinen les

substàncies que emet la pell un cop tenyida mitjançant HS-SPME-CG-MS amb patró intern. Aquesta anàlisi es realitza 1 dia després d'haver-se preparat la pell amb el colorant 1 i es repeteix passats 7 i 60 dies.

En aquesta gràfica es representen les àrees relatives respecte l'àrea del patró intern per a cada substància detectada. S'observa clarament que els compostos volàtils van desapareixent de la pell acabada a mesura que transcorren els dies.



Gràfic 7.4 Relació àrea analit/àrea p.i. dels COVs detectats en la pell tenyida amb el temps



## **Capítol 8. Aplicacions pràctiques dels mètodes desenvolupats**

### **1. Objectius**

En aquest capítol té lloc una aplicació molt més pràctica del mètode desenvolupat al capítol 6.

La nova tècnica de preparació de mostra SPME aplicable a mostres de pell permet millorar la sensibilitat, la rapidesa i la quantitat i qualitat de la informació que proporcionen els mètodes analítics convencionals.

Una dels objectius serà investigar la correlació entre el procés d'adobament de la pell i els compostos orgànics volàtils obtinguts en l'anàlisi dels articles de pell com sabates o bosses de mà.

### **2. Determinació qualitativa de compostos orgànics volàtils en bosses de mà**

Com a aplicació pràctica del mètode HS-SPME CG-MS desenvolupat (apartat 4.10, capítol 6, pàgina 101), i per il·lustrar la seva capacitat en tot tipus d'objectes, s'analitzen unes mostres de bosses de mà d'una important marca. Alguns articles d'aquesta empresa desprenen una forta olor desagradable que no permet la seva comercialització. Es volen identificar les substàncies que es desprenen de les mostres, encara que la legislació europea no limiti ni prohibeixi el seu ús. I finalment esbrinar de quin punt del procés productiu provenen per poder solucionar el problema.

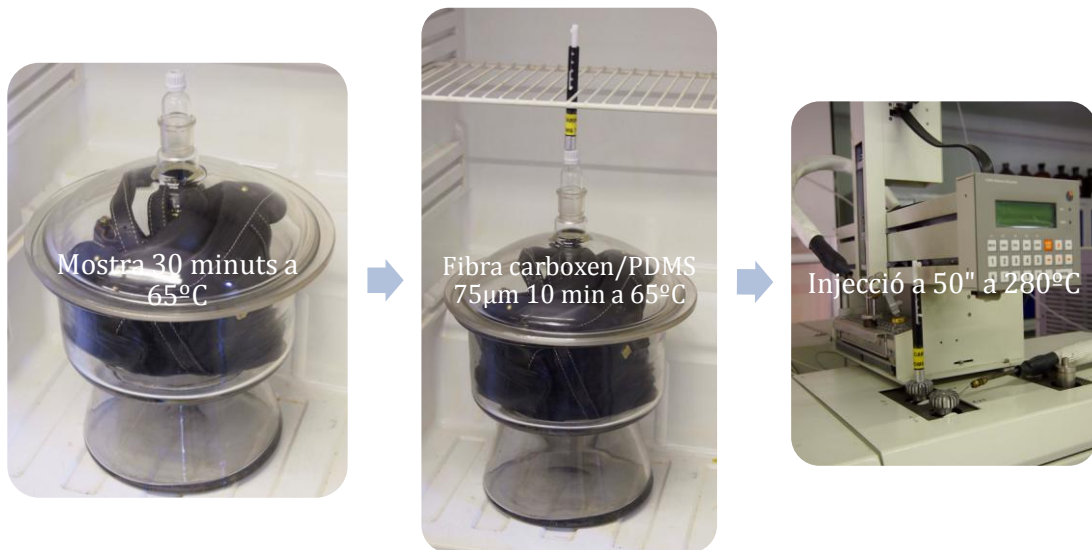
## 2.1. Procediment analític

Es realitza una extracció dels COVs que desprenen les mostres mitjançant HS-SPME i una determinació qualitativa per cromatografia de gasos – espectrometria de masses.

Condicions cromatogràfiques	
Columna	TRB-624 60m x 0.32mm x 1.8µm
Temperatura	55 °C-1 min; 6 °C/min-180 °C-0 min; 15 °C/min-230 °C-3 min
Temps total	29 minuts
Gas portador	Heli 2.0 mL/min
Injector	280°C, mode SL/SP, split ratio 1:25,
MS (espectrometria de masses)	
Mode	EI+ 70 eV
Interval de masses	20-300 m/z
Temps d'escombrat	300 ms
Temperatura font	150°C
Temperatura interfase	220°C
Fotomultiplicador	650 V

**Taula 8.1** Condicions cromatogràfiques del mètode SPME-CG-MS

En la següent imatge s'esquematitza el procediment analític seguit per l'anàlisi qualitatiu de COVs en les mostres de bosses. Una de les avantatges més importants del mètode utilitzat és que permet analitzar la mostra sencera sense destruir-la. La bossa de mà s'introdueix en el recipient adaptat per recollir substàncies volàtils que desprenen les mostres i es col·loca en un armari termostatitzat a la temperatura òptima d'extracció per la fibra SPME utilitzada. Finalment en l'injector del cromatògraf té lloc el procés de desorció de la fibra.



**Imatge 8.1 Esquema del procediment analític per determinar COVs en bolsos**

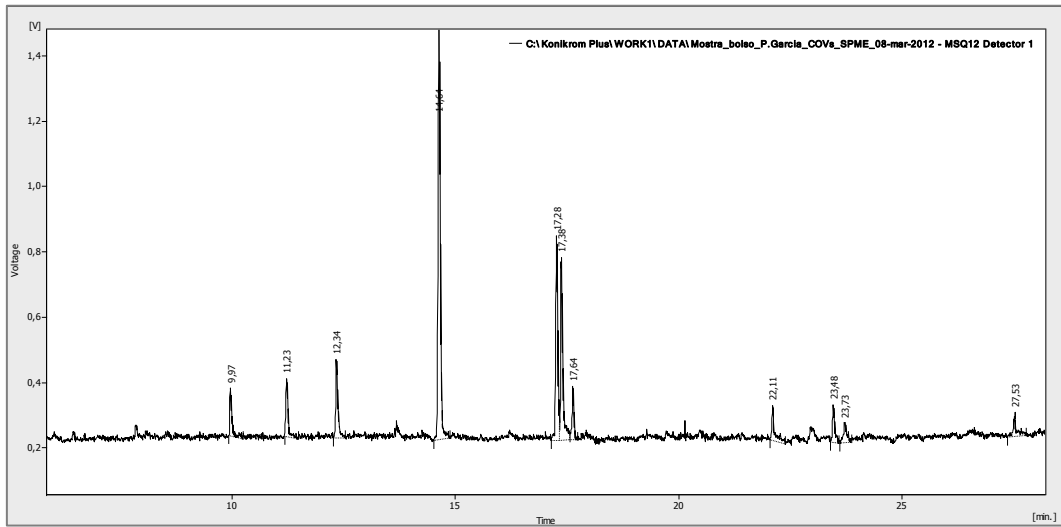
## 2.2. Resultats

### Mostra 1



**Imatge 8.2 Mostra de bossa de mà 1**

Es detecta presència de metoxipropanol, dimetilformamida, butilglicol, acetat de butilglicol, dimetilacetamida i ciclohexanona. D'aquestes substàncies, malgrat que no existeix cap normativa en adoberia limitant-la, la dimetilformamida es considera nociva per inhalació. Segons la seva fitxa internacional de seguretat, per evaporació a 20°C es pot assolir una concentració nociva en l'aire.



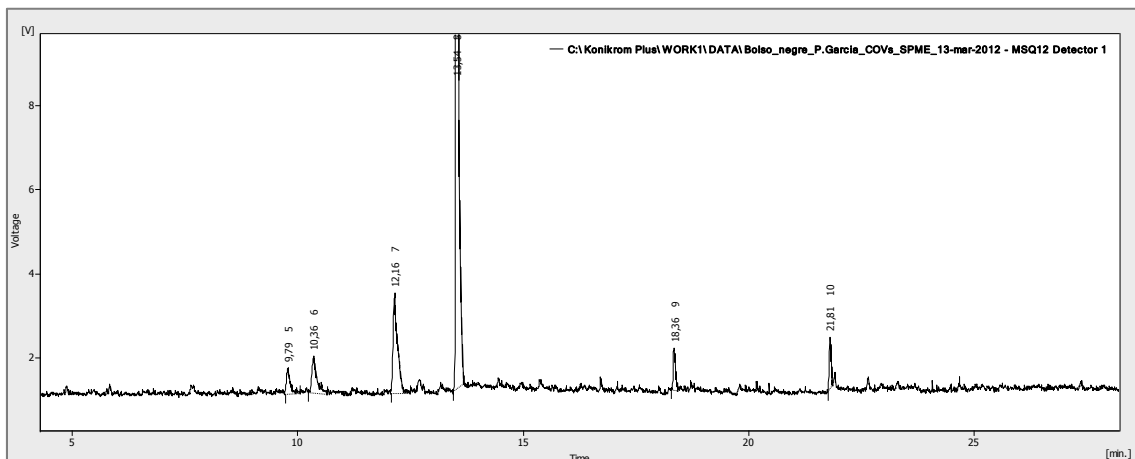
**Cromatograma 8.1 Resultat de l'anàlisi de COVs de la bossa de mà 1. Pics: metoxipropanol (9.97 min), dimetilformamida (14.64 min), butilglicol (17.28 min), dimetilacetamida (17.38 min), ciclohexanona (17.64 min) i acetat de butilglicol (22.11 min).**

## Mostra 2



**Imatge 8.3 Mostra de bossa de mà 2**

Es detecta la presència de pentanal i hexanal. No existeix cap normativa en adoberia limitant la concentració d'aquests productes. La presència d'aldehids com els detectats pot estar relacionada amb processos d'enranciment de greixos presents en el cuir (Adzet 1985).



