

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

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

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



ESCOLA D'ENGINYERIA D'IGUALADA
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Departament d'Enginyeria Química
Escola d'Enginyeria d'Igualada
Programa de Doctorat d'Enginyeria de Projectes i Sistemes

**Tesi presentada per obtenir el títol de Doctora per la Universitat
Politécnica de Catalunya**

CONTRIBUCIÓ A L'ESTUDI DE LA DEGRADACIÓ I ENVELLIMENT DE LA PELL

Autora: Montse Jorba Rafart

**Directors: Anna Bacardit Dalmases
Lluís Ollé Otero**

Barcelona, desembre de 2011

ACTA DE QUALIFICACIÓ DE LA TESI DOCTORAL

Reunit el tribunal integrat pels sota signants per jutjar la tesi doctoral:

Títol de la tesi: Contribució a l'Estudi de la Degradació i Envelliment de la Pell

Autor de la tesi: Montse Jorba Rafart

Acorda atorgar la qualificació de:

- No apte
- Aprovat
- Notable
- Excel·lent
- Excel·lent Cum Laude

Barcelona, de/d' de

El President

El Secretari

.....
(nom i cognoms)

.....
(nom i cognoms)

El vocal

El vocal

El vocal

.....
(nom i cognoms)

.....
(nom i cognoms)

.....
(nom i cognoms)

Títol de Tesi:

**CONTRIBUCIÓ A L'ESTUDI DE LA DEGRADACIÓ
I ENVELLIMENT DE LA PELL**

Dades d'identificació:

1. Dades d'identificació del Doctorand:

Nom: Montse Jorba Rafart

Data de naixement: 16 d'abril de 1976

DNI: 46657973-N

Correu electrònic: montse.jorba@estudiant.upc.edu

Títol: Llicenciatura en Ciències Químiques per la UAB

2. Dades d'identificació dels Directors:

Nom: Anna Bacardit Dalmases

Correu electrònic: anna.bacardit@eei.upc.edu

Escola d'Enginyeria d'Igualada

Adreça: Plaça del Rei, 15. 08700 Igualada

Títol: Doctora en Ciències Químiques per la UB

Signatura:

Nom: Lluís Ollé Otero

Correu electrònic: luis.olle@eei.upc.edu

Escola d'Enginyeria d'Igualada

Adreça: Plaça del Rei, 15. 08700 Igualada

Títol: Doctor en Ciències Químiques per la UB

Signatura:

Part I

Introducció

RESUM

La pell per tapisseria d'automòbil pot ser sotmesa a condicions ambientals extremes produint el seu envelliment prematur. Els factors més importants en la degradació del cuir durant la seva exposició ambiental son la temperatura, la humitat relativa i la radiació UV.

L'objectiu de la Tesi és estudiar l'efecte de l'exposició ambiental i identificar les interaccions entre els tres factors en la degradació i envelliment de la pell adobada al crom i pell adobada wet-white per tapisseria, sotmetent la pell a exposició directa a la intempèrie, exposició a ambient tropical artificial i finalment a una combinació dels tres factors crítics.

L'estudi conclou que els mecanismes de degradació varien àmpliament entre els ambients exposats, i demostra que els dos tipus de pell tenen un comportament diferent a l'envelliment. Mentre que la pell adobada al crom es veu afectada de manera important per la radiació UV, la pell adobada wet-white es veu afectada per la humitat relativa.

PARAULES CLAU

Pell / Envelliment / Degradació / Tapisseria / Pell adobada al crom / Pell adobada wet-white / Exposició ambiental natural / Ambient tropical / Envelliment prematur / Variables ambientals

ABSTRACT

Automotive upholstery leather can undergo extreme environmental conditions that may cause premature ageing. Leather is strongly affected by three main environmental parameters: temperature, relative humidity and UV radiation.

The aim of this work is to study the effect of the environment exposure and to identify the interactions among the three factors on the degradation and leather ageing on wet-blue and wet-white upholstery leather, applying the leather to natural weathering, tropical environmental exposure and finally a combination of the three critical factors.

The work concludes that the leather degradation mechanisms are different among the environmental conditions, and it proves that chrome-tanned leather and wet-white leather show a different ageing behavior. Whereas chrome-tanned leathers are strongly affected by UV radiation, wet-white leathers are strongly affected by relative humidity.

KEY WORDS

Leather / Ageing / Degradation / Upholstery / Chrome-tanned leather / Wet-white leather / Natural weathering / Tropical environment / Premature ageing / Weathering variables

PREFACI

La pell per tapissera és un material natural que pot ser utilitzat en diferents ambients i molt sovint pot ser sotmès a condicions ambientals agressives provocant el seu envelliment prematur. Aquest tipus d'article es considera un producte d'alta tecnologia que es pot utilitzar en diversos sectors: mobiliari, automoció, aviació i naval pels que s'exigeixen especificacions de qualitat diferents, motiu pel qual és important estudiar els seus mecanismes de degradació.

Encara que s'han portat a terme diferents estudis sobre el deteriorament de la pell, la major part d'aquests s'han centrat en pell vegetal provinent dels museus i centres de conservació de la pell. També s'han realitzat treballs sobre l'envelliment en pell adobada al crom, però aquests s'han desenvolupat utilitzant mètodes d'envelliment accelerat. No obstant, estudis realitzats en altres sectors, com poden ser el de plàstics, tèxtils i recobriments, no han trobat cap correlació significativa entre els diferents assajos de laboratori d'envelliment accelerat i l'exposició ambiental.

Encara que les diferents marques d'automòbils han establert les seves pròpies exigències i normes de qualitat per la seva tapisseria i es porten a terme estrictes tests d'envelliment, no es fàcil realitzar simulacions en el laboratori degut a la gran complexitat dels factors ambientals que porten a un envelliment prematur.

En el sector adober s'efectuen dos tipus d'assajos d'envelliment: envelliment mecànic, en el qual la pell es sotmet a successius allargaments utilitzant un dinamòmetre, i envelliment tèrmic, en el qual la pell es sotmet a temperatura elevada durant un temps específic.

La Tesi inclou l'estudi de pell adobada al crom, ja que és el tipus d'adobament més comú, i la pell adobada wet-white ja que té un mercat creixent en el sector de la tapisseria.

Els factors més importants en la degradació de la pell durant la seva exposició ambiental son la temperatura, la humitat relativa i la radiació UV. La interacció entre aquests 3 factors dóna com a resultat diferents ambients. Els mecanismes de degradació de la pell poden diferir àmpliament segons l'ambient al qual s'exposen.

Avui en dia però no existeixen estudis complerts que aportin una visió integral del procés de degradació de la pell. Per aquest motiu la present Tesi desenvolupa una recerca nova que permet, mitjançant l'exposició als diferents ambients i a l'anàlisi de degradació, obtenir un bon coneixement del comportament d'aquest material en els pitjors casos d'ús.

AGRAÏMENTS

Voldria agrair el present treball a molta gent que m'ha acompanyat al llarg d'aquests estudis. En primer lloc, als meus directors de Tesi per donar-me l'oportunitat de treballar amb aquest tema. A l'Anna Bacardit per la seva dedicació, la seva constància i la seva ajuda incondicional en l'elaboració del treball, i al Lluís Ollé pels seus ànims inesgotables i la confiança dipositada.

També he d'agrair a l'Agustí Marsal l'oportunitat d'iniciar-me en aquests estudis.

També voldria agrair a totes aquelles persones que m'han ajudat d'una manera o d'una altra en la realització d'aquesta Tesi, de tots ells voldria destacar als meus companys d'AIICA i al professorat de l'Escola que ha col·laborat directament amb aquesta Tesi.

No em voldria oblidar en aquests moments de la meva família, que encara que petita, és el què dóna sentit a la meva vida. Primer de tot, a la meva filla, la Laia, que simplement amb la seva presència em dóna energia per tirar endavant amb esforç i il·lusió. No menys agraiement pel meu marit, que com sempre, m'ha recolzat en aquesta faceta de la meva vida. Faig extensiu l'agraïment a la meva mare, el meu pare i a la meva àvia pel suport constant i incondicional. Voldria també agrair al meu avi, que ja no es troba entre nosaltres, per inculcar-me sempre l'esperit de la responsabilitat i del treball. Sense el seu alè, tot hagués estat molt més difícil.

ÍNDEX DE CONTINGUTS

PART I INTRODUCCIÓ

RESUM.....	II
ABSTRACT	III
PREFACI.....	IV
AGRAÏMENTS	V
GLOSSARI.....	XVIII

PART II FONAMENT TEÒRIC

1 OBJECTIUS DE LA TESI	2
2 ANTECEDENTS I FONAMENT TEÒRIC.....	3
2.1 ANTECEDENTS	3
2.2 FONAMENT TEÒRIC.....	5
2.2.1 <i>La pell</i>	5
2.2.2 <i>El col·lagen</i>	8
2.2.3 <i>El sector adober</i>	11
2.2.4 <i>Els processos d'adobament</i>	13
2.2.5 <i>Assajos d'envelliment</i>	18
2.2.6 <i>Estudis previs sobre la deterioració de la pell</i>	21
2.2.7 <i>Factors de degradació de la pell degut a l'exposició ambiental</i>	25
2.2.8 <i>Els mecanismes de deterioració de la pell</i>	28
2.2.9 <i>Determinació del grau de degradació de la pell</i>	33
2.3 METODOLOGIA	36
2.3.1 <i>Mètodes</i>	36
2.3.2 <i>Estructura de la recerca</i>	40

PART III PART EXPERIMENTAL

3 ESTUDI 1: ENVELLIMENT DE PELL ADOBADA AL CROM DEGUT A L'EXPOSICIÓ	
AMBIENTAL	44
3.1 INTRODUCCIÓ.....	44
3.2 EXPERIMENTAL.....	44
3.2.1 <i>Preparació de les pells</i>	44

3.2.2	<i>Proves d'envelliment</i>	47
3.2.3	<i>Avaluació de l'envelliment</i>	47
3.3	RESULTATS.....	48
3.3.1	<i>Degradació de les propietats físiques i solideses</i>	48
3.3.2	<i>Degradació química</i>	51
3.3.3	<i>Degradació organolèptica</i>	55
3.4	CONCLUSIONS.....	58
4	ESTUDI 2: ENVELLIMENT DE PELL ADOBADA WET-WHITE DEGUT A L'EXPOSICIÓ	
	AMBIENTAL	59
4.1	INTRODUCCIÓ.....	59
4.2	EXPERIMENTAL.....	59
4.2.1	<i>Preparació de les pells</i>	59
4.2.2	<i>Proves d'envelliment</i>	61
4.2.3	<i>Avaluació de l'envelliment</i>	61
4.3	RESULTATS.....	61
4.3.1	<i>Degradació de les propietats físiques i solideses</i>	62
4.3.2	<i>Degradació química</i>	65
4.3.3	<i>Degradació organolèptica</i>	69
4.4	CONCLUSIONS.....	72
5	ESTUDI 3: ENVELLIMENT DE PELL ADOBADA AL CROM DEGUT A L'EXPOSICIÓ A UN	
	AMBIENT ARTIFICIAL TROPICAL	73
5.1	INTRODUCCIÓ.....	73
5.2	EXPERIMENTAL.....	73
5.2.1	<i>Preparació de les pells</i>	73
5.2.2	<i>Proves d'envelliment</i>	73
5.2.3	<i>Avaluació de l'envelliment</i>	74
5.3	RESULTATS.....	74
5.3.1	<i>Degradació de les propietats físiques i solideses</i>	74
5.3.2	<i>Degradació química</i>	77
5.3.3	<i>Degradació organolèptica</i>	82
5.4	CONCLUSIONS.....	84
6	ESTUDI 4: ENVELLIMENT DE PELL ADOBADA WET-WHITE DEGUT A L'EXPOSICIÓ A UN	
	AMBIENT ARTIFICIAL TROPICAL	85
6.1	INTRODUCCIÓ.....	85
6.2	EXPERIMENTAL.....	85
6.2.1	<i>Preparació de les pells</i>	85
6.2.2	<i>Proves d'envelliment</i>	85
6.2.3	<i>Avaluació de l'envelliment</i>	85
6.3	RESULTATS.....	86

6.3.1	<i>Degradació de les propietats físiques i solideses</i>	86
6.3.2	<i>Degradació química</i>	89
6.3.3	<i>Degradació organolèptica</i>	96
6.4	CONCLUSIONS.....	100
7	ESTUDI 5: EFECTE DE LA TEMPERATURA, HUMITAT RELATIVA I RADIACIÓ UV EN PELL	
	ADOBADA AL CROM	102
7.1	INTRODUCCIÓ.....	102
7.2	EXPERIMENTAL.....	102
7.2.1	<i>Preparació de les pells</i>	102
7.2.2	<i>Proves d'envelliment</i>	102
7.2.3	<i>Avaluació de l'envelliment</i>	103
7.3	RESULTATS.....	104
7.3.1	<i>Degradació de les propietats físiques i solideses</i>	104
7.3.2	<i>Degradació química</i>	107
7.3.3	<i>Degradació organolèptica</i>	111
7.4	CONCLUSIONS.....	114
8	ESTUDI 6: EFECTE DE LA TEMPERATURA, HUMITAT RELATIVA I RADIACIÓ UV EN PELL	
	ADOBADA WET-WHITE	116
8.1	INTRODUCCIÓ.....	116
8.2	EXPERIMENTAL.....	116
8.2.1	<i>Preparació de les pells</i>	116
8.2.2	<i>Proves d'envelliment</i>	116
8.2.3	<i>Avaluació de l'envelliment</i>	117
8.3	RESULTATS.....	117
8.3.1	<i>Degradació de les propietats físiques i solideses</i>	117
8.3.2	<i>Degradació química</i>	121
8.3.3	<i>Degradació organolèptica</i>	124
8.4	CONCLUSIONS.....	127
9	RESUM I CONCLUSIONS	130
10	RECOMANACIONS	133

PART IV ANNEXOS

11	ANNEXOS	136
11.1	ANNEX A: ELS PROCESSOS D'ADOBAMENT.....	136
11.2	ANNEX B: RESULTATS EXPERIMENTALS	142
	11.2.1 <i>Resultats experimentals ESTUDI 1: Envelliment de pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental</i>	142

11.2.2	<i>Resultats experimentals ESTUDI 2: Envelliment de pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental</i>	144
11.2.3	<i>Resultats experimentals ESTUDI 3: Envelliment de pell adobada al crom degut a un ambient artificial tropical</i>	146
11.2.4	<i>Resultats experimentals ESTUDI 4: Envelliment de pell adobada wet-white degut a un ambient artificial tropical</i>	147
11.3	ANNEX C: TAULES ANOVA	148
11.3.1	<i>Taules ANOVA ESTUDI 5: Efecte de la temperatura, humitat relativa i radiació UV en pell adobada al crom</i>	148
11.3.2	<i>Taules ANOVA ESTUDI 6: Efecte de la temperatura, humitat relativa i radiació UV en pell adobada wet-white</i>	153
11.4	ANNEX D: PUBLICACIONS.....	159

PART V BIBLIOGRAFIA

12	BIBLIOGRAFIA	162
-----------	---------------------------	------------

ÍNDIX DE TAULES

Taula 2.1: Composició de la pell vacuna.....	5
Taula 2.2: Destinació dels articles de pell europeus	12
Taula 2.3: Etapes d'adobament classificats pel tipus d'operació per adobament de pells bovines	14
Taula 3.1: Formulació de la pell adobada al crom	45
Taula 3.2: Formulació de l'acabat	46
Taula 3.3: Condicions climàtiques mensuals durant el període d'exposició.....	47
Taula 4.1: Formulació de la pell adobada wet-white.....	60
Taula 7.1: Disseny experimental de l'estudi de pell adobada al crom	103
Taula 7.2: Efecte de les variables d'envelliment en les propietats físiques i solideses de pell adobada al crom.....	104
Taula 7.3: Efecte de les variables d'envelliment en les propietats químiques de pell adobada al crom	108
Taula 7.4: Efecte de les variables d'envelliment en les propietats	111
Taula 8.1: Efecte de les variables d'envelliment en les propietats físiques de pell adobada wet-white	117
Taula 8.2: Efecte de les variables d'envelliment en les propietats químiques de pell adobada wet-white	121
Taula 8.3: Efecte de les variables d'envelliment en les propietats	124
Taula 11.1: Resultats experimentals de l'ESTUDI 1: Envelliment de pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental, per 0, 20 i 40 dies d'exposició	142
Taula 11.2: Resultats experimentals de l'ESTUDI 1: Envelliment de pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental, per 80, 120 i 180 dies d'exposició	143
Taula 11.3: Resultats experimentals de l'ESTUDI 2: Envelliment de pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental, per 0, 20 i 40 dies d'exposició	144
Taula 11.4: Resultats experimentals de l'ESTUDI 2: Envelliment de pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental, per 80, 120 i 180 dies d'exposició	145
Taula 11.5: Resultats experimentals de l'ESTUDI 3: Envelliment de pell adobada al crom degut a un ambient artificial tropical, per 0, 7, 14 i 21 dies d'exposició	146
Taula 11.6: Resultats experimentals de l'ESTUDI 4: Envelliment de pell adobada wet-white degut a un ambient artificial tropical, per 0, 7, 14 i 21 dies d'exposició	147
Taula 11.7: Taula ANOVA de la temperatura de contracció en pell adobada al crom	148
Taula 11.8: Taula ANOVA de la resistència a l'esquinçament en pell adobada al crom.....	148
Taula 11.9: Taula ANOVA de la distensió de flor en pell adobada al crom	149
Taula 11.10: Taula ANOVA de la solidesa al fregament en sec en pell adobada al crom	149
Taula 11.11: Taula ANOVA de l'espectre infraroig en pell adobada al crom.....	150

Taula 11.12: Taula ANOVA de la matèria orgànica soluble en aigua en pell adobada al crom	150
Taula 11.13: Taula ANOVA de la matèria inorgànica soluble en aigua en pell adobada al crom	151
Taula 11.14: Taula ANOVA de la matèria soluble en diclorometà en pell adobada al crom	151
Taula 11.15: Taula ANOVA de pèrdua de color en pell adobada al crom	152
Taula 11.16: Taula ANOVA del grau de tou en pell adobada al crom	152
Taula 11.17: Taula ANOVA de la temperatura de contracció en pell adobada wet-white	153
Taula 11.18: Taula ANOVA de la resistència a l'esquinçament en pell adobada wet-white	153
Taula 11.19: Taula ANOVA de la distensió de flor en pell adobada wet-white.....	154
Taula 11.20: Taula ANOVA de la solidesa al fregament en sec en pell adobada wet-white.....	154
Taula 11.21: Taula ANOVA de la solidesa al fregament en humit en pell adobada wet-white.....	155
Taula 11.22: Taula ANOVA de l'espectre infraroig en pell adobada wet-white	155
Taula 11.23: Taula ANOVA de la matèria orgànica soluble en aigua en pell adobada wet-white.....	156
Taula 11.24: Taula ANOVA de la matèria inorgànica soluble en aigua en pell adobada wet-white...	156
Taula 11.25: Taula ANOVA de la matèria soluble en diclorometà en pell adobada wet-white.....	157
Taula 11.26: Taula ANOVA de la pèrdua de color en pell adobada wet-white.....	157
Taula 11.27: Taula ANOVA del grau de tou en pell adobada wet-white.....	158

ÍNDEX D'IL·LUSTRACIONS

Il·lustració 2.1: Esquema de tall de pell vacuna	7
Il·lustració 2.2: Zones de la pell vacuna	8
Il·lustració 2.3: Esquema de la proteïna de col·lagen	10
Il·lustració 2.4: Organització de mètodes d'anàlisi d'exposició ambiental	20
Il·lustració 2.5: Mètode d'envelliment accelerat "Porsche Test"	24
Il·lustració 2.6: Comportament de la temperatura de contracció	24
Il·lustració 2.7: Pell adobada wet white sotmesa a un Test Porsche estàndard (esquerra), pell adobada wet white sotmesa a un Test Porsche aplicant temperatura i humitat al mateix temps (dreta).	25
Il·lustració 3.1: Evolució de la temperatura de contracció en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental	48
Il·lustració 3.2: Evolució de la resistència a l'esquinçament en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental	49
Il·lustració 3.3: Evolució de la distensió de flor en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental	49
Il·lustració 3.4: Evolució de la solidesa del color al fregament en humit (200 cicles) i en sec (1000 c) en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental	49
Il·lustració 3.5: Evolució de la solidesa del color a la gota d'aigua en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental	50
Il·lustració 3.6: Evolució de la matèria soluble en aigua en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental	51
Il·lustració 3.7: Evolució de la matèria soluble en diclorometà en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental	51
Il·lustració 3.8: Evolució de la formació de crom hexavalent en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental	52
Il·lustració 3.9: Evolució dels espectres IR en pell adobada al crom sense acabat degut a l'exposició ambiental	53
Il·lustració 3.10: Evolució de la proporció de triglicèrids / col·lagen de pells sense acabat en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental	53
Il·lustració 3.11: Evolució dels espectres IR en pell adobada al crom amb acabat degut a l'exposició ambiental	54
Il·lustració 3.12: Evolució de la proporció poliuretà/proteïna en pell adobada al crom amb acabat degut a l'exposició ambiental	55
Il·lustració 3.13: Pèrdua de color en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental	55
Il·lustració 3.14: Evolució del grau de tou en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental	56
Il·lustració 3.15: Imatges de la superfície de la pell adobada al crom amb exposició ambiental (20x)	56

Il·lustració 3.16: Imatges SEM de la superfície de la pell adobada al crom amb exposició ambiental (300x).....	57
Il·lustració 3.17: Imatges SEM de la secció transversal de la pell adobada al crom amb exposició ambiental (200x).....	57
Il·lustració 4.1: Evolució de la temperatura de contracció en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental	62
Il·lustració 4.2: Evolució de la resistència a l'esquinçament en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental	62
Il·lustració 4.3: Evolució de la distensió de flor en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental	63
Il·lustració 4.4: Evolució de la solidesa del color al fregament en humit (200 cicles) i en sec (1000 cicles) en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental	63
Il·lustració 4.5: Evolució de la solidesa del color a la gota d'aigua en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental	63
Il·lustració 4.6: Comparació de l'evolució de la temperatura de contracció en pell adobada al crom i pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental	64
Il·lustració 4.7: Evolució de la matèria soluble en aigua en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental	65
Il·lustració 4.8: Evolució de la matèria soluble en diclorometà en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental	65
Il·lustració 4.9: Comparació de l'evolució de la matèria soluble en aigua en pell adobada al crom i wet-white amb acabat degut a l'exposició ambiental	66
Il·lustració 4.10: Evolució dels espectres IR en pell adobada wet-white sense acabat degut a l'exposició ambiental	67
Il·lustració 4.11: Evolució dels espectres IR en pell adobada wet-white amb acabat degut a l'exposició ambiental	68
Il·lustració 4.12: Evolució de la pèrdua de color en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental	69
Il·lustració 4.13: Evolució del grau de tou en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental..	69
Il·lustració 4.14: Imatges de la superfície de la pell adobada wet-white amb exposició ambiental (20x)	70
Il·lustració 4.15: Imatges SEM de la superfície de la pell adobada wet-white amb exposició ambiental (300x).....	71
Il·lustració 4.16: Imatges SEM de la secció transversal de la pell adobada wet-white amb exposició ambiental (200x).....	71
Il·lustració 5.1: Evolució de la temperatura de contracció en pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient tropical artificial.....	75
Il·lustració 5.2: Evolució de la resistència a l'esquinçament en pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient tropical artificial	75
Il·lustració 5.3: Evolució de la distensió de flor en pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient tropical artificial	75

Il·lustració 5.4: Evolució de la solidesa del color al fregament en humit (200 cicles) i sec (1000 cicles) en pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient tropical artificial	76
Il·lustració 5.5: Evolució de la solidesa a la gota d'aigua en pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient tropical artificial	76
Il·lustració 5.6: Evolució de la matèria soluble en aigua en pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient tropical artificial	77
Il·lustració 5.7: Evolució de la matèria soluble en diclorometà en pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient tropical artificial	78
Il·lustració 5.8: Evolució de la formació de crom hexavalent en pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient tropical artificial	78
Il·lustració 5.9: Evolució dels espectres IR en pell adobada al crom sense acabat degut a l'exposició a un ambient tropical artificial	79
Il·lustració 5.10: Evolució dels espectres IR en pell adobada al crom sense acabat degut a l'exposició a un ambient tropical artificial i radiació UV	80
Il·lustració 5.11: Evolució dels espectres IR en pell adobada al crom amb acabat degut a l'exposició a un ambient tropical artificial	80
Il·lustració 5.12: Evolució dels espectres IR en pell adobada al crom amb acabat degut a l'exposició a un ambient tropical artificial i radiació UV	81
Il·lustració 5.13: Pèrdua de color en pell adobada al crom degut a un ambient tropical artificial	82
Il·lustració 5.14: Evolució del grau de tou en pell adobada al crom degut a un ambient tropical artificial	82
Il·lustració 5.15: Imatges SEM de la superfície de la pell adobada al crom amb ambient tropical artificial (300x)	83
Il·lustració 5.16: Imatges SEM de la secció transversal de la pell adobada al crom amb ambient tropical artificial (200x).....	83
Il·lustració 6.1: Evolució de la temperatura de contracció en pell adobada wet-white degut a l'exposició a un ambient tropical artificial	86
Il·lustració 6.2: Evolució de la resistència a l'esquinçament en pell adobada wet-white degut a l'exposició a un ambient tropical artificial	87
Il·lustració 6.3: Evolució de la distensió de flor en pell adobada wet-white degut a l'exposició a un ambient tropical artificial	87
Il·lustració 6.4: Evolució de la solidesa del color al fregament en humit (200c) i en sec (1000c) en pell adobada wet-white degut a l'exposició a un ambient tropical artificial.....	87
Il·lustració 6.5: Evolució de la solidesa a la gota d'aigua en pell adobada wet-white degut a l'exposició a un ambient tropical artificial.....	88
Il·lustració 6.6: Comparació de l'evolució de la temperatura de contracció en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental i a un ambient tropical artificial.....	89
Il·lustració 6.7: Evolució de la matèria soluble en aigua en pell adobada wet-white degut a l'exposició a un ambient tropical artificial.....	90
Il·lustració 6.8: Evolució de la matèria soluble en diclorometà en pell adobada wet-white degut a l'exposició a un ambient tropical artificial	90

Il·lustració 6.9: Comparació de l'evolució de la matèria soluble en aigua en pell adobada wet-white i crom amb radiació UV degut a l'exposició a un ambient tropical artificial	91
Il·lustració 6.10: Comparació de l'evolució de les substàncies orgàniques solubles en aigua en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental i a l'ambient tropical artificial	92
Il·lustració 6.11: Comparació de l'evolució de les substàncies inorgàniques solubles en aigua en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental i a l'ambient tropical artificial	92
Il·lustració 6.12: Evolució dels espectres IR en pell adobada wet-white sense acabat degut a l'exposició	93
Il·lustració 6.13: Evolució dels espectres IR en pell adobada wet-white sense acabat degut a l'exposició a un ambient tropical artificial amb radiació UV	94
Il·lustració 6.14: Evolució dels espectres IR en pell adobada wet-white amb acabat degut a l'exposició a un ambient tropical artificial amb radiació UV	94
Il·lustració 6.15: Pèrdua de color en pell adobada wet-white degut a un ambient tropical artificial.....	96
Il·lustració 6.16: Evolució del grau de tou en pell adobada wet-white degut a un ambient tropical artificial.....	97
Il·lustració 6.17: Comparació de l'evolució de la pèrdua de color en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental i a l'ambient tropical artificial	97
Il·lustració 6.18: Comparació de l'evolució del grau de tou en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental i a l'ambient tropical artificial	98
Il·lustració 6.19: Imatges SEM de la superfície de la pell adobada wet-white amb ambient tropical artificial (300x)	98
Il·lustració 6.20: Imatges SEM de la secció transversal de la pell adobada wet-white amb ambient tropical artificial (200x).....	99
Il·lustració 7.1: Diagrames de Pareto de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats físiques i solideses de pell adobada al crom.....	106
Il·lustració 7.2: Superfícies de Resposta de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats físiques i solideses en la pell adobada al crom	106
Il·lustració 7.3: Diagrames de Pareto de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats químiques de pell adobada al crom	109
Il·lustració 7.4: Superfícies de Resposta de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats químiques de pell adobada al crom	109
Il·lustració 7.5: Diagrames de Pareto de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats organolèptiques de pell adobada al crom	112
Il·lustració 7.6: Superfícies de Resposta de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats organolèptiques de pell adobada al crom	112
Il·lustració 7.7: Imatges SEM de la superfície de les mostres de pell 1, 9 i 8 adobades al crom (400x)	113
Il·lustració 7.8: Imatges SEM de la secció transversal de les mostres de pell 1, 9 i 8 adobades al crom (200x).....	114
Il·lustració 8.1: Diagrames de Pareto de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats físiques i solideses en la pell adobada wet-white	119

Il·lustració 8.2: Superfícies de Resposta de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats físiques i solideses en la pell adobada wet-white	120
Il·lustració 8.3: Diagrames de Pareto de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats químiques de pell adobada wet-white	122
Il·lustració 8.4: Superfícies de Resposta de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats químiques de pell adobada wet-white	123
Il·lustració 8.5: Diagrames de Pareto de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats organolèptiques de pell adobada wet-white	125
Il·lustració 8.6: Superfícies de Resposta de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats organolèptiques de pell adobada wet-white	125
Il·lustració 8.7: Imatges SEM de la superfície de les mostres de pell 1, 9 i 8 adobades wet-white (400x).....	126
Il·lustració 8.8: Imatges SEM de la secció transversal de les mostres de pell 1, 9 i 8 adobades wet-white (200x)	127

LLISTAT D'ABREVIATURES

ANOVA: anàlisi de variància

Hr: humitat relativa

Lx: lux

SEM: microscopi electrònic d'escombrat

T: temperatura

Tc: temperatura de contracció

UV: ultravioleta

WB: wet-blue

WW: wet-white

GLOSSARI

Acabat: operacions que es basen en tractar superficialment el cuir per donar-li l'aspecte final amb el qual es comercialitza.

Adobament: transformació de la pell d'un animal en el cuir que coneix el consumidor en forma d'articles. Estabilització del col·lagen enfront fenòmens hidrolítics per l'aigua i enzims, a més de donar a la pell una resistència superior.

Amfòter: substància que pot reaccionar indistintament amb un àcid o amb una base.

ANOVA: és una col·lecció de models estadístics i els seus procediments associats, en el qual la variància està formada per certs components deguts a diferents variables explicatives.

Col·lagen: proteïna formada per la combinació de α -aminoàcids enllaçats entre si per enllaços peptídics. El col·lagen adquireix el plegament anomenat de α -hèlix.

Crust: pell que ha estat adobada, tenyida i assecada, però no acabada.

Degradació: procés de degradació (o de transformació en substàncies més simples) de substàncies orgàniques per l'acció dels enzims produïts per microorganismes.

Disseny experimental factorial centralitzat: és l'estratègia experimental òptima quan l'objectiu és mesurar com influeixen k factors en un procés i descobrir si interaccionen entre ells, variant simultàniament varis factors en diferents direccions.

Engreix: introducció d'oli en la pell, normalment processant la pell en bombos en una emulsió d'oli en aigua, per donar lubricació a la pell.

Engreixant: solució resultant de la reacció de saponificació de matèria grassa en la pell en condicions alcalines.

Flor: superfície exterior de la pell que inclou fol·licles de pèl i porus just sota la capa fina d'epidermis. Durant el procés de depilat l'epidermis s'extreu i la capa inferior esdevé la cara flor.

Fons a pistola: dona la primera capa pels subsegüents acabats i tops. El seu objectiu és corregir la variació de la capacitat d'absorbència en les diferents seccions de la pell, anivellant, omplint i millorant l'adhesió entre la superfície de la pell i totes les següents capes.

Humitat relativa: és la forma més habitual d'expressar la humitat ja que serveix com a mesura del confort ambiental. És el percentatge entre la humitat que conté l'aire i la màxima humitat que pot contenir a una temperatura determinada.

Interacció (en un disseny experimental multifactorial): quant la variació conjunta de dos o més factors provoca una influència significativa sobre el resultat, i aquesta influència no es pot explicar com la simple suma dels efectes de cadascun dels efectes per separat.

Irradiància: és la magnitud utilitzada per descriure la potencia incident per unitat de superfície de tot tipus de radiació electromagnètica. En unitats del sistema internacional es mesura en W/m².

Lux: és una unitat de mesura de la il·luminació. De fet, es tracta de la unitat derivada del SI per a aquesta magnitud. El seu valor equival a un flux d'un lumen que incideix en un metre quadrat:

$$1 \text{ lx} = 1 \text{ lm/m}^2 = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{cd}$$

Pell adobada al crom: pell adobada només amb sals de crom o amb sals de crom juntament amb petites quantitats d'altres agents adobants utilitzats per assistir el procés d'adobament del crom, i no en quantitats suficients per alterar el caràcter essencial de la pell adobada al crom.

Pell adobada wet-white: pell adobada amb materials com aldehids, alumini o sintètics, i que no s'ha seguit processant i s'ha mantingut en condicions humides.

Pell en brut: pell provinent del procés de conservació per salat o assecat de la pell fresca de l'escorxador.

Pell en tripa: estat de la pell després d'aplicar els processos de ribera del remull, pellam-calciner, descarnat i dividit.

Pell fresca: pell crua que ha passat un període curt després de ser separada de l'animal, de manera que no ha patit canvis autolítics o microbiològics.

Pell per tapisseria: pell utilitzada per recobrir mobles, parets i seients de tot tipus, principalment pell bovina adobada o readobada al crom.

Pell piquelada: pell tractada amb licor àcid, com ara solucions d'àcid sulfúric i clorur de sodi, per conservar la pell o preparar-la per l'adobament.

Pell vegetal: pell adobada amb agents adobants procedents de fusta fruits, fulles, etc., de plantes.

Processos de ribera: s'anomena així als processos previs a l'adobament de la pell: remull, pellamcalciner, descarnat, dividit, desencalat-rendit, píquel.

Propietats organolèptiques: son el conjunt de descripcions de les característiques físiques que té la matèria en general, com per exemple gust, color, olor i textura.

Radiació UV: radiació ultravioleta, llum amb longitud d'ona per sota de la llum visible blava.

Readobament: segon tractament adobant posterior a un tractament adobant per modificar les seves propietats, utilitzant el mateix agent o un completament diferent.

Rebaixar: reduir i/o anivellar el gruix de la pell tallant fragments prims de la cara carn amb una màquina amb cilindre de full giratori (o amb una ganivet adequat).