**Cromatograma 8.2 Resultat de l'anàlisi de COVs de la bossa de mà 2.**

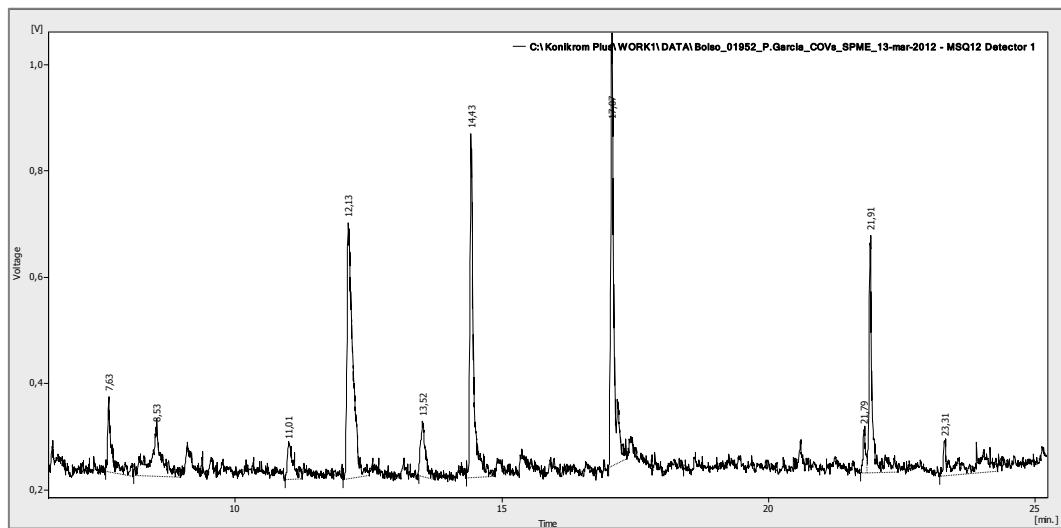
### Mostra 3



**Imatge 8.4 Mostra de bossa de mà 3**

Presència de traces de dimetilformamida, butilglicol i acetat de butilglicol. D'aquestes substàncies, la dimetilformamida es considera nociva per inhalació. Els altres dos productes són comuns en laques de nitrocel·lulosa, molt utilitzades en adoberia.

Malgrat que l'anàlisi és qualitatiu s'observa un contingut bastant inferior al present en la primera bossa examinada.



**Cromatograma 8.3 Resultat de l'anàlisi de COVs de la bossa de mà 3**

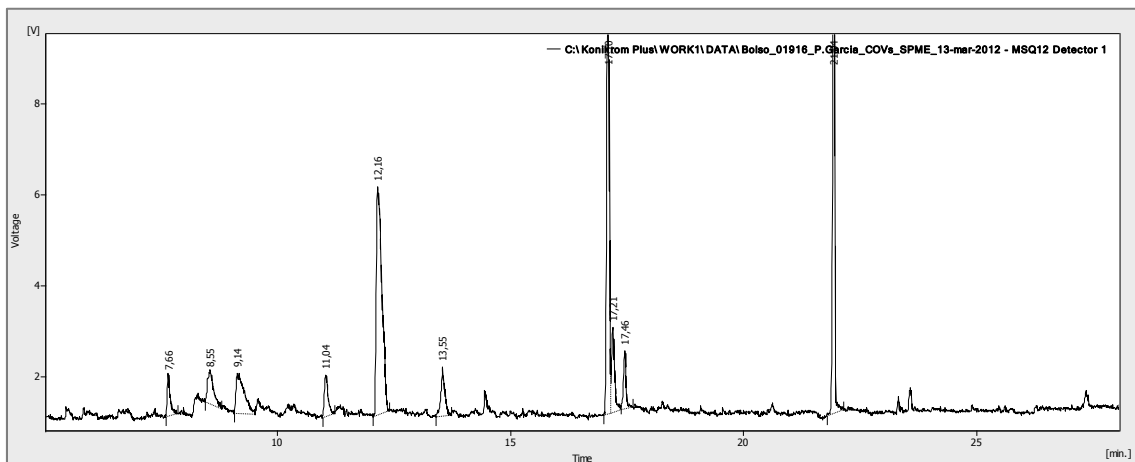
## Mostres 4 i 5



**Imatge 8.5 Mostres de bosses de mà 4 i 5**

Presència de traces de toluè, butilglicol i acetat de butilglicol. D'aquestes substàncies, el toluè es considera nociu per inhalació. No obstant, s'han detectat només traces.

El butilglicol i l'acetat de butilglicol són productes comuns en laques de nitrocel·lulosa, molt utilitzades en la indústria adobera, com s'ha vist al capítol 7.



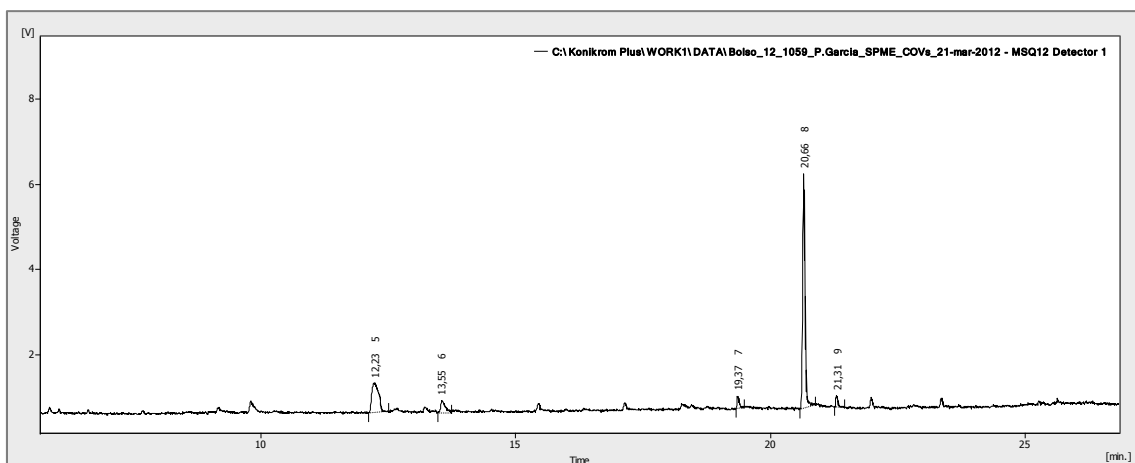
Cromatograma 8.4 Resultat de l'anàlisi de COVs de la bossa de mà 5

### Mostra 6



Imatge 8.6 Mostra de bossa de mà 6

En aquesta mostra destacar la presència de traces d'etilhexanol.



Cromatograma 8.5 Resultat de l'anàlisi de COVs de la bossa de mà 6

## 2.3. Conclusions

De totes les substàncies detectades, no existeix cap normativa en adoberia limitant-les. Però la dimetilformamida, present en la mostra 1 i a nivell de traces en la mostra 3, es considera nociva per inhalació.

Amb els resultats obtinguts per cada mostra es pot deduir l'origen de la substància en el procés de fabricació del cuir.

Amb totes aquestes dades l'empresa pot solucionar el problema incidint en el seu origen. La dimetilformamida és un dissolvent present en caseïnes i sobretot poliamides per acabat, generalment en molt poca quantitat, de tal manera que en la pell acabada ja no és detectable. El butilglicol i l'acetat de butilglicol són productes comuns en laques de nitrocel·lulosa per acabats i l'etilhexanol és un solvent de tintures d'acabat.

Es demostra amb aquesta aplicació que el mètode HS-SPME-CG-MS permet una detecció ràpida, sensible i sense destrucció ni preparació prèvia de la mostra.

## 3. Detecció de compostos orgànics volàtils en calçat

A través de l'Agència Catalana de Consum arriba al nostre laboratori una queixa d'un consumidor sobre unes sabates de procedència asiàtica. Aquests sabates presumptament li causen un fort malestar quan les deixa a la nit en el seu habitatge. Una de les característiques de les sabates és que desprenen certament una forta olor. Una altra és que és una sabata constituïda totalment amb materials sintètics. No hi ha elements de pell. L'objectiu de l'estudi és esbrinar quins productes es desprenen d'aquestes sabates i comprovar si comprenen substàncies nocives que puguin ser la causa de la queixa del consumidor.

Aquest cas és una aplicació pràctica i immediata del mètode desenvolupat per detectar i identificar compostos orgànics volàtils.



### 3.1. Procediment analític

Es realitza una extracció dels COVs que desprenen les sabates per duplicat mitjançant HS-SPME i una determinació qualitativa per CG-MS. Es segueix el procediment adaptat de l'apartat 4.10 del capítol 6 (pàgina 101) i les condicions cromatogràfiques descrites a la taula 6.18 de l'apartat 4.11 (capítol 6).

ESQUEMA DEL PROCÉS HS-SPME-CG	
Preparació dels vials amb mostra	Vials de 20 mL amb 0.70 g de mostra trossejada a 2 mm x 2 mm i patró intern (0.075 mg de 1,4-dioxà-d <sub>8</sub> ).
Procés d'extracció	Fibra portàtil carboxen/PDMS 75 µm acondicionada.
	Injecció de la fibra en el vial durant 10 minuts a 65°C.
Procés de desorció	Injecció de la fibra en el cromatògraf de gasos durant 50 segons a 280°C.
Acondicionament de la fibra	Neteja de la fibra a 280°C durant 10 min injectant la fibra en el cromatògraf en un canal diferent del que s'utilitza per les anàlisis.

Taula 8.2 Esquema del procés HS-SPME-CG-MS



Imatge 8.7 Vials amb mostres (sabata vermella)

### 3.2. Resultats

En la mostra analitzada es detecten les següents substàncies; acetona, hexà, acetat d'etil, benzè, toluè, etilbenzè, xilè i isopropilbenzè.

Donat que el toluè és una substància nociva i el benzè fins i tot es classifica com a carcinogen (Atkinson 2009), es decideix enviar una mostra de la sabata a un laboratori especialitzat (Konik TechAplc, Sant Cugat del Vallès) per quantificar aquestes substàncies mitjançant la tècnica headspace acoblada a CG-MS. La taula 8.3 recull els resultats obtinguts.

Substància	Concentració estimada ( $\mu\text{g/g}$ )
Acetona	1.08
Acetat d'etil	1.04
Benzè	2.17
Toluè	5.22
m, p-xilè	2.62
Isopropilbenzè	1.39

Taula 8.3 Concentració estimada de les substàncies detectades

### 3.3. Conclusions

Els resultats obtinguts mostren que la reclamació del consumidor té una explicació fonamentada. La presència de substàncies molt nocives com el benzè i el toluè en les emissions de la sabata pot justificar perfectament el malestar declarat pel consumidor. Es transmeten els resultats a l'Agència Catalana de Consum per a què actuï en conseqüència.

## 4. Detecció i identificació d'hidrocarburs lineals

A l'apartat 7.2 del capítol 6 (pàgina 123) es van detectar i identificar diferents hidrocarburs lineals en mostres comercials.

L'origen d'aquests hidrocarburs C10-C14 està molt probablement en les ceres parafíniques. Les ceres són productes que s'utilitzen com a auxiliars d'acabats en capes

intermèdies i en aprests per aconseguir reduir la duresa de la pel·lícula d'acabat adaptant-la al tacte final desitjat més o menys cerós i aconseguir una lluentor més uniforme. Es caracteritzen per passar de l'estat sòlid al líquid en un interval de temperatures apte per les operacions de planxat, polit i abrillantat. Les ceres parafíniques contenen en la seva formulació entre un 40 i 90% d'alcans de cadena llarga (Bacardit 2007).

En aquest estudi s'adaptarà el mètode desenvolupat HS-SPME amb CG-MS per la detecció i identificació dels hidrocarburs C10-C14 en mostres comercials.

#### 4.1. Procediment analític

Es realitza una extracció d'hidrocarburs lineals C10-C14 mitjançant HS-SPME i una determinació qualitativa per CG-MS. Es segueix el procediment desenvolupat a l'apartat 4.10 del capítol 6 (pàgina 101) adaptat a les mostres de l'estudi.

ESQUEMA DEL PROCÉS HS-SPME-CG	
Preparació dels vials amb mostra	Vials de 20 mL amb 1 cm x 1 cm de paper de filtre impregnat amb una gota de l'hidrocarbur a cromatografiar.
Procés d'extracció	Fibra portàtil carboxen/PDMS 75 µm acondicionada.
	Injecció de la fibra en el vial durant 10 minuts a 65°C.
Procés de desorció	Injecció de la fibra en el cromatògraf de gasos durant 50 segons a 280°C.
Acondicionament de la fibra	Neteja de la fibra a 280°C durant 10 min injectant la fibra en el cromatògraf en un canal diferent del que s'utilitza per les anàlisis.

**Taula 8.4 Esquema del procés HS-SPME-CG-MS**

A continuació es resumeixen les condicions cromatogràfiques utilitzades. En aquest cas s'augmenta el temps total del cromatograma per aconseguir detectar les molècules de pes molecular i punt d'ebullició més elevat.

Condicions cromatogràfiques	
Columna	TRB-624 60m x 0.32mm x 1.8µm
Temperatura	55 °C-1 min; 6 °C/min-180 °C-0 min; 15 °C/min-230°C-9 min
Temps cromatograma	35 minuts
Gas portador	Heli 2.0 mL/min

Injector	280°C, mode SL/SP, split ratio 1:25,
MS (espectrometria de masses)	
Mode	EI+ 70 eV (decidit fix per llibreria)
Interval de masses	20-300 m/z
Temps d'escombrat	300 ms
Temperatura font	150°C
Temperatura interfase	220°C
Fotomultiplicador	650 V

**Taula 8.5 Condicions cromatogràfiques del mètode HS-SPME-CG-MS**

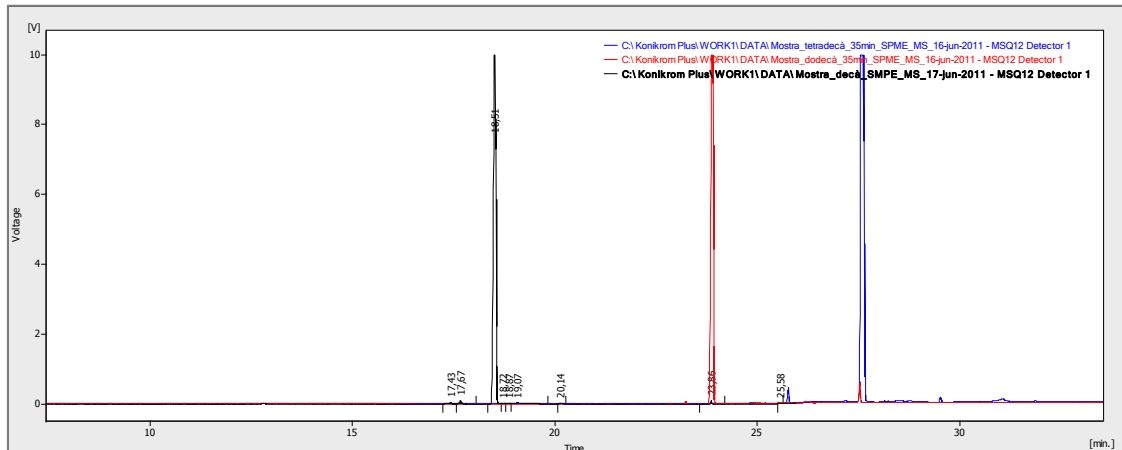
## 4.2. Resultats

S'ha obtingut una taula de temps de retenció (taula 8.6) que conjuntament amb l'ajut dels espectres i la llibreria NIST05 permetran identificar les parafines que mostren algunes pells comercials analitzades.

Hidrocarbur lineal	$t_R$ (min)	$T^a$ ebullició
n-decà	18.5	174°C
n-undecà	21.4	196°C
n-dodecà	23.9	216°C
n-tridecà	25.8	235°C
n-tetradecà	27.6	254°C

**Taula 8.6 Temps de retenció d'hidrocarburs lineals C10-C14 amb les condicions cromatogràfiques utilitzades**

En el gràfic següent es solapen 3 cromatogrames corresponents al n-decà, dodecà i n-tetradecà.



**Cromatograma 8.6** Cromatogrames solapats del n-decà, dodecà i n-tetradecà

### 4.3. Conclusions

S'ha comprovat com el mètode HS-SPME permet no sols detectar residus de solvents orgànics sinó també hidrocarburs parafínic que tenen una volatilitat més limitada, amb una temperatura d'ebullició de fins i tot 254°C (n-tetradecà). Aquestes substàncies es podrien considerar semi volàtils segons la classificació descrita a la taula 3.1 del capítol 3 (pàgina 20).

Aquesta aplicació augmenta considerablement les possibilitats pràctiques del mètode i permet aprofundir més en esbrinar l'origen de les emissions dels productes volàtils.

## 5. Estudi sobre la presència de benzè en ambient de treball

En una indústria adobera determinada, el departament de Seguretat, Higiene i Medi Ambient de l'empresa detecta la presència de traces de benzè a l'ambient de les seves instal·lacions. L'empresa vol esbrinar l'origen d'aquest producte que no s'utilitza en cap etapa del procés de fabricació del cuir. Es sospita que la procedència del benzè sigui l'acetona recuperada que s'utilitza per la neteja de les pistoles aerogràfiques després de l'ús de laques solvents. Aquesta acetona és del tipus "acetona recuperada" que és més econòmica que l'acetona de síntesi però es sospita que té més impureses.

## 5.1. Procediment analític

Es preparen i s'injecten patrons de benzè en acetona d'un rang d'entre 100 a 1000 mg/kg amb l'objectiu d'obtenir l'àrea del pic del benzè i fer un càlcul estimatiu de la quantitat de benzè que conté la mostra d'acetona recuperada.

S'injecten els patrons amb les següents condicions cromatogràfiques adequades per obtenir una bona resolució dels pics i es determinen els temps de retenció dels 2 components.

Condicions cromatogràfiques	
Columna	TRB-624 60m x 0.32mm x 1.8µm
Temperatura	50°C-1 min; 10 °C/min-120°C -1 min; 20 °C/min-200°C -1 min
Gas portador	Heli 2.0 mL/min
Injector	200°C; mode split, split ratio 1:50
Volum de mostra	1 µL amb injecció manual
MS (espectrometria de masses)	
Mode	TIC
Interval de masses	25-150 m/z
Temps d'escombrat	300 ms
Temperatura font	150°C
Temperatura interfase	220°C
Fotomultiplicador	650 V

**Taula 8.7 Condicions cromatogràfiques del mètode de CG-MS**

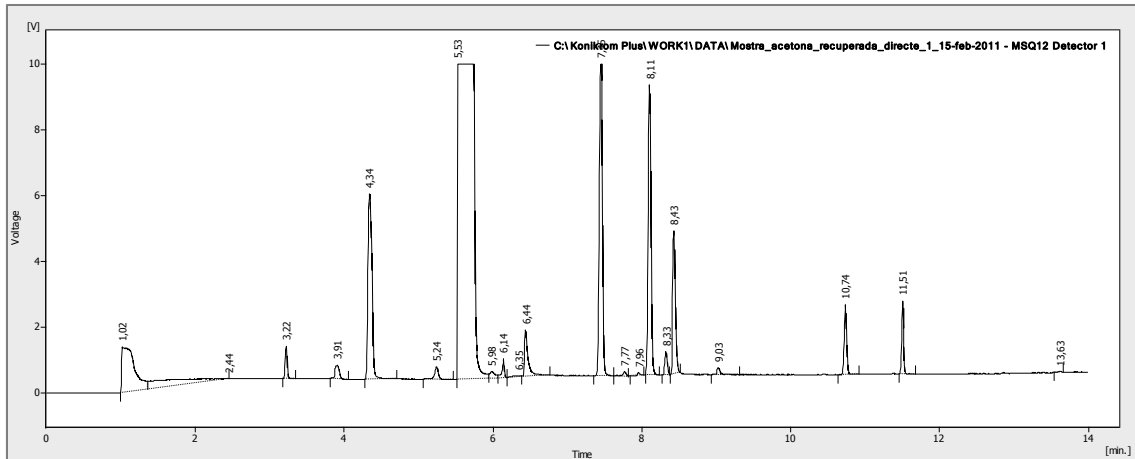
S'obtenen 2 pics importants que la llibreria d'espectres NIST05 identifica com acetona i benzè i amb els següents temps de retenció (taula 8.8). S'obté molt bona repetibilitat en àrees i temps de retenció, valors de RSD inferiors al ±5.0%.