SEM: microscopi electrònic d'escombrat o *Scanning Electron Microscope*, és aquell que utilitza un feix d'electrons en lloc d'un feix de llum per formar una imatge. Té una gran profunditat de camp, el què permet que s'enfoqui a la vegada una gran part de la mostra.

Soxhlet: l'extractor Soxhlet o simplement Soxhlet (en honor al seu inventor Franz von Soxhlet) és un tipus de material de vidre utilitzat per l'extracció de compostos, generalment de naturalesa lipídica, contingut en un sòlid, a través d'un solvent.

Temperatura de contracció: temperatura a partir de la qual el col·lagen es desnaturalitza, perdent la seva estructura característica en triple hèlix.

Tintura: impregnar amb el color desitjat la superfície d'un material a través del gruix, per tractament amb una solució de colorant.

Top a pistola: capa superior final aplicada durant el procés d'acabat.

Wet-blue: terme d'una pell que s'ha sotmès a processos de ribera, adobament al crom i que s'ha mantingut humida, pot ser emmagatzemada o exportada en aquest estat.



ESCOLA D'ENGINYERIA D'IGUALADA
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Departament d'Enginyeria Química
Escola d'Enginyeria d'Igualada
Programa de Doctorat d'Enginyeria de Projectes i Sistemes

**Tesi presentada per obtenir el títol de Doctora per la Universitat
Politécnica de Catalunya**

CONTRIBUCIÓ A L'ESTUDI DE LA DEGRADACIÓ I ENVELLIMENT DE LA PELL

Autora: Montse Jorba Rafart

**Directors: Anna Bacardit Dalmases
Lluís Ollé Otero**

Barcelona, desembre de 2011

Part II

Fonament teòric

1 Objectius de la Tesi

L'objectiu general de la Tesi és estudiar l'efecte de l'exposició ambiental en la degradació i l'envelliment de la pell, sobre dos tipus de pell per tapisseria: pell adobada al crom, ja que és el tipus d'adobament més comú, i pell adobada wet-white, ja que té un mercat creixent en el sector de la tapisseria.

Concretament es pretén estudiar els 3 factors crítics ambientals que produeixen l'envelliment prematur de la pell: temperatura, humitat relativa i radiació UV, per tal de poder aprofundir millor en l'estudi dels mecanismes de degradació de la pell i avaluar els processos físics i químics associats a la seva deterioració.

Els objectius específics de la Tesi son els següents:

- Estudiar els efectes de l'exposició directa ambiental en pells per tapisseria adobades al crom i pells adobades wet-white, en un clima mediterrani el qual es caracteritza per càlids i secs estius i freds i humits hiverns.
- Estudiar els efectes de l'exposició a l'ambient tropical artificial en les propietats de pell adobada al crom i pell adobada wet-white, amb l'objectiu d'augmentar els nivells dels tres factors crítics ambientals (temperatura, humitat relativa i radiació UV), per tal d'estudiar l'envelliment de la pell en les pitjors condicions d'ús.
- Investigar els tres efectes ambientals crítics, temperatura, humitat relativa i radiació UV, combinant condicions per tal d'avaluar els efectes i descobrir interaccions entre ells, en pells per tapisseria adobades al crom i pells adobades wet-white.
- Analitzar els tres possibles tipus de degradació: mecànica, química i organolèptica, en les pells envellides identificant aquells components de la pell que són probables de ser transformats degut a un envelliment de la pell.

2 Antecedents i Fonament Teòric

2.1 Antecedents

L'adobament de la pell és una activitat industrial, que des d'uns inicis totalment artesans ha anat evolucionant progressivament fins a assolir un elevat nivell tecnològic per tal de produir amb qualitat i a un preu competitiu dins d'un mercat totalment globalitzat.

La pell per tapisseria és un material natural que pot ser utilitzat en diferents ambients i molt sovint pot ser sotmès a condicions ambientals agressives provocant el seu envelliment prematur. Aquest tipus d'article es considera un producte d'alta tecnologia que es pot utilitzar en diversos sectors: mobiliari, automotriu, aviació i naval pels que s'exigeixen especificacions de qualitat diferents, motiu pel qual és important estudiar els seus mecanismes de degradació.

Encara que s'han portat a terme diferents estudis sobre el deteriorament de la pell, la major part d'aquests s'han centrat en pells vegetals històriques, provinent dels museus i centres de conservació de la pell. Aquests estudis s'han focalitzat en trobar els tractaments de conservació més adequats per cada tipus de pell, definir l'ambient més adequat per la conservació, avaluar els tractaments de conservació i estudiar els mecanismes involucrats en l'envelliment.

També s'han realitzat treballs sobre l'envelliment en pell adobada al crom, centrats principalment en l'anàlisi de l'influència d'engreixants i en la formació del crom hexavalent. Aquests estudis s'han desenvolupat utilitzant mètodes d'envelliment accelerat.

Habitualment, en el sector adober s'efectuen dos tipus d'assajos d'envelliment accelerat: envelliment mecànic i envelliment tèrmic. En el cas de l'envelliment mecànic la pell es sotmet a successius allargaments utilitzant un dinamòmetre, posteriorment s'observa l'acabat o la solidesa al fregament depenent de les especificacions de qualitat que es considerin. Respecte a l'envelliment tèrmic, la pell es sotmet a temperatura elevada durant un temps específic en funció de les especificacions de qualitat consultades i fins i tot del tipus de pell. També existeixen alguns assajos d'envelliment accelerat al laboratori que avaluen l'efecte de la llum o de substàncies químiques (Font, 2002).

Encara que les diferents marques d'automòbils han establert les seves pròpies exigències i normes de qualitat per la seva tapisseria i es porten a terme estrictes tests d'envelliment, no es fàcil realitzar simulacions en el laboratori degut a la gran complexitat dels factors ambientals que porten a un envelliment prematur.

No obstant, estudis realitzats en altres sectors, com poden ser el de plàstics, tèxtils i recobriments, no han trobat cap correlació significativa entre els assajos d'exposició ambiental natural i els assajos d'envelliment accelerat al laboratori. La radiació UV, la temperatura i la humitat sovint juguen un paper essencial en la degradació d'aquests materials en el seu ús final. Conseqüentment els investigadors inclouen aquests tres factors en el desenvolupament de mètodes d'envelliment.

Es coneix que els tres factors esmentats, la temperatura, la humitat relativa i la radiació UV, són els paràmetres més importants en la degradació de la pell durant la seva exposició ambiental. La interacció entre aquests 3 factors dóna com a resultat diferents ambients. Els mecanismes de degradació de la pell poden diferir àmpliament segons l'ambient al qual s'exposen.

Avui en dia però no existeixen estudis complets que aportin una visió integral del procés de degradació de la pell, incloent temperatura, humitat i radiació UV. Per aquest motiu la Tesi desenvolupa una recerca nova que permet, mitjançant l'exposició als diferents ambients i a l'anàlisi de degradació, obtenir un bon coneixement del comportament d'aquest material en els pitjors casos d'ús.

2.2 Fonament teòric

2.2.1 La pell

Composició de la pell

La pell fresca està formada per una retícula formada per proteïnes fibroses immerses en aigua. La retícula conté proteïna, grassa, i en menor quantitat altres substàncies orgàniques i substàncies minerals. La Taula 2.1 mostra el percentatge de cadascun dels components de la pell vacuna.

De la proteïna present, aproximadament un 95% és col·lagen, la resta són proteïnes fibroses com ara queratina (1-2%) i elastina (1%), i proteïnes globulars com albúmina i globulina (Adzet *et al.*, 1985).

Aquest col·lagen es pot estabilitzar per processos d'adobament, i els següents processos de readobament, tintura, engreix i processos d'acabat que produeixen una pell preparada per comercialitzar. S'afegeixen molts productes químics durant aquests processos combinant-se químicament amb el col·lagen o dipositant-se físicament entre els espais interfibril·lars.

Composició	%
Aigua	64
Proteïna	33
Grassa	2
Altres substàncies orgàniques	0.5
Substàncies minerals	0.5

Taula 2.1: Composició de la pell vacuna

Els principals components de la pell es poden classificar en 7 grups diferents de substàncies:

- substància pell
- matèries grasses

- humitat
- substàncies inorgàniques solubles en aigua
- substàncies inorgàniques insolubles en aigua
- substàncies orgàniques solubles en aigua
- substàncies orgàniques insolubles en aigua

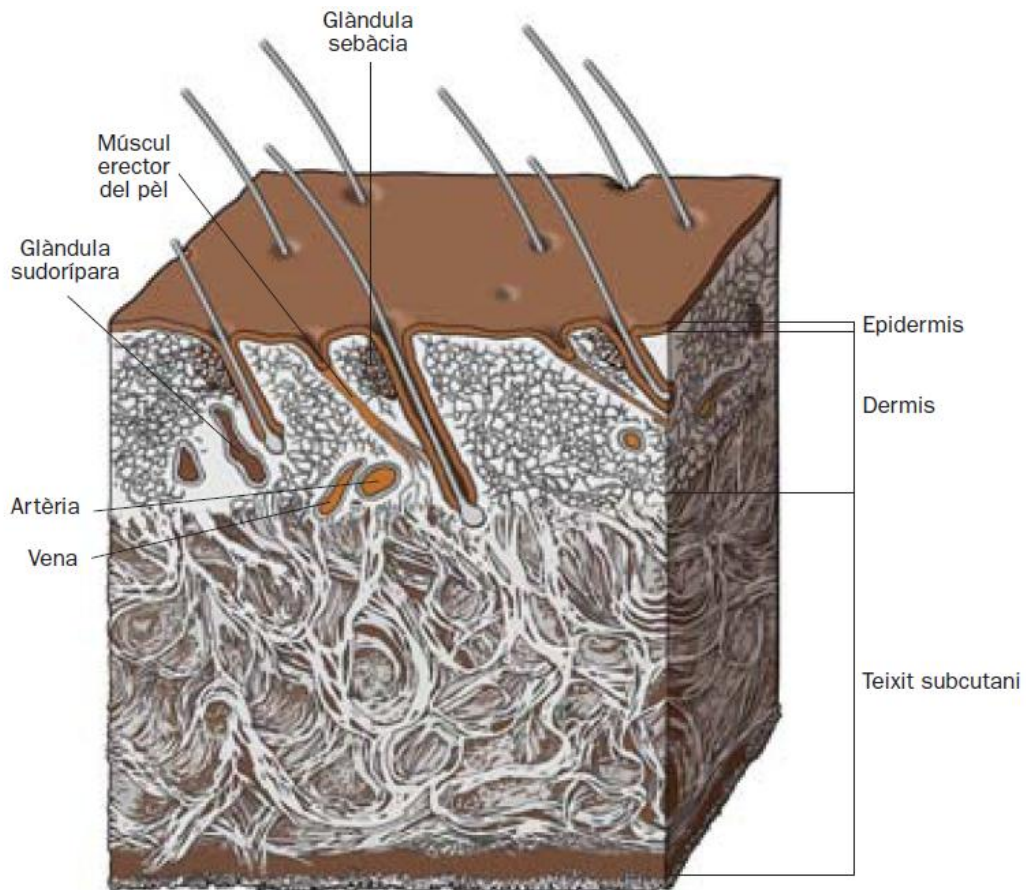
D'aquests set grups de components, únicament poden ser transformats durant l'envelliment de la pell les substàncies inorgàniques solubles en aigua, que son principalment sals, les substàncies orgàniques solubles en aigua, que son bàsicament agents readobants, i les matèries grasses. (Font, 2002).

Estructura de la pell

L'estructura de la pell varia entre espècies i fins i tot entre races. L'estructura bàsica de les pells procedent de mamífers es divideix principalment en tres capes: epidermis, dermis i teixit subcutani, tal com mostra la Il·lustració 2.1. L'epidermis s'elimina durant el procés de depilat i el teixit subcutani durant el procés de descarnat. La dermis, anomenada també *corium* o capa reticular, en el sector adober es classifica en cara flor i serratge (o cara carn).

La cara flor va de la superfície a l'arrel del pèl, conté el pèl, les glàndules sudorípares i sebàcies, i vasos sanguinis. Les fibres de col·lagen esdevenen cada vegada més fines fins arribar a la superfície, on hi ha l'epidermis durant la vida de l'animal.

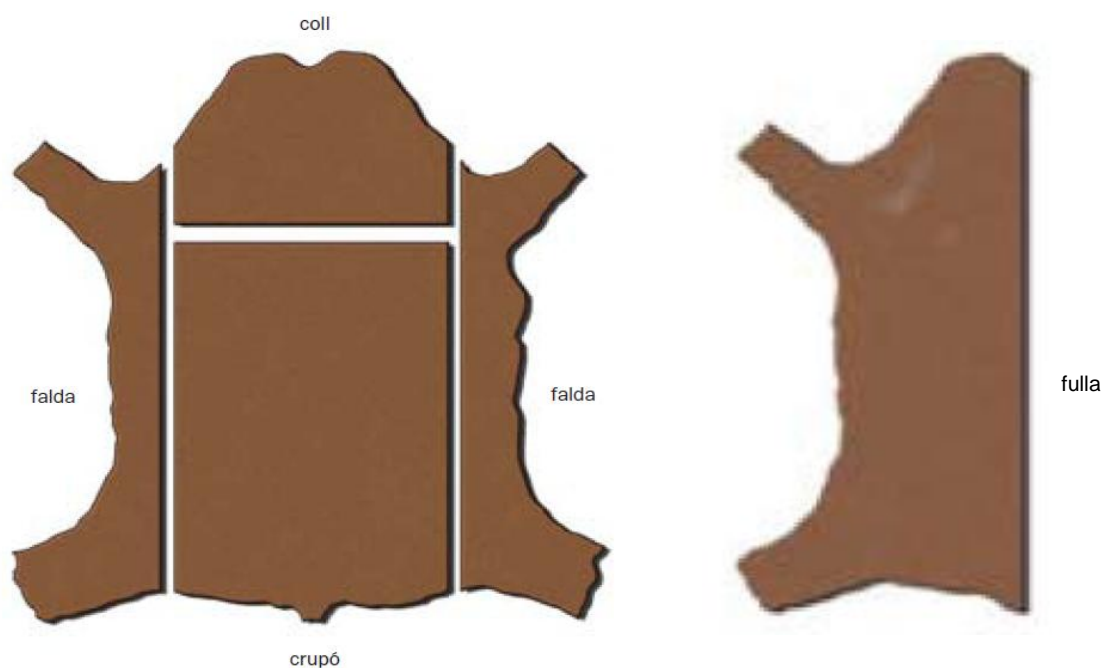
En la cara carn, les fibres de col·lagen del centre son més grans i s'alineen en direcció perpendicular a la superfície. Quan es van apropant a la zona inferior de la capa es van afinant i alineant en horitzontal, per separar la pell dels múscles. La cara carn és gairebé tot col·lagen, amb poca elastina i sense producció epidèrmica.



Il·lustració 2.1: Esquema de tall de pell vacuna
Font: Col·lecció biodiversitat i tecnodiversitat 6. La Pell

Les tres zones típiques de la pell son el coll, les falde i el crupó, tal i com es mostra a l'esquerra de la Il·lustració 2.2. El coll correspon al cap i coll de l'animal, és irregular en gruix i compacitat, amb arrugues i estructura fofa. Les falde corresponen al ventre i les potes de l'animal, amb estructura irregular i fofa. El crupó és la part més valuosa, compacta i homogènia.

Una altra forma de processar-les es tallant la pell per l'espina, de manera que es generen dues fulles com es mostra a la dreta de la Il·lustració 2.2.



Il·lustració 2.2: Zones de la pell vacuna
Font: Col·lecció biodiversitat i tecnodiversitat 6. La Pell.

2.2.2 El col·lagen

El col·lagen és una macromolècula biològica polimèrica biodegradable, que com a proteïna fibrosa forma fibres de material molt resistent, insoluble en aigua i en solucions salines diluïdes.

És una de les proteïnes més comunes i àmpliament distribuïdes entre el món animal, no es considera una proteïna única sinó una família de molècules estretament relacionades però genèticament diferents, descrivint varis tipus de col·lagen. Actualment se'n coneixen 19 tipus diferent en vertebrats. El col·lagen tipus I és el més abundant respecte la massa del cos en els animals, ja que es troba principalment en el teixit dèrmic, interior dels ossos, tendons, còrnia de l'ull, músculs, aorta, placenta, nervis, encara que també es troba en molta menor quantitat col·lagen tipus II, III i V.

L'estructura del col·lagen

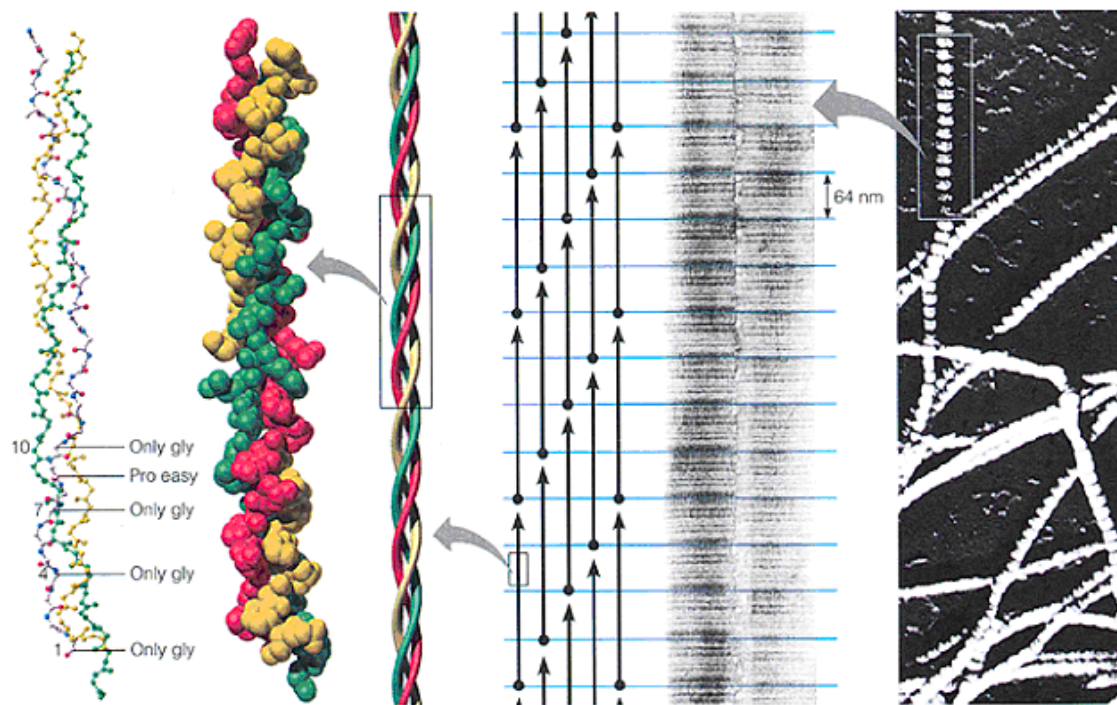
La molècula de col·lagen està formada per unitats més petites, els aminoàcids, com qualsevol altra proteïna. Els aminoàcids estan enllaçats covalentment amb un enllaç peptídic entre el grup carboxil d'un aminoàcid i el grup amino d'un altre aminoàcid. Varis aminoàcids s'enllacen per formar una cadena de proteïna. El col·lagen està format per uns 20 aminoàcids diferents, enllaçats per formar una cadena de 300 nm de llargada contenint unes 1000 unitats.

La molècula de col·lagen té una estructura primària de tres cadenes polipeptídiques en forma d'hèlix anomenada triple hèlix, observada per Rich i Crick (model helicoïdal) als anys 50 (Heidemann, 1993). La seqüència primària és una repetició del tripèptid (Gly-X-Y)₁₀₀₋₄₀₀, on Gly és glicina, X és normalment prolina i Y hidroxiprolina. Aquest patró de seqüència permet la formació d'una única estructura triple hèlix on la glicina està orientada al centre de la triple hèlix mentre que els residus X i Y estan encarats a l'exterior de l'hèlix.

Les cadenes individuals giren a l'esquerra amb tres residus per volta, mentre que les tres cadenes s'enrotllen entre elles formant una superespiral en triple hèlix que gira a la dreta.

Les característiques d'aquesta estructura primària contribueixen a l'estabilitat del col·lagen a varis nivells: els enllaços H intra-helicoïdals entre glicines en les cadenes adjacents, els residus de prolina i hidroxiprolina limiten la flexibilitat de la cadena polipeptídica, les zones ionitzables i hidrofòbiques de la superfície de la cadena contribueixen a l'estabilització de les estructures d'ordre superior en interaccions electroestàtiques i hidrofòbiques. Tots aquests enllaços es poden trencar per l'efecte de la temperatura, el pH o l'addició de solvents orgànics i detergents entre d'altres.

Vàries molècules de col·lagen o protofibreta s'ajunten per formar fibretes. L'estabilitat d'aquestes fibretes depèn dels enllaços entre les molècules adjacents, com ara enllaços salins i enllaços covalents intermoleculars. Alhora les fibretes s'ajunten per formar fibres. Tota aquesta complexitat en l'estructura del col·lagen es posa de manifest en la Il·lustració 2.3.



Il·lustració 2.3: Esquema de la proteïna de col·lagen

Font http://web.mit.edu/3.082/www/team1_f02/collagen.htm

Reactivitat del col·lagen

Els enllaços dels productes adobants amb el col·lagen tenen lloc a la superfície de les molècules de col·lagen que formen les fibretes, concretament es formen entre l'agent adobant i les cadenes laterals dels aminoàcids.

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

Els principals grups ionitzables son:

- àcid carboxílic (-COOH)
- amino (-NH₂)
- hidroxílic (-OH)
- sulfhidril (-SH)

Aquest grups ionitzables defineixen la càrrega elèctrica de la pell, sent els responsables de la majoria de reaccions químiques entre la pell i els productes que s'afegeixen durant el procés de fabricació del cuir.

Comportament tèrmic

La conformació del col·lagen natiu determina la seva funcionalitat, i la transició a la conformació aleatòria de la desnaturalització resulta una pèrdua significant de les propietats dels productes. La triple hèlix de la proteïna és estable fins a una certa temperatura, on l'hèlix es desorganitza provocant la ruptura dels enllaços d'hidrogen fonent cap a una configuració aleatòria, estructura nativa desplegada i sense activitat biològica. Aquest procés anomenat transició de desnaturalització T_d (transició endotèrmica) comporta una fusió de l'estructura cristal·lina, que s'anomena moltes vegades temperatura de fusió T_m o temperatura de contracció T_s , quan el col·lagen està submergit en aigua (Bosch, 2002).

La transició tèrmica del col·lagen és un procés àmpliament estudiat, la molècula sola de col·lagen fon a una temperatura aproximada de 39°C, mentre que la fibra agregada fon entre 60 i 67°C depenent de la bibliografia consultada (Adzet *et al.*, 1985).

Tot i així, avui en dia l'estabilitat de la triple hèlix encara no està ben entesa, tot i que se sap que està directament relacionada amb el contingut d'hidroxirolina (estudiat per Gustavson). Recentment s'ha descobert que el procés de desnaturalització és un procés irreversible, al contrari del què es pensava durant bastant de temps (Kite i Thomson, 2006).

2.2.3 El sector adober

Els processos d'adobament es basen en sotmetre la pell en brut a una sèrie de tractaments químics i mecànics que permetin aturar el procés de descomposició natural del teixit, estabilitzar-lo químicament i donar-li unes propietats físiques que la facin apta per als usos als quals anirà destinada. Bàsicament el procés de l'adobament de pell consisteix en transformar la pell (matèria primera) en producte final utilitzable i comercialitzable.

La indústria de la pell utilitza pell en brut provinent de diferents orígens com ara boví, oví i caprí per tal de fabricar un ampli rang d'articles acabats. En el present estudi només es considera pell bovina, també anomenada cuir o pell gran.

Depenent del procés portat a terme, dels productes químics utilitzats i de les operacions mecàniques, les pells produïdes tenen diferents aplicacions com ara calçat, confecció, marroquineria o tapisseria. Cadascun d'aquests articles s'ha de fabricar seguint els diferents criteris estètics i els diferents nivells de transformació determinats per les necessitats del client final (Bacardit i Ollé, 2000).

Hi ha varis tipus d'adobament, encara que actualment el principal tipus és l'adobament al crom. A nivell global, un 80-95% de la producció utilitza crom durant el processat de les pells (IPPC Tanning of Hides and Skins, 2009). El crom es va introduir a finals del segle XIX i al voltant del segle XX va començar a substituir l'adobament tradicional basat en polifenols procedents de plantes, també anomenats tanins vegetals.

La producció global de pell bovina al 2009 va ser de 6.042,4 miler de tones en pes en brut (Compendio estadístico mundial de cueros y pieles sin curtir, cueros y calzado de cuero, 2010). La distribució de la fabricació de pells en funció dels usos finals es mostra en la Taula 2.2.

Aplicacions	%
Calçat	50
Confecció	20
Tapisseria	17
Marroquineria	13

Taula 2.2: Destinació dels articles de pell europeus

Font: IPPC Tanning of Hides and Skins, draft 2009

Dins del l'aplicació per tapisseria es troben diferents sectors com ara el mobiliari, l'automoció, l'aviació i el naval. Cadascun d'aquests sectors exigeix unes especificacions de qualitat diferents, però tots consideren la pell com un producte d'alta qualitat, especialment quan la pell s'utilitza per vehicles públics i espais públics.

2.2.4 Els processos d'adobament

La pell és un teixit natural que s'extreu directament de l'animal. Al sortir de l'escorxador aquesta matèria primera es compon de diferents substàncies com ara aigua, proteïnes, pèl, greixos, sang, terra, restes de carn, etc. Tan sols la proteïna insoluble (col·lagen) ens serveix per obtenir el producte adobat final, per la qual cosa es fa indispensable eliminar la resta de substàncies (Prevenió de la contaminació en el sector de l'adobament de la pell, 2003).

De la matèria primera en estat inicial fins a l'obtenció del producte final serà necessari seguir una sèrie d'operacions de conservació, neteja i eliminació de matèries no desitjades a la pell. La finalitat és obtenir un teixit sanejat per poder sotmetre'l a l'estabilització de les fibres de col·lagen.

Les operacions de fabricació

La transformació de pell en brut en pell adobada inclou molts processos que s'agrupen en 5 grans etapes de fabricació:

1. Les operacions prèvies
2. L'etapa de ribera o operacions de pre-adobament
3. Les operacions d'adobament
4. Les operacions de post-adobament
5. L'acabat de la pell

Les operacions químiques es porten a terme en solucions aquoses diluïdes en bombos típics del sector, amb pivots interns. Quan les pells donen voltes, es queden enganxades als pivots i després cauen pel seu propi pes, donant cops i amassant les pells, aquesta acció permet accelerar la penetració dels productes químics dins del teixit de la pell (Prevenió de la contaminació en el sector de l'adobament de la pell, 2003). Aquests productes químics es poden combinar químicament o dipositar-se físicament dins els espais interfibril·lars.

Els processos d'adobament en general són llargs i complexos, existint infinits processos d'adobament específics en funció del tipus de pell i de l'article que es pretén fabricar. La Taula 2.3 mostra un esquema de totes les etapes d'adobament classificats pel tipus d'operació només per adobament de

pell bovines. En el present estudi només es pretén donar una visió general dels processos d'adobament per pell bovina, excloent les peculiaritats que existeixen en l'adobament d'altres tipus de pells.

ETAPES	OPERACIONS MANUALS	OPERACIONS DE PROCÉS	OPERACIONS MECÀNIQUES
OPERACIONS PRÈVIES	Classificació Conservació Retall		
RIBERA		Remull Pelat-calciner Dessencalcinat-rendit Piquelat	Descarnat-dividit
ADOBAMENT	Classificat	Adobament	Esacorregut Rebaixat
POSTADOBAMENT	Retall Classificat	Neutralitzat Readobament Tintura Greixatge	Esacorregut i repassat Assecat
ACABAT		Acabat	Operacions mecàniques d'acabat

Taula 2.3: Etapes d'adobament classificats pel tipus d'operació per adobament de pells bovines

A l'Annex A es detalla cadascuna de les operacions esmentades.

L'operació d'adobament

En aquesta etapa concreta del procés, la pell es tracta amb agents minerals, vegetals o sintètics que actuen sobre les fibres de col·lagen de la pell i generen una estabilització de la matèria.

Els agents adobants també es poden classificar com a productes inorgànics (crom, alumini i zirconi) i productes orgànics (extractes vegetals, aldehids i sintans).

En funció de l'article final, s'adoba la pell amb l'agent més adient per obtenir les prestacions més adequades:

- L'adobament de les pells es fa amb sals de crom per a articles de confecció (napa i vellut), i per a la major part del cuir per a sabates i per a tapisseria.
- L'adobament amb extractes vegetals serveix per a marroquineria i també per a certs tipus de pells per sabates, principalment per a la sola, folres i plantilles.
- L'adobament wet-white s'aplica per tapisseria, confecció i empenya.

També cal mencionar que els adobatges mixtos amb combinació de diferents productes adobants són molt habituals.

Adobament amb sals de crom

Des de finals del segle XIX es porta desenvolupant la tecnologia per tractar les pells procedents de la indústria alimentaria amb sals de crom, les quals confereixen altes prestacions. L'adobatge amb sals de crom estabilitza la pell mitjançant la reticulació dels grups COOH de les fibres de col·lagen amb complexos de sulfat monobàsic de crom III.

El procés es realitza amb un 30–80% de bany salí i un 6-9% de sals de crom III. Després de l'addició inicial de les sals de crom, es va pujant a poc a poc el pH neutralitzant l'àcid que tenia la pell piquelada. D'aquesta forma la pell es va tornant més bàsica, augmenta la cadena de les molècules i la reactivitat pel col·lagen. Així és com es produeix el fenomen de l'adobatge.

Per pujar el pH (basificar) es fa servir: carbonat sòdic, bicarbonat sòdic, formiat sòdic, carbonat càlcic i/o òxid de magnesi, entre altres productes químics. En la majoria dels casos el pH final de l'adobament se situa entre 3,8 i 4,2.

Molt sovint, a més dels productes basificants, en l'adobament amb sals de crom s'utilitzen els denominats emmascarants. Generalment, són sals d'àcids orgànics en les quals l'anió forma un complex

amb el crom que anul·la en part la seva activitat inicial. Així s'afavoreix la penetració abans que la fixació.

Un cop acabat el procés i abans de continuar la fabricació, les pells es deixen reposar apilades. Amb aquest repòs, el crom acaba de reaccionar amb el col·lagen i es fixa més bé a la pell, la qual cosa fa que s'eliminin menys restes d'aquest element en els tractaments aquosos posteriors.

Amb un tractament final amb fungicides i procurant que no s'assequin, les pells es poden guardar i comercialitzar en aquest estat. La pell resultant de l'adobament al crom es coneix dins el sector com pells en estat *wet-blue* (producte semi-processat adobat al crom abans de l'acabat).

L'adobament amb crom III és el mètode més àmpliament adoptat per la seva facilitat i versatilitat d'operació, a més del conjunt de propietats que permet obtenir: durabilitat, elevada resistència hidrotèrmica, tacte i plenitud adequats i bones propietats tintorials.

Adobament wet-white

La creixent preocupació pel medi ambient i l'anàlisi del cicle de vida dels articles confeccionats en pell demanen alternatives a l'adobament amb sals de crom i el desenvolupament de noves tecnologies que permetin disminuir els residus o que aquests siguin compostables, sense perdre les prestacions que s'obtenen mitjançant l'adobament al crom. Des de fa més d'una dècada, s'estan desenvolupant nous processos d'adobament lliures de crom coneguts com *wet-white*.

Concretament existeixen diferents aspectes que estan generant una tendència de mercat de pell lliure de crom:

- La possible oxidació del Cr (III) a Cr (VI), el qual és carcinogen i causa reaccions al·lèrgiques, causant una certa mala imatge del crom i de la pell adobada al crom (Wolf *et al.*, 2001).
- La nova legislació europea relativa a Vehicles al Final de la seva Vida Útil, sobre reciclat de cotxes que força als fabricants de vehicles europeus a fabricar vehicles reciclables, ja que a finals del 2015 almenys el 95% del pes dels vehicles que es donin de baixa s'han de recuperar (Directiva 2000/53/EC, 2000).

- La legislació sobre abocament de residus (Directiva 1999/31/EC, 1999) que limita la fracció orgànica dels materials per abocador al 5%, fent que el mètode més fàcil per tractar els residus sigui la incineració. Aquest fet fa incrementar la demanda de pells lliures de minerals ja que aquestes son fàcilment reciclables o incinerades sense risc de generar Cr (VI).
- Un últim motiu és que molts països apliquen cada vegada límits més exigents als valors de crom de les aigües residuals.

La pell adobada wet-white en el seu estricte sentit és una pell completament lliure de metalls pesants i de sals d'alumini, però a la pràctica, el terme wet-white també s'aplica a pells que són lliures de crom però les quals poden ser adobades amb sals d'alumini, titani o zirconi. El terme "free of chrome" (FOC) recentment introduït pels principals fabricants d'automoció pateix la mateixa ambigüitat. El terme "adobament orgànic" és l'únic terme que indica que l'ús de metalls pesants i alumini està prohibit, i els únics agents adobants permesos son els sintans, tanins vegetals, polímers i aldehids amb varis auxiliars, sense utilitzar cap tipus de sals metàl·liques.

Els productes més comunament utilitzats en l'adobament wet-white son:

- Aldehids i gluteraldehids i els seus polímers modificats i combinats
- Polímers orgànics de fòsfor, com ara el THPS (sulfat de tetrakisidroxmetilfosfoni)
- Sintètics i els seus polímers resínics
- Oxazolidina
- Sílices col·loïdals

Com s'ha comentat anteriorment l'adobament wet-white s'està aplicant per tapisseria, confecció, empenya, encara que s'està incrementant especialment en el sector automotriu d'Europa. Alguns fabricants europeus d'automoció estan fabricant la seva tapisseria exclusivament amb wet-white, mentre que d'altres només l'utilitzen en algunes aplicacions concretes. En els Estats Units hi ha molt poc interès en la tapisseria lliure de crom, però recentment a Àsia i Japó està sorgint un gran interès (Wolf *et al.*, 2001).

En altres sectors com la tapisseria per mobiliari s'està incrementant la demanda amb l'objectiu de diferenciar els seus productes dels competidors. En el sector de la confecció es tendeix a incorporar una política de fabricació de productes ecològics i respectuosos amb el medi ambient. Pel calçat encara no s'ha creat una demanda prou important com per ser adoptat d'una forma general, però concretament en la fabricació de calçat esportiu s'està treballant en la possibilitat d'incorporar la pell wet-white. Un altre sector on el wet-white s'està establint és en els productes d'ortopèdia.

2.2.5 Assajos d'envelliment

La indústria de l'automòbil, així com altres sectors industrials, simulen complexes interaccions entre els diferents materials i el seu comportament a l'exposició ambiental, per exemple, és habitual exposar un cotxe sencer a la intempèrie (Hardcastle III, 2004; General Motors, 1997). Els automòbils s'utilitzen arreu del món, de manera que la pell ha de suportar un rang molt ampli d'humitat, temperatura i radiació UV. Per exemple, està estudiat que l'interior d'un vehicle pot arribar fins als 100°C i -10°C en condicions extremes. Aquestes variacions climàtiques poden produir un envelliment prematur a la pell.

Moltes cases automobilístiques posseeixen els seus estàndards de qualitat i els seus propis mètodes analítics, amb especificacions particulars per desenvolupar els seus assajos d'envelliment, encara que no és fàcil simular els efectes al laboratori degut a la gran varietat de causes lligades a l'envelliment prematur (Rowley, 2003).

La majoria dels treballs centrats en mètodes d'exposició ambiental es realitzen en plàstics, tèxtils i recobriments (Hardcastle III, 1999, 2000, 2007). Aquestes indústries utilitzen principalment dos climes de referència o estàndards en Estats Units: el del Sud de Florida i el del desert d'Arizona (Picket i Umamaheswaran, 2003).

Segons la norma ISO 877:1994 es poden classificar els climes en cinc tipus: tropical, sec, temperat de latitud mitja, fred de latitud mitja i polar. Aquestes cinc classificacions primàries es poden dividir en classificacions secundàries com selva tropical, monsó, sabana tropical, subtropical humit, continental humit, clima oceànic, clima mediterrani, estepa, clima subàrtic, tundra, casquets polars i desert (norma ISO 877:1994).

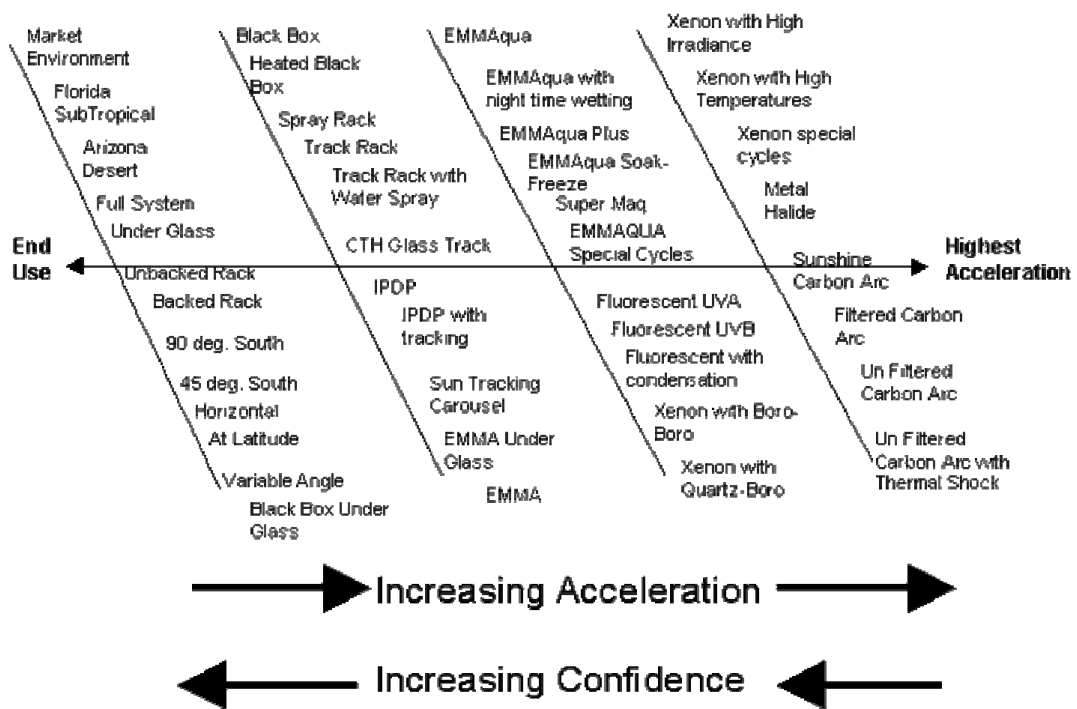
L'ambient de referència anomenat Desert d'Arizona proporciona exposicions àrides caracteritzades per una gran amplitud tèrmica diària i estacional, amb temperatures diürnes altes (a l'estiu superiors a 45°C), i temperatures nocturnes baixes (al hivern inferiors a 0°C), a més amb una extrema baixa humitat. Aquest clima regional proporciona elevats nivells de dos factors crítics ambientals: radiació UV i temperatura. Pel contrari, l'ambient de referència anomenat Sud Florida proporciona exposicions subtropicals caracteritzades per pluges torrencials, elevada humitat i altes temperatures.

La interacció entre els principals factors ambientals dóna com a resultat diferents ambients i sistemes ecològics; i els mecanismes de degradació dels materials poden diferir àmpliament segons l'ambient al qual estan exposats. Mitjançant l'exposició a ambdós ambients de referència amb posterior anàlisi de degradació s'hauria d'obtenir un bon coneixement del comportament dels materials en els pitjors casos d'ús.

Però estudis previs afirmen que exposant els materials als dos tipus d'ambients de referència i analitzant les dades empíriques obtingudes és impossible extreure resultats entenedors del comportament dels materials (Weathering test methods, 24 de setembre de 2010).

Estudis dels sectors plàstic i tèxtil no han trobat cap correlació significativa entre l'exposició directa a la intempèrie i els diferents assajos de laboratori d'envelliment accelerat (Croll *et al.*, 2006; Deflorian *et al.*, 2007; Irigoyen *et al.*, 2007; Malshe i Waghoo, 2004). Tot i així, existeixen molts mètodes d'exposició ambiental tal i com mostra la Il·lustració 2.4.

La literatura existent afirma que el comportament dels materials és una interacció entre la formulació, el processat i l'ambient. Referent a l'ambient, es coneix que els factors d'exposició ambiental són la radiació, la temperatura i la humitat per qualsevol tipus de material en general (Weathering test methods, 24 de setembre de 2010).



II-lustració 2.4: Organització de mètodes d'anàlisi d'exposició ambiental
Font: Weathering test methods

Bàsicament els mètodes existents es poden classificar en tres tipologies:

- mètodes d'exposició natural
- mètodes d'exposició natural accelerat
- mètodes d'envelliment accelerat al laboratori

Cadascun d'aquest tipus de mètode aporta informació complementària. Per una banda, els materials sotmesos a exposició directa a la intempèrie poden mostrar comportaments diferents degut a l'estació en la que comença l'assaig. També cal destacar que els assajos d'exposició accelerats mai poden ser considerats com una simulació total de l'exposició natural com clarament especifica la norma ASTM G 90.

Per altra banda, els assajos d'envelliment al laboratori permeten fer avaluacions molt més ràpides i sota condicions controlades. L'acceleració d'envelliment en comparació a les condicions naturals normalment es deu a que les condicions es mantenen sense interrupcions i amb combinacions extremes

dels tres factors ambientals. Els assajos d'envelliment de laboratori poden durar mesos i fins i tot anys. L'objectiu d'aquests assajos és buscar la precisió i la correlació de resultats amb els assajos d'exposició ambiental naturals.

Tradicionalment els estudis d'envelliment artificial ordinari consistien en l'exposició d'un material a un factor ambiental com a una única variable independent, mentre els altres factors es mantien constants. Es desenvolupaven tants estudis com factors ambientals. Aquesta aproximació s'anomena "OFAT" (one-factor-at-a-time).

Recentment, s'ha començat a considerar l'aproximació "DOE" (disseny d'experiments) on el disseny experimental és l'estudi simultani de diferents variables, combinant diferents variables en un sol estudi en canvi de crear un estudi per cada variable. Aquest fet permet reduir el número d'assajos dràsticament.

Un DOE d'exposició ambiental és un DOE on es varien varis factors d'envelliment (variables) simultàniament per caracteritzar l'efecte dels factors individuals i les seves interaccions en el material estudiat. Existeixen dos tipus de DOE, el factorial que inclou tots els assajos i el factorial fraccionat per simplificar el número d'assajos (Hardcastle III, 1999a, 1999b, 2000, 2004).

2.2.6 Estudis previs sobre la deterioració de la pell

La pell s'ha conservat durant segles en condicions ambientals especials que prevenen la deterioració, com ara les mòmies d'Egipte. Aquestes condicions inclouen sempre humitat baixa, temperatura baixa o ambient astringent i sempre sense fluctuacions ambientals importants. En tots els casos les reaccions es minimitzen per massa o massa poca aigua, o per temperatura reduïda. A més, un fet important és que sempre hi ha absència de llum.

La pell té una mescla complexa d'estructures químiques que varien en funció dels productes químics afegits durant el pretractament, el procés d'adobament i d'acabat, i també en funció dels productes químics que absorbeix de les variacions ambientals. Això fa que les reaccions químiques actives que formen part dels mecanismes de deterioració puguin variar per cada pell. Però com que hi ha un denominador comú en totes les pells, la proteïna de col·lagen que forma part de l'estructura bàsica de la pell, hi ha d'haver molts mecanismes de deterioració comuns en totes les pells.

La majoria de recerca relacionada amb els mecanismes de deterioració de la pell s'ha portat a terme amb pells adobades vegetals, degut a que és on es produeixen més problemes de deterioració i és també el tipus d'adobament més utilitzat en col·leccions de patrimoni cultural.

Durant els últims 20 anys la majoria de la recerca sobre deterioració de pells s'ha desenvolupat al "British Leather Confederation" conegut anteriorment com "British Leather Manufacturers' Research Association" (BLMRA) de Northampton a Anglaterra, en el "Canadian Conservation Institute" de Ottawa a Canadà, i també en el "Leather Conservation Centre" de Northampton (Kite i Thomson, 2006).

També cal mencionar el projecte europeu STEP, començat el 1991 que va incloure conservació i recerca de laboratori a Dinamarca, França, Anglaterra, Holanda i Bèlgica. Durant el projecte es va desenvolupar una tasca molt important dins d'aquest camp utilitzant les mostres de pell del "British Long Term Storage Trials" (BLTST) iniciades el 1935 com a font d'envelliment natural de pells adobades vegetals (Haines, 1991b).

Aquest treball es va portar a terme amb uns 300 volums enquadernats amb pells preparades de maneres diferents. Parells d'aquests llibres es van dipositar per tal de sotmetre'ls a envelliment natural, un a la Biblioteca Britànica de Londres, i l'altre a la Biblioteca Nacional de Wales a Aberystwyth.

L'objectiu del projecte era identificar i quantificar els canvis químics i físics que hi havia en pells històriques i pells adobades vegetals envellides al BLTST, causats per factors ambientals incloent la pol·lució ambiental (determinar si el diòxid de sofre present a l'aire contaminat de Londres, però no de Wales, era el causant de la deterioració). Es pretenia establir els paràmetres i les condicions de mètodes d'envelliment artificial que produïssin els mateixos canvis en les pells noves que en les pells envellides de forma natural, i establir un mètode estàndard per determinar la resistència de pells noves a l'envelliment artificial i els efectes de la conservació de les pells.

Amb els tres tipus de pells (mostres històriques envellides de forma natural, les mostres de BLTST i les pells envellides de forma artificial) es va fer un estudi comparatiu i detallat de les causes i mecanismes de deterioració de la majoria de pells adobades vegetals. Aquestes mostres encara s'estan estudiant amb nova instrumentació científica amb l'esperança d'entendre les causes i els mecanismes de deterioració de la pell a nivell físic i molecular.

Al “Leather Conservation Centre” de Northampton es va començar una recerca al 1986 per determinar l'efecte de condicions ambientals controlades en envelliment de pells artificials per diferents adobaments (Calnan, 1991). L'objectiu era determinar l'ambient ideal per conservar i avaluar els tractaments de conservació, i estudiar els mecanismes involucrats en l'envelliment.

Haines (1991a) i Chahine (1991) van ampliar l'estudi per examinar el rol dels contaminants atmosfèrics àcids, diòxid de sofre i diòxid de nitrogen utilitzant cambres d'envelliment artificial al BLMRA i a França, incloent estudis d'adsorció i desadsorció (Chahine i Rottier, 1997).

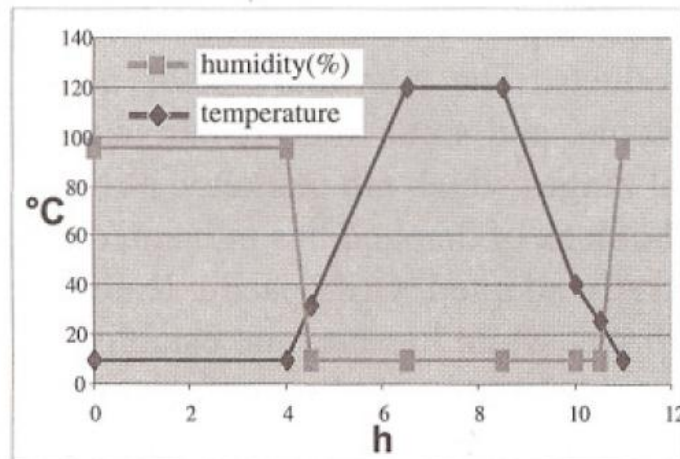
Durant els últims 150 anys els especialistes han estat especulant sobre els mecanismes de deterioració de la pell. La interpretació en pells adobades vegetals es troba en la literatura (Haines, 1991b; Haines, 1991c; Calnan, 1991). Els factors de deterioració considerats s'han centrat en el complex taní / col·lagen i en els aspectes mediambientals.

També s'han realitzat treballs sobre l'envelliment en pell adobada al crom, centrats principalment en l'anàlisi de l'influència d'engreixants i en la formació del crom hexavalent. Aquests estudis s'han desenvolupat utilitzant mètodes d'envelliment accelerat (Püntener, 1996; Sammarco, 1998; Font *et al.*, 1999; Segura *et al.*, 2000; de Volder *et al.*, 2007; Palop *et al.*, 2007a, 2007b).

També cal mencionar estudis amb varis agents de deterioració en polímers sintètics, que en molts casos son polímers proteínics similars al col·lagen (Reich i Stivala, 1971).

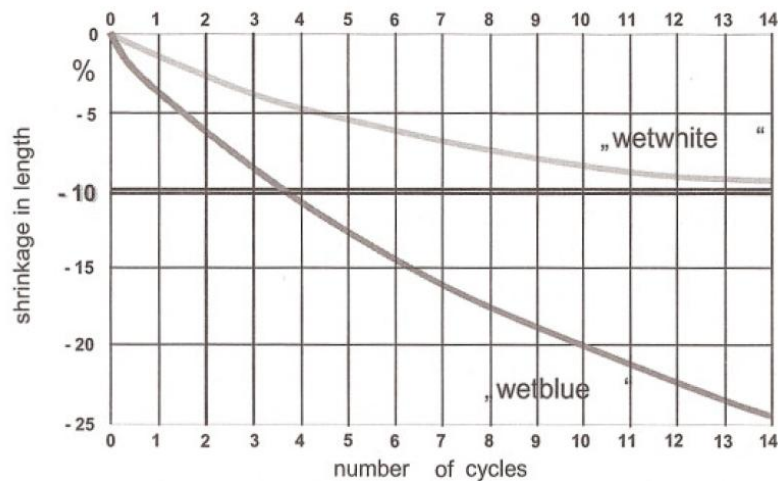
Estudi comparatiu amb pell adobada al crom i pell adobada wet-white

G. Wolf (2001) va estudiar la diferència de comportament de la pell adobada al crom i la pell adobada wet-white sotmeses a condicions d'exposició accelerat al laboratori. Concretament es va utilitzar un assaig d'envelliment accelerat per pells, el “Porsche Test” utilitzat a Europa, que consisteix a exposar la pell a elevada temperatura i elevada humitat de manera successiva. Cada cicle triga 11 hores, i la pell s'exposa a 30 cicles per un total de 2 setmanes. La Il·lustració 2.5 mostra el cicle de l'assaig d'envelliment accelerat del “Porsche Test”.



Il·lustració 2.5: Mètode d'envelliment accelerat "Porsche Test"
 Font: Wolf, 2001

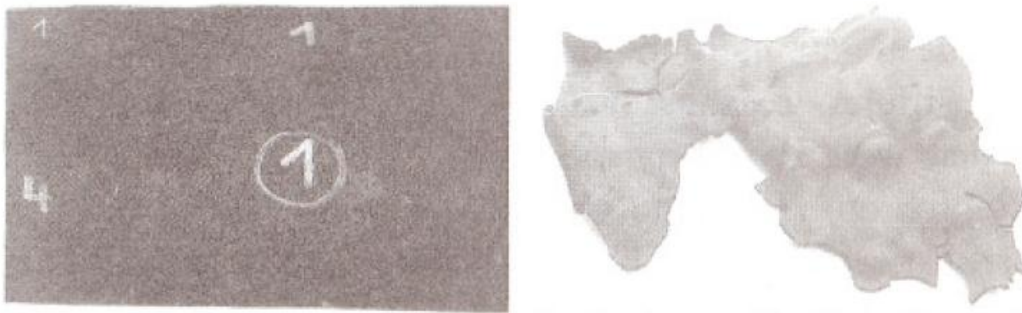
L'assaig no permet excedir el 10% de contracció en la direcció longitudinal. Tal i com es posa de manifest en la Il·lustració 2.6, el comportament de pells adobades al crom i pells adobades wet-white en pells per automoció sotmeses al mateix assaig és molt diferent.



Il·lustració 2.6: Comportament de la temperatura de contracció
 Font: Wolf, 2001

La Il·lustració 2.6 mostra com les pells adobades wet-white es contrauen molt menys que les pells adobades al crom sota les mateixes condicions experimentals. Aquest fet ha comportat que les pells adobades wet-white s'utilitzin per la fabricació dels quadres de comandament dels automòbils.

Tot i així, cal mencionar que si la pell adobada wet-white es sotmet a elevada temperatura i elevada humitat al mateix temps (solapant els màxims de les dues corbes de la II·lustració 2.5) la pell queda totalment degradada tal i com es pot observar en la II·lustració 2.7 (Wolf *et al.*, 2001).



II·lustració 2.7: Pell adobada wet white sotmesa a un Test Porsche estàndard (esquerra), pell adobada wet white sotmesa a un Test Porsche aplicant temperatura i humitat al mateix temps (dreta).

Font: Wolf, 2001

Aquest estudi entre els dos tipus d'adobament va establir que la pell adobada wet-white i la pell adobada al crom mostren un comportament diferent a l'envelliment.

La diferència principal és la resistència a la contracció i l'estabilitat dimensional en proves d'envelliment accelerat de les pells lliures de crom comparades amb les adobades al crom. Però aquest estudi també va aportar una altra informació crucial afirmant que les pells adobades wet-white presenten un greu inconvenient, no són resistents simultàniament a l'exposició a altes temperatures i elevada humitat relativa (Wolf *et al.*, 2001).

2.2.7 Factors de degradació de la pell degut a l'exposició ambiental

En estudis previs s'ha demostrat que la pell respon ràpidament als canvis de l'ambient. La temperatura, la humitat relativa (Hr) i la radiació UV son els tres principals paràmetres ambientals que afecten a la pell d'una manera important (Florian, 1985; Bickley, 1991; Calnan, 1991; Chahine, 1991; Haines, 1991; Larsen 1993, 2000; Kite i Thomson, 2006).

El fenomen de la degradació està connectat a canvis en l'estructura del col·lagen a tots nivells, des de fibres a fibril·les i molècules. Aquesta deterioració pot ser avaluada pel tipus de dany a varis nivells de l'estructura: macroscòpic, microscòpic, mezoscòpic, nanoscòpic i molecular. Les condicions ambientals actuen trencant els enllaços entre les macromolècules, molècules i cadenes.

Els tres factors ambientals s'han de considerar variables multidimensionals, ja que no depenen d'una sola variable sinó que tots tres factors tenen dos o més variables en si mateixos. Els estudis dels efectes dels tres factors demostren que existeixen interaccions importants entre ells (Kite i Thomson, 2006).

Els estudis de degradació en pell i materials de recobriment demostren els efectes que produeixen els tres factors multidimensionals de manera independent i/o combinada:

➤ **La radiació UV**

La llum és perjudicial produint canvis de color, destenyits, erosió de la superfície o pèrdua de tacte, pèrdua de brillo, i fins i tot pot arribar a cremar-se. Kite (2006) indica que el grau de llum s'hauria de mantenir inferior a 50 lx per evitar efectes de degradació.

Per altra banda, també és conegut que l'exposició a la llum de la majoria de pells adobades al vegetal causa un significat descens de la temperatura de contracció i un empitjorament de les propietats sensorials (Font *et al.*, 2010).

La irradiància, que és la intensitat de llum de cada longitud d'ona que arriba a la superfície d'un material, té una relació molt complexa amb la degradació del material. A alts nivells de irradiància es generen molts radicals lliures, de forma que es recombinen entre ells i per tant la reacció amb oxigen o altres molècules és reduïda.

Antigament, la durabilitat dels materials es mesurava únicament amb el temps, es parlava de mesos o anys, sense tenir en compte cap altre factor, però avui en dia es mesura per dosis de llum específica. L'espectre de llum solar total inclou des de 295 a 2500 nm de longitud d'ona, mentre que el rang de la porció de llum solar UV només va de 295 a 385 nm de longitud d'ona.

Es va postular que la porció UV de l'espectre solar és el responsable de la majoria de les degradacions de materials de llum induïda. Aquest postulat es confirma a l'observar que hi ha molt millor correlació

entre la degradació dels materials i la dosis de llum UV que comparat amb la dosis total solar (Hardcastle III, 1999b).

La radiació UV moltes vegades es defineix com el principal factor accelerador de l'envelliment, limitant la vida d'un material.

➤ **La temperatura**

La temperatura no causa importants deterioracions a la pell per si sola, tot i que canvis bruscs de temperatura poden causar danys significatius. La temperatura pot arribar a causar degradacions d'oxidació tèrmica amb posteriors reaccions que acceleren subsegüents reaccions d'envelliment. L'augment de temperatura també pot accelerar reaccions d'envelliment fotolític i hidrolític.

En termes generals, es parla de que un augment de 10°C de la temperatura fa doblar la velocitat de reacció de qualsevol procés de degradació. De manera, que a més de la radiació, la temperatura és el factor més important en els processos d'envelliment de materials (Weathering test methods, 24 de setembre de 2010).

L'augment de la temperatura en condicions de radiació UV incrementa la degradació degut principalment a la generació de reaccions secundàries. A altes temperatures les molècules tenen més mobilitat, fet que comporta que els radicals lliures creats pels processos fotoquímics es separin més ràpidament. Llavors la recombinació és més difícil facilitant les reaccions secundàries.

Respecte a l'efecte de la temperatura en la degradació dels materials, es coneix que pot afectar a la velocitat de les reaccions i als mecanismes de reacció, i pot tenir interaccions amb la humitat. S'ha de tenir present que existeixen diferents temperatures, com ara la temperatura de l'ambient i la temperatura del material. Les característiques de la superfície dels materials (reflectància, transmitància, absorptància) interaccionen amb la temperatura ambiental i la irradiància solar per determinar la temperatura de la superfície dels materials. (Hardcastle III, 1999b).

➤ **La humitat**

La humitat, o l'aigua que conté actua com a reactiu químic en moltes reaccions hidrolítiques d'envelliment i galvàniques i també actua com a estressant físic de la pell, accelerant la pèrdua de propietats físiques de la pell. Si la humitat relativa de l'ambient és elevada, per sobre de 65%, es pot formar floridura que taca la pell. Si la humitat és baixa, inferior a 40%, la pell pot perdre part de la seva flexibilitat i tenir tendència a esquinçar-se. Canvis d'humitat també poden produir canvis importants a l'àrea de la pell (Kite i Thomson, 2006).

A l'igual que en el cas de la llum i de la temperatura, la humitat també és un variable multidimensional, ja que té molts nivells d'influència en la degradació de materials. Depenent de si la humitat es troba en forma de gas, líquid o sòlid la influència és diferent. Aquesta interacció de temperatura-humitat és similar a la interacció freqüència-temps (Hardcastle III, 1999b).

Estudis recents demostren que la humitat és un dels factors més importants en la degradació dels processos de degradació de materials de recobriments, adquirint un rol crític en la degradació de materials. (Hardcastle III, 2007a).

2.2.8 Els mecanismes de deterioració de la pell

A continuació es classifiquen i comenten els mecanismes de deterioració i els agents deteriorants estudiats fins al moment.

A. Hidròlisis àcida

En forma líquida l'aigua conté algunes molècules en forma de ions hidroni o oxoni positius (H_3O^+) i ions hidroxils negatius (OH^-). Els ions oxoni causen el trencament d'enllaços en estructures iòniques, aquest fenomen s'anomena hidròlisis.

En la pell, el diòxid de sofre es transforma en triòxid de sofre amb l'efecte de la llum. Aquest s'absorbeix pels tanins presents en la pell adobada vegetal. Amb l'humitat de la pell el triòxid es transforma en àcid sulfúric produint ions oxoni actius, que trenquen els enllaços entre els aminoàcids del col·lagen. En la pell hi ha altres àcids que poden generar també hidròlisis àcida (Kite i Thomson, 2006).

El calor, el pH baix i la humitat son els factors que incrementen la hidròlisi àcida.

S'ha demostrat que la hidròlisi àcida procedent de pol·lució ambiental àcida té una acció inhibidora de la descomposició oxidativa del col·lagen (Larsen, 1993, 2000).

B. Oxidació

L'oxidació inclou la pèrdua d'electrons d'un compost químic amb un augment de valència positiu. L'oxidació es pot iniciar degut a l'efecte de l'oxigen, la llum, la calor i la presència de radicals lliures d'energia elevada.

Els radicals lliures es troben en la majoria de reaccions d'oxidació. Els radicals son grups molt reactius d'àtoms que contenen electrons desaparellats com el N., NO. o O₂.. La seva reactivitat depèn de la temperatura i de la seva concentració química.

La majoria de radicals lliures involucrats en la deterioració de la pell es formen per la radiació (visible i UV), contaminants atmosfèrics com ara l'ozó, òxids de nitrogen, diòxid de sofre, peròxids d'agents oxidants, productes d'autoxidació de grasses i tanins.

Pryor (1976) considera que en totes les oxidacions de molècules orgàniques intervenen radicals lliures i intermediaris.

B.1. La llum – fotòlisis i fotoxidació

L'espectre de radiació òptica s'estén des de l'ultraviolat llunyà, passant per la regió visible fins l'infraroig proper, des de la longitud d'ona de 200 nm fins els 1400 nm (McNeill, 1992). Els enllaços de les macromolècules tenen energies entre 300 i 500 kJ·mol⁻¹. La llum visible i infraroja té energies massa baixes per trencar aquests enllaços, però la llum ultraviolada té una longitud d'ona inferior a 400 nm sent suficientment forta per trencar els enllaços.

Però perquè la llum ultraviolada causi fotòlisis hi ha d'haver grups cromòfors. Normalment l'energia dels fotons de llum que absorbeixen els compostos químics es transforma en llum o calor, però de vegades en compostos sensibles a la llum (colorants) es produeixen canvis moleculars que s'expressen com a pèrdua de color.

La fotòlisis en polímers és capaç de trencar els enllaços C-C de la cadena del polímer, causant escissió de la cadena, trencaments i producció de fraccions de baix pes molecular, incloent monòmers (Reich i Stivala, 1971). Aquest fet fa que el col·lagen fortament deteriorat pugui tenir una temperatura de contracció de 20°C, mentre que la normal és de 65°C.

En presència d'oxigen la reacció de la llum s'anomena fotoxidació. Aquest fenomen produeix als polímers una pèrdua de resistència mecànica, trencament, canvis de solubilitat, disminució de pH i canvi de color. Aquests fenòmens estan causats per l'escissió de la cadena, canvis en la relació amorf-cristal·lí, canvis de densitat i producció de nous grups funcionals i grups àcids.

B.2. Autoxidació de lípids

L'autoxidació és la oxidació de materials orgànics amb radicals que es generen perpètuament ells mateixos. Durant el processat de pells s'incorporen grasses o olis, els més comuns són els triglicèrids, formats per una molècula de glicerol i tres àcids grassos. Els àcids grassos insaturats són susceptibles d'oxidació. Els olis insaturats a través de les reaccions en cadena de radicals lliures poden generar tant una superfície gomosa com una superfície dura (Mills i White, 1987).

B.3. Contaminants atmosfèrics: ozó, diòxid de sofre, diòxid de nitrogen i diòxid de carboni.

L'ozó és un agent oxidant fort, sent el component més reactiu dels contaminants atmosfèrics. Reacciona amb molts tipus de molècules orgàniques formant radicals lliures.

El diòxid de sofre, com ja s'ha comentat abans pot generar hidròlisi àcida, però també oxidacions, ja que el triòxid de sofre pot generar ozó.

El diòxid de nitrogen és un fort catalitzador d'oxidacions d'àcids grassos poliinsaturats.

El diòxid de carboni és un dels contaminants més comuns, amb llum i humitat accelera la generació de radicals hidroxils, tot i que hi ha poques referències del paper del diòxid de carboni en la deterioració de pells.

C. Metalls i sals

Durant les diferents fases del processat de pells s'apliquen metalls com ara biocides o blanquejants. Des del punt de vista d'agent deteriorant es pot considerar que molts metalls com ara el cobalt, el coure o el ferro actuen com a catalitzadors dels processos d'oxidació, causant autooxidació o peroxidació dels àcids grassos. Hi ha varis estudis sobre la degradació del col·lagen per la presència de metalls (Stambolov, 1996; Florian, 1987) i de sals (Ciferri, 1971; Thampuran *et al.*, 1981).

Referent a les sals, com més grau d'adsorció (enllaç iònic) tingui la sal a la proteïna de la pell més deterioració causarà a la pell. No s'ha de menysprear la concentració que pugui arribar a adquirir les sals, ja que com que la humitat de la pell va disminuint durant el procés d'envelliment la concentració de les sals pot acabar sent elevada.

D. Calor

La degradació tèrmica pot portar a una separació irreversible de les tres cadenes que formen la triple hèlix del col·lagen.

La calor externa i la humitat dels materials són dos factors interconnectats. La fluctuació de calor pot fer perdre l'habilitat de la pell d'adsorbir humitat, tornant-se dura i trencadissa. A la vegada, la fluctuació d'humitat pot produir canvis ràpids de temperatura interna.

La pell degradada a nivell de porus i fibres pot guanyar i perdre humitat més ràpidament que una pell en bon estat. Aquest fet és degut a que una degradació equival a una pèrdua del grau d'adobament.

E. Aigua

Hi ha dos tipus d'aigua, l'aigua multicapa (o aigua lliure) i l'aigua enllaçada molecularment. La pèrdua d'aquesta última comporta l'alteració dels enllaços inter i intramoleculars causant rigidesa irreversible i finalment la desnaturalització de les proteïnes interfibril·lars.

L'activitat de l'aigua pot accelerar l'oxidació a través de l'inflament de les macromolècules creant posicions de catàlisi addicionals. A més el contingut d'aigua pot fer variar el pH. L'envelliment pot fer perdre el contingut d'aigua, augmentant el contingut d'àcids a la pell, i per tant baixant el pH.

La corba d'histéresis de l'aigua o isoterms, són les corbes d'adsorció i desadsorció (Florian, 1985, 1987). Després de moltes fluctuacions d'humitat adsorbint i desadsorbint vapor d'aigua disminueix la capacitat d'adsorció de la pell, convertint-lo en un material rígid. Això és degut a l'alineació dels polímers amb nous ponts d'hidrogen entre ells, enlloc dels enllaços amb aigua.

L'aigua actua com solvent en les reaccions químiques hidrolítiques incrementant la velocitat d'aquestes. Disminuint la quantitat d'aigua s'augmenta la concentració de productes químics que poden provocar altres reaccions.

El col·lagen

Concretament en el cas del col·lagen, la hidròlisi de les cadenes polipeptídiques de col·lagen involucra el trencament d'enllaços C-N dels pèptids, formant pèptids petits o aminoàcids lliures. En canvi,

l'oxidació del col·lagen es restringeix a segments concrets carregats de la cadena peptídica de col·lagen.

Durant el projecte STEP Leather es van generar moltes composicions del percentatge dels diferents aminoàcids en pells. Els aminoàcids poden convertir-se per oxidació en altres aminoàcids a través de transaminació, descarboxilació oxidativa o desaminació. Després els aminoàcids es poden oxidar en àcids orgànics o amoníac.

Varis treballs han estudiat si el número de terminals-N es pot mesurar com a grau de deterioració de la pell (Vilmont, 1993), i la presència de productes trencats com amoníac i àcids orgànics.

Els agents adobants vegetals es trenquen en condicions oxidatives i hidrolítiques àcides, i els productes trencats poden promoure trencaments oxidatius i hidrolítics del col·lagen. De manera que hi ha moltes interaccions a diferents nivells.

Com a conclusió es pot afirmar que els principals agents de deterioració son 2: hidròlisis i oxidació. Les dues reaccions es troben influenciades per l'ambient (aigua, calor, llum, pH, gasos...) encara que tenen mecanismes i resultats diferents. L'hydròlisis, a través del diòxid de sofre present en la pol·lució ambiental àcida causa ambient àcid, i també causa l'oxidació a través de radicals lliures d'energia elevada procedents de la llum, ozó, diòxid de sofre i reaccions químiques específiques. Altres agents de deterioració menys importants son la calor, la humitat i els gasos àcids.

Quan la pell s'exposa a la llum o a altes temperatures, absorbeix energia la qual indueix reaccions fotoquímiques per mecanismes radicalaris. En primer lloc, els compostos químics es trenquen i formen radicals lliures. En segon lloc, aquests radicals reaccionen immediatament amb l'oxigen per formar radicals peròxid. Posteriorment aquests radicals peròxid reaccionen amb els components orgànics de la pell, és a dir, colorants, agents adobants i engreixants, trencant alguns dels enllaços entre els productes citats i el col·lagen (Püntener, 1996; Sammarco, 1998; de Volder *et al.*, 2007). És conegut com els olis insaturats formen radicals lliures quan s'exposen a la llum. (Font *et al.*, 1999; Segura *et al.*, 2000; Palop *et al.*, 2007a, 2007b).

Pel què fa a la pell adobada al crom es preveu que es produeixi una petita quantitat de crom hexavalent, ja que és conegut que la formació de crom hexavalent en la pell és degut a l'oxidació per aire subjecte a la llum i a la calor (Sammarco, 1998; Font *et al.*, 1999; Segura *et al.*, 2000; Palop *et al.*, 2007a, 2007b; de Volder *et al.*, 2007; Deflorian, *et al.*, 2007).

Com s'ha detallat en aquest apartat, durant els últims anys s'ha avançat molt en l'estudi dels mecanismes de deterioració de la pell, però com cita Kite "Els químics de la pell han estat especulant sobre el procés de deterioració durant els últims 150 anys, i és possible que segueixin especulant 150 anys més"¹.