SUBSTÀNCIA	Temps de retenció (min)
Acetona	5.52
Benzè	8.42

**Taula 8.8 Temps de retenció de l'acetona i el benzè**

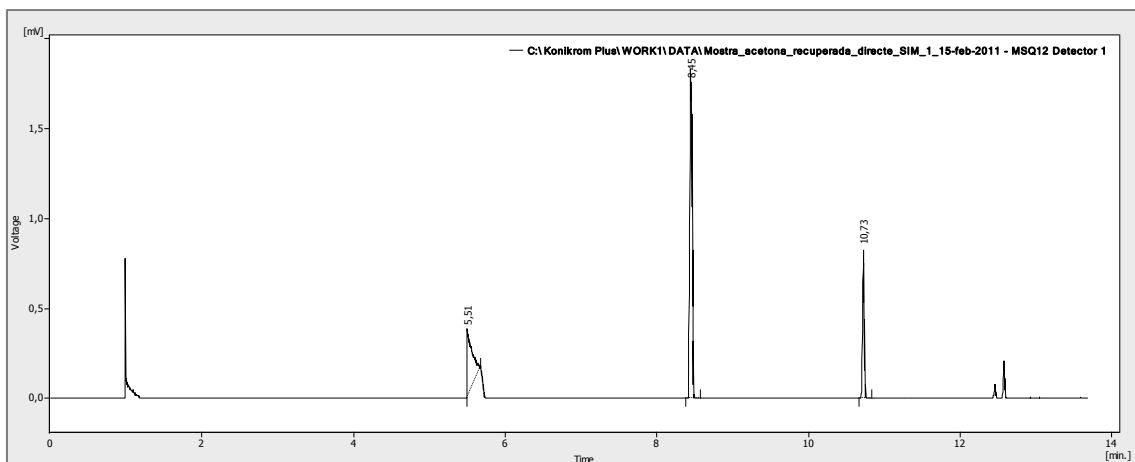
## 5.2. Resultats

S'injecta mostra de l'acetona recuperada usada a l'empresa. El detector masses en mode TIC detecta moltes substàncies com s'aprecia en el següent cromatograma.



**Cromatograma 8.7 Mostra d'acetona recuperada en mode TIC**

La llibreria d'espectres no aconsegueix identificar el pic del benzè degut probablement a la poca senyal que presenta. Es decideix fer una determinació amb el detector masses en mode SIM a la massa més important de l'espectre del benzè (78 m/z). S'obté un pic al temps de retenció del benzè (8.45 min).



**Cromatograma 8.8 Mostra d'acetona recuperada en mode SIM**

S'efectua un nou calibratge amb els mateixos patrons en mode SIM a la massa 78 m/z. Amb les dades del calibratge es calcula la concentració de benzè que conté l'acetona recuperada i s'obté una quantitat de benzè inferior a 6 mg/kg.

### 5.3. Conclusions

La quantitat de benzè que conté la mostra d'acetona recuperada, inferior a 6 mg/kg, està indicant que és molt poc probable que aquesta sigui la causa d'haver-se detectat benzè a l'ambient de treball.

S'ha pogut analitzar la mostra amb injecció directe i mode SIM perquè es cerca un analit concret.

Aquest estudi obre una altra possibilitat d'aplicació de les fibres SPME. Aquestes es poden utilitzar per recollir mostres ambientals i demostrar el problema de salut i higiene pels treballadors que representa l'emissió de COVs a l'ambient de treball (Bocchini et al. 2009).

## 6. Estudi de dissolvents per neteja industrial

Les fonts de compostos volàtils principals en les adoberies són, com s'ha vist anteriorment, els productes per a l'acabat de la pell. No obstant, en el passat s'havien usat també molt hidrocarburs pel desgreixatge de les pells, especialment en adoberies de pell de xai. En l'actualitat l'ús d'hidrocarburs ha disminuït molt i es limita a la neteja i desgreixatge de la maquinaria. Per tenir documentada la composició d'aquests productes s'han analitzat mostres representatives comercialitzades en el sector. Comprovar l'absència de benzè en aquests productes també és un objectiu d'aquest estudi.

### 6.1. Procediment operatiu

Es determina la composició química d'un dissolvent orgànic comercial que s'utilitza per a la neteja industrial. La mostra s'analitza per cromatografia en fase gas amb detector d'espectroscòpia de masses.

S'injecta la mostra amb les següents condicions cromatogràfiques.



Condicions cromatogràfiques	
Columna	TRB-624 60m x 0.32mm x 1.8µm
Temperatura	50°C-2 min; 4°C/min-150°C-0 min; 20°C/min-220°C-1 min
Temps total	32 min
Gas portador	Heli 2.0 mL/min
Injector	250°C; mode split, split ratio 1:50
Volum de mostra	1 µL amb injecció manual
MS (espectrometria de masses)	
Mode	TIC
Interval de masses	20-150 m/z
Temps d'escombrat	300 ms
Temperatura font	150°C
Temperatura interfase	220°C
Fotomultiplicador	650 V

Taula 8.9 Condicions cromatogràfiques del mètode de CG-MS

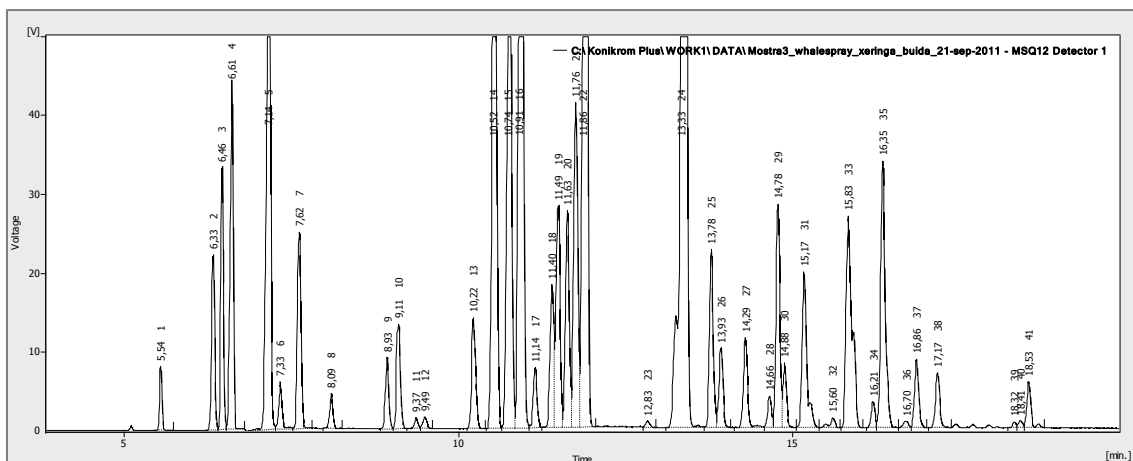
## 6.2. Resultats

Es detecten 41 substàncies químiques diferents en la composició de la mostra analitzada. Totes són hidrocarburs saturats que tenen entre 5 i 8 àtoms de carboni, excepte l'isopropanol i l'acetona. El cromatograma 8.9 mostra la distribució d'aquestes substàncies en funció del seu temps de retenció cromatogràfic.

Els diferents components s'han agrupat en funció de la seva estructura química, en 6 substàncies o conjunts de substàncies.

1. **n-Pentà.** Constitueix aproximadament el 0.6% p/p de la mostra, amb temperatura d'ebullició de 36°C. És el pic núm. 1 del cromatograma.
2. **Acetona.** Constitueix aproximadament el 9% p/p de la mostra, amb temperatura d'ebullició de 56°C. És el pic núm. 3 del cromatograma.

3. **Isopropanol.** Constitueix aproximadament el 10% p/p de la mostra, amb temperatura d'ebullició de 82°C. És el pic núm. 4 del cromatograma.
4. **Hexans.** Constitueixen aproximadament el 11% p/p de la mostra, amb temperatures d'ebullició entre els 36 i els 69°C. Són els pics núm. 2 i núm. 5 a 8 del cromatograma.
5. **Heptans.** Constitueixen aproximadament el 58% p/p de la mostra, amb temperatures d'ebullició entre els 70 i els 105°C. Són els pics núm. 9 a 26 del cromatograma.
6. **Octans.** Constitueixen aproximadament el 11% p/p de la mostra, amb temperatures d'ebullició entre els 110 i els 130°C. Són els pics núm. 27 a 41 del cromatograma.



**Cromatograma 8.9 Cromatograma del dissolvent orgànic per neteja industrial**

### 6.3. Conclusions

S'ha comprovat que els netejadors industrials són fonamentalment mesclades d'hidrocarburs saturats que s'han enriquit amb isopropanol i acetona, però en baix percentatge.

S'ha comprovat l'absència de benzè. Aquests productes no poden contenir benzè degut al seu caràcter nociu. La fitxa de seguretat del producte industrial indica que la quantitat de

benzè en la seva composició ha de ser inferior al 0.1%, tal i com ho especifica la normativa *Reach* sobre substàncies i preparats químics (Reglament CE552, 2009).

S'ha aconseguit un bon mètode per analitzar aquest tipus de productes, inclús amb una quantitat elevada de substàncies detectades (41) el detector masses ha permès la seva identificació.

## Capítol 9. Conclusions

De la memòria es poden extreure les següents conclusions:

- La cromatografia de gasos i el seu acoblament amb l'espectrometria de masses (GC-MS) són tècniques que constitueixen l'eina més important per separar, identificar i quantificar els compostos volàtils i semi volàtils de mesclures complexes presents en les pells.
- S'ha posat a punt una nova tècnica de preparació de mostra aplicable a mostres de pell, la microextracció en fase sòlida (HS-SPME). El rang d'analits que es pot analitzar per HS-SPME inclou volàtils, semi volàtils i no volàtils orgànics i inorgànics. És una tècnica que es pot acoblar a la cromatografia de gasos i l'espectrometria de masses.
- Amb aquesta tècnica s'ha millorat considerablement la sensibilitat, la rapidesa i sobretot la quantitat i qualitat de la informació que proporcionen els mètodes analítics que utilitzen les normes del sector automobilístic, la tècnica headspace acoblada a CG amb detector MS i FID.
- La microextracció en fase sòlida ofereix tres avantatges principals; incrementa la sensibilitat i selectivitat respecte el mètode clàssic d'extracció sòlid-líquid, permet realitzar directament l'extracció del total de la mostra i aconseguir detectar l'analit sense necessitat de destruir la mostra reduint el temps d'anàlisi, els productes químics i els residus de laboratori.
- S'ha desenvolupat un mètode qualitatiu per determinar dimetilfumarat (DMFU) en pell i calçat basat en la microextracció en fase i un de quantitatiu basat en l'extracció convencional sòlid-líquid (SLE). El mètode quantitatiu s'ha validat en termes de linealitat, precisió, sensibilitat i recuperació demostrant que és de confiança. El límit de detecció del DMFU obtingut és 0.005 mg/kg pel mètode HS-

SPME/CG-MS i 0.03 mg/kg pel mètode d'extracció sòlid-líquid amb CG-MS. Com el límit màxim de dimetilfumarat permès per la Unió Europea és de 0.1 mg/kg, es conclou que el mètode és adequat per determinar-lo en mostres reals.

- S'ha desenvolupat un mètode per HS-SPME-CG i detector FID i MS per determinar qualitativament i semi quantitativament els compostos orgànics volàtils que emeten les pells.
- La fibra SPME seleccionada per desenvolupar el mètode per determinar COVs en pell amb la tècnica de preparació de mostra SPME ha estat la fibra carboxen/PDMS 75 µm doncs dóna una resposta molt major en àrea que les altres fibres estudiades.
- La repetibilitat dels temps de retenció amb CG-FID és similar a l'obtinguda amb CG-MS, un valor de RSD en cap cas superior al  $\pm 2\%$ . La repetibilitat de les àrees dels diferents components de la mostra és millor en FID que l'obtinguda mitjançant el detector masses, amb un RSD de l'ordre de  $\pm 20\%$  respecte a un  $\pm 40\%$ .
- L'extracció HS-SPME i la mesura amb CG-MS dona respostes inestables amb el temps. Les rectes de calibratge no són vàlides per utilitzar-les en períodes de temps perllongats. Cal determinar la recta de calibratge de l'analit a investigar en la mateixa sessió de treball en la que s'analitzen les mostres problema. No obstant, el mètode HS-SPME-CG-MS permet realitzar una mesura ràpida de la composició qualitativa i semi quantitativa de les substàncies orgàniques volàtils presents en les mostres.
- L'estudi per determinar la recuperació i repetibilitat del mètode al cap de 2 mesos demostren que el mètode HS-SPME-CG-MS per determinar COVs en pell només es pot utilitzar com a tècnica d'anàlisi quantitatiu en condicions molt estrictes.
- La quantificació exacta no és un objectiu essencial donat que la concentració de COVs a les pells no és estable i tendeix a la disminució amb el temps degut a les pèrdues per volatilització, i a més les especificacions de qualitat van més en la línia

de prohibir l'ús de determinades molècules que en establir límits de concentracions màximes.

- El detector de masses, presenta l'avantatge de que permet assolir d'una manera simple i ràpida un dels objectius principals de la tesi que és la detecció i identificació de les substàncies volàtils de les pells. Per corregir la inestabilitat del detector, s'utilitza un patró intern amb propietats similars a l'analit. Per fer aplicacions quantitatives o semi quantitatives i al mateix temps garantir que el patró intern no es trobi en cap mostra de pell comercial, la millor proposta és treballar amb un patró intern deuterat. El patró escollit, amb qui s'han aconseguit bons resultats ha estat el 1,4-dioxà-d<sub>8</sub>.
- La repetibilitat del mètode HS-SPME-CG-MS, valors de RSD d'entre  $\pm 3$  a  $\pm 30\%$ , és similar a l'obtinguda en l'estudi de repetibilitat efectuat amb injecció directa CG-MS. Aquests valors demostren que el fet de treballar amb fibres no empitjora els resultats analítics, al menys en el rang de concentracions de treball.
- S'ha elaborat una taula de temps de retenció relatius que serà de molta utilitat per identificar els compostos de les mostres problema tant quan s'utilitzi el detector FID com el MS, ja que la columna i mètode cromatogràfic són els mateixos. S'ha demostrat que l'anàlisi qualitatiu per cromatografia de gasos ofereix la identificació inequívoca dels COVs d'una mostra, siguin aquests majoritaris o traces.
- La determinació qualitativa de COVs en mostres comercials demostra que el mètode HS-SPME-CG-MS permet una detecció ràpida, sensible i sense destrucció ni preparació prèvia de la mostra. S'ha utilitzat amb èxit en tot tipus de pells: per calçat, bosses de mà i marroquineria.
- Amb els resultats obtinguts per cada mostra analitzada, una empresa pot deduir l'origen de la substància en el procés de fabricació del cuir. Amb totes aquestes dades l'empresa pot solucionar el problema incidint en el seu origen.
- S'ha comprovat com el mètode HS-SPME permet no sols detectar residus de solvents orgànics sinó també hidrocarburs parafínics que tenen una volatilitat més

limitada, amb una temperatura d'ebullició de fins i tot 254°C (n-tetradecà). Aquesta aplicació augmenta considerablement les possibilitats pràctiques del mètode i permet aprofundir més en esbrinar l'origen de les emissions dels productes volàtils.

- L'estudi sobre la presència de benzè en ambient de treball obre una altra possibilitat d'aplicació de les fibres SPME. Aquestes es poden utilitzar per recollir mostres ambientals i demostrar el problema de salut i higiene pels treballadors que representa l'emissió de COVs a l'ambient de treball.

Dels estudis realitzats sobre formulacions alternatives lliures de COVs es conclou:

- L'operació del planxat de la pell acabada, contràriament al que es podia pensar, no implica una reducció del contingut de substàncies volàtils. L'operació de planxat incrementa la retenció dels compostos volàtils per part de la pell ja que en les pells planxades els COVs s'evaporen més lentament degut a que han de superar un procés de difusió des de l'interior cap a la superfície abans d'evaporar-se. Una pell no planxada manté els COVs en la superfície i per tant es volatilitzen molt més ràpidament.
- En la comparació de pells acabades amb dues laques nitrocel·lulòsiques comercials en emulsió aquosa amb diferent concentració en solvents, es pot veure clarament que la quantitat de COVs que desprèn la pell fabricada amb la laca baixa en solvent és molt inferior. No obstant, passats 17 dies des de la seva preparació en cap de les pells es detecten substàncies volàtils.
- Els resultats positius de l'estudi comparatiu de dues laques nitrocel·lulòsiques, s'han recolzat amb la valoració de les solideses al frec sec i humit de les dues pells. En ambdós casos compleixen sobradament les especificacions de qualitat.
- Utilitzant laques aquoses la quantitat de COVs emesa per cada 1000 peus<sup>2</sup> de pell es pot disminuir un 74% respecte a les laques en base solvent. Si s'utilitza una laca aquosa en emulsió amb una quantitat baixa en solvent en la seva composició, aquesta reducció d'emissions a l'atmosfera augmenta fins a un 94%.

- En la comparació de pells acabades amb dues resines acríliques en emulsió anàlogues, que es diferencien bàsicament pel percentatge d'isopropanol en la seva composició, no es detecta cap substància volàtil passades 24 hores de la seva aplicació. L'aplicació de la formulació d'acabat mitjançant pistoles aerogràfiques i el posterior assecatge de la pell, faciliten que l'isopropanol desaparegui ràpidament i un cop en la pell acabada ja no s'emeti a l'ambient.
- L'ús de la resina acrílica baixa en solvent representa un estalvi important de solvent. Però s'ha de tenir en compte que la utilització d'aquesta resina és adient per fons, però no ha de ser recomanable per prefons ja que és possible que penetri menys al tenir una tensió superficial més elevada precisament perquè conté menys solvent orgànic. I aquest fet podria provocar una insuficient adherència de l'acabat.
- Les empreses de calçat que utilitzen "tintes" solvents pel procés de tintura per immersió, emeten de mitjana 46 g de substàncies volàtils i semi volàtils per cada peu quadrat tenyit per aquest sistema. La quantitat de solvent que emeten les instal·lacions de les fàbriques de calçat que utilitzen aquesta tècnica a l'estat espanyol s'estima en 83 tones anuals. Substituir aquest sistema pel mètode anomenat aquós significaria un estalvi de 62 tones anuals. Cal dir que alguna de les firmes de calçat més importants ja han canviat la tecnologia d'immersió en tintura solvent per tintura aquosa.
- L'emissió d'aquestes substàncies té lloc durant el procés de tenyit, per tant, es conclou que s'han d'assegurar unes adequades condicions de treball prenent les mesures necessàries per aconseguir que aquesta operació no repercuteixi en la salut dels treballadors. Es demostra que aquesta quantitat de COVs que s'emet va desapareixent amb el temps. Un cop l'article final arriba al consumidor aquestes substàncies gairebé no es detecten.
- En base aquests resultats es conclou que els COVs en la pell són una qüestió ambiental i no de protecció de la salut del consumidor



## Referències bibliogràfiques

Adams, S., Wolg, G., Vila, M. Desafio-medioambiental para el futuro – nuevos desarrollos para colorantes a pistola en el acabado del cuero. BASF. Comunicació presentada en el 56 *Congrés de l'Associació Química Espanyola de la Indústria del Cuir (AQEIC)*, Cartagena (Múrcia), 4-5 maig 2007.