2.2.9 Determinació del grau de degradació de la pell

Un examen organolèptic pot donar molta informació del grau de degradació de la pell, la superfície de la pell pot revelar el seu estat. El color, el tacte i un lleuger fregament de la superfície pot confirmar si la pell està danyada, també si la pell és flexible o dura, i fins i tot l'olor dona informació de l'estat de la pell. Aquest tipus d'examen és útil principalment en pells adobades al vegetal. Larsen va desenvolupar un tipus d'examen sistemàtic basat en el tacte (Larsen *et al.*, 1994, 1996).

Altres mètodes que s'han desenvolupat amb l'objectiu d'avaluar la degradació de la pell, principalment d'objectes històrics, són mètodes químics. Hendricus van Soest (1984) del Central Research Laboratory d'Amsterdam va desenvolupar un mètode que consta de varis anàlisis com ara pH, sulfats, grassa i humitat. Wouters (1996) proposa un mètode basat en l'anàlisi de matèria volàtil, temperatura de contracció, pH, anions (sulfats, clorurs, fosfats i nitrats), tipus de tanins i contingut, grassa i cations (alumini, crom i ferro).

Els paràmetres més importants per determinar el grau de degradació de la pell son:

➤ **Temperatura de contracció (Tc)**

És la temperatura on la pell pateix un encongiment sobtat i irreversible en una tercera part de la seva àrea original quan s'escalfa gradualment submergit en aigua. La temperatura de contracció depèn de la pell i el tipus d'adobament.

¹ KITE, M.; THOMSON, R. (2006). *Conservation of leather and related materials*. Ed. Elsevier, Oxford.

Una propietat del col·lagen és que mostra una contracció o encongiment longitudinal sobtat quan s'escalfa en aigua. Aquest fenomen és degut a que les cadenes de molècules es troben en una forma estesa mantinguda en aquesta forma gràcies a enllaços d'hidrogen. Quan el col·lagen s'escalfa i s'arriba a un punt on l'energia aportada excedeix la dels enllaços d'hidrogen, es produeix un alliberament sobtat de la forma estesa i les fibres es contrauen quedant amb una consistència de goma.

El col·lagen de pell de mamífer sense cap tipus de procés químic mostra una contracció al voltant de 65°C. Els enllaços químics entre els agents adobants i el col·lagen augmenten la temperatura de contracció depenent de la naturalesa del procés i dels agents utilitzats. En el sector adober, la temperatura de contracció és un paràmetre de gran utilitat per mesurar el grau d'estabilització del col·lagen en la pell.

Quan l'envelliment de la pell aporta degradació hidrolítica o oxidativa del col·lagen, es produeixen trencaments en les cadenes de molècules i canvis químics en la composició d'aquestes molècules. Aquests dos fenòmens produeixen una disminució de la temperatura de contracció.

La diferència entre la Tc de la pell nova i la pell envellida dóna una indicació dels canvis químics que han succeït al complex col·lagen / agents adobants. Alhora aquests canvis químics són els responsables dels canvis físics de la pell. Per tant, la Tc dóna una gran informació sobre el grau de deterioració de la pell.

Com a procés tèrmic, la contracció és una transició que té associada canvis d'energia, sent un procés endotèrmic. Quan es produeix un envelliment, la temperatura de contracció disminueix, el què significa que hi ha una reducció de la quantitat d'energia requerida pel procés de contracció. Però la contracció no és només un procés tèrmic sinó que és un procés hidrotèrmic de la pell, sent la quantitat d'aigua present en la pell un paràmetre important per la transició.

Això significa, que l'humitat de l'ambient pot contraure les pells a una temperatura relativament baixa, i a més sent la quantitat d'energia requerida molt més baixa.

➤ **pH**

Tot i que durant molts anys es va pensar que el pH era el factor predominant en l'avaluació de pells envellides, el 1975 Raistrick va avaluar pell de "Long Term Deterioration Trials" portats pel "British

Leather Manufacturers' Research Association" (Raistrick, 1977). Va demostrar que els valors de pH inicials mesurats en la dècada dels anys 30 no tenien cap relació amb la deterioració mostrada durant la dècada dels 70. Mentre que la pell amb un pH inferior no es va deteriorar, la pell amb un pH més elevat es va degradar seriosament.

➤ **Sulfats**

Històricament la deterioració de la pell estava lligada a la presència de sulfats, que provenien de l'àcid sulfúric. Però s'ha de tenir en compte que s'utilitzen molts productes per la fabricació de pells que contenen sulfurs, com ara el sulfur de sodi pel depilat.

➤ **Grassa**

Olis i grasses son afegits a la pell durant la seva fabricació per prevenir que les fibres s'uneixin i per obtenir la flexibilitat i grau de tou desitjat. Durant el procés d'envelliment part d'aquests compostos poden desaparèixer.

➤ **Humitat**

Històricament es considerava que una pell envellida absorbeix i dessaboreix menys quantitat d'humitat i més lentament que una pell nova. Recentment han aparegut estudis (Hallebeek, 1994) demostrant que aquesta afirmació no és sempre certa, particularment quant les pells degradades contenen productes higroscòpics.

2.3 Metodologia

2.3.1 Mètodes

Al llarg de la present Tesi es pretén avaluar els tres tipus de degradacions possibles: mecànica, química i organolèptica. S'utilitzen normes de la Unió Internacional d'Associacions de Químics i Tècnics de la Indústria del Cuir (IULTCS), concretament normes IUP que són procediments per assajos físics, normes IUF són procediments per assajos de solideses i normes IUC que són mètodes per anàlisis químics.

Concretament els anàlisis que s'utilitzen durant aquest estudi per avaluar la degradació de les pells son els següents:

➤ **Mesura de la resistència a l'esquinçament**

IUP 8 equivalent a la ISO 3377-2:2002.

Aquest mètode determina la capacitat de la pell a resistir tensions multidireccionals. Per tal de portar-ho a terme s'utilitza un dinamòmetre (J.BOT, model 853) fixant la mostra de pell en una ranura i posteriorment separant l'abraçadora a velocitat constant fins a causar un esquinçament complet de la pell (norma IUP 8, 2000).

➤ **Mesura de la distensió i resistència de flor en l'assaig d'esclat**

IUP 9 equivalent a la ISO 3379:1976.

Aquest test es porta a terme a la cara superior de la pell utilitzant un elastòmer (Giuliani, model IG/LAST/D). La pell és deformada progressivament fins que apareix el primer esclat adquirint una forma cònica. L'acció no s'atura fins que s'aconsegueix un trencament total (norma IUP 9, 1960).

➤ **Mesura de la temperatura de contracció**

IUP 16 equivalent a la ISO 3380:2002.

La temperatura de contracció es determina submergint una banda de pell en una mescla d'aigua i glicerina sotmesa a un augment de temperatura lent. La temperatura de contracció és doncs la temperatura en la qual la proveta de pell pateix un encongiment definit (norma IUP 16, 2000).

➤ **Mesura del grau de tou de la pell**

IUP 36 equivalent a la ISO 17235:2002.

S'utilitza un equip Softness (BLC, model ST300). Consta d'una barra cilíndrica de massa definida ($530 \text{ g} \pm 10 \text{ g}$) que descendeix a una velocitat específica cap a una àrea fermament subjectada de pell. La distensió de la pell produïda s'enregistra com el grau de tou (norma IUP 36, 2000).

➤ **Determinació de la solidesa del color de la pell a la gota d'aigua**

IUF 420 equivalent a la ISO 15700:1998.

Aquest assaig determina el temps necessari per a que una gota d'aigua de 0.15 ml situada a la superfície de la pell penetri a l'interior. Addicionalment, s'avalua qualsevol canvi possible en l'aspecte de la pell una vegada s'ha secat la gota. Una pell es diu que te repelència a l'aigua quan una gota posada en la seva superfície tarda més de 15 minuts en ser absorbida i no causa cap canvi de color ni defecte apreciable (norma IUF 420, 1975).

➤ **Determinació de la solidesa del color de la pell al fregament**

IUF 450 equivalent a la ISO 11640:1993.

Es determina el comportament de la superfície de la pell al fregament amb un material tipus feltre amb un equip Veslic (Giuliani, model IG/10MOD). S'efectuen dos tipus d'assajos amb el feltre sec i un altre amb el feltre humit. En l'assaig el feltre pot acolorir-se més o menys degut a la transferència de qualsevol tipus de matèria acolorida, per exemple: acabat, pigment, colorant i pols d'esmerilat, de manera que el color i la superfície de la pell poden quedar alterats. (norma IUF 450, 1987).

➤ **Determinació de les matèries solubles en diclorometà (grasses i altres)**

IUC 4 equivalent a la ISO 4048:2008.

Aquest mètode permet la determinació de la quantitat de grasses extraïbles de la pell (bàsicament no polars com triglicèrids i àcids grassos lliures) utilitzant un aparell Soxhlet. Aquest aparell utilitza la solubilitat d'aquestes grasses en un dissolvent no polar com el diclorometà (norma IUC-4, 1965).

➤ **Determinació de matèries orgàniques i inorgàniques solubles en aigua**

IUC 6 equivalent a la ISO 4098:2006.

Concretament es determina les matèries solubles en aigua, matèries inorgàniques solubles en aigua i matèries orgàniques solubles en aigua. Amb aquest mètode es pot determinar el contingut de readobants i sals inorgàniques de la pell. Una quantitat de pell triturada en aigua s'agita i es filtra i s'asseca a 102°C. El resultat s'expressa com a percentatge en pes i s'identifica com a matèria soluble total. Després, es tracta amb àcid sulfúric i es calcina a la mufla a 800°C. La resta de la calcinació es pesa i es determina la quantitat de matèria inorgànica soluble. La matèria orgànica soluble es determina restant la matèria inorgànica soluble de la matèria soluble total (norma IUC 6, 2002).

➤ **Determinació del contingut de crom hexavalent**

IUC 18 equivalent a la ISO 17075:2007.

El Crom (VI) soluble és extret de la mostra a pH 7,5 – 8,0, lixiviat amb corrent de gas inert (N₂). En solució lleugerament àcida, el Cr(VI) oxida la 1,5-difenilcarbàcida a 1,5-difenilcarbazona, per donar una coloració vermell-violeta. Aquesta solució és susceptible d'una determinació fotomètrica amb un espectrofotòmetre UV-VIS Unicam model UV2 (norma IUC 18, 1998).

➤ **Pèrdua del color de les pells**

S'utilitza un espectrofotòmetre Datacolor International, model Spectraflash SF300 el qual mesura la reflectància de la mostra. Amb aquesta tècnica la mostra no requereix de tractaments previs per

ser analitzada. Els resultats s'expressen com a percentatge de variació de color en relació a la mostra en blanc (sense exposició).

➤ **Espectre infraroig de la superfície de les pells**

S'utilitza un equip Espectròmetre Infraroig amb el mòdul de Reflectància Total Atenuada (Perkin-Elmer Spectrum One FTIR with UATR accessory) i software Spectrum v5.0.1. Els espectres infrarojos es realitzen amb el sistema de Reflectància Total Atenuada (ATR) amb l'objectiu de que la radiació infraroja penetri només en la superfície de la pell. Amb aquesta tècnica la mostra no requereix de tècniques especials de tractament previ per ser analitzades però s'ha d'aconseguir un contacte total amb la superfície del prisma durant l'anàlisi.

➤ **Observació amb un estereomicroscopi**

S'utilitza un estereomicroscopi Leica 125 MZ equipat amb càmera digital. S'avaluen les diferències de la superfície de les pells a pocs augments. Aquesta determinació no requereix de cap tipus de preparació de la mostra prèvia a l'observació.

➤ **Observació amb un SEM**

S'observa a nivell microscòpic la morfologia de les pells amb un microscopi electrònic d'escaneig (SEM) (JEOL, JSM 6400). Per la preparació de la mostra es retalla una micromostra de la pell, es col·loca en un portamostres amb tira adhesiva, i es col·loca a la cambra de buit del propi microscopi. Aquest tipus d'observació permet estudiar els canvis en l'estructura fibrosa de la pell.

2.3.2 Estructura de la recerca

La recerca desenvolupada durant la Tesi s'estructura en 6 estudis científics diferents:

1. Envelliment de pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental (ESTUDI 1).

Aquest estudi inicial va obrir la recerca sobre els mecanismes de deterioració i envelliment de pells al crom, que és l'adobament més utilitzat, sotmetent les mostres a un ambient natural. Concretament una exposició directa a la intempèrie en un clima mediterrani.

2. Envelliment de pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental (ESTUDI 2).

Amb aquest estudi, bàsicament es pretenia repetir l'estudi anterior però amb pell adobada wet-white, ja que la tendència actual de pell per tapisseria sembla que va dirigida a evitar el crom.

3. Envelliment de pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient artificial tropical (ESTUDI 3).

Es va pretendre repetir el primer estudi però incrementant la temperatura i la humitat ambiental per tal d'avaluar el comportament de la pell adobada al crom en condicions extremes. Es va afegir la radiació UV perquè la literatura existent l'identifica com un paràmetre clau en el procés de deterioració de la pell.

4. Envelliment de pell adobada wet-white degut a l'exposició a un ambient artificial tropical (ESTUDI 4).

El desenvolupament d'aquest estudi va permetre completar el treball realitzat fins el moment, sotmetent la pell adobada wet-white a les mateixes condicions ambientals extremes que la pell adobada al crom.

5. Efecte de la temperatura, humitat relativa i radiació UV en pell adobada al crom (ESTUDI 5).

Per tal de comprovar l'efecte dels tres paràmetres (temperatura, humitat i radiació UV) en l'envelliment de les pells adobades al crom, es va portar a terme una sèrie d'assajos definits a través d'un disseny experimental multifactorial.

6. Efecte de la temperatura, humitat relativa i radiació UV en pell adobada wet-white (ESTUDI 6).

L'últim estudi tenia l'objectiu de poder obtenir l'efecte dels tres mateixos paràmetres estudiats anteriorment però en la pell adobada wet-white, sotmetent aquesta pell a la mateixa sèrie d'assajos anteriors.



ESCOLA D'ENGINYERIA D'IGUALADA
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Departament d'Enginyeria Química
Escola d'Enginyeria d'Igualada
Programa de Doctorat d'Enginyeria de Projectes i Sistemes

**Tesi presentada per obtenir el títol de Doctora per la Universitat
Politécnica de Catalunya**

CONTRIBUCIÓ A L'ESTUDI DE LA DEGRADACIÓ I ENVELLIMENT DE LA PELL

Autora: Montse Jorba Rafart

**Directors: Anna Bacardit Dalmases
Lluís Ollé Otero**

Barcelona, desembre de 2011

Part III

Part experimental

3 ESTUDI 1: Envelliment de pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental

3.1 Introducció

L'objectiu d'aquest estudi inicial era estudiar el comportament de la pell adobada al crom en condicions ambientals de clima mediterrani, el qual es caracteritza per càlids i secs estius i freds i humits hiverns, en pell acabada i sense acabar.

Amb aquest estudi es pretenia obtenir unes primeres conclusions sobre el comportament de la pell, sent el punt de partida de la Tesi.

Concretament, aquest estudi aspirava avaluar els processos físics i químics associats a la deterioració de pell adobada amb sals inorgàniques, i també avaluar l'efecte de l'acabat en les pells. Les mostres de pell es van exposar durant vuit mesos a exposició directa ambiental per avaluar les seves propietats.

3.2 Experimental

3.2.1 Preparació de les pells

Les proves es van fer amb pells espanyoles vacunes adobades al crom i rebaixades a 1.2-1.3 mm. Les pells es van neutralitzar primer a pH = 5.3, es van readobar utilitzant agents sintètics i resines, es van tenyir amb colorant negre, es van engreixar utilitzant oli marí oxi-sulfitat, lecitina de soja i sèu de bou sulfonat. Després, les pells es van assecar (buit-aire) i es van bombejar. En la Taula 3.1 es detalla la formulació d'adobament al crom descrita anteriorment.

Cadascuna de les pells es van partir en dues fulles, les fulles esquerres es van utilitzar com a pell sense acabat, mentre que les fulles dretes es van processar per obtenir pells amb acabat.

Les fulles dretes es van acabar aplicant un fons a pistola, utilitzant pigment, oli, cera, resina acrílica i dos tipus de poliuretà (en total 3-4 g/peu²) i premsant a 80 °C / 80 bar / 1". També es va aplicar un top a pistola utilitzant dos tipus de poliuretà, reticulant (en total 0.5 g/peu²) i premsant a 80 °C / 80 bar / 1". Per últim les pells es van bombejar i pinçar. La formulació del procés d'acabat es llista a la Taula 3.2.

FORMULACIÓ ADOBAMENT AL CROM			
<i>(En pell wet-blue rebaixada a 1.2-1.3 mm):</i>			
<u>Neutralització</u>	100%	H ₂ O 30°C	
	0.2%	Àcid acètic (1:5)	rodar - 15'
			Escórrer bany
	150%	H ₂ O 40°C	
	1%	Colorant directe negre	rodar - 15'
	4%	Agent readobant	rodar - 1 h
	1.5%	Formiat sòdic	rodar - 10'
	1%	Lecitina de soja	rodar - 10'
	1.5%	Bicarbonat sòdic (1:5)	lentament rodar – 2 h (≠)
			pH = 5.2 – 5.4
			Escórrer bany
<u>Tintura-readobament</u>	50%	H ₂ O 25°C	
	4%	Agent readobant	
	2%	Colorant negre de penetració	
	3%	Sintètic naftalè-sulfònic	rodar – 2 h (≠) pH = 4.8 – 5.0
			Escórrer bany
	200%	H ₂ O 60°C	rodar – 10'
			Escórrer bany
<u>Engreix</u>	150%	H ₂ O 60°C	
	3%	Éster fosfòric	
	2%	Sèu de bou sulfatat	
	4%	Oli marí oxi-sulfatat	rodar – 1 h
	0.7%	Àcid fòrmic (1:5)	rodar – 15' pH = 3.8 – 4.0
			Escórrer bany
	200%	H ₂ O 25°C	rodar – 10'
			Escórrer bany
			Descarregar
			Reposar 24 h
			Escórrer – repassar
			Buit
			Estovar

Taula 3.1: Formulació de la pell adobada al crom

FORMULACIÓ DE L'ACABAT	
<u>Fons</u>	75 Pigment 75 Cera 75 Lligant proteínic 475 Aigua 100 Resina acrílica 100 Poliuretà 1 100 Poliuretà 2 4 x pigmentadora (total 4 g/peu ² sec) Premsar 80°C / 80 bar / 1''
<u>Top</u>	200 Poliuretà per top 1 250 Poliuretà per top 2 40 Silicona 450 Aigua 6 Reticulant 2 x pigmentadora (total 0.5 g/peu ² sec) Premsar 80°C / 80 bar / 1'' Bombejar 5 h Pinçar 60% 40°C

Taula 3.2: Formulació de l'acabat

Els productes químics emprats en les formulacions són els productes utilitzats normalment en la indústria de la pell.

3.2.2 Proves d'envelliment

Les pells es van exposar amb una inclinació de 45° orientades cap al sud segons la norma ISO 877:1994 mètode A (exposició directa a la intempèrie). Es van situar a la ciutat d'Igualada (Espanya) amb unes coordenades geogràfiques de 41°35'N, 1°37'E, una alçada sobre el nivell del mar de 350 m i una quantitat total de pluja per any al voltant de 504 mm.

Durant el període d'exposició s'obtenien diàriament dades d'humitat ambient, pluja, temperatura màxima i mínima i radiació solar des de l'Institut Nacional Espanyol de Meteorologia (www.aemet.es). Les dades del temps durant l'exposició es presenten a la Taula 3.3.

Característiques	Any 2008							
	Març	Abr.	Maig	Juny	Jul.	Ag.	Set.	Oct.
Temp. màxima (°C)	23.2	24.2	30.5	36.1	34.8	36.4	31.3	27.7
Temp. mínima (°C)	-0.8	2.3	4.7	9.8	11.7	13.8	7.6	1.3
Humitat ambient (%)	71.6	76.2	67.7	62.8	64.9	65.6	67.9	74.9
Pluja (mm)	51.7	117.8	9.5	53.5	50.8	29.6	12.6	93.8
Radiació solar (W/m ²)	859	989	999	999	990	949	859	763

Taula 3.3: Condicions climàtiques mensuals durant el període d'exposició

La superfície de les pells va arribar a temperatures al voltant de 68°C. El temps d'exposició va ser de vuit mesos. Les mostres es van analitzar abans de l'exposició (blanc) i després de 20, 40, 80, 120 i 180 dies d'exposició.

3.2.3 Avaluació de l'envelliment

Es va analitzar la degradació química, física i mecànica a través dels mètodes d'anàlisi llistats a l'apartat 2.3.1.

Els productes químics que es van utilitzar per les proves analítiques eren de grau de laboratori. Els resultats es van obtenir de la mitja de tres mesures diferents.

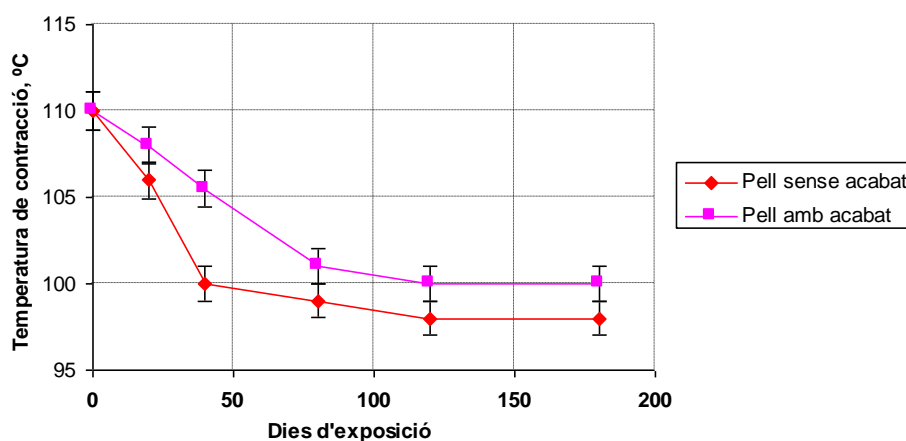
3.3 Resultats

A l'Annex B es troben els valors de tots els resultats experimentals obtinguts en aquest estudi.

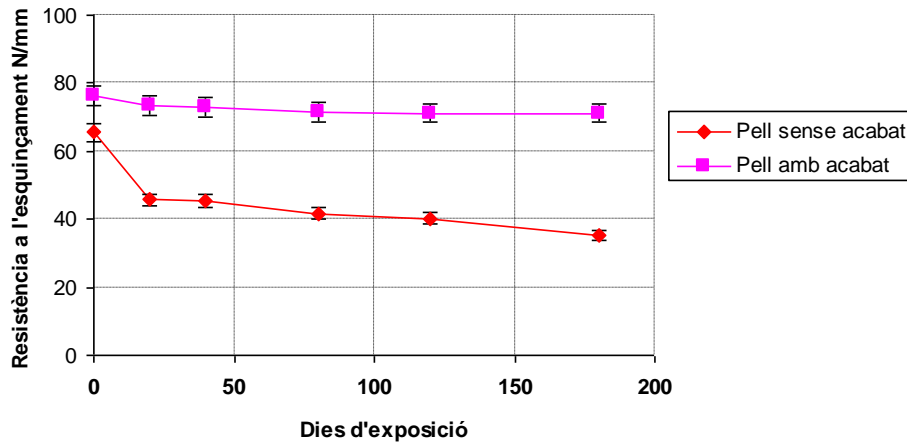
3.3.1 Degradació de les propietats físiques i solideses

Per avaluar la degradació física es va portar a terme la mesura de la temperatura de contracció, la resistència a l'esquinçament i la distensió de flor. Els resultats es mostren en la Il·lustració 3.1, 3.2 i 3.3.

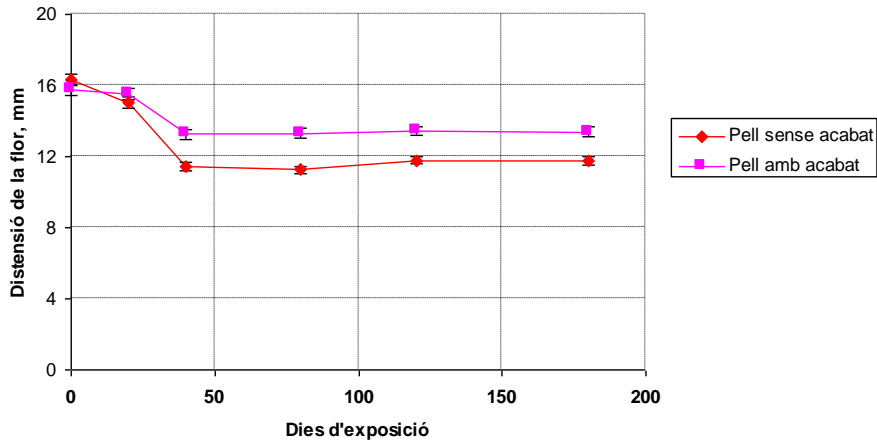
Les propietats de solideses es van avaluar mitjançant la determinació de la solidesa del color al fregament i a la gota d'aigua. Els resultats s'expressen en les Il·lustracions 3.4 i 3.5.



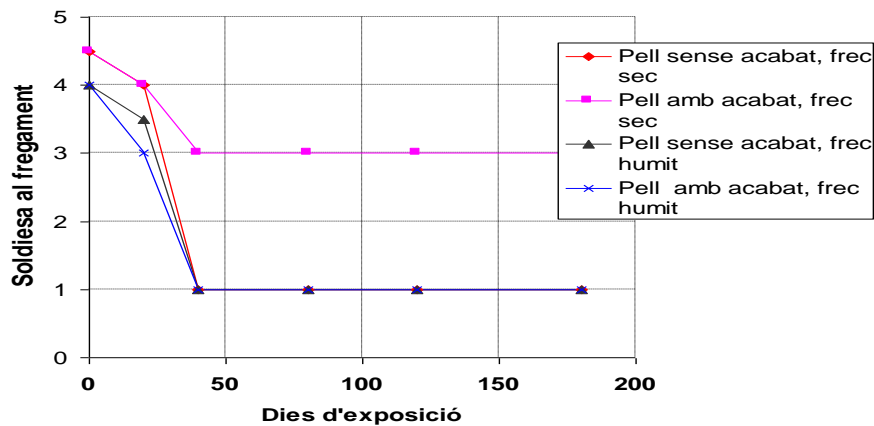
Il·lustració 3.1: Evolució de la temperatura de contracció en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental



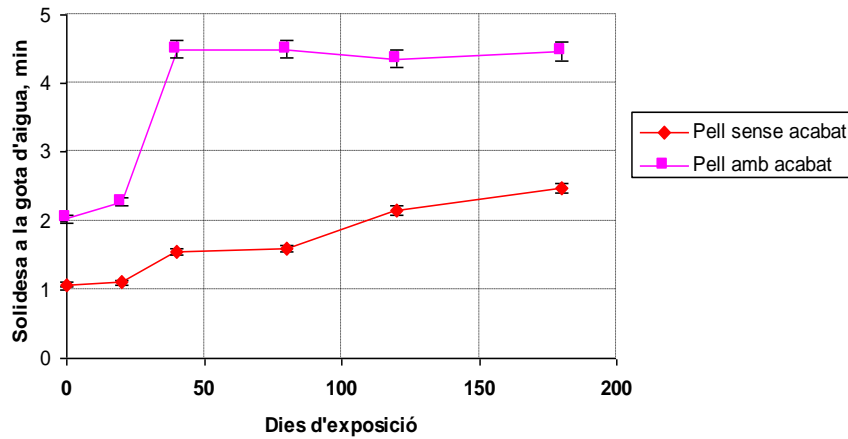
Il·lustració 3.2: Evolució de la resistència a l'esquinçament en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental



Il·lustració 3.3: Evolució de la distensió de flor en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental



Il·lustració 3.4: Evolució de la soldiesa del color al fregament en humit (200 cicles) i en sec (1000 c) en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental



Il·lustració 3.5: Evolució de la solidesa del color a la gota d'aigua en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental

Els resultats indiquen que l'exposició ambiental causa una degradació mecànica de la pell, ja que s'observa una clara reducció de la temperatura de contracció, la resistència a l'esquinçament i la distensió de flor.

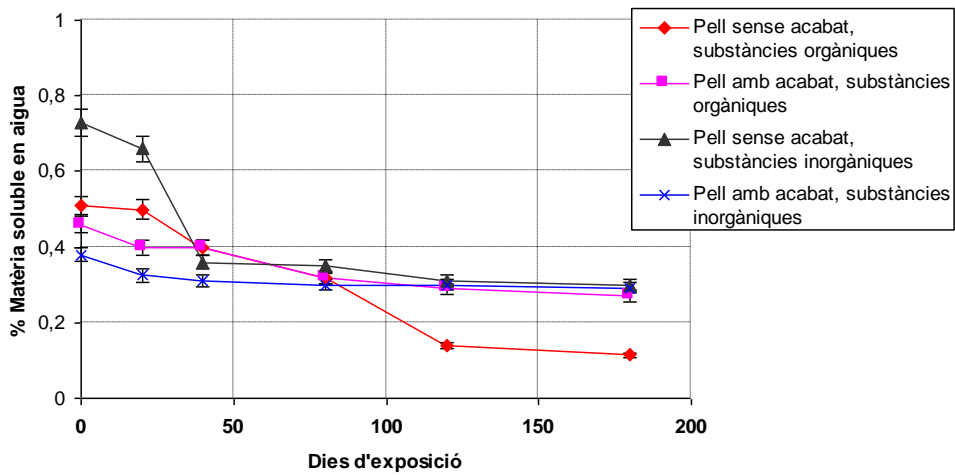
Un altre punt important és que tot i la disminució de les propietats de solidesa del color al fregament, s'observa un augment significatiu de la solidesa del color a la gota d'aigua. Aquest fenomen pot ser degut a que la grassa de la pell durant les reaccions d'oxidació per l'exposició ambiental es transforma en molècules hidroxilades, que poden formar enllaços covalents amb el substrat, de manera que la pell adquireix un cert efecte hidrofòbic.

En general, les gràfiques resultants mostren un punt d'inflexió als 40 dies d'exposició, i a partir d'aquest punt els valors s'estabilitzen.

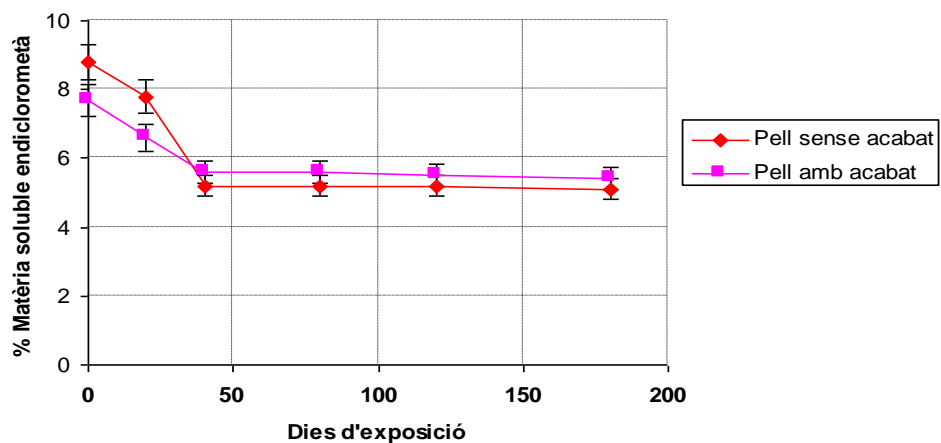
Comparant les pells sense acabat i amb acabat, sembla que hi ha una evidència que l'acabat juga un rol essencial en la protecció de la pell als mecanismes de degradació produïts per l'exposició ambiental.

3.3.2 Degradació química

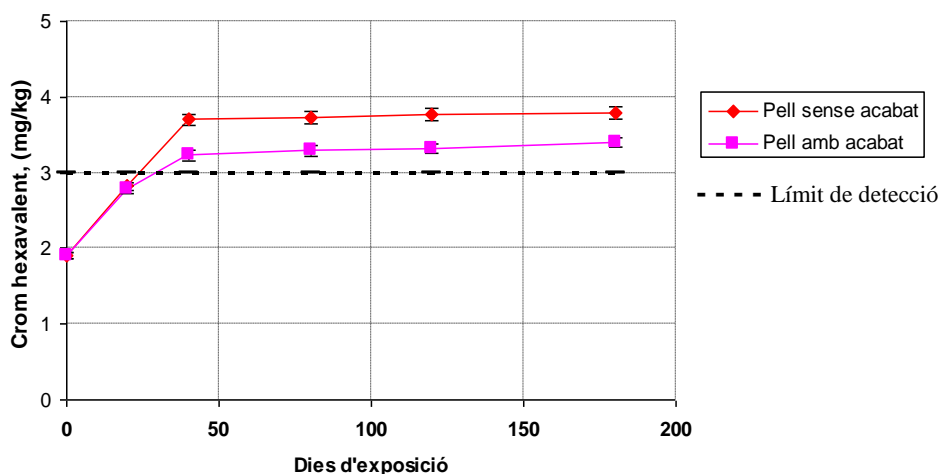
Els resultats obtinguts en la determinació de la matèria soluble en aigua, la determinació de la matèria soluble en diclorometà i la determinació del crom hexavalent es mostren en les Il·lustracions 3.6, 3.7 i 3.8.