Adzet, J. M. et al. *Acabado de la piel*. Barcelona: AQEIC, 1988. ISBN. 844040705-X.

Adzet, J. M. et al. *Química Técnica de Tenería*. Igualada: Romanyà Valls, 1985. ISBN. 843983375-X

Adzet, J. M<sup>a</sup> et al. *Tecnología del Cuero*. Vol. 4. Igualada: Ediciones Ciceró S.L, 1995. B. 37.809-1995.

Allué, Josep M., et al. *El Museu De La Pell d'Igualada*. Terrassa: Museu de la Pell d'Igualada i Comarcal de l'Anoia, 2002. ISBN. 8439356498.

Allwood, J. William, Goodacre, Royston. An introduction to liquid chromatography-mass spectrometry instrumentation applied in plant metabolomic analyses. *Phytochemical Analysis* **21** (1), 33-47, 2010.

AQEIC Asociación Química Española de la Industria del Cuero. [Consulta: març 2012]. Disponible a <http://www.aqeic.org/>

Arthur, C.L., Pawliszyn, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry* **62**, 2145, 1990.

Atkinson, Timothy J. A review of the role of benzene metabolites and mechanisms in malignant transformation: Summative evidence for a lack of research in nonmyelogenous cancer types. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **212**, 1–10, 2009.

Bacardit, A., Ollé, L., Morera, J. M., Bartolí, E., Cuadros, R. M., Cobos, M. Study of aqueous patent leather finish with a pull-up effect. *The Journal of the American Leather Chemists Association* **104**, 103-112, 2009.

Bacardit, A., Ollé, L., Morera, J. M., Cuadros, R. M., Cobos, M. Study of a patent finishing with a pull-up effect. Comunicació presentada per A. Bacardit. En *104th ALCA Annual Meeting*, Greensboro (USA), 20 de juny de 2008.

Bacardit, A.; Ollé, L. *El acabado del cuero*. Igualada: Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica – Escola Superior d'Adoberia, 2007. ISBN. 8493183717.

Bacardit, A.; Ollé, L. *Maquinaria de curtidos*. Igualada: Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica – Escola Superior d'Adoberia, 2002. ISBN. 8493183741.

Bacardit, Anna; Font, Esther et al. *La Pell*. Igualada: Museu de la Pell d'Igualada i Comarcal de l'Anoia, Museu de la Ciència i de la Tècnica de Catalunya, 2009. ISBN. 9788439381679.

Ballonga, Jordi i Navarro, Victor. *La Pell - col·lecció biodiversitat i tecnodiversitat; 6-Dibuixos*. Igualada: Museu de la Pell d'Igualada i Comarcal de l'Anoia, 2009. ISBN. 9788439381679.

Barro, Ruth et al. Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *Journal of Chromatography A*. **1216**, 540–566, 2009.

Belardi, R.G., Pawliszyn, J. The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns. *Water Pollution Research Journal of Canada* **24**, 179, 1989.

Bianchi, F., Careri, M., Mangia, A., Musci, M. Retention indices in the analysis of food aroma volatile compounds in temperature-programmed gas chromatography: database creation and evaluation of precision and robustness. *Journal of Separation Science* **30**, 563-572, 2007.

Bocchini, Paola et al. Solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with flame ionization detection for monitoring of orgànic solvents in working areas. *Microchim Acta* **165**, 271-278, 2009.

Carrillo, Jose David i Tena, M<sup>a</sup> Teresa. Determination of ethyl phenols in wine by in situ derivatisation and headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry* **387**, 2547-2558, 2007.

Castell, J.C. Normas, recomendaciones y regulaciones en los materiales piel y cuero: ¿Qué, quién y por qué?. *AQEIC* **62**, 110-134, 2011.

CEN ISO/TS 16186. Footwear - Critical substances potentially present in footwear and footwear components - Test method to quantitatively determine dimethyl fumarate (DMFU) in footwear materials. Central Secretariat of the European Committee of Standardization, Brussels, Belgium, 2012

Centelles Ràfales, Marina. La indústria de l'adobament de la pell. Documents de referència sobre les millors tècniques disponibles aplicables a la indústria; 6. Barcelona: Generalitat de Catalunya. Departament de Medi Ambient i Habitatge, 2005. ISBN: 84-393-6825-9. Disponible a <http://www.gencat.net/mediamb/>

Christian, Gary D. *Química analítica*. México: Ed. McGraw-Hill, 2009. ISBN. 978-970-10-7234-9.

Club Usuarios SPME Sigma-Aldrich® [consulta: abril 2009] Disponible a <http://www.sigmaaldrich.com/spain/contacte-con-nosotros/club-usuarios-spme.html>

Cuadros, R.M., Font, J., Reyes. M., Ollé. Ll., Marsal, A. Determination of dimethylfumarate in leather and footwear by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of the American Leather Chemists Association* **105**, 395-400, 2010.

Dabrio, M. V. *Cromatografia de gases II*. Madrid: Ed. Alambra, 1973. ISBN. 84-205-0465-3

Díez, S. i Bayona, J.M. Determination of Hg and organomercury species following SPME: A review. *Talanta* **77**, 21-27, 2008.

Directiva 1999/13/CE del Consell de 11 de març de 1999, relativa a la limitació de les emissions de compostos orgànics volàtils degudes a l'ús de dissolvents orgànics en determinades activitat i instal·lacions. Diari Oficial de les Comunitats Europees de 29 de març de 1999, L 85/1.

Directiva 2004/42/CE del Parlament Europeu i del Consell de 21 d'abril de 2004, relativa a la limitació de les emissions de compostos orgànics volàtils degudes a l'ús de dissolvents orgànics en determinades pintures i vernissos i en els productes de renovació de l'acabat de vehicles. Diari Oficial de la Unió Europea de 30 d'abril de 2004, L 143/87.

Directiva 2008/1/CE del Parlament Europeu i del Consell de 15 de gener de 2008, relativa a la prevenció i al control integrat de la contaminació. Diari Oficial de la Unió Europea de 29 de gener de 2008, L 24/8.

Directiva 2010/75/EU del Parlament Europeu i del Consell de 24 de novembre de 2010, on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). Diari Oficial de la Unió Europea de 17 de desembre de 2010, L 334/17.

Ege, Seyhan. *Química orgánica. Estructura y reactividad*. Tomo 2. Barcelona: Ed. Reverté, S.A., 1998. ISBN 84-291-7064-2.

Eisert, R., Pawliszyn, J. *New developments in SPME*. 217-242. Dekker, New York, 1999.

Enrich, Jordi. *Museu de la Pell, Igualada: Dels clots als bombos: La industrialització de la pell*. Igualada: Museu de la Pell d'Igualada i Comarcal de l'Anoia, 1999. ISBN. B-82661999.

EPA Environmental Protection Agency. Office of Environmental. State of California Health Hazard Assessment. Chemicals known to the state to cause cancer or reproductive toxicity. June 15, 2001. [Consulta: juny 2009] Disponible a <http://www.epa.gov/iaq/voc.html>.

European Directive. Commission Decision of 17 March 2009 requiring members States to ensure that products containing the biocide dimethylfumarate are not placed or made available on the market. Official Journal of the European Union, L74/32-34, March 2009.

Font i Vallés, Joaquim. Influència dels processos d'adoberia en la complementació de les especificacions sobre crom hexavalent i altres criteris eco toxicològics. Tesis doctoral, UB, Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia, 2002.

GM Worldwide Engineering Standards. *Test Method Materials. Static Headspace GC-MS for interior materials*. GMW8081. [s. l.]: GM Worldwide: 2005.

Guadayol, J.M., Griera, J.A., Gutierrez M.C i Droguet. M. Aplicación de las técnicas de extracción HS y SPME al análisis de disolventes industriales en aguas residuales. *Revista de química textil* **165**, 42-49, 2003.

Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del Sector de Curtidos. Madrid: Ministerio de Medio Ambiente, 2003. I.S.B.N.: 84-8320-255-7. [Consulta: maig de 2009] Disponible a <http://www.prtres.es/data/images/gu%C3%ADa%20mtd%20en%20espa%C3%B1a%20sector%20curtidos-b7544ed82e0077b6.pdf>.

Hachenberg, H., Schmidt, A.P. *Gas Chromatographic Headspace Analysis*. London: Heyden, 1977. ISBN 0-855-01205-6.

Heidemann, Eckhart. *Fundamentals of leather manufacture*. Roetherdruck, Darmstadt: Eduard Roether KG, 1993. ISBN 3792902060.

IUE International Union of Environment. Commission of International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS). Disponible a <http://www.iultcs.org/environment.asp>.

IULTCS International Union of Leather Technologists and Chemists Societies. [Consulta: març 2012]. Disponible a <http://www.iultcs.org/>

Jirovski, D., Wiegrebe, W. HPLC-Analysis of fumarates in biological matrices. *Monatshefte für Chemie* **135**, 1563-1568, 2004.

Johnson, Greg. Determination of VOCs in water using static headspace GC/MS with simultaneous full scan and selective ion recording. Perkin Elmer, Inc. Field application report. <http://www.perkinelmer.com>. *Gas chromatography*, 2004.

Kataoka, H., Ishizakia, A., Nonakaa, Y., Saito, K. Developments and applications of capillary microextraction techniques: A review. *Analytica Chimica Acta* **655**, 8-29, 2009.

Kataoka. H., Lord. HL., Pawliszyn. J. Applications of solid-phase microextraction in food anàlisis. *Journal of Chromatography A*. **880**, 35-62, 2000.

Konik-Tech Technical Information. Konik MS Q12 Serie C.Q12-CAT-S-0602-1.02/2006

Lamas, J.P., Sanchez-Prado, L., Garcia-Jares, C., Llompart, M. Determination of dimethyl fumarate in desiccant and mouldproof agents using ultrasound-assisted extraction gas chromatography with electron-capture detection. *Journal of Chromatography A*. **1216**, 5755-5758, 2009a.

Lamas, J.P., Sanchez-Prado, L., Regueiro, J., Llompart, M., Garcia-Jares, C. Determination of dimethyl fumarate and other potential allergens in desiccant and antimould sachets. *Anal Bioanal. Chem.* **394**, 2231-2239, 2009b.

Larroque, V., Desauziers, V., Mocho, P. Development of a solid phase microextraction (SPME) method for the sampling of VOC traces in indoor air. *Journal of Environmental Monitoring* **8**, 106-111, 2006.

*Leather Finish*. Stahl Ibérica (Firma comercial). Parets del Vallès: Stahl Ibérica, 2002.

Lord, H., Pawliszyn, J. Evolution of solid-phase microextraction technology. *Journal of Chromatography A*. **885**, 153-93, 2000.

Lui, S. i Su, K. Determination of antimicrobial preservative dimethyl fumarate by high performance liquid chromatography. *College of Chemistry and Chemical Engineering* **16(2)**, 180-181, 1998.

M. Miyazawa et al. Use of Solid Phase Microextraction (SPME) for profiling the volatile metabolites produced by glomerella cingulata. *Journal of Oleo Science* **57** (11), 585-590, 2008.

Mestres. M., Marti, M. P., Miracle, M., Sala, C., Busto, O., Guasch, J. Aplicacion de la microextracci3n en fase s3lida al anàlisi de aromas en vinos. *Tecnicas de la laboratorio* **22** (251), 289-295, 2000.

Miralles, F., Galindo R. Personalización de la moda y respeto al medio ambiente en el acabado del Calzado, 73-98, 57<sup>º</sup> Congreso AQEIC, Igualada, 25-26 abril 2008.

Miralles, F., Galindo, R. Barrachina's. Shoes finishes as current fashion trends. XXXI IULTCS Congress Valencia. September 27th-30th 2011.

Morera, J. M. Química Técnica de Curtición. Igualada: EUETII-ESAI, 2000. ISBN: 84-931837-0-9.

Narizzano, R., Risso, F., Venturelli, G., Devia, C., Carlini, E., Maggiolo, S. Gas-chromatography-mass spectrometry analysis of dimethyl fumarate in consumer products. *Journal of Chromatography A*. **1216**, 6762-6766, 2009.

Norma EN 14288 - 2003. Leather – Physical and mechanical tests –Determination of fogging characteristics. Alemania: EN, 2003.

Núñez Sellés, Alberto J. *Análisis de trazas orgánicas. Métodos cromatográficos*. USA: Editorial Académica Española. 2011. ISBN: 9783846573914.

Oeko-tex® Standard 100. Anàlisi de substàncies tòxiques. Valors límits. [Consulta: abril 2012] Disponible a <https://www.oeko-tex.com/xdesk/preview/470/content1.asp?area=hauptmenue&site=grenzwerte&cls=05>

Ouyang, G., Pawliszyn, J. Recent developments in SPME for on-site analysis and monitoring. *Trends in Analytical Chemistry* **25**(7), 692-703, 2006a.

Ouyang, G., Pawliszyn, J. SPME in environmental analysis. *Analytical and bioanalytical chemistry J.* **386** (4), 1059-1073, 2006b.

Pawliszyn, J. *Handbook of Solid Phase Microextraction*. Chemical Industry Press, 2009. ISBN 978-7-122-04701-4.

Pawliszyn, J. *Solid Phase Microextraction (SPME). The Chemical Educator* **2**, N<sup>º</sup>4. New York: Springer-Verlag, Inc., 1997a.

Pawliszyn, Janusz. *Solid Phase Microextraction Theory and Practice*. New York: Wiley-VCH. Inc., 1997b. ISBN 0-471-19034-9.

Pawliszyn, Janusz. Solid phase microextraction. *Comprehensive Analytical Chemistry* **37**, 389-477, 2002.

Perez Cuadrado, J. A., Pujol Forn, M. et al. *Validación de Métodos Analíticos*. Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria, AEFI, 2001.

Pfannkock, E., Whitecavage, J. Analysis of volatiles in solid matrices: Comparison of the sensitivities of static headspace GC, solid phase microextraction, and direct thermal extraction. *LC GC North America*: 62-63 Suppl. S Feb 2004.

Pielcolor (Firma comercial). *Productos para el acabado del cuero*. Ripollet: Pielcolor, 1990.

Pies cuadrados. Nuevas tecnologías. [Consulta: juny 2012]. Disponible a <http://www.piescuadrados.es/vistas/informacion/nuevas-tecnologias.aspx>

Rantanen, T. The cause of the Chinese sofa/chair dermatitis epidemic is likely to be contact allergy to dimethylfumarate, a novel potent contact sensitizer. *British Journal of Dermatology* **159**, 218-221, 2008.

Real Decreto 1124/2000, de 16 de junio, por el que se modifica el Real Decreto 665/1997, de 12 de mayo, sobre la protección de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a agentes cancerígenos durante el trabajo. BOE de 17 de junio de 2000, núm. 145, p. 11372.

Reglament CE No 552/2009 de la Comissió de 22 de juny de 2009, pel que es modifica el Reglament CE No 1907/2006 del Parlament Europeu i del Consell, relatiu al registre, l'avaluació, l'autorització i la restricció de les substàncies i preparats químics (REACH) en el que respecta al seu annex XVII. Diari Oficial de la Unió Europea de 26 de juny de 2009, L 164/7

Reial Decret 117/2003, de 31 de gener, sobre limitació d'emissions de compostos orgànics volàtils degudes a l'ús de dissolvents en determinades activitats. BOE de 7 de febrer de 2003, núm. 33, p. 5030.



Reial Decret 227/2006, de 24 de febrer, pel que es complementa el règim jurídic sobre la limitació d'emissions de compostos orgànics volàtils en determinades pintures i vernissos i en productes de renovació. BOE de 25 de febrer de 2006, núm. 48, p. 7776.

Resolució TES/209/2012, de 5 de gener, per la qual s'estableixen els criteris ambientals per a l'atorgament del distintiu de garantia de qualitat ambiental als articles produïts en pell. Barcelona: Generalitat de Catalunya, Departament de Territori i Sostenibilitat. DOGC de 15 de febrer de 2012, núm. 6067, p. 6753.

Schulz, H. Volatile matters released by leather. Methods, sources, substances. *Leder & Häutemarkt* **3**, 25 – 34, 2002.

Shirey, Robert E. SPME fibers and selection for specific applications. *Solid Phase Microextraction*, 59-110. Publisher: (Dekker, New York, N. Y) 1999. CODEN:68GQA

Shirey, Robert E. Optimization of extraction conditions and fiber selection for semivolatile analytes using solid-phase microextraction. *Journal of Chromatographic Science* **38** (7), 279-288, 2000a. CODEN:JCHSBZ, ISSN:0021-9665

Shirey, Robert E. Optimization of extraction conditions for low-molecular-weight analytes using solid-phase microextraction. *Journal of Chromatographic Science* **38** (3), 109-116. 2000b. CODEN:JCHSBZ, ISSN:0021-9665

SKC Inc. Manufacturer of Professional Quality Air Sampling Equipment. [consulta: juliol 2012] Disponible a <http://www.skcinc.com/>

Skoog, Douglas A., et al. *Química analítica*. México: Ed. McGraw-Hill 6ª edición, 1995. ISBN. 970-10-0823-5.

Skoog, Douglas A., Holler, James F., Nieman, Timothy A.. *Principios de Análisi Instrumental*. Madrid: Ed. McGraw Hill, 5ª edición, 2010. ISBN. 84-481-2775-7.

Soler, J. *Procesos de curtidos*. Igualada: Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica – Escola Superior d'Adoberia, 2000. ISBN. 84183725.

Storch de Gracia, J.M. *Fundamentos de la cromatografía de gases*. Madrid: Ed. Alhambra, 1975. ISBN 84-205-0119-0.

Supelco Bulletin 923. *Solid Phase Microextraction: Theory and Optimization of Conditions*. Sigma-Aldrich Co, 1998.

Teixeira Sousa, E. Multivariate optimization and HS-SPME/GC-MS analysis of VOCs in red, yellow and purple varieties of *Capsicum chinense* sp. Peppers. *Microchemical Journal* **82**, 142-149, 2006.

Teixeira Sousa, E., Rodrigues, F., Martins, C., Santos, F., Pereira, P.A. i de Andrade, J.B. Multivariate optimization and HS-SPME/GC-MS analysis of VOCs in red, yellow and purple varieties of *Capsicum chinense* sp. Peppers. *Microchemical Journal* **82**, 142-149, 2006.