Il·lustració 3.6: Evolució de la matèria soluble en aigua en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental



Il·lustració 3.7: Evolució de la matèria soluble en diclorometà en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental

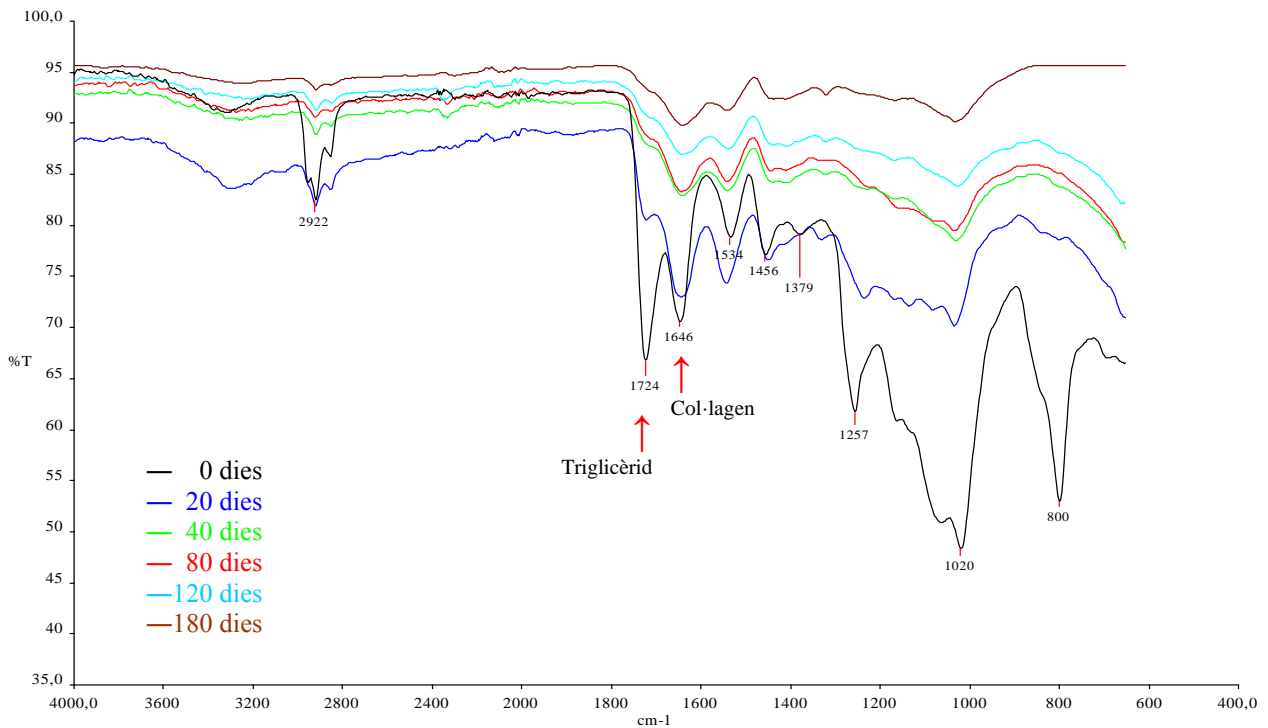


Il·lustració 3.8: Evolució de la formació de crom hexavalent en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental

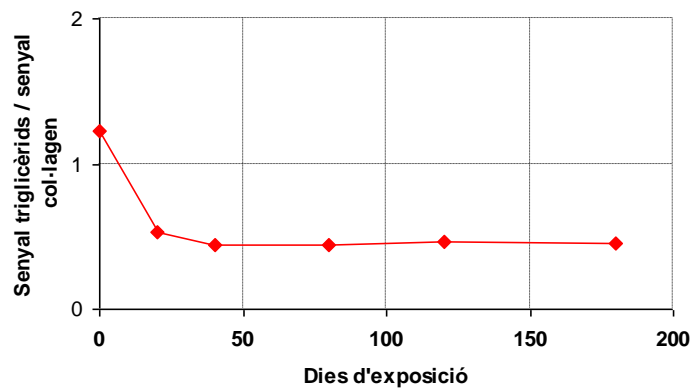
Els resultats indiquen per una banda, una disminució de la matèria orgànica i inorgànica soluble en aigua, així com una disminució de la matèria soluble en diclorometà. Per tant es confirma que l'exposició ambiental promou reaccions radicals que trenquen alguns dels enllaços entre col·lagen i agents adobants i/o grasses.

En la Il·lustració 3.8 es pot observar que durant l'exposició ambiental es genera una petita quantitat de crom hexavalent. La pell sense acabat conté una quantitat lleugerament superior de crom hexavalent, encara que la diferència és inferior a 1 ppm. Això permet confirmar que l'acabat confereix un cert efecte protector a la generació de crom hexavalent degut a l'exposició ambiental. De totes maneres, l'acabat no evita que la pell sotmesa a envelliment tingui després d'un període de 40 dies una concentració de Cr(VI) lleugerament superior a 3 mg/kg.

La comparació d'espectres IR obtinguts per cada mostra estudiada permet confirmar la modificació de les propietats de les pells per exposició ambiental. Els espectres de les pells sense acabat es mostren en la Il·lustració 3.9, i en la Il·lustració 3.10 s'observa la relació entre la senyal de triglicèrids i la de col·lagen dels espectres anteriors.



Il·lustració 3.9: Evolució dels espectres IR en pell adobada al crom sense acabat degut a l'exposició ambiental



Il·lustració 3.10: Evolució de la proporció de triglicèrids / col·lagen de pells sense acabat en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental

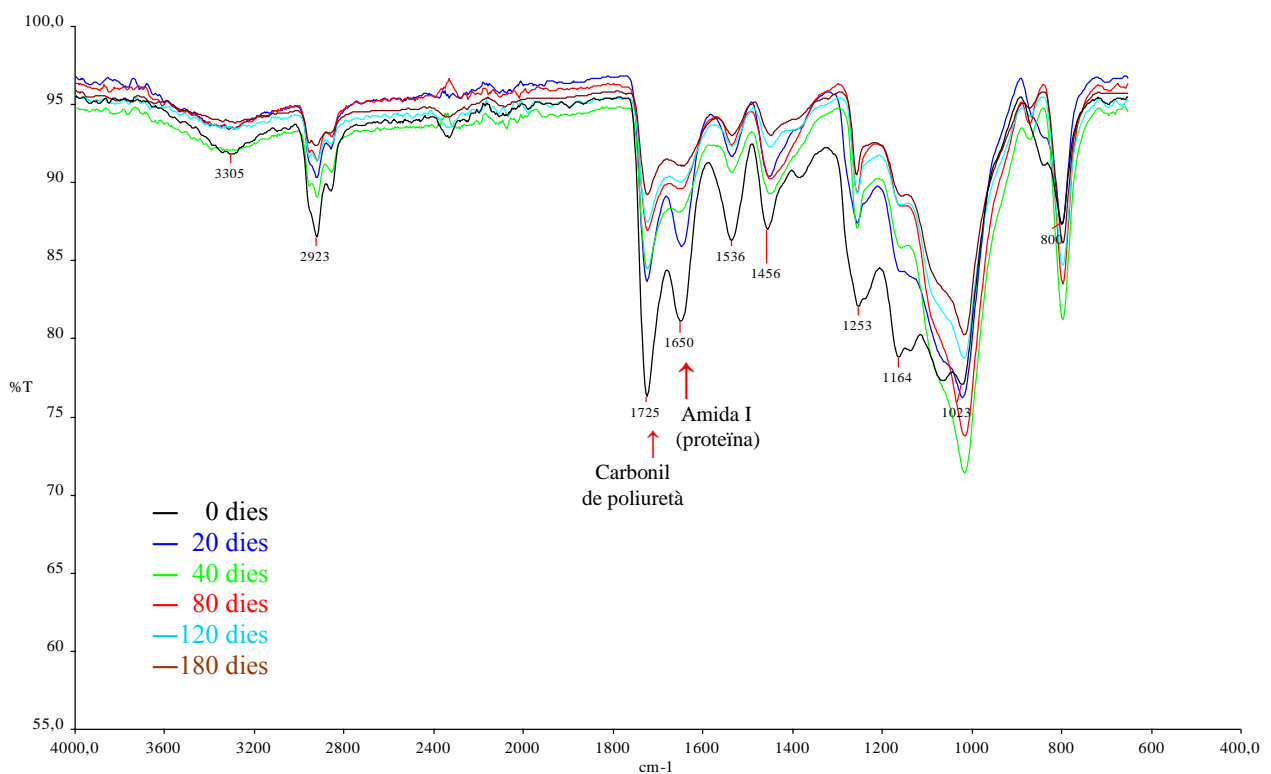
L'espectre IR de pells sense acabat permet confirmar que es produeix una pèrdua de grassa provocada per volatilització i/o descomposició. La proporció de la senyal IR de grassa respecte col·lagen disminueix dins dels primers 40 dies d'exposició, i aconsegueix una bona estabilitat durant el temps restant d'estudi. S'observa la similitud de la senyal mostrada en la Il·lustració 3.10 (relació senyal

triglicèrid / col·lagen dels espectres IR de pell sense acabat) amb la senyal mostrada en la II·lustració 3.7 (matèria soluble en diclorometà).

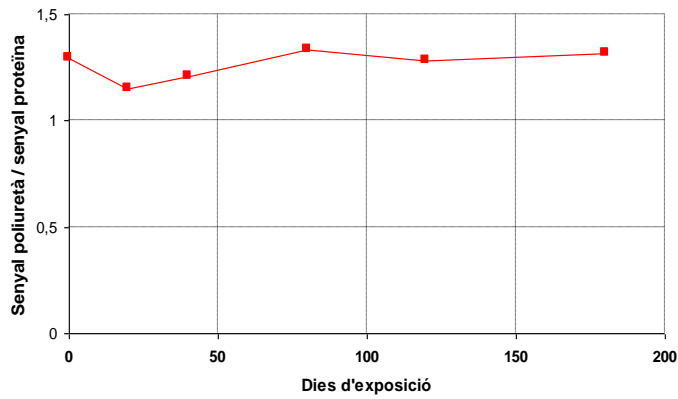
Els espectres IR enregistrats de les pells amb acabat es mostren en la II·lustració 3.11, i en la II·lustració 3.12 es mostra l'evolució de la relació entre la senyal de poliuretà i la senyal de proteïna en les pells amb acabat sotmeses a exposició ambiental.

En la II·lustració 3.11 es pot observar com els valors absoluts de les senyals IR disminueixen amb el temps degut a que l'enduriment progressiu de la pell provoca un mal contacte entre la superfície de la pell i el cristall del sensor de l'ATR, fent que la penetració del feix infraroig en la pell envellida sigui menor.

En la II·lustració 3.12 es comprova que l'acabat proporciona una resistència significativa a la degradació química produïda per exposició ambiental. Si s'observa l'evolució en el temps de la banda de carbonil de poliuretà a 1727 cm^{-1} en relació a la banda de proteïna a 1655 cm^{-1} dels espectres IR de pell acabada, la proporció entre elles és pràcticament constant al llarg del temps. Per aquest motiu es pot concloure que la composició dels polímers emprats en l'acabat es manté estable en el temps.



II·lustració 3.11: Evolució dels espectres IR en pell adobada al crom amb acabat degut a l'exposició ambiental

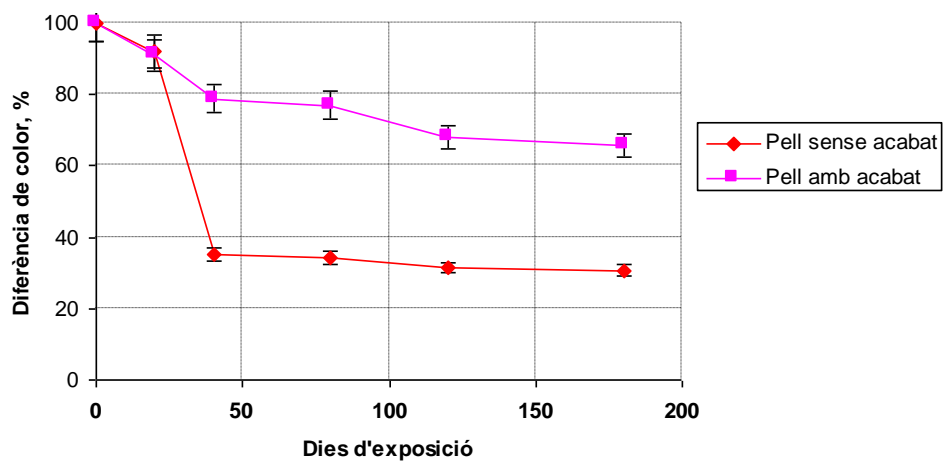


Il·lustració 3.12: Evolució de la proporció poliuretà/proteïna en pell adobada al crom amb acabat degut a l'exposició ambiental

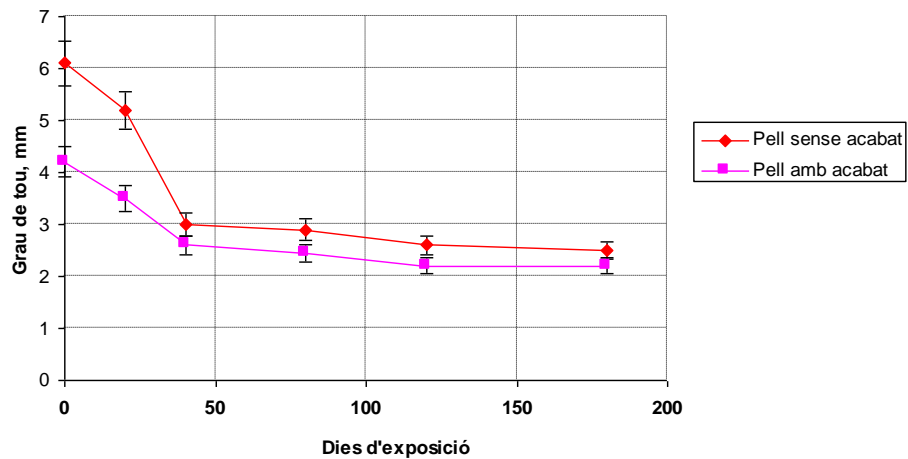
n

3.3.3 Degradació organolèptica

Els resultats obtinguts en la determinació de la pèrdua de color i el grau de tou es mostren en les Il·lustracions 3.13 i 3.14.



Il·lustració 3.13: Pèrdua de color en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental

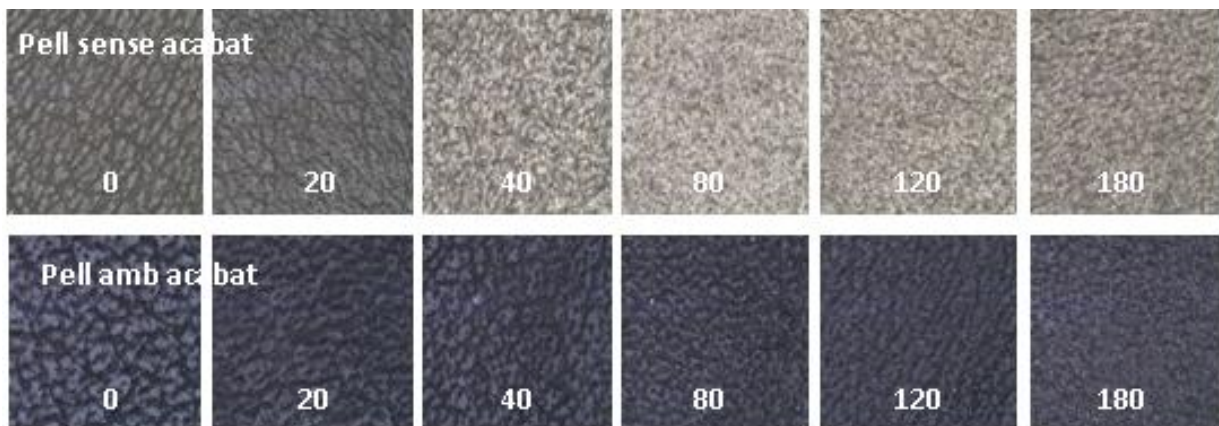


Il·lustració 3.14: Evolució del grau de tou en pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental

Es produeix una deterioració de la superfície de la pell per exposició ambiental tal i com mostra la Il·lustració 3.13. En la pell sense acabat, només un 30,7% del color original es manté després d'un període de 180 dies, mentre que en la pell amb acabat encara es manté un 65,9% del color original.

En la Il·lustració 3.14 es comprova que la degradació del grau de tou també mostra una inflexió als 40 dies d'exposició ambiental.

La Il·lustració 3.15 mostra la degradació de la superfície de les pells per exposició ambiental observats a través d'un estereomicroscopi amb un augment de 20x. S'observa una deterioració del gra de la pell i del color en el cas de la pell sense acabat, tal i com s'ha comprovat amb l'anàlisi de pèrdua de color. Aquesta deterioració és molt acusada en les mostres de 20 i 40 dies d'exposició, mentre que en les mostres posteriors el grau de degradació és menys evident.

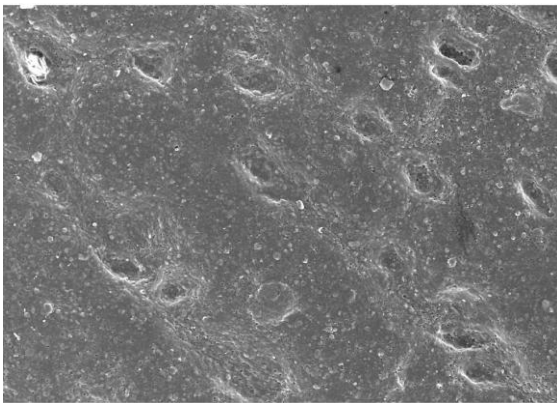


Il·lustració 3.15: Imatges de la superfície de la pell adobada al crom amb exposició ambiental (20x)

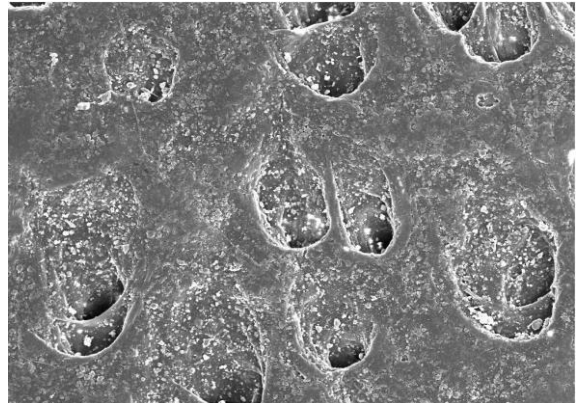
La Il·lustració 3.16 mostra fotomicrografies de la superfície de la pell abans de l'exposició i després de 180 dies d'exposició ambiental. Es pot observar com després de 180 dies es produeix una pèrdua de l'acabat. Els mecanismes de deterioració predominants observats inclouen esquerdes i deposicions superficials, probablement causades per la precipitació de sals a la superfície.

La Il·lustració 3.17 mostra la secció transversal de les mateixes pells per tal d'observar-ne canvis morfològics. Es pot observar tot el tall transversal de la pell, des de l'acabat a la cara carn. Es pot apreciar una pèrdua de volum de les fibres, i una lleugera pèrdua de compactació de l'estructura fibrosa.

Abans de l'exposició

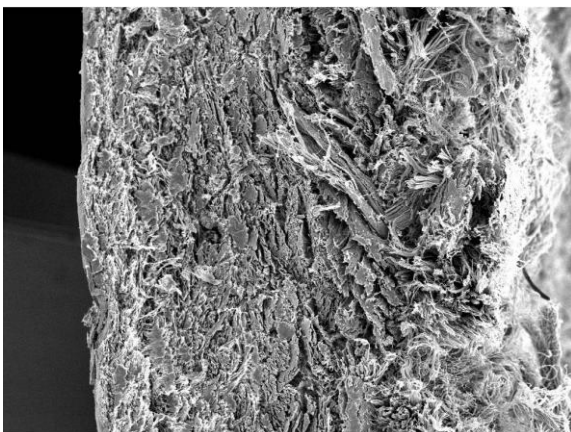


Després de 180 dies d'exposició

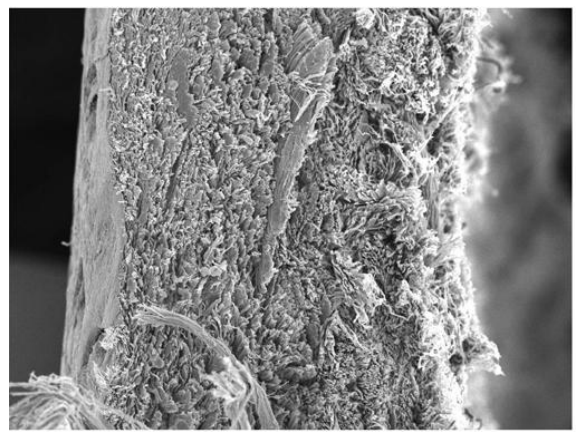


Il·lustració 3.16: Imatges SEM de la superfície de la pell adobada al crom amb exposició ambiental (300x)

Abans de l'exposició



Després de 180 dies d'exposició



Il·lustració 3.17: Imatges SEM de la secció transversal de la pell adobada al crom amb exposició ambiental (200x)

3.4 Conclusions

- L'exposició ambiental en pells adobades al crom provoca:
 1. Degradació física de la pell: trencament parcial de les cadenes proteíniques del col·lagen, desadobament per trencament de les unions químiques col·lagen - agent adobant.
 2. Deshidratació i modificació de la composició química: pèrdua de grassa per volatilització i/o descomposició.
 3. Formació de crom hexavalent: oxidació del Cr III lliure o provinent del desadobament.

- La pèrdua de propietats de la pell adobada amb sals inorgàniques va progressant fins a una exposició ambiental de 40 dies, i a partir d'aquest punt s'aconsegueix una estabilització i la pell no en degrada més.

- Addicionalment, els resultats obtinguts permeten afirmar que l'acabat protegeix a la pell de la degradació causada per exposició a la llum solar i a les altes temperatures assolides per la pell, jugant un paper essencial en la protecció de la pell de la degradació mecànica produïda per exposició ambiental.

Estudi publicat:

- A. Bacardit, M. Jorba, J. Font, A. Shendrik, L. Ollé. (2011). "Biodegradation of leather tanned with inorganic salts". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, vol **95**, p. 63-67.

Presentació oral:

- A. Bacardit, L. Ollé, J. Font, M. Cobos, J.M. Morera, E. Bartolí. Natural weathering study of a coating for upholstery leather. A: *105a Reunión Anual de ALCA, 18-21 de juny de 2009, Wheeling, West Virginia, USA.*
- A. Bacardit, M. Cobos, J. Font, L. Ollé. Estudio del envejecimiento de la piel debido a la exposición directa a la intemperie. A: *59è Congrés de la AQEIC 2010, 11-15 d'abril de 2010, Arnedo.*

4 ESTUDI 2: Envelliment de pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental

4.1 Introducció

L'objectiu d'aquest treball era repetir les condicions del primer estudi però amb pell adobada wet-white, ja que l'ús d'aquest tipus d'adobament s'està incrementant en el sector automobilístic europeu; concretament es pretenia estudiar el comportament de la pell adobada wet-white en condicions ambientals de clima mediterrani en pell acabada i sense acabar.

Aquest estudi aspirava avaluar els processos físics i químics associats a la deterioració de pell adobada wet-white, i també avaluar l'efecte de l'acabat en les pells. Les mostres de pell es van exposar durant vuit mesos a exposició directa ambiental per avaluar les seves propietats.

4.2 Experimental

4.2.1 Preparació de les pells

Les proves es van fer amb pells espanyoles vacunes piquelades a $\text{pH} = 3.2 - 3.5$. Les pells es van adobar utilitzant sulfat de tetrakis(hidroxi)metilfosfoni (THPS) i sintètic silicat-fenòlic. Les pells es van neutralitzar primer a $\text{pH} = 5.5$, es van readobar utilitzant agents sintètics i resines i un 18% de polímer proteïna-poliàmida, es van tenyir amb colorant negre, es van engreixar utilitzant oli marí oxi-sulfat, lecitina de soja i sèu de bou sulfonat. Després, les pells es van assecar (buit-aire) i es van bombejar. En la Taula 4.1. es detalla la formulació d'adobament wet-white descrita anteriorment.

FORMULACIÓ WET-WHITE		
<i>(En pell piquelada a $\text{pH} = 3.2-3.5$):</i>		
<u>Adobament wet-white</u>	80%	H ₂ O 25°C

	2.5%	Polímer orgànic de fòsfor	rodar - 2h
	1.2 %	Bicarbonat sòdic (1:8)	rodar – 3h. pH = 5.0
	4%	Sintètic silicat-fenòlic	rodar - 2h.
			Escórrer bany
			Escórrer màquina 6 m/min 20 kg /cm ²
			Rebaixar 1.2-1.3 mm
<u>Neutralització</u>	200%	H ₂ O 30°C	
	0.1%	Àcid acètic (1:5)	rodar - 10'
			Escórrer bany
<u>Readobament</u>	100%	H ₂ O 40°C	
	1%	Colorant negre directe	rodar - 15'
	9%	Polímer proteïna-amida	rodar - 10'
	1.5%	Formiat sòdic	rodar - 2 h
	0.5%	Lecitina de soja	rodar – 2 h
	50%	H ₂ O 40°C	
	2%	Colorant negre directe	
	9%	Polímer proteïna-amida	
	5%	Sintètic auxiliar	rodar – 3 h
			Escórrer bany
<u>Tintura</u>	100%	H ₂ O 50°C	
	1%	Àcid fòrmic (1:10)	rodar – 10'
	0.5%	Sal d'alumini	rodar – 20'
	15%	Colorant de superfície	rodar - 20'
			Escórrer bany
<u>Engreix</u>	150%	H ₂ O 50°C	
	3%	Éster fosfòric	
	2%	Sèu de bou sulfatat	
	4%	Oli marí oxi-sulfitat	rodar – 2 h
	0.5%	Àcid fòrmic (1:10)	rodar – 15' pH = 3.8 – 4.0
			Escórrer bany
	200%	H ₂ O 25°C	rodar – 10'
			Escórrer bany
			Descarregar
			Reposar 24 h
			Escórrer-repassar
			Buit
			Estovar

Taula 4.1: Formulació de la pell adobada wet-white

Cadascuna de les pells es va partir per l'espina en dues fulles, les fulles esquerres es van utilitzar com a pell sense acabat, mentre que les fulles dretes es van processar per obtenir pells amb acabat.

Les fulles dretes es van acabar aplicant un fons a pistola, utilitzant pigment, oli, cera, resina acrílica i dos tipus de poliuretà (en total 3-4 g/peu²) i premsant a 80 °C / 80 bar / 1", i un top a pistola utilitzant dos tipus de poliuretà i reticulant (en total 0.5 g/peu²) i premsant a 80 °C / 80 bar / 1", per últim les pells es van bombejar i pinçar. Aquest procés d'acabat és idèntic al del primer estudi, veure Taula 3.2. per la formulació detallada del procés d'acabat.

Els productes químics emprats en les formulacions son els productes utilitzats normalment en la indústria de la pell.

4.2.2 Proves d'envelliment

Les proves d'envelliment es van realitzar simultàniament amb les pells de l'ESTUDI 1 "Estudi de l'envelliment de pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental" descrites en el punt 3.2.2.

4.2.3 Avaluació de l'envelliment

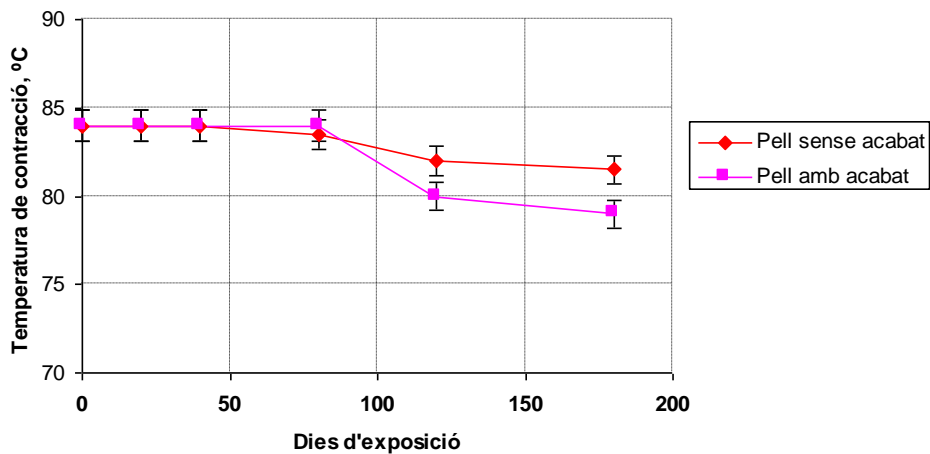
Les determinacions que es van portar a terme per l'avaluació de les pells van ser les mateixes que les de l'estudi anterior, i que es troben a l'apartat 2.3.1, excepte pel cas de la determinació del crom hexavalent (IUC 18) que en aquest cas no es va considerar necessari degut a l'absència de crom en la formulació.

4.3 Resultats

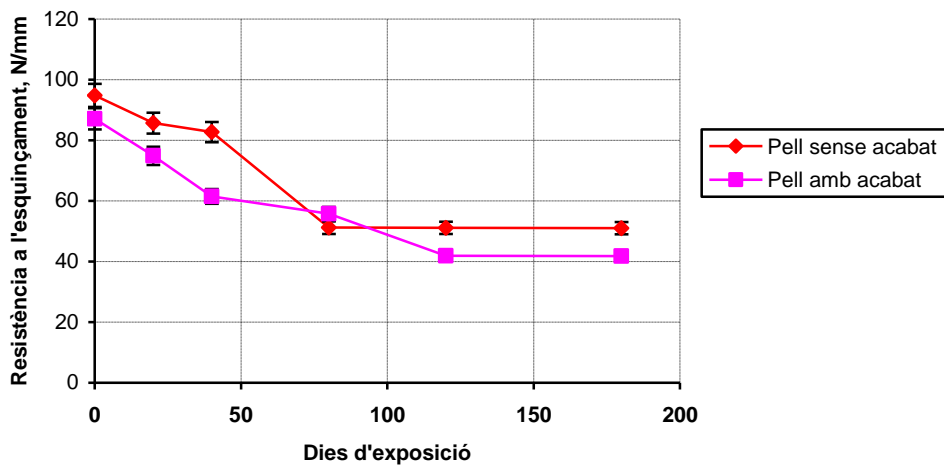
A l'Annex B es troben els valors de tots els resultats experimentals obtinguts en aquest estudi.

4.3.1 Degradació de les propietats físiques i solideses

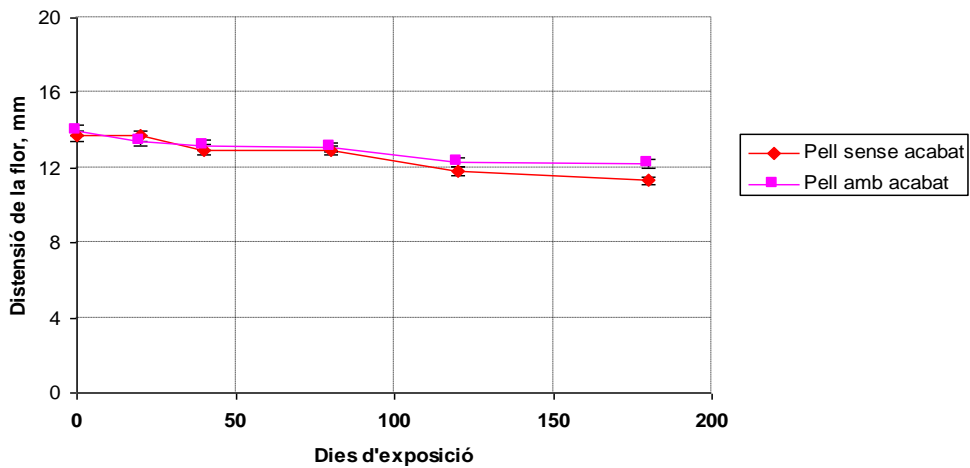
La degradació de les propietats físiques es va mesurar amb la temperatura de contracció, la resistència a l'esquinçament i la distensió de flor, els resultats es mostren en les Il·lustracions 4.1, 4.2 i 4.3, mentre que les solideses del color al fregament i a la gota d'aigua es mostren en les Il·lustració 4.4 i 4.5.



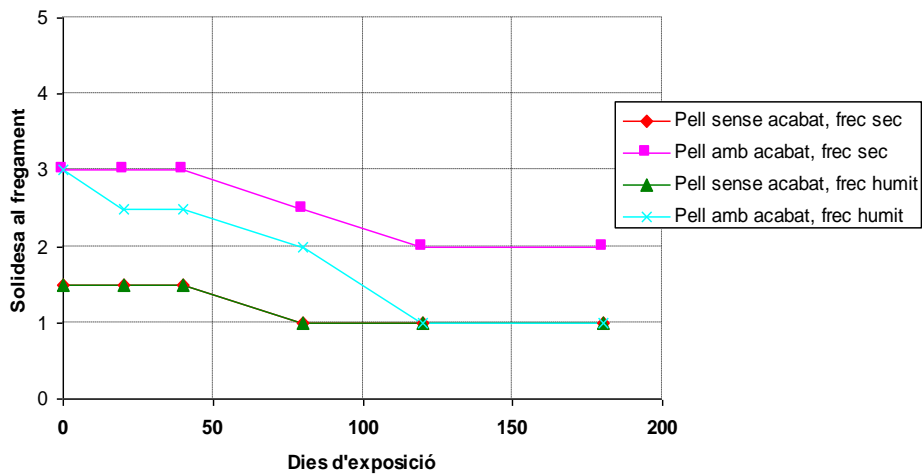
Il·lustració 4.1: Evolució de la temperatura de contracció en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental



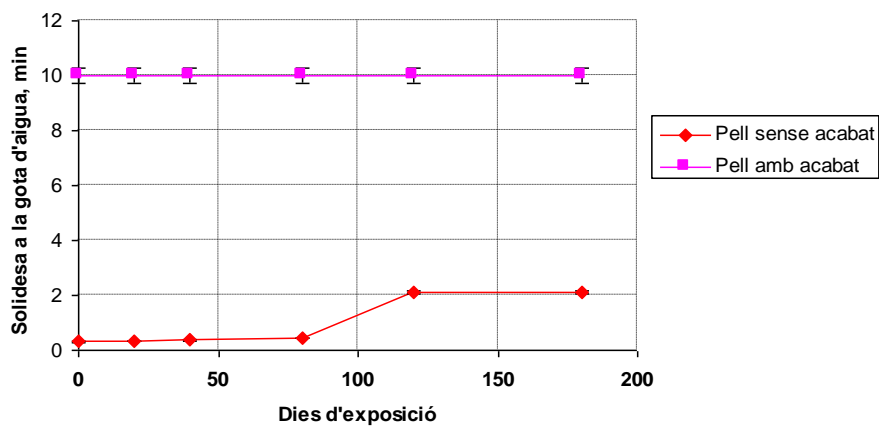
Il·lustració 4.2: Evolució de la resistència a l'esquinçament en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental



Il·lustració 4.3: Evolució de la distensió de flor en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental



Il·lustració 4.4: Evolució de la solidesa del color al fregament en humit (200 cicles) i en sec (1000 cicles) en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental

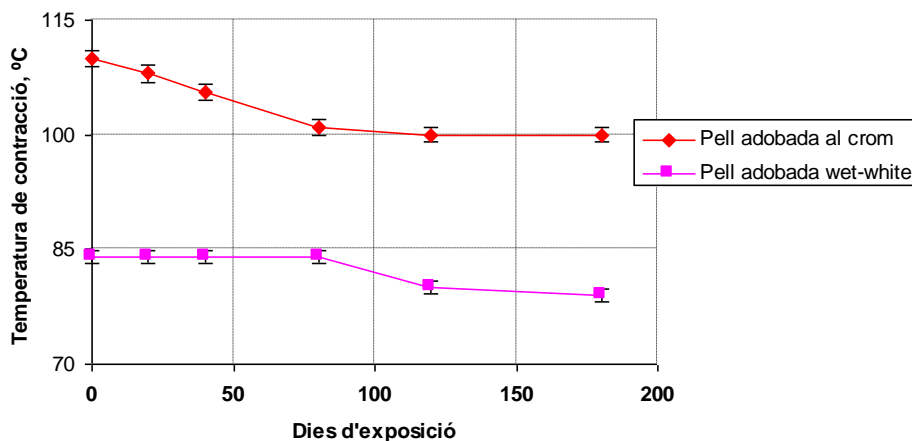


Il·lustració 4.5: Evolució de la solidesa del color a la gota d'aigua en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental

S'observa una disminució de totes les propietats físiques analitzades. Aquests resultats demostren que l'exposició ambiental causa una degradació mecànica de les pells adobades wet-white.

La solidesa al fregament també disminueix, però la solidesa del color a la gota d'aigua per la pell sense acabat augmenta notablement. Això és degut a reaccions d'oxidació de les grasses que son transformades en molècules hidroxilades que poden formar enllaços covalents amb el substrat, aportant a la superfície de la pell un cert efecte hidrofòbic.

Si es comparen aquests resultats amb els de la pell adobada al crom es pot observar que, mentre que per la pell adobada al crom la pèrdua de propietats físiques es produeix als 40 dies d'exposició, en el cas de pells adobades wet-white, la degradació mecànica comença als 80-120 dies d'exposició. La comparació de la temperatura de contracció mostra molt clarament aquesta diferència de comportament, tal i com es pot observar en la II·lustració 4.6, on es pot observar el comportament de les pells amb acabat.

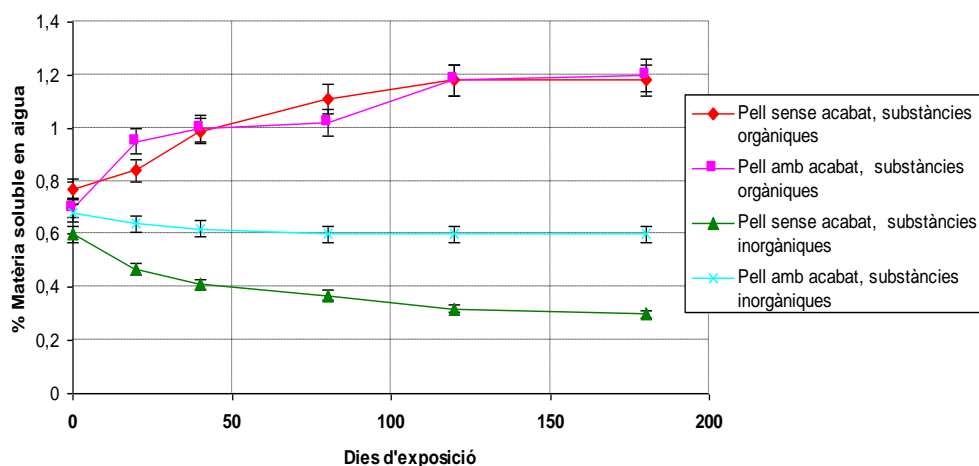


II·lustració 4.6: Comparació de l'evolució de la temperatura de contracció en pell adobada al crom i pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental

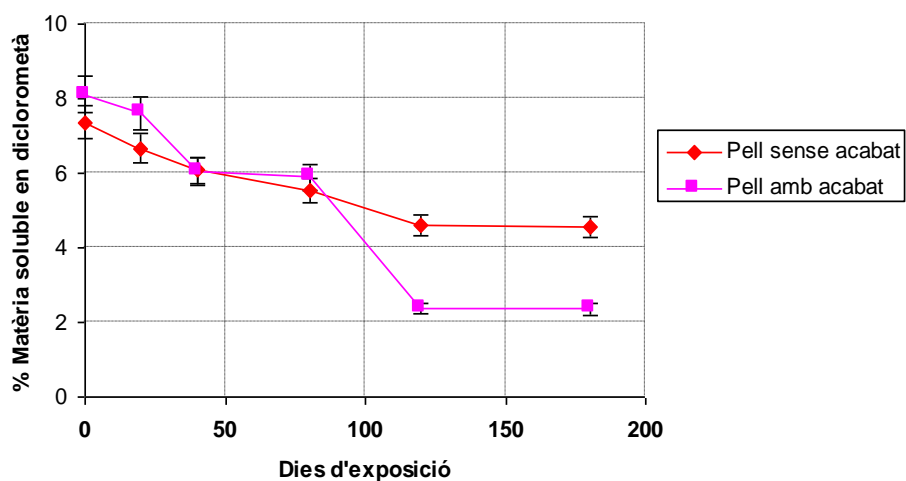
Un altre punt important és que mentre en la pell adobada al crom l'acabat juga un paper essencial en la protecció de la pell de la degradació mecànica produïda per exposició ambiental, en la pell adobada wet-white la pell amb acabat fins i tot es degrada més, com es pot comprovar en els resultats obtinguts en la temperatura de contracció i la resistència a l'esquinçament.

4.3.2 Degradació química

Els resultats obtinguts en la determinació de la matèria soluble en aigua i la determinació de la matèria soluble en diclorometà es mostren en les Il·lustracions 4.7 i 4.8.



Il·lustració 4.7: Evolució de la matèria soluble en aigua en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental



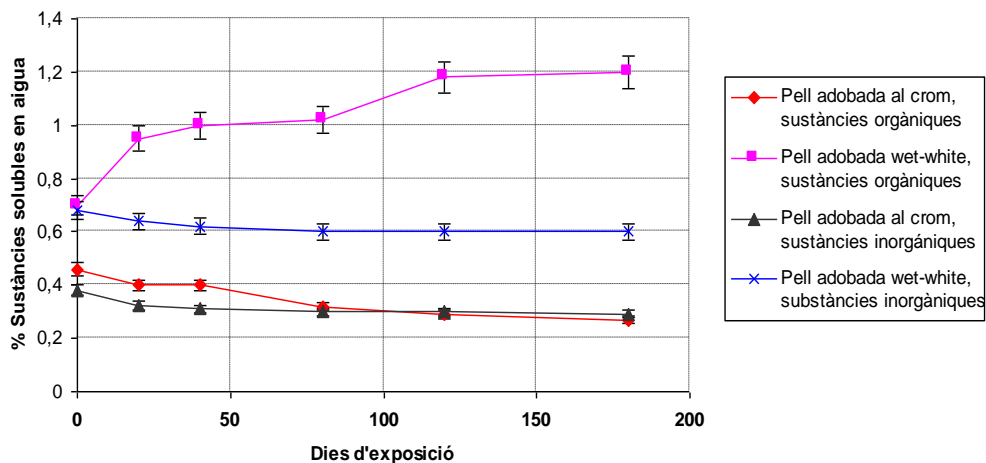
Il·lustració 4.8: Evolució de la matèria soluble en diclorometà en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental

Els resultats indiquen per una banda, un augment de la matèria orgànica i una disminució de la matèria inorgànica soluble en aigua, així com una disminució de la matèria soluble en diclorometà.

En la Il·lustració 4.9 es pot observar que les substàncies inorgàniques solubles en aigua, tant en pells adobades al crom com adobades wet-white van disminuint progressivament degut possiblement a un fenomen de sublimació. En canvi, les substàncies orgàniques solubles en aigua es comporten de forma oposada en els dos tipus de pells, mentre que en pells adobades al crom va disminuint lleugerament, en pells adobades wet-white augmenten amb el temps.

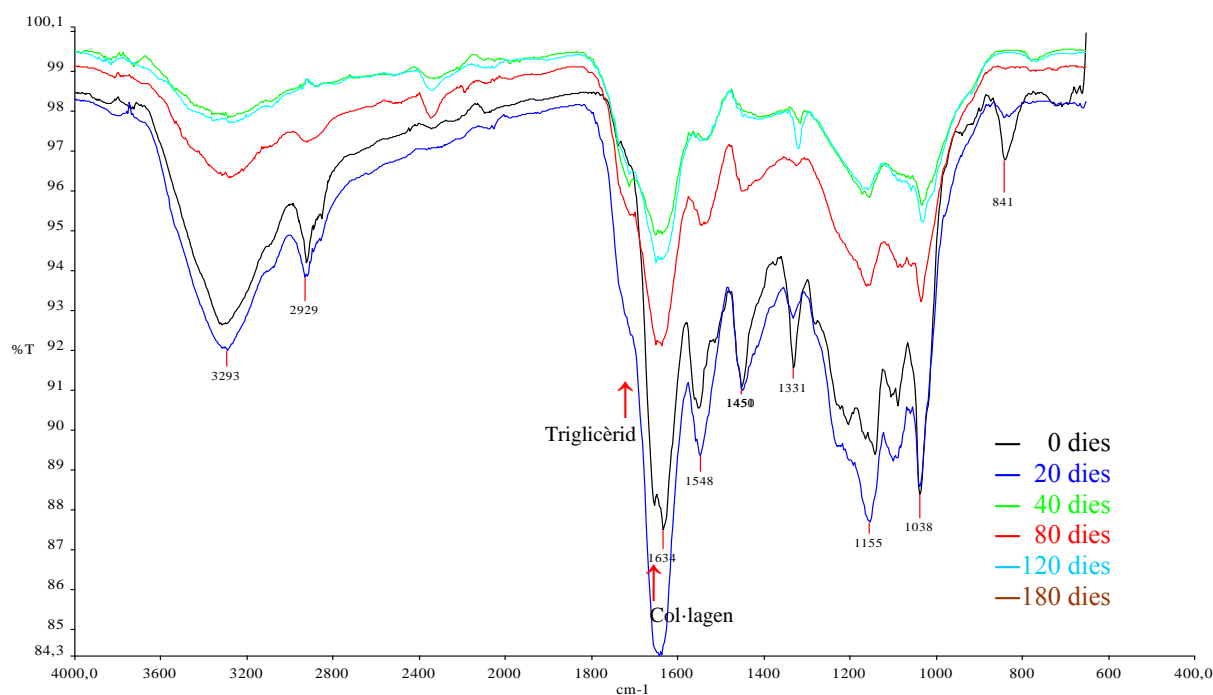
Una part de les substàncies orgàniques inicialment insolubles en aigua amb l'envelliment s'han tornat solubles, probablement en un inici estaven combinades amb el col·lagen i degut a l'envelliment s'ha trencat l'enllaç amb el col·lagen i s'ha recuperat com substàncies solubles. Podrien ser entre altres, restes de colorants que s'han descompost tal com es mostra més endavant en la Il·lustració 4.14. També podrien ser impureses dels agents adobants proteínics que tinguin un pes molecular baix i per tant, la seva fixació al col·lagen sigui més dèbil, produint una desadobament parcial. El tipus d'adobament wet-white utilitza molts més compostos orgànics que l'adobament al crom, per tant és coherent que per aquest tipus de pell es generin molts compostos orgànics solubles durant el trencament d'enllaços que es produeix en l'envelliment.

Per tant es confirma que l'exposició ambiental promou reaccions radicalàries que trenquen alguns dels enllaços entre col·lagen i agents adobants i/o grasses.



Il·lustració 4.9: Comparació de l'evolució de la matèria soluble en aigua en pell adobada al crom i wet-white amb acabat degut a l'exposició ambiental

La comparació d'espectres IR obtinguts per cada mostra estudiada permet confirmar la modificació de les propietats de les pells per exposició ambiental. Els espectres de les pells sense acabat es mostren en la Il·lustració 4.10, i els espectres de les pells amb acabat en la Il·lustració 4.11.

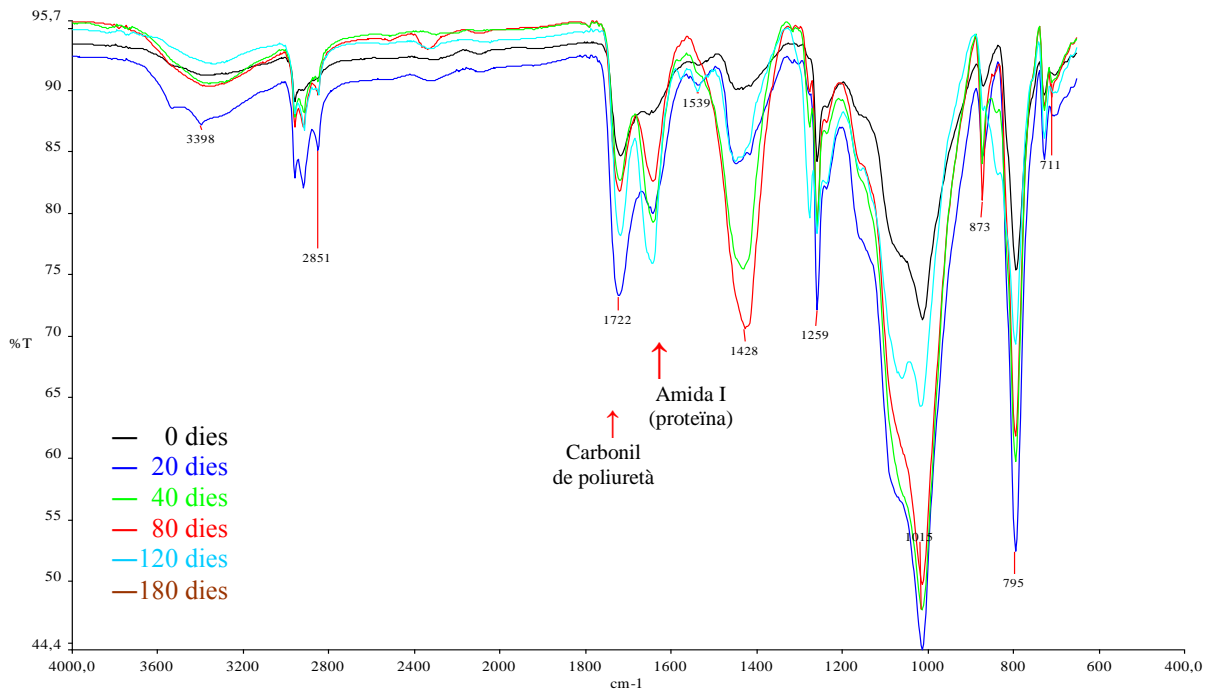


Il·lustració 4.10: Evolució dels espectres IR en pell adobada wet-white sense acabat degut a l'exposició ambiental

En la Il·lustració 4.10 es pot observar com els espectres dels cuirs wet-white són completament diferents als espectres de los cuirs al crom (Il·lustració 3.9). La regió $1630\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ característica de la banda Amida I de les proteïnes té una absorció molt intensa (en quatre dels cinc espectres és la més intensa de l'espectre) i és una banda molt ampla, que no presenta una freqüència definida a un número d'ona concret.

Aquest resultat indica la presència de més d'un tipus d'enllaç amídic. Efectivament, a més de la senyal procedent del col·lagen, que s'observa també en la pell adobada al crom, es detecta les senyals dels readobants que en aquesta pell són polímers del tipus proteïna-poliàmida i per tant es manifesta en la mateixa regió que el col·lagen. En la zona $1720\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ s'observa un pic poc definit, la senyal dels

triglicèrids propis dels engreixants. La proporció entre senyal de triglicèrids i senyal Amida I es manté aproximadament constant al llarg del període investigat.



Il·lustració 4.11: Evolució dels espectres IR en pell adobada wet-white amb acabat degut a l'exposició ambiental

En els espectres de la pell adobada wet-white amb acabat (Il·lustració 4.11) s'aprecien senyals del carbonil dels poliuretans i poliacrilats al voltant dels 1720 cm⁻¹, i també les senyals de les proteïnes, poliamides i col·lagen del substrat del cuir, al voltant dels 1643 cm⁻¹.

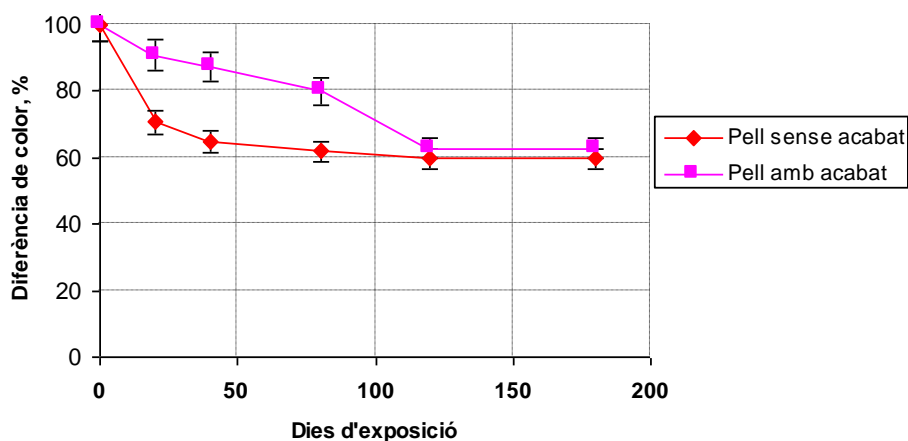
L'evolució en el temps dels espectres de la pell acabada mostra un canvi en el rati d'absorció a 1720 cm⁻¹/ 1643 cm⁻¹. A mesura que el procés d'envel·liment avança la senyal característica de Amida I del substrat disminueix molt més que la dels poliuretans i poliacrilats de l'acabat, que es manté aproximadament constant. Aquest comportament es deu a que, a l'igual que en el cas de la pell adobada al crom, l'enduriment progressiu de la pell empitjora el contacte entre la mostra i el cristall del sensor ATR, fent que la penetració del feix infraroig en la pell envellida sigui menor.

4.3.3 Degradació organolèptica

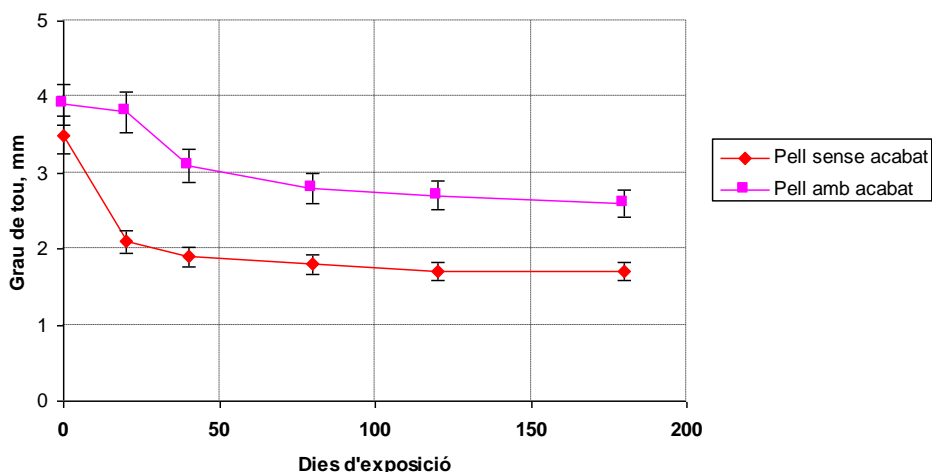
Apart dels criteris per mesurar la capacitat del cuir per resistir els esforços i accions als quals estarà sotmès per part de l'usuari final (assajos físics i solideses), alguns criteris estètics i organolèptics tals com color, brillo, tacte, aspecte de la flor, es tenen que considerar per avaluar la qualitat del cuir.

En la Il·lustració 4.12 s'observa la pèrdua de color i en la Il·lustració 4.13 apareix l'evolució del grau de tou de les mostres estudiades.

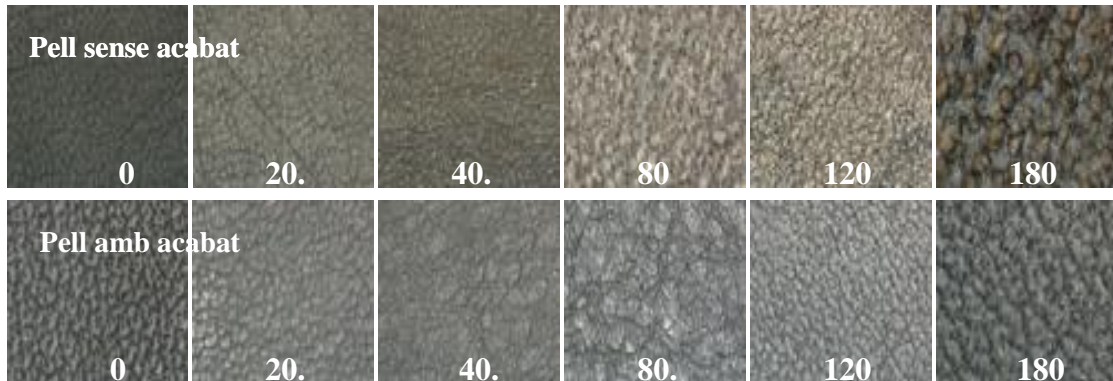
En la Il·lustració 4.14 s'observa les imatges capturades amb un estereomicroscopi Leica 125 MZ equipat amb càmera digital per avaluar les diferències de la superfície de la pell. Les Il·lustracions 4.15 i 4.16 mostren les imatges SEM de la superfície de la pell i de la secció transversal respectivament.



Il·lustració 4.12: Evolució de la pèrdua de color en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental



Il·lustració 4.13: Evolució del grau de tou en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental



Il·lustració 4.14: Imatges de la superfície de la pell adobada wet-white amb exposició ambiental (20x)

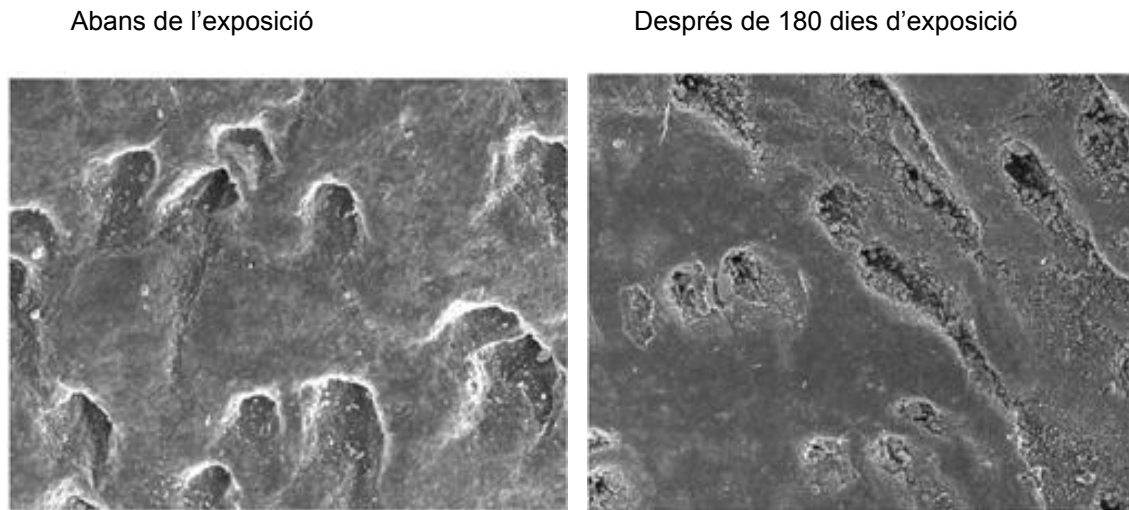
Tal i com es pot observar en la Il·lustració 4.14, l'exposició directa a la intempèrie causa una significativa deterioració del cuir, més acusat en el cas dels cuirs wet-white sense acabat, on al cap de 180 dies d'exposició ha desaparegut completament el color veient el color del crust. Aquest fet queda confirmat amb la mesura de la pèrdua de color (Il·lustració 4.12), on només queda un 61,9% del color original. També és perceptible un enduriment del cuir degut a la pèrdua de grasses, tal i com s'ha explicat en la secció anterior. Aquest fet es corrobora amb la disminució del grau de tou observat en la Il·lustració 4.13.

En el cas del cuir al crom (ESTUDI 1) apareix un punt d'inflexió després dels 40 dies d'exposició i a partir d'aquest punt els valors s'estabilitzen, en canvi el cuir wet-white presenta un comportament a l'envelliment una mica diferent, perdent les propietats progressivament però presentant el punt d'inflexió al cap de 80-120 dies.

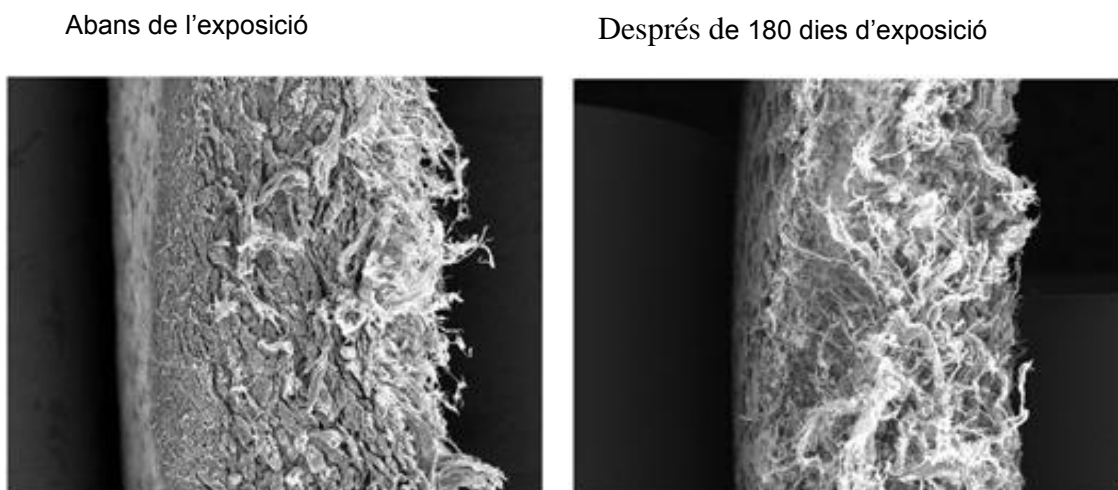
Les imatges SEM confirmen els resultats anteriors. La Il·lustració 4.15 mostra fotomicrografies de la superfície de la pell abans i després de l'exposició ambiental durant 180 dies. Principalment es pot observar pèrdua de l'acabat i esquerdes.

El tall transversal de les mateixes pells (Il·lustració 4.16) permet observar els canvis morfològics generats per l'exposició ambiental de les pells adobades wet-white durant 180 dies. Es posa de manifest una pèrdua de volum de les fibres des de l'acabat a la cara carn. Alhora també s'evidencia una

disminució del gruix de la capa d'acabat de la pell, tal i com també s'ha observat en els fotomicrografies de superfície.



Il·lustració 4.15: Imatges SEM de la superfície de la pell adobada wet-white amb exposició ambiental (300x)



Il·lustració 4.16: Imatges SEM de la secció transversal de la pell adobada wet-white amb exposició ambiental (200x)

4.4 Conclusions

- Es pot afirmar que l'exposició ambiental provoca a les pells adobades wet-white:
 1. Degradació física de la pell: trencament parcial de les cadenes proteíniques del col·lagen, desadobament per trencament de les unions químiques col·lagen - agent adobant.
 2. Deshidratació i modificació de la composició química: pèrdua de grassa per volatilització i/o descomposició.
- Les pells adobades wet-white sotmeses a exposició ambiental pateixen una degradació mecànica amb un punt d'inflexió entre 80-120 dies i a partir d'aquest punt els valors s'estabilitzen.
- Es pot afirmar que les pells adobades wet-white son més resistents a l'exposició ambiental que les pells adobades al crom, ja que necessiten de més del doble de temps que aquestes últimes per patir un envelliment significatiu.
- L'acabat no confereix una protecció extra a la pell, com en el cas de la pell adobada al crom, sinó que la pell encara es degrada més.

Estudi publicat:

- L.Ollé, M.Jorba, J.Font, A.Shendrik, A.Bacardit. (2011). "Biodegradation of wet-white leather". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **95**, p. 116-120.

Presentació oral:

- A. Bacardit, M. Cobos, J. Font, L. Ollé. Estudio del envejecimiento de la piel debido a la exposición directa a la intemperie. A: *59è Congrés de la AQEIC 2010, 11-15 d'abril de 2010, Arnedo.*
- L. Ollé, M. Cobos, J. Font, A. Bacardit. Comparación del envejecimiento de la piel debido a la exposición a un ambiente tropical artificial y exposición directa a la intemperie. A: *59è Congrés de la AQEIC 2010, 11-15 d'abril de 2010, Arnedo.*

5 ESTUDI 3: Envelliment de pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient artificial tropical

5.1 Introducció

En el present estudi es va explorar l'efecte de l'ambient artificial tropical en les propietats de la pell adobada al crom, incrementant les variables crítiques respecte l'ESTUDI 1 (Envelliment de pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental) per tal d'estudiar el comportament de la pell en la pitjor situació ambiental. Concretament a través del test tropical es va treballar a una temperatura de 70°C i una humitat relativa de 95%. Addicionalment es va afegir la radiació UV (220 MJ/m²) ja que semblava ser un paràmetre important pel procés d'envelliment.

A partir d'aquest punt només es van analitzar les pells amb acabat, ja que les pells sense acabat no eren representatives de l'envelliment en condicions reals. Això també va permetre simplificar l'estudi i obtenir conclusions més fàcilment interpretables.

5.2 Experimental

5.2.1 Preparació de les pells

Les pells es van tractar de la mateixa manera que en el primer ESTUDI 1 “Envelliment de pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental”, amb la mateixa formulació d'adobament i d'acabat (veure Taula 3.1 i Taula 3.2).

5.2.2 Proves d'envelliment

Les pells es van exposar a un ambient tropical utilitzant una cambra climàtica Dycometal model CCK 0/1000 amb capacitat de 1000 L a una temperatura de 70°C i un 95% d'humitat relativa. El temps d'exposició per aquest estudi va ser de 7, 14 i 21 dies.

Addicionalment la meitat de les pells es van exposar a radiació UV durant 4 dies, amb un total de 220 MJ/m² i una radiació total de 450 W/m².

Les mostres es van analitzar abans de l'exposició (blanc), 7, 14 i 21 dies.

5.2.3 Avaluació de l'envelliment

Es va analitzar la degradació química, física, mecànica i organolèptica a través dels mètodes d'anàlisis llistats a l'apartat 2.3.1, excepte l'observació amb estereomicroscopi perquè es va considerar que no aportava informació addicional a la que aporta les observacions amb SEM.

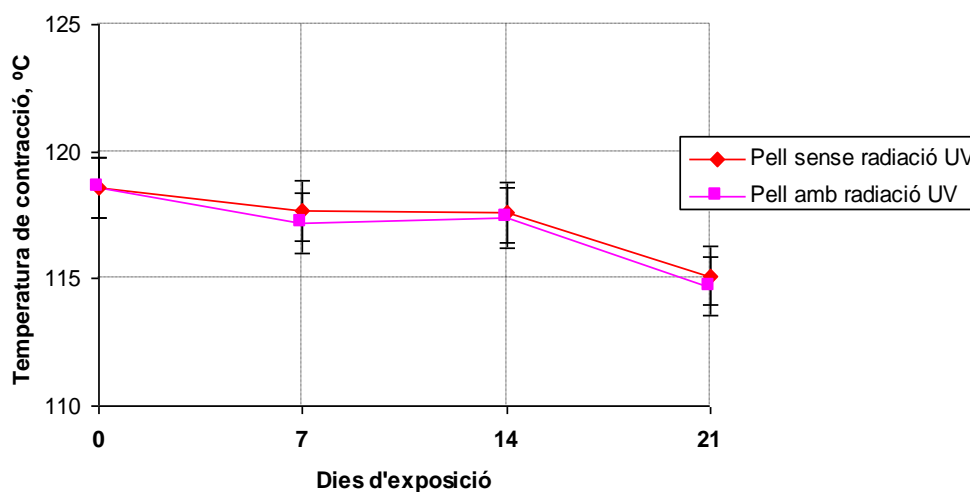
Els productes químics que es van utilitzar per les proves analítiques eren de grau de laboratori. Els resultats es van obtenir de la mitja de tres mesures diferents.

5.3 Resultats

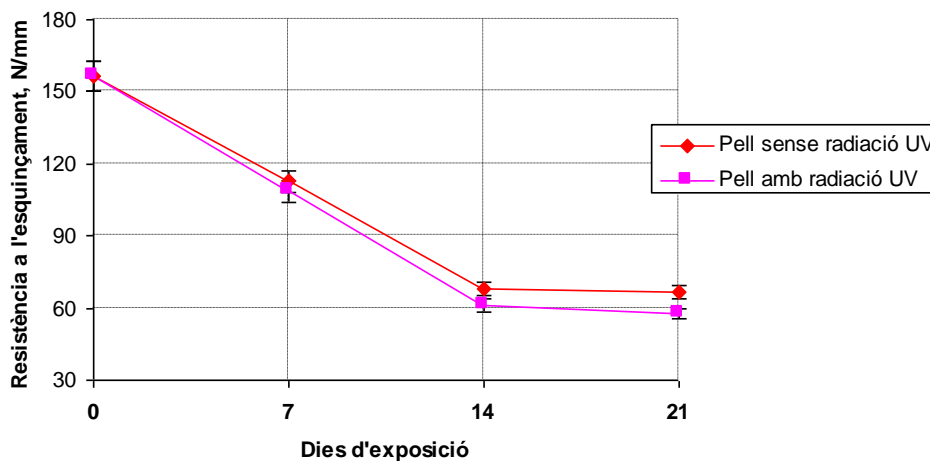
A l'Annex B es troben els valors de tots els resultats experimentals obtinguts en aquest estudi.

5.3.1 Degradació de les propietats físiques i solideses

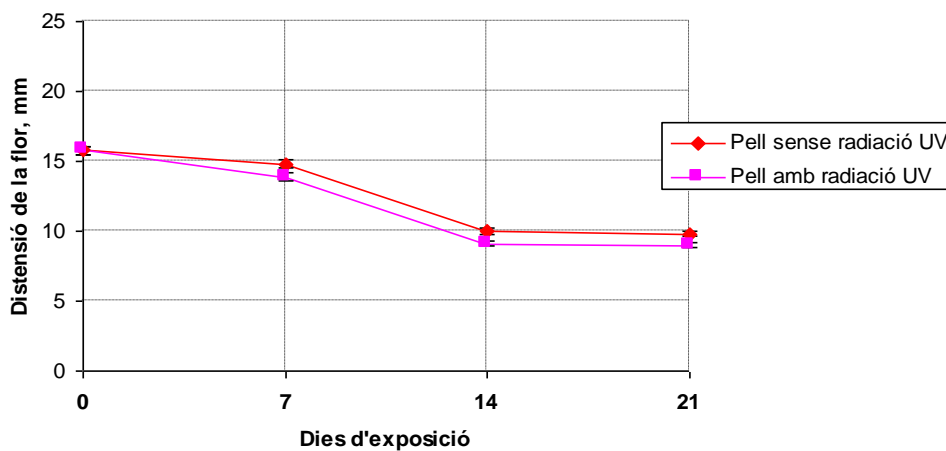
La degradació física es va avaluar mesurant la temperatura de contracció, la resistència a l'esquinçament i la distensió de flor. La degradació de la solidesa del color es va avaluar mesurant frecs secs i humits, i també es va avaluar la solidesa a la gota d'aigua. Els resultats que es van obtenir en cadascuna d'aquestes proves es mostren en la Il·lustració 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 i 5.5 respectivament.