Teknokroma [en línia]: [Consulta: setembre 2012] Actualització diària. Disponible a <http://www.teknokroma.es/es/Productos/cromatografia-de-gases/1/columnas-capilares-teknokroma/11/65/trb-624.aspx>

Trumpler Española S.A [en línia]: [Consulta: març 2011] Actualització diària. Disponible a [http://www.trumpler.es/ESP/EMPRES/H\\_Empresa.htm](http://www.trumpler.es/ESP/EMPRES/H_Empresa.htm)

Volkswagen AG. *Materiales no metálicos del equipamiento interior del automóvil: determinación de la emisión de compuestos orgánicos*. PV 3341. [s. l]: Volkswagen AG-Seat S.A.-Skoda-Audi AG: 1995.

Yurkanis Bruice, Paula. *Química Orgánica*. Mexico: Pearson Educación. Quinta edición, 2008. ISBN: 0131963163.

## Recursos electrònics

Agència catalana de consum <http://www.consum.cat/>

BASF Española S.L. [http://www.basf.es/ecp1/Empresas\\_del\\_grupo/BASF\\_Espanyola](http://www.basf.es/ecp1/Empresas_del_grupo/BASF_Espanyola)

Langro\_Chemie <http://www.langro.de/index-flash.php?lang=en>

Lanxess <http://www.lanxessleather.com/lea/en/>

Leather Química S.L.U. <http://www.leatherquimica.com/company/empresa.htm>

Paule Chemical, S.L.U. <http://www.paule-chem.com/home/>

Pielcolor S.L.U. <http://www.pielcolor.com>

Proquip S.A. <http://www.proquipsa.com/principal.asp>

Sthal Ibérica S.L. <http://www.stahl.com/Default.aspx?cms=67>

## Difusió dels resultats

Durant l'inici de la tesi, a l'any 2008, es va participar en l'estudi de noves formulacions d'acabats per xarol, lliures en solvents, recerca que va donar lloc a dues publicacions:

- Study of aqueous patent leather finish with a pull-up effect. A. Bacardit, L. Ollé, J. M. Morera, E. Bartolí, R. Cuadros and M. Cobos. *The Journal of the American Leather Chemists Association*, JALCA **104**, 103-112, 2009.
- Minimisation of volatile organics in a metallic foil patent finish for uppers and Leather goods. Ll. Ollé, A. Bacardit, J. Font, R. Cuadros i M. Cobos. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, JSLTC **93**, 97-102, 2009.

A l'any 2009 la tesi es va centrar en l'estudi de la determinació de dimetilfumarat en mostres de pell i calçat, recerca que es va publicar l'any 2010 com:

- Cuadros, R.M., Font, J., Reyes. M., Ollé. Ll., Marsal, A. Determination of dimethylfumarate in leather and footwear by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of the American Leather Chemists Association* **105**, 395-400, 2010.

Aquest tema va tenir un ampli ressò mediàtic i es va publicar una nota de premsa durant l'any 2011 en diversos mitjans de comunicació impresos i digitals i es van difondre uns reportatges per televisió (veure apartat 7 del capítol 5, pàgina 63).

En aquests moments, s'està preparant un article per enviar a la revista científica JALCA, sobre el mètode desenvolupat per determinar COVs en mostres i articles de pell per HS-SPME-CG amb els detectors FID i MS.

## Abreviatures

BAT	Best available technique
CAR	Carboxen
CG	Cromatògraf de gasos
COV	Compost orgànic volàtil
CW	Carbowax
DMFU	Dimetilfumarat
DVB	Divinilbenzè
ECD	Detector de captura d'electró
EI	Impacte electrònic
FID	Detector de ionització de flama
HPLC	Cromatografia líquida d'alta resolució
HS	Headspace
IS	Intern standard
IUE	International Union Environment
IULTCS	International Union of Leather Technologists and Chemists Societies
LLE	Extracció líquid-líquid
LOD	Límit de detecció
LOQ	Límit de quantificació
MS	Masses
MTD	Millors tècniques disponibles
NIST	National Institute of Standard and Technology
P&T	Purga i trampa
PDMS	Polidimetilsiloxà
PFTBA	Perfluorotributilamina
PTFE	Politetrafluoretilè
PVDF	Polyvinylidene fluoride

RSD	Desviació estàndard relativa
RSL	Restricted Substances List
SIM	Selected Ion Monitoring
SLE	Extracció sòlid-líquid
SPE	Solid Phase Extraction
SPME	Solid Phase MicroExtraction
TD	Thermal Desorption

## Glossari

**Acabat:** operacions que es basen en tractar superficialment el cuir per tal de donar-li l'aspecte final amb el qual es comercialitza.

**Adobat:** aconseguir una estabilització del col·lagen en front fenòmens hidrolítics per l'aigua i enzims, a més de donar a la pell una resistència superior.

**Assecatge:** té per finalitat evaporar l'aigua que contenen els cuirs.

**Calciner:** hidròlisi de proteïnes que produeix una afluixament de l'estructura fibrosa del col·lagen

**Depilat:** eliminació de l'epidermis i el pèl de la pell

**Descarnat:** neteja de la part de la pell que conté restes de carn i greix.

**Desencalat:** eliminar el àlcalis presents als espais interfibrilars.

**Desgreixatge:** eliminació del greix propi de la pell.

**Dividit:** dividir la pell en dos parts (flor i serratge) quan el gruix de la pell es massa doble per l'article que es busca.

**Escorregut:** operació per expulsar part de l'aigua que tenen els cuirs.

**Greixatge:** lubricar les fibres del cuir per obtenir un cuir que no es trenqui a l'assecar-lo i que presenti una flexibilitat i un tacte adequats.

**Neutralitzat:** eliminació o substitució de productes adobants no fixats.

**Pell crust:** pell adobada, readobada i greixada, eventualment tenyida, però sense acabat.

**Píquel:** tractament de les pells amb solucions salines i àcides per aturar l'acció dels enzims del rendit i preparar la pell per l'adobat.

**Re-adobament:** s'introdueixen en el cuir productes adobants per modificar certes propietats (omplir, tacte, etc.) en funció de l'article que es vulgui aconseguir.

**Rebaixat:** dividir si no s'ha fet o rebaixar el cuir.

**Remull:** tractament de la pell en brut amb aigua per humectar i netejar de brutícia i productes de conservació.

**Rendit:** afluixament de l'estructura del col·lagen mitjançant l'addició d'enzims.

**Repasat o estirat:** operació per allisar el gra de la flor, aplanar el cuir i eliminar marques.

**Tenyit:** canviar el color que té el cuir després de l'etapa d'adobament.

**Xarol:** és una pell amb una gran lluentor i superfície molt llisa. Té la flor corregida i un acabat gruixut amb laques de poliuretà.



## Annex

### Annex 1. Referències dels productes comercials

PRODUCTE	REFERÈNCIA	MARCA
Laca nitrocelul·lòsica	LA 6020	Pielcolor
Laca nitrocelul·lòsica	LA 6019	Pielcolor
Silicona	7610 AT	Pielcolor
Resina acrílica	RE 2952	Pielcolor
Resina acrílica	RE 2912	Pielcolor
Pigment	9009 PC ocre	Pielcolor
Cera	Lepton Wax 11	Basf
Lligant proteínic caseínic	Lucido Euderm G3	Bayer
Reticulant tipus poliaziridina	Trupotin AZ	Trumpler
Colorant 1	CV-195	Sucesores de Rojas
Colorant 2	Sevilla PTV-58/540	Paule Chemical
Colorant 3	PCA-8991	Paule Chemical

## Annex 2. Formulació de pell crust

PROCÉS			
Repiquel (2 fulles)		500 g NaCl 400 g H <sub>2</sub> O + 50 g àcid fòrmic 150 g NaCl	Rodar 30 min
Curtició	60% 4% 4% 0.1% 4% 1%	Aigua NaCl Sal de crom 33 (diluïda 1:2) Fungicida 1:4 (aigua calenta) Sal de crom 33 (diluïda 1:2) Formiat sòdic	Rodar 10 min Rodar 60 min Rodar 60 min Rodar 3 h Rodar 3 h Fer un tall per veure penetració Nit en repòs Mirar pH (entre 2.8-3)
	1%	Hidrogen carbonat sòdic 1:12	Rodar 2 h Mirar pH (entre 3.5-4)
	0.1%	Fungicida 1:4 (aigua calenta)	Rodar 60 min Escórrer Deixar 12 h en cavallet Escórrer
Rebaixat		Rebaixar la pell fins a espessor 1.7-1.8 mm	
Pesar		Pesar les pells en wet blue per recalcular	4500 g
Rentat	300%	Aigua (T <sup>a</sup> 30°C)	Rodar 15 min Escórrer
Neutral.	100% 1% 0.4%	Aigua (T <sup>a</sup> 25°C) Formiat de sodi Hidrogen carbonat sòdic	Rodar 10 min Rodar 3 h Mirar pH (entre 4.8-5.1)
	0.15%	Hidrogen carbonat sòdic	Rodar 1 h Nit en repòs Mirar pH (entre 4.8-5.1)
	0.1%	Hidrogen carbonat sòdic	Rodar 1 h Mirar pH (entre 4.8-5.1) Escórrer
	150%	Aigua (T <sup>a</sup> 40°C)	Rodar 10 min Escórrer
Recurtic.	100% 4.5%	Aigua (T <sup>a</sup> 50°C) Resina acrílica (PROTAN SN)	Rodar 45 min
Tintura	1.25%	Dispersant (PR 564)	Rodar 10 min

	2.5%	PRODERM HG (1:20)	Rodar 50 min
	0.6%	Formiat sòdic	Rodar 1 h
Engreix	7%	Triglicèrid sulfatat	
	1%	Oli de peix sulfitat (emulsionat 1:5 aigua 50°C)	Rodar 60 min
	1%	Àcid fòrmic (1:4)	Rodar 20 min
	200%	Aigua	Escórrer
			Rodar 5 min
			Escórrer
			Assecar les pells a 23°C i 50% HR



## Annex 3. Publicacions

## **Annex 4. Recull de premsa**