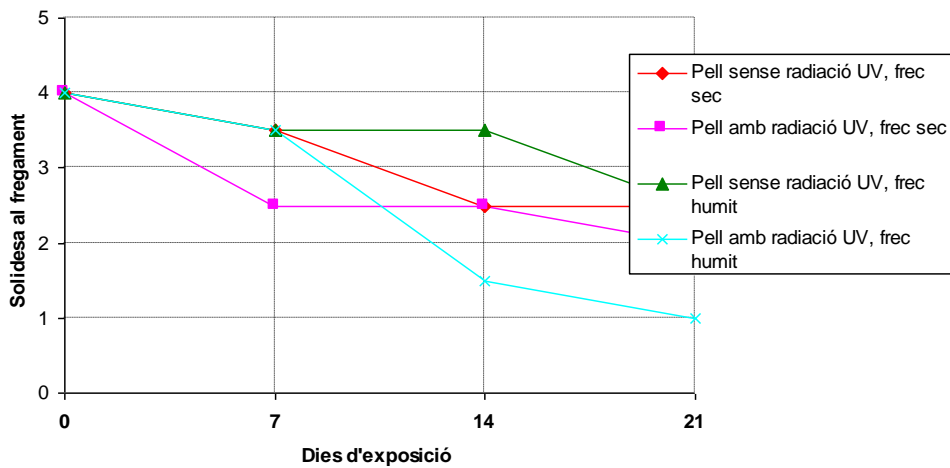
Il·lustració 5.1: Evolució de la temperatura de contracció en pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient tropical artificial



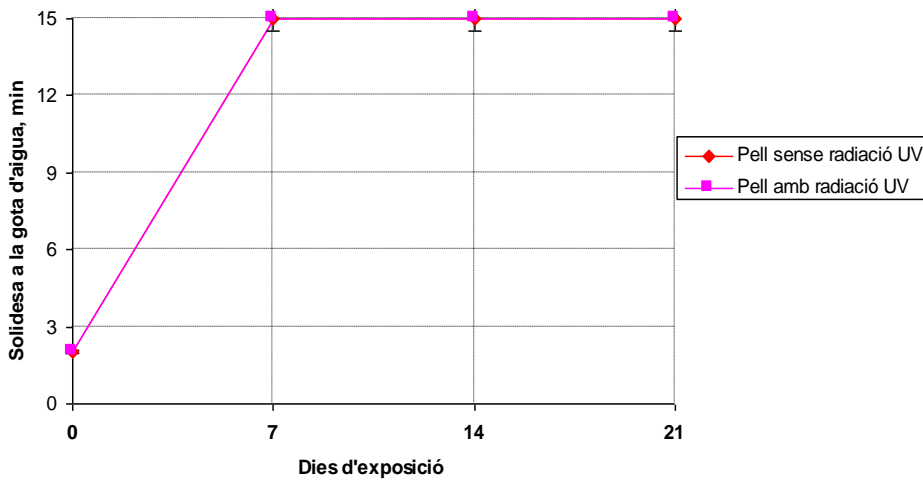
Il·lustració 5.2: Evolució de la resistència a l'esquinçament en pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient tropical artificial



Il·lustració 5.3: Evolució de la distensió de flor en pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient tropical artificial



II-lustració 5.4: Evolució de la solidesa del color al fregament en humit (200 cicles) i sec (1000 cicles) en pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient tropical artificial



II-lustració 5.5: Evolució de la solidesa a la gota d'aigua en pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient tropical artificial

En general, hi ha una pèrdua gradual de les propietats físiques de la pell amb el temps. Hi ha una disminució de la temperatura de contracció, la resistència a l'esquinçament i la distensió de flor. Els resultats obtinguts indiquen que l'exposició a un ambient tropical causa una degradació física de la pell.

Els resultats de la solidesa del color a la gota d'aigua mostren un augment sobtat al sotmetre les pells a l'ambient tropical artificial, encara que no mostren diferències ni entre les pells sotmeses a diferents dies d'exposició, ni tampoc entre les pells sotmeses o no a radiació UV. Totes les mostres donen un

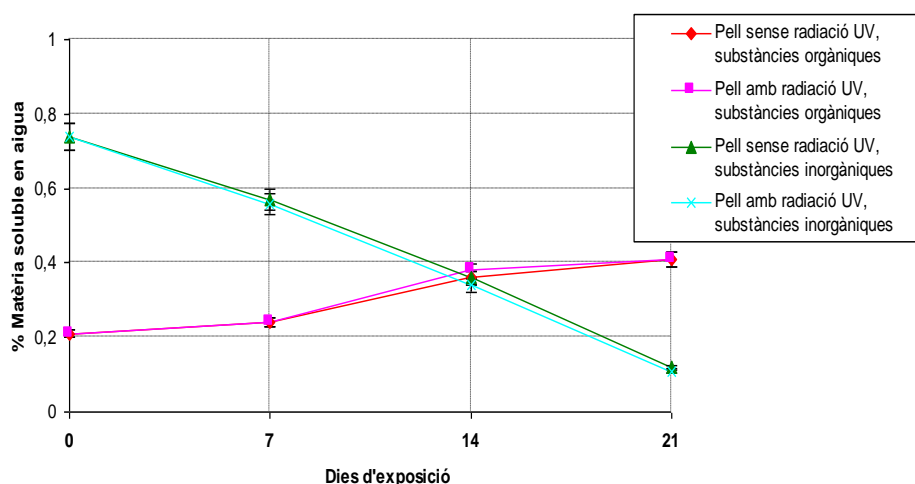
resultat superior a 15 minuts. Aquest fet pot ser degut a que la superfície de la pell adquireix efecte hidrofòbic gràcies a les molècules hidroxilades que es generen de les reaccions d'oxidació de les grasses del cuir, i que poden formar enllaços covalents amb el substrat.

Cal remarcar que no hi ha cap diferència significativa entre l'exposició prèvia i l'exposició posterior a la radiació UV. Per aquest motiu es pot concloure que l'acabat actua com a filtre protector.

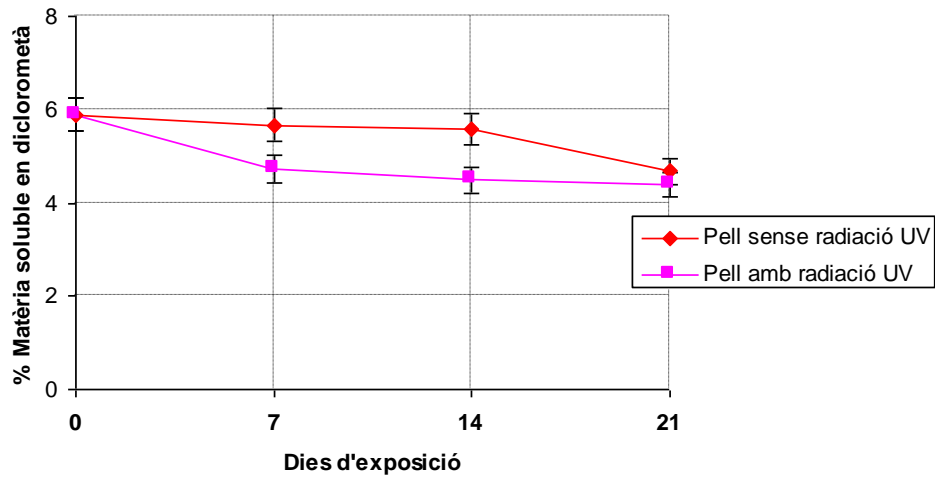
Aquest tipus d'exposició també causa una pèrdua de solidesa de la pell tal i com mostren els resultats de solidesa del color al fregament. En aquest cas si que s'observa diferència entre abans i després de l'exposició a radiació UV.

5.3.2 Degradació química

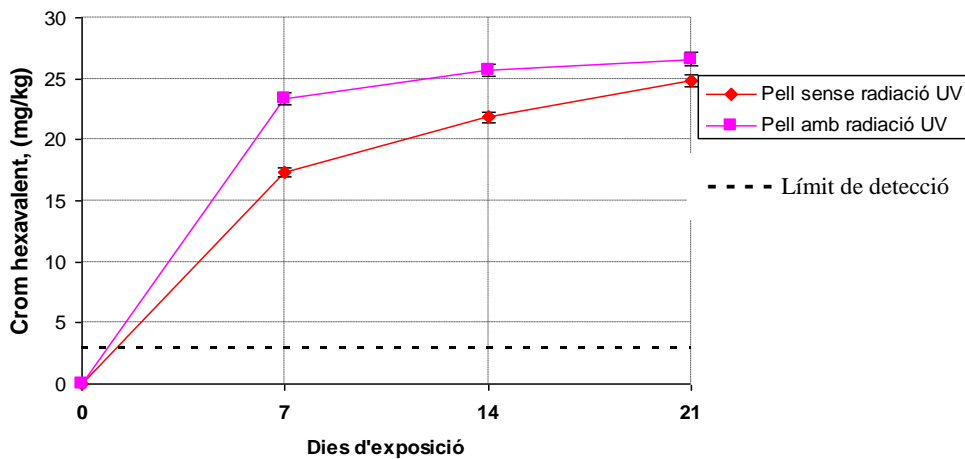
Per tal de comparar la degradació química de la pell a causa de l'exposició a un ambient artificial tropical, es va determinar la matèria soluble en aigua i la matèria soluble en diclorometà. Els resultats que es van obtenir per cadascuna d'aquestes proves es mostren en la II·lustració 5.6 i 5.7. A més, es va analitzar el contingut de crom hexavalent de les pells tal i com es mostra en la II·lustració 5.8.



II·lustració 5.6: Evolució de la matèria soluble en aigua en pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient tropical artificial



II-lustració 5.7: Evolució de la matèria soluble en diclorometà en pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient tropical artificial

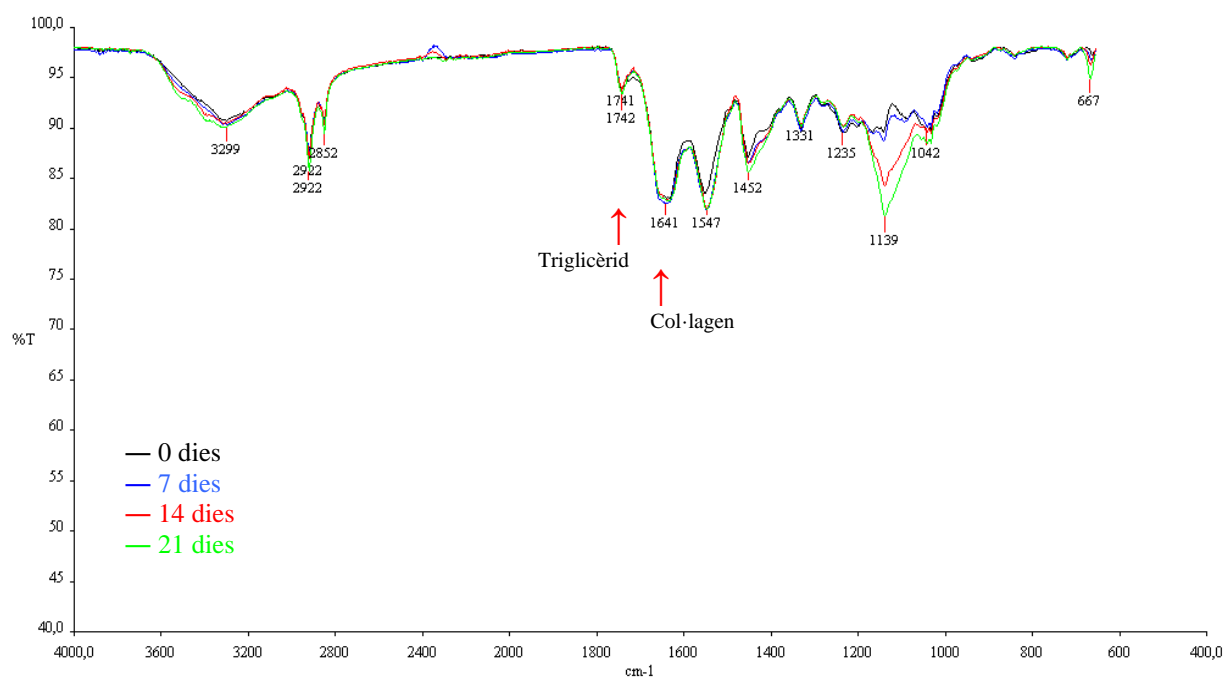


II-lustració 5.8: Evolució de la formació de crom hexavalent en pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient tropical artificial

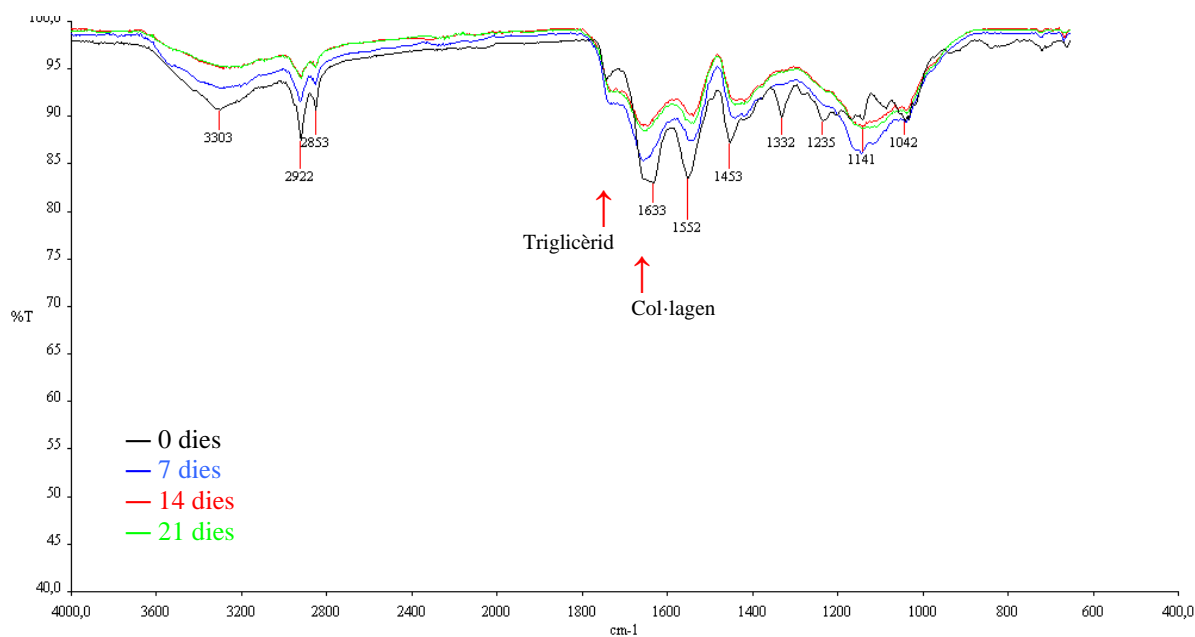
Els resultats mostren un augment de la matèria orgànica soluble en aigua que pot ser degut a un desadobament parcial. D'altra banda, hi ha una disminució de la matèria inorgànica soluble en aigua i també de la matèria soluble en diclorometà. Això confirma que l'exposició a un ambient tropical causa reaccions radicals de tal manera que alguns dels enllaços entre el col·lagen i els agents adobants i/o engrixants es trenquen causant un desadobament parcial.

Tal i com es pot observar en la Il·lustració 5.8, una quantitat significativa de crom hexavalent es forma a causa de l'exposició a un ambient tropical, arribant a uns valors propers a 25 ppm, mentre que en l'ESTUDI 1 no superava els 4 ppm.

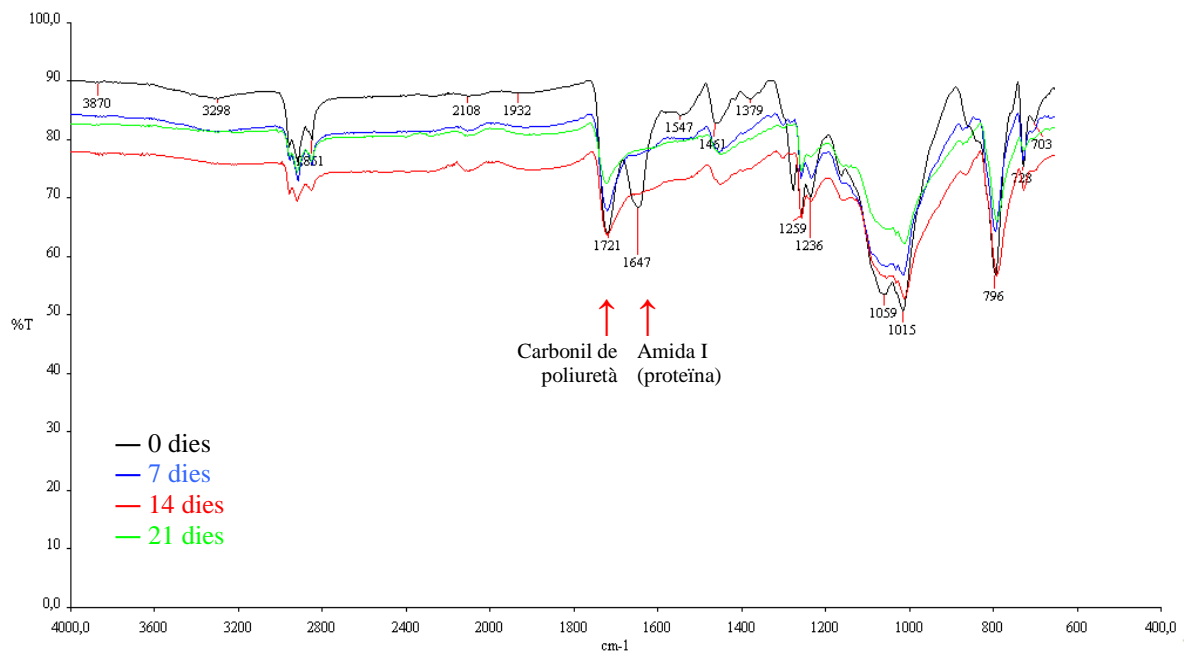
La comparació d'espectres IR obtinguts de cadascuna de les mostres confirma les modificacions en les propietats de la pell sota condicions d'exposició a un ambient tropical. Els espectres de pell sense acabat (sense radiació UV i amb radiació UV) es mostren en la Il·lustració 5.9 i 5.10 respectivament. Els espectres de pell amb acabat (sense radiació UV i amb radiació UV) es mostren en la Il·lustració 5.11 i 5.12 respectivament.



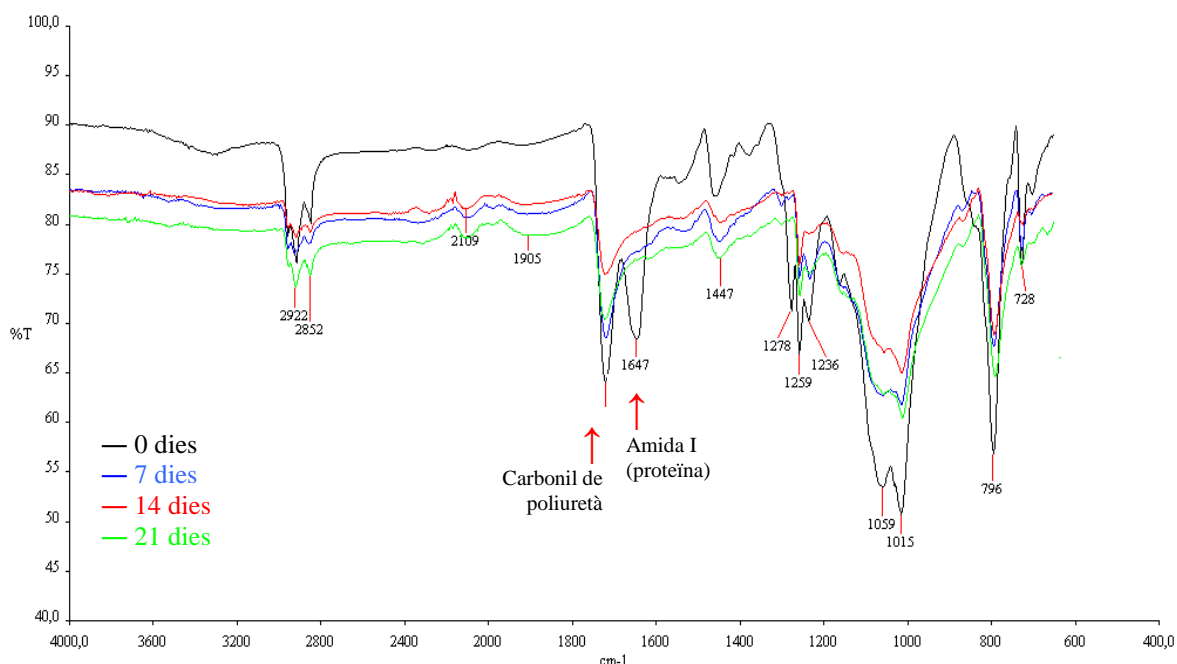
Il·lustració 5.9: Evolució dels espectres IR en pell adobada al crom sense acabat degut a l'exposició a un ambient tropical artificial



Il·lustració 5.10: Evolució dels espectres IR en pell adobada al crom sense acabat degut a l'exposició a un ambient tropical artificial i radiació UV



Il·lustració 5.11: Evolució dels espectres IR en pell adobada al crom amb acabat degut a l'exposició a un ambient tropical artificial



Il·lustració 5.12: Evolució dels espectres IR en pell adobada al crom amb acabat degut a l'exposició a un ambient tropical artificial i radiació UV

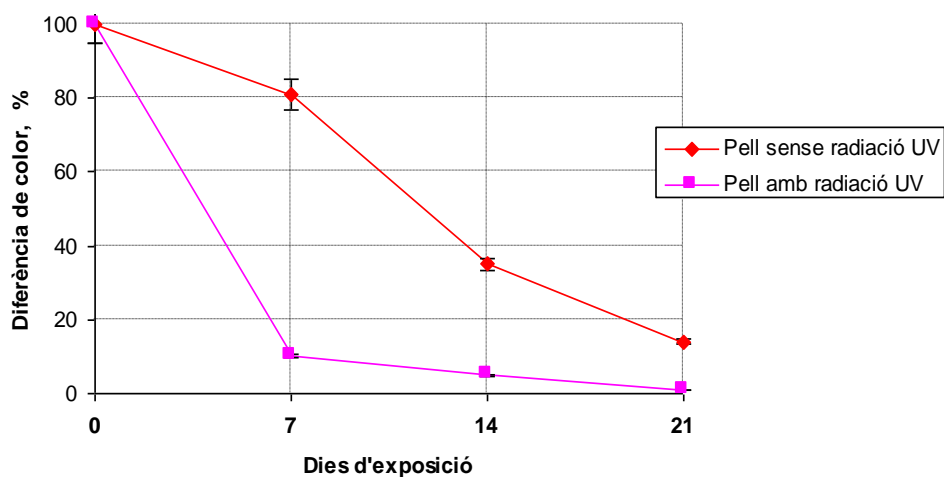
La comparació dels espectres IR de la pell adobada al crom sense acabat i sense radiació UV (Il·lustració 5.9) mostra gairebé estabilitat total. La intensitat de l'espectre és pràcticament igual per tot el període estudiat. La relació entre els senyals causats pels triglicèrids (1740 cm^{-1}) i aquells causats per l'enllaç amida procedent del col·lagen (1640 cm^{-1}) no presenten canvis significatius.

Si l'efecte de radiació UV s'afegeix a l'efecte de l'ambient tropical, l'evolució de l'espectre infraroig en funció del temps (Il·lustració 5.10), presenta una disminució progressiva i moderada d'intensitat, ja que fins i tot després de 21 dies es poden observar els pics característics dels triglicèrids i col·lagen.

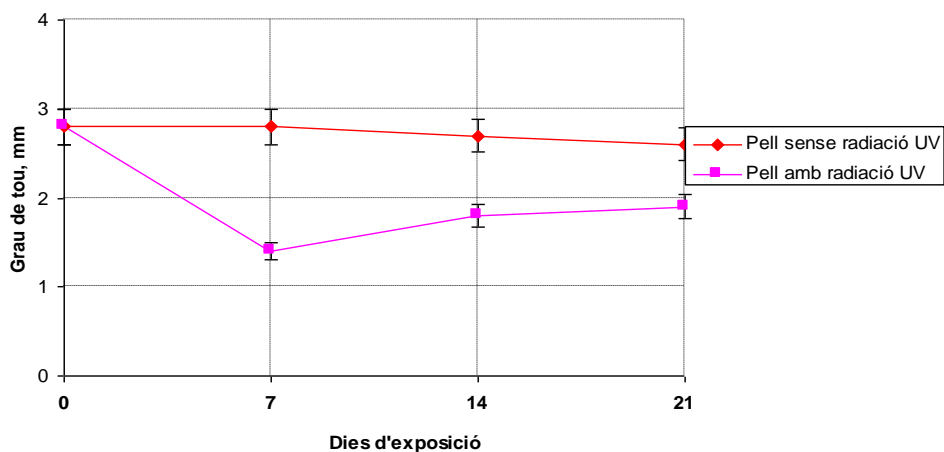
Tal i com es posa de manifest en les Il·lustracions 5.11 i 5.12 la pell adobada al crom amb acabat mostra un comportament molt similar sense i amb radiació UV. Les senyals de carbonil de poliuretà i d'amida I disminueixen amb el temps, principalment la d'amida I.

5.3.3 Degradació organolèptica

Els resultats obtinguts en la determinació de la pèrdua de color i el grau de tou es mostren en les Il·lustracions 5.13 i 5.14.



Il·lustració 5.13: Pèrdua de color en pell adobada al crom degut a un ambient tropical artificial

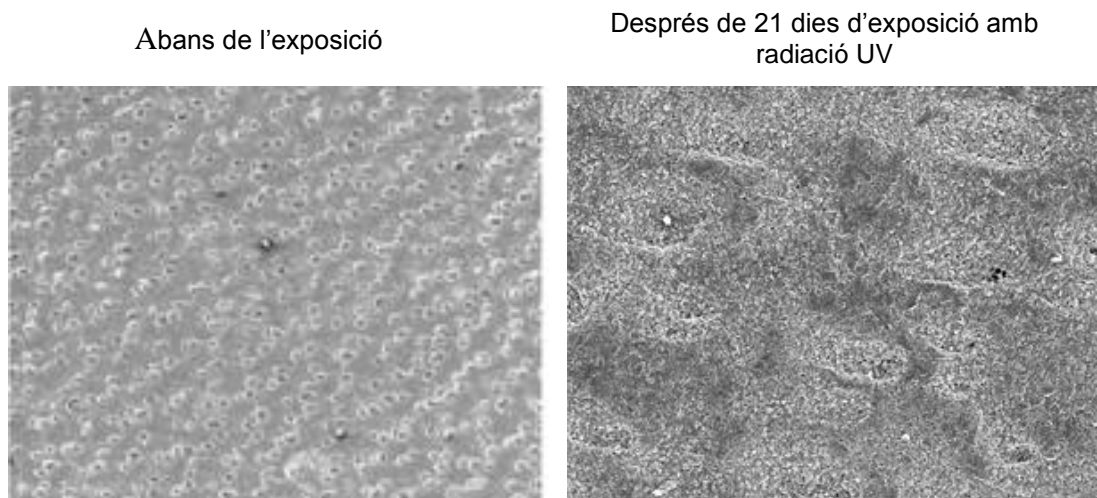


Il·lustració 5.14: Evolució del grau de tou en pell adobada al crom degut a un ambient tropical artificial

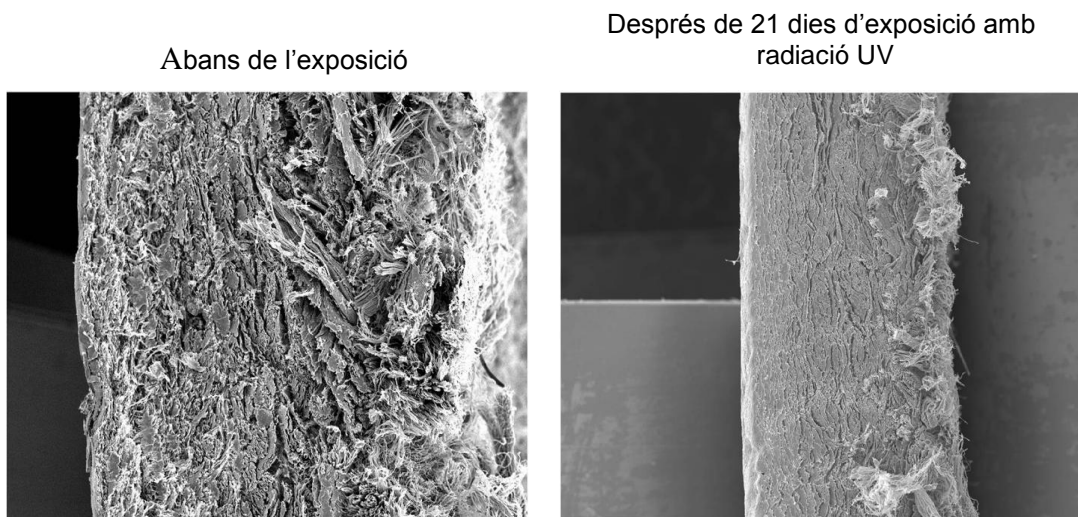
La Il·lustració 5.13 mostra una pèrdua de color molt important, fent-se encara més acusat amb l'exposició a la radiació UV amb només un 1% del color inicial.

El grau de tou es veu principalment afectat per la radiació UV, tal i com s'evidencia en la Il·lustració 5.14.

Per tal de comparar la modificació de les propietats organolèptiques de la pell a causa de l'exposició a un ambient tropical, la Il·lustració 5.15 mostra les imatges SEM de la superfície de les pells. Per examinar els canvis en l'estructura fibrosa, la Il·lustració 5.16 mostra les imatges del SEM de la secció transversal de les pells.



Il·lustració 5.15: Imatges SEM de la superfície de la pell adobada al crom amb ambient tropical artificial (300x)



Il·lustració 5.16: Imatges SEM de la secció transversal de la pell adobada al crom amb ambient tropical artificial (200x)

Les fotomicrografies de la superfície de la pell mostrades en la Il·lustració 5.15 abans i després de l'exposició a un ambient tropical accelerat durant 21 dies, mostra una deterioració de la superfície de la pell. Els mecanismes de deterioració predominants observats inclouen esquerdes i precipitació de sals a la superfície.

La Il·lustració 5.16 mostra el tall transversal de les mateixes pells, des de l'acabat a la cara carn. Els canvis morfològics que es poden apreciar són principalment una pèrdua de volum de les fibres.

5.4 Conclusions

- L'exposició a un ambient tropical en la pell adobada al crom causa una degradació física i química:
 1. Degradació física de la pell: trencament parcial de les cadenes proteíniques del col·lagen, desadobament per trencament de les unions químiques col·lagen - agent adobant.
 2. Deshidratació i modificació de la composició química: pèrdua de grassa per volatilització i/o descomposició.
 3. Formació d'una quantitat significativa de crom hexavalent: oxidació del Cr III lliure o provinent del desadobament, superior a la quantitat generada durant l'ESTUDI 1.
- La pèrdua de totes les propietats ocorre progressivament amb el temps.
- L'exposició a la radiació UV intensifica significativament la desnaturalització de la pell.
- Es confirma que la presència de l'acabat en pells adobades al crom actua com a filtre protector, tal i com s'ha afirmat en l'ESTUDI 1.

Estudi publicat:

- L.Ollé, M.Jorba, J.Font, A.Bacardit. (2011). "Comparison of the effect of the tropical test on both chrome-tanned and wet-white upholstery leather". *J. Soc. Leath. Tech. Ch*, **95**, p. 109-115.

6 ESTUDI 4: Envelliment de pell adobada wet-white degut a l'exposició a un ambient artificial tropical

6.1 Introducció

L'objectiu d'aquest estudi era identificar l'efecte de l'ambient artificial tropical en les propietats de la pell adobada wet-white, incrementant les variables crítiques respecte l'ESTUDI 2 (Envelliment de pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental) per tal d'avaluar les pells sotmeses a condicions extremes. A l'igual que en l'estudi anterior es va treballar a una temperatura de 70°C, una humitat relativa de 95% i addicionalment com que la radiació UV semblava ser una paràmetre d'interès durant el procés de degradació de la pell es va treballar amb una radiació UV de 220 MJ/m².

6.2 Experimental

6.2.1 Preparació de les pells

Les pells es van processar seguint les mateixes condicions de l'ESTUDI 2 "Envelliment de pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental", amb la mateixa formulació d'adobament i d'acabat (veure Taula 4.1 i 3.2).

6.2.2 Proves d'envelliment

Les pells es van exposar a un ambient tropical seguint les mateixes condicions aplicades en l'estudi anterior "Envelliment de pell adobada al crom degut a l'exposició a un ambient artificial tropical".

Les mostres es van analitzar abans de l'exposició (blanc), 7, 14 i 21 dies.

6.2.3 Avaluació de l'envelliment

Es va analitzar la degradació química, física i mecànica a través dels mètodes d'anàlisis llistats a l'apartat 2.3.1, excepte pel cas de la determinació del crom hexavalent (IUC 18) que en aquest cas no

va ser necessari degut a l'absència de crom en la formulació, i tampoc l'observació amb un estereomicroscopi equipat amb càmera digital perquè es va considerar que no aportava informació addicional a la que aporta les observacions amb SEM.

Els productes químics que es van utilitzar per les proves analítiques eren de grau de laboratori. Els resultats es van obtenir de la mitja de tres mesures diferents.

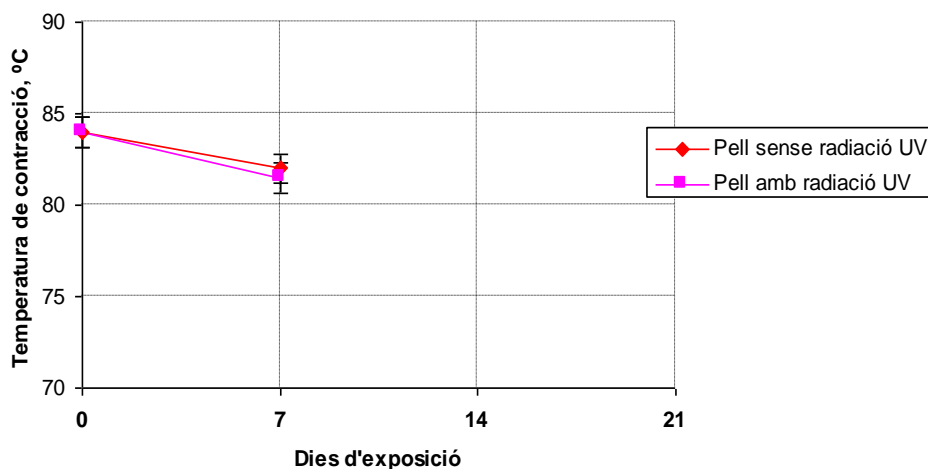
6.3 Resultats

A l'Annex B es troben els valors de tots els resultats experimentals obtinguts en aquest estudi.

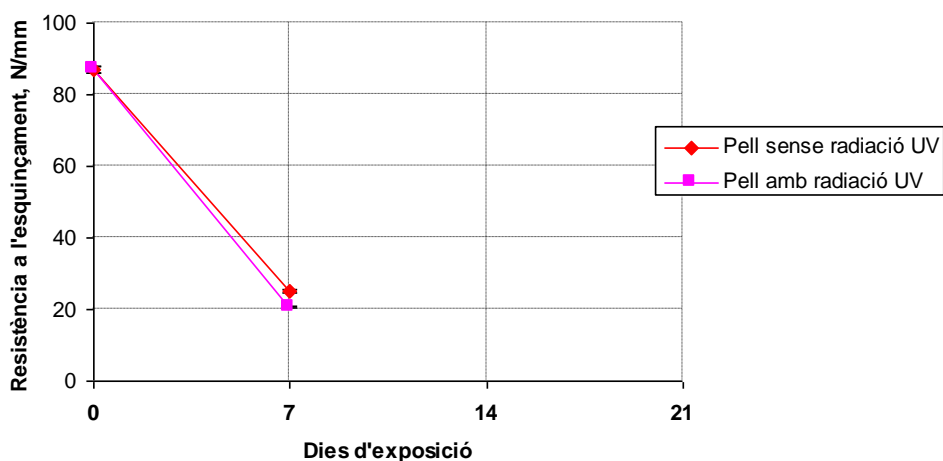
6.3.1 Degradació de les propietats físiques i solideses

Les mesures de la temperatura de contracció, la resistència a l'esquinçament i la distensió de flor mostrades en la Il·lustració 6.1, 6.2 i 6.3 van permetre avaluar la degradació física de les mostres. La degradació de la solidesa del color es va avaluar mesurant frecs secs i humits tal i com mostra la Il·lustració 6.4. La determinació de la solidesa a la gota d'aigua es mostra en la Il·lustració 6.5.

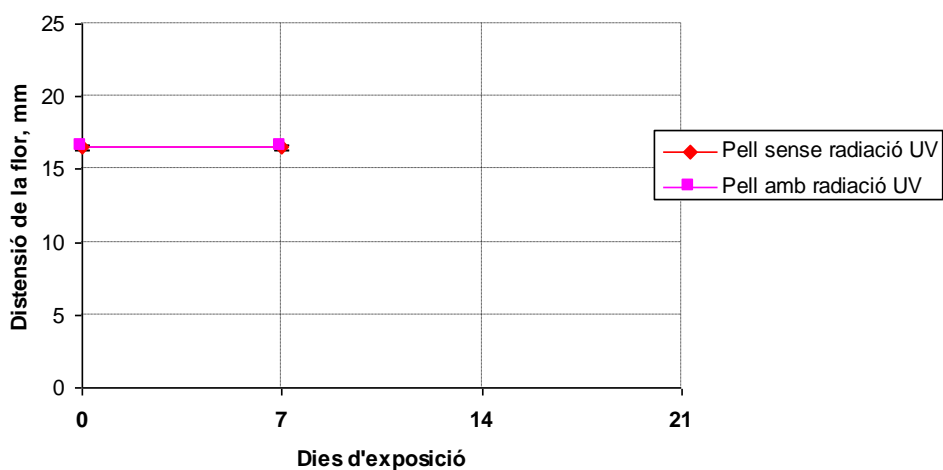
No va ser possible realitzar les proves físiques i solideses de les mostres wet-white exposades a l'ambient tropical a partir dels 7 dies d'exposició perquè de llavors ençà les mostres es van carbonitzar.



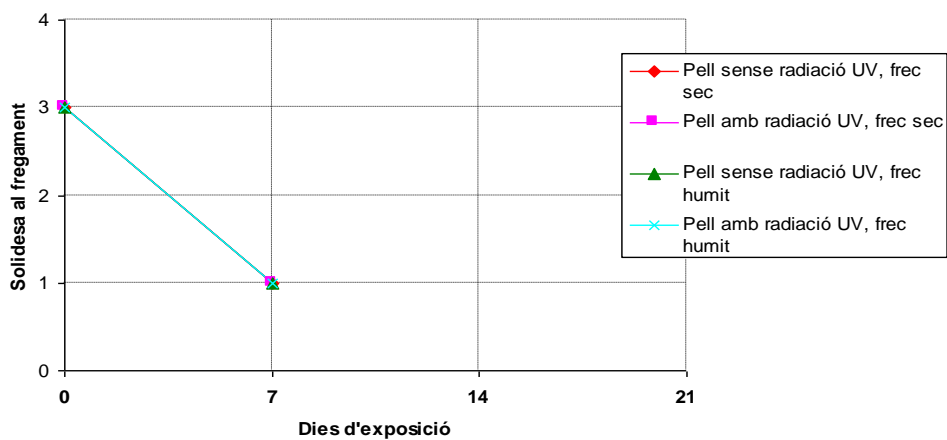
Il·lustració 6.1: Evolució de la temperatura de contracció en pell adobada wet-white degut a l'exposició a un ambient tropical artificial



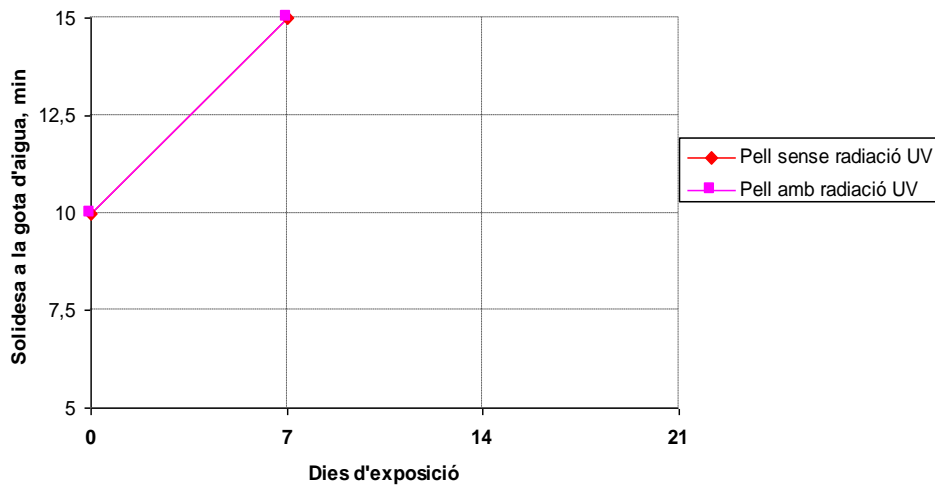
Il·lustració 6.2: Evolució de la resistència a l'esquinçament en pell adobada wet-white degut a l'exposició a un ambient tropical artificial



Il·lustració 6.3: Evolució de la distensió de flor en pell adobada wet-white degut a l'exposició a un ambient tropical artificial



Il·lustració 6.4: Evolució de la solidesa del color al fregament en humit (200c) i en sec (1000c) en pell adobada wet-white degut a l'exposició a un ambient tropical artificial



Il·lustració 6.5: Evolució de la solidesa a la gota d'aigua en pell adobada wet-white degut a l'exposició a un ambient tropical artificial

Els resultats obtinguts mostren que l'exposició a un ambient tropical artificial causa una degradació mecànica en el cuir amb una clara disminució de la temperatura de contracció, una significativa reducció de la resistència a l'esquinçament i una pèrdua de distensió de la flor.

Encara que es produeix una pèrdua de solidesa al fregament, s'observa un augment significatiu de la solidesa a la gota d'aigua, ja que el temps de penetració de la gota d'aigua de les pells acabades és superior a 15 minuts per totes les mostres.

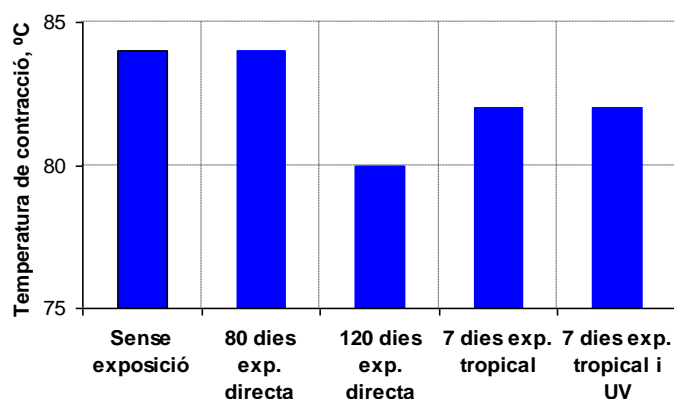
A l'igual que per la pell adobada al crom, aquest fenomen pot ser degut a que les grasses del cuir, i a causa de les reaccions d'oxidació resultants de l'exposició ambiental, es transformen en molècules hidroxilades que poden formar enllaços covalents amb el substrat. Per tant, la superfície del cuir adquireix un cert efecte hidrofòbic.

Un altre punt important és que no hi ha cap diferència significativa entre l'exposició prèvia i l'exposició posterior a la radiació UV. Per aquest motiu es pot concloure que l'acabat actua com a filtre protector.

Curiosament, la comparació de les propietats que es van analitzar en aquest estudi i en l'anterior, comparació entre la pell adobada al crom i pell adobada wet-white en ambient tropical artificial (ESTUDI 3 i ESTUDI 4), indica que mentre que hi ha una pèrdua gradual de les propietats físiques amb el temps per la pell adobada al crom, en la pell adobada wet-white hi ha una pèrdua sobtada de

propietats després de 7 dies d'exposició, i posteriorment les mostres es carbonitzen. Per això, els resultats suggereixen que la pell adobada wet-white no compleix les condicions d'exposició a ambients tropicals, és a dir, l'exposició simultània a temperatures altes i humitat relativa alta.

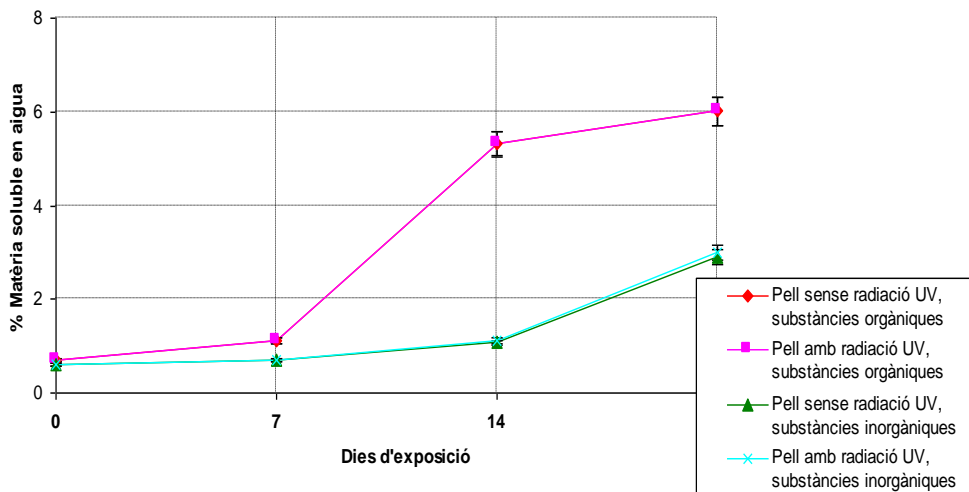
Sembla que la diferència de comportament de la pell adobada wet-white sotmesa a una exposició ambiental natural i a una exposició tropical artificial (ESTUDI 2 i ESTUDI 4) fa interessant comparar les propietats analitzades. En general es pot observar que l'exposició a l'ambient tropical durant 7 dies provoca un major envelliment que l'exposició directa a la intempèrie durant 80 dies però menor que el causat per l'exposició durant 120 dies. Aquest fet es pot observar en la temperatura de contracció tal i com es mostra en la Il·lustració 6.6.



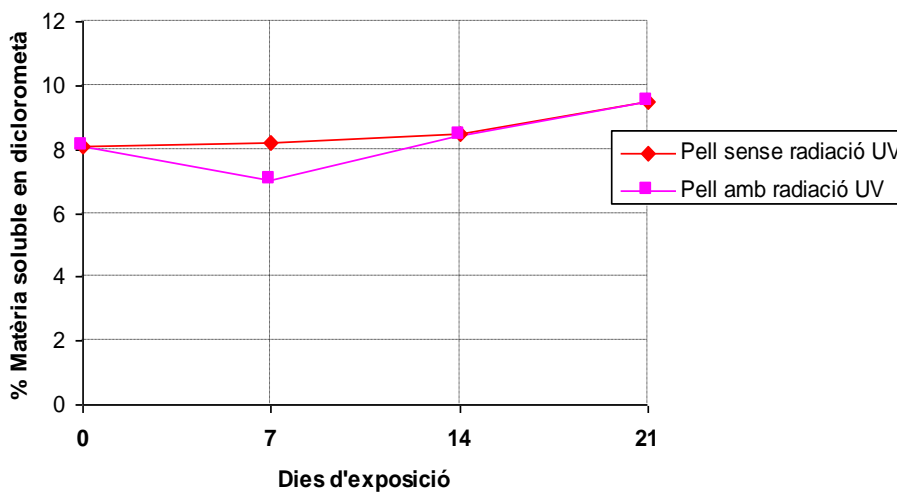
Il·lustració 6.6: Comparació de l'evolució de la temperatura de contracció en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental i a un ambient tropical artificial

6.3.2 Degradació química

Per la degradació química de la pell adobada wet-white es va determinar la matèria soluble en aigua i la matèria soluble en diclorometà, els resultats es mostren en la Il·lustració 6.7 i 6.8.



Il·lustració 6.7: Evolució de la matèria soluble en aigua en pell adobada wet-white degut a l'exposició a un ambient tropical artificial

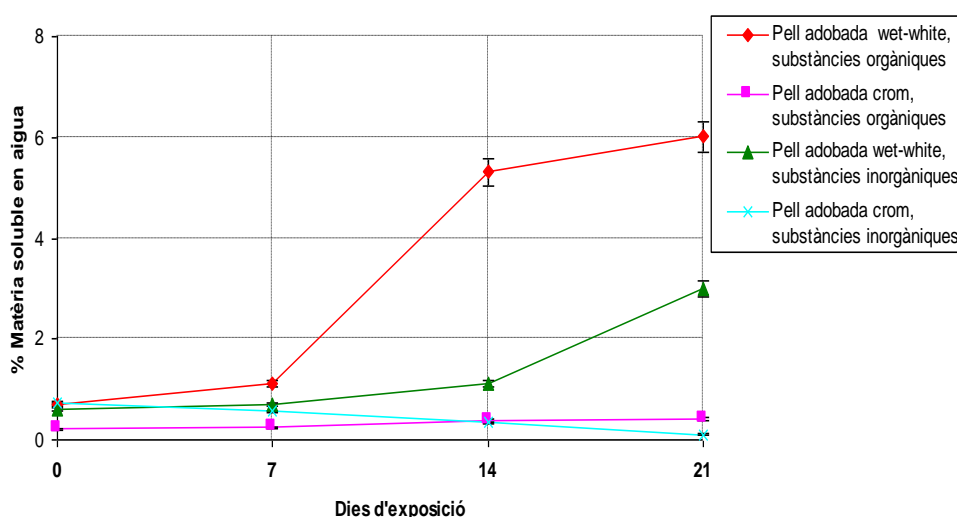


Il·lustració 6.8: Evolució de la matèria soluble en diclorometà en pell adobada wet-white degut a l'exposició a un ambient tropical artificial

Es produeix un augment de la matèria inorgànica soluble a causa de la carbonització de les mostres, contràriament al que succeeix amb l'exposició ambiental per pells adobades wet-white (ESTUDI 2) i l'ambient tropical artificial per pell adobades al crom (ESTUDI 3), on la matèria inorgànica disminueix.

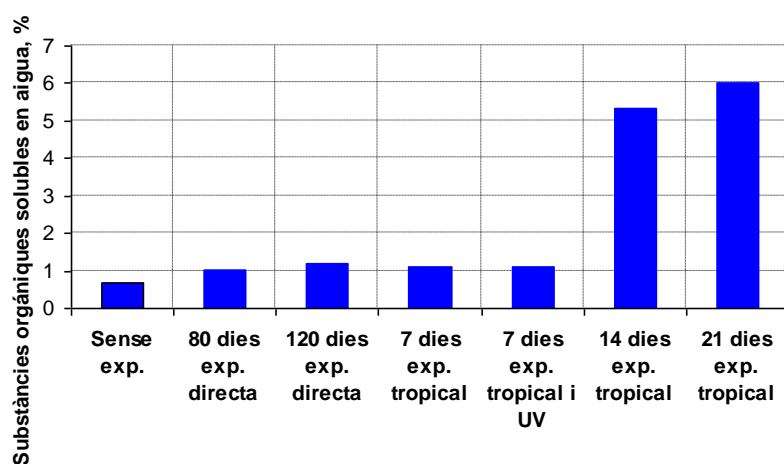
Els resultats mostren un augment de la matèria orgànica soluble (principalment agents adobants), de manera que l'exposició a un ambient tropical causa un desadobament parcial en el cas de la pell adobada wet-white, a l'igual que en la pell adobada al crom (ESTUDI 3) i a l'igual que en l'exposició ambiental per pell wet-white (ESTUDI 2). Tanmateix, en aquest cas és més agut, especialment després de 14 dies d'exposició. El contingut de les substàncies orgàniques solubles en aigua augmenta d'un valor inicial de 0.7% a gairebé 6% després de 21 dies (II·lustració 6.7). Al realitzar-se una exposició en una cambra tancada les substàncies alliberades degut a l'envel·liment no es volatilitzen sinó que es dipositen a la superfície del cuir.

Els resultats mostren un comportament diferent pels dos tipus d'adobament de pell quan s'exposen a un ambient tropical, tal i com s'evidencia en la II·lustració 6.9.

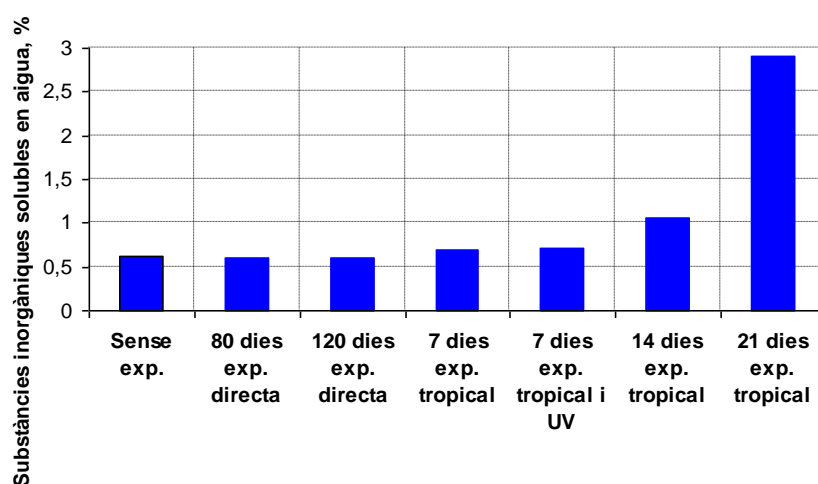


II·lustració 6.9: Comparació de l'evolució de la matèria soluble en aigua en pell adobada wet-white i crom amb radiació UV degut a l'exposició a un ambient tropical artificial

Les II·lustracions 6.10 i 6.11 mostren la diferència de comportament entre l'ESTUDI 2 i l'ESTUDI 4 tal i com s'ha comentat anteriorment.



Il·lustració 6.10: Comparació de l'evolució de les substàncies orgàniques solubles en aigua en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental i a l'ambient tropical artificial

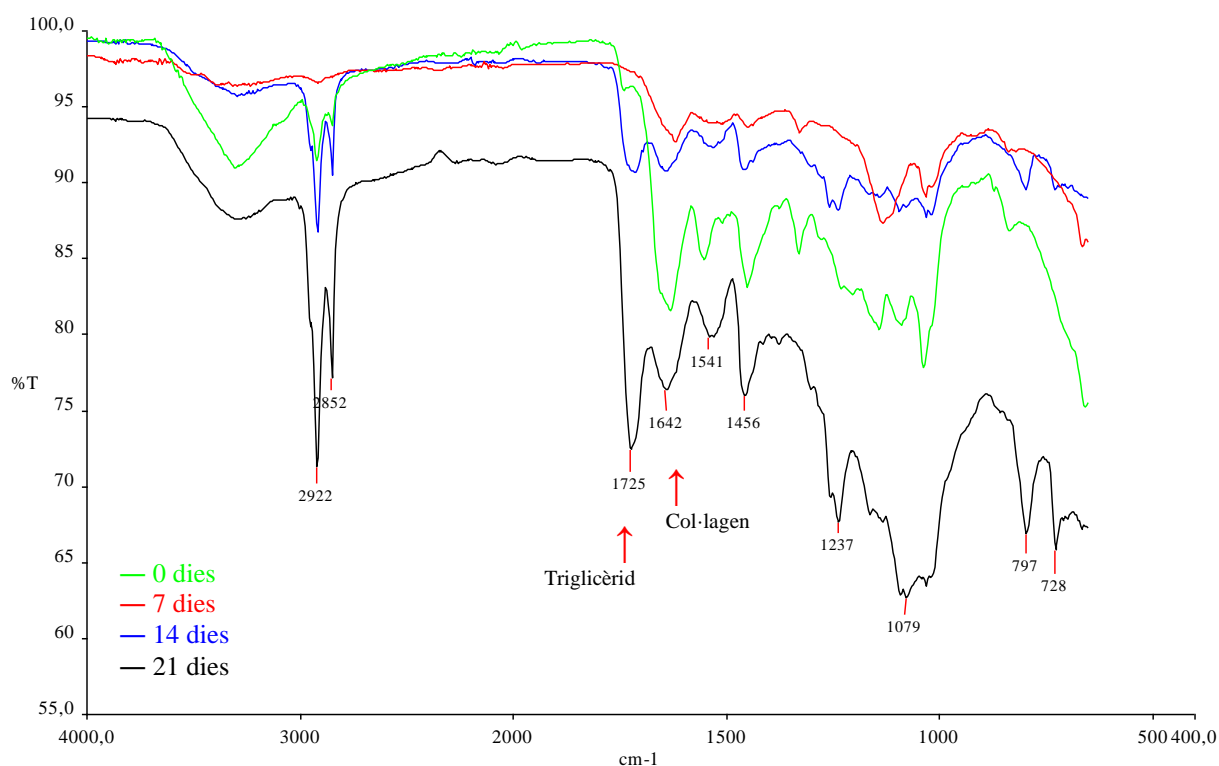


Il·lustració 6.11: Comparació de l'evolució de les substàncies inorgàniques solubles en aigua en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental i a l'ambient tropical artificial

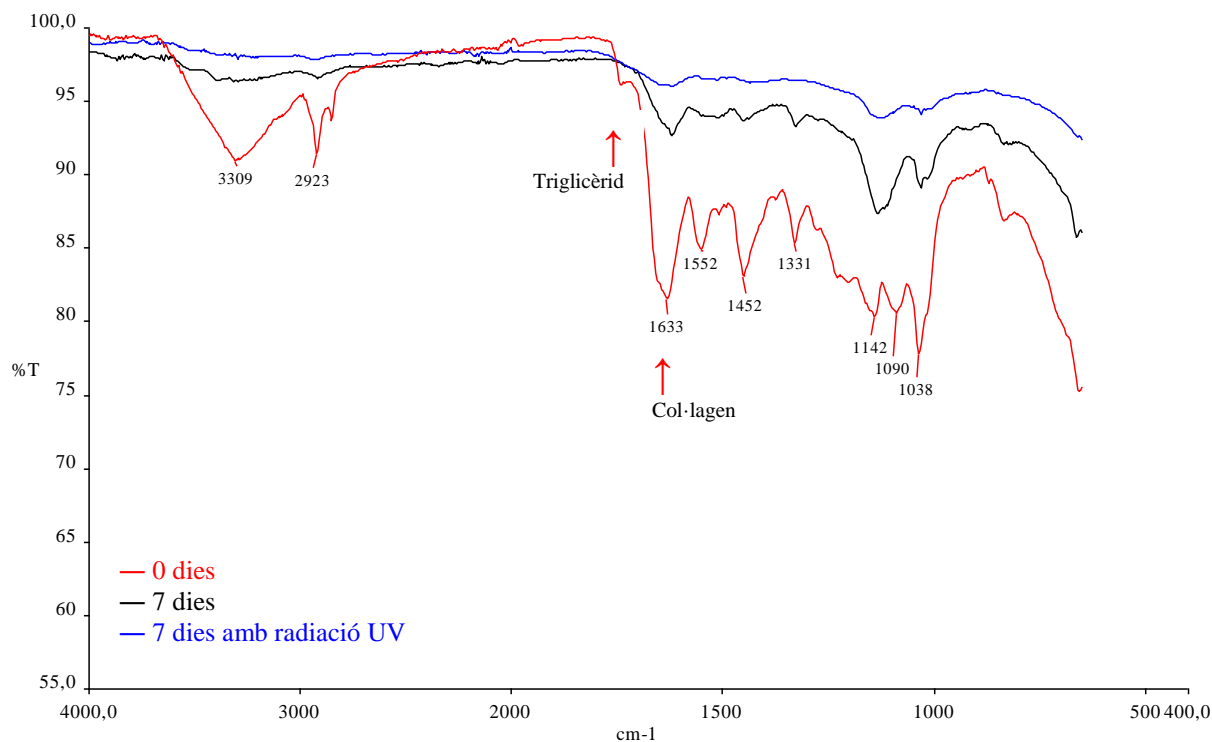
La quantitat de substàncies solubles en diclorometà (substàncies engreixants) ha augmentat durant aquest període (Il·lustració 6.8) degut a la mateixa raó anterior, a l'estar en un ambient tancat, les substàncies no es volatilitzen. Pel contrari, en el cas de l'exposició ambiental (ESTUDI 2) les substàncies engreixants disminueixen degut a les reaccions radicalàries que promouen la ruptura de l'enllaç entre col·lagen i grasses, produint la seva volatilització i/o descomposició.

En aquest cas tampoc s'observen diferències significatives entre els resultats obtinguts abans i després de l'exposició a la radiació UV.

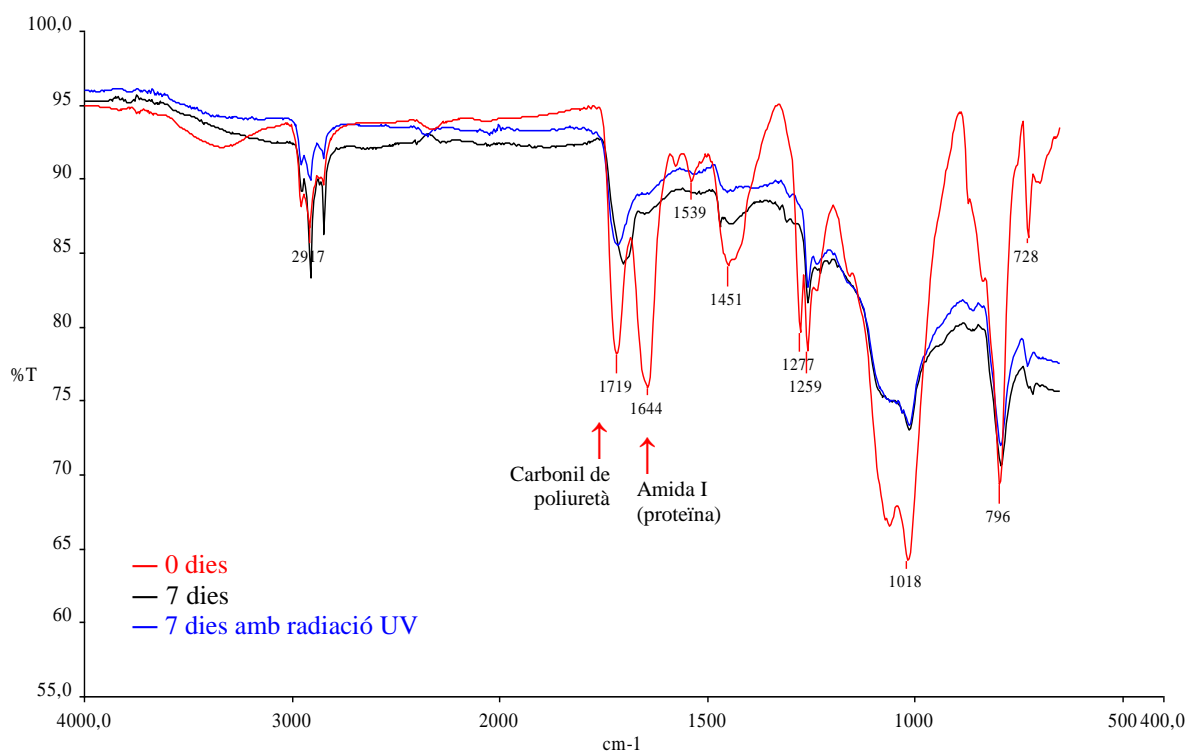
Els espectres IR per les pells (sense i amb acabat) sotmeses a un ambient tropical sense radiació i amb radiació UV es mostren en la Il·lustració 6.12, 6.13 i 6.14.



Il·lustració 6.12: Evolució dels espectres IR en pell adobada wet-white sense acabat degut a l'exposició a un ambient tropical artificial



II-lustració 6.13: Evolució dels espectres IR en pell adobada wet-white sense acabat degut a l'exposició a un ambient tropical artificial amb radiació UV



II-lustració 6.14: Evolució dels espectres IR en pell adobada wet-white amb acabat degut a l'exposició a un ambient tropical artificial amb radiació UV

L'evolució dels espectres IR de la pell adobada wet-white sense acabat després de l'exposició a un ambient tropical, Il·lustració 6.12, confirma els resultats aparentment sorprenents obtinguts en la determinació de la matèria soluble (Il·lustració 6.7 i 6.8). Després de 7 dies d'exposició es produeix una disminució forta de l'intensitat de l'espectre infraroig a causa de l'enduriment de la pell.

Tanmateix, després de 14 dies i especialment després de 21 dies d'exposició, s'observa una reintensificació de l'espectre infraroig. L'espectre mostra l'aparició de les substàncies orgàniques alliberades pel desadobament i la fragmentació dels agents adobants, readobants i engreixants. Aquestes substàncies alliberades són les responsables de l'augment de l'absorbància de l'espectre infraroig als 14 i 21 dies d'exposició.

Referent a les mostres de pell amb acabat, l'efecte de l'assaig tropical en els espectres infraroig és molt acusat tal i com es mostra en la Il·lustració 6.14. La pell endurida dificulta la penetració de la sonda i la senyal és més baixa. Els espectres de les mostres envellides són molt diferents. La banda a 1644 cm⁻¹ de l'enllaç amida col·lagen del substrat proteic i poliamida dels agents readobants ha disminuït significativament. Contràriament, no s'ha trobat cap diferència significativa entre els espectres abans i després de l'exposició a la radiació UV, de manera que la radiació amb llum UV no ha incrementat de forma apreciable el deteriorament de la pell. Un altre cop, es confirma que l'acabat actua com a un lleuger filtre protector.

En absència de l'acabat el comportament de la pell wet-white és diferent (Il·lustració 6.13). La diferència més destacable respecte del cas anterior es troba en l'efecte causat per la radiació UV. L'exposició a la llum UV ha empitjorat significativament la desnaturalització de la pell que ja havia començat en la cambra tropical. L'absència d'una capa que actua com al filtre protector s'ha notat molt. Tots els senyals de l'espectre infraroig s'han dissipat, això és una indicació que la pell s'ha carbonitzat.

Els espectres IR obtinguts en la pell adobada wet-white sotmesa a una exposició ambiental (ESTUDI 2) i els espectres del present estudi de pell sotmesa a un ambient tropical mostren un comportament similar. Aquest comportament contrasta amb els resultats observats amb pell adobada al crom, els espectres de pell adobada al crom sotmesa a una exposició ambiental i a una exposició tropical difereixen considerablement. Es pot pensar doncs que la pell adobada al crom és molt més resistent a l'efecte d'un entorn tropical que la pell adobada wet-white.

Si l'efecte de radiació UV s'afegeix a l'efecte de l'entorn tropical, l'evolució de l'espectre infraroig, en funció del temps (Il·lustració 6.13 i 6.14), presenta una disminució progressiva d'intensitat. Aquesta

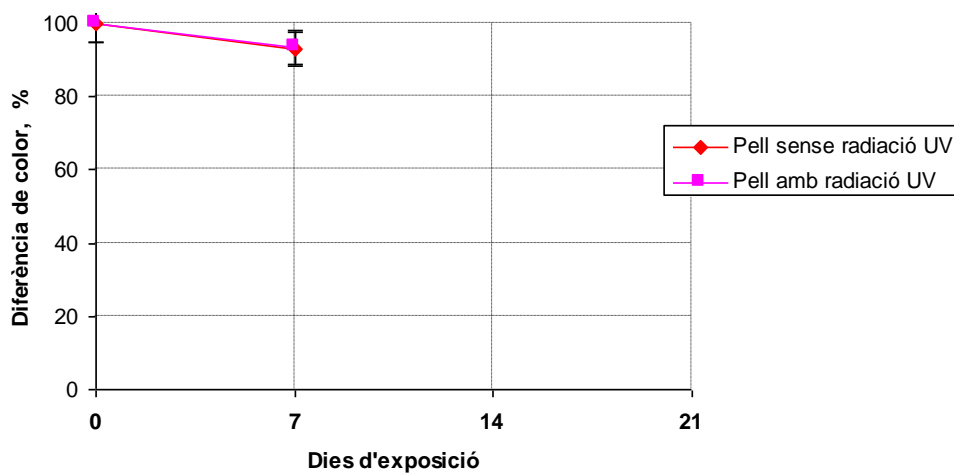
disminució també s'ha repetit en l'estudi anterior de pell al crom. Tanmateix, la pèrdua d'intensitat és molt menys important per la pell adobada al crom que per la pell adobada wet-white.

De fet, en els espectres d'infraroig de pell adobada wet-white, amb només 7 dies d'exposició a condicions tropicals amb radiació UV, tots els pics característics desapareixen, el qual és un altre cop un signe clar de carbonització de les mostres. Al contrari, per les pells adobades al crom sota les mateixes condicions (ESTUDI 3), la pèrdua de la intensitat no és aguda fins i tot després de 21 dies no presenten canvis significatius d'exposició, la relació entre la senyal de triglicèrid (1740 cm^{-1}) i la senyal col·lagen-amida (1640 cm^{-1}) no presenta canvis significatius, tot i que la degradació de la pell és evident.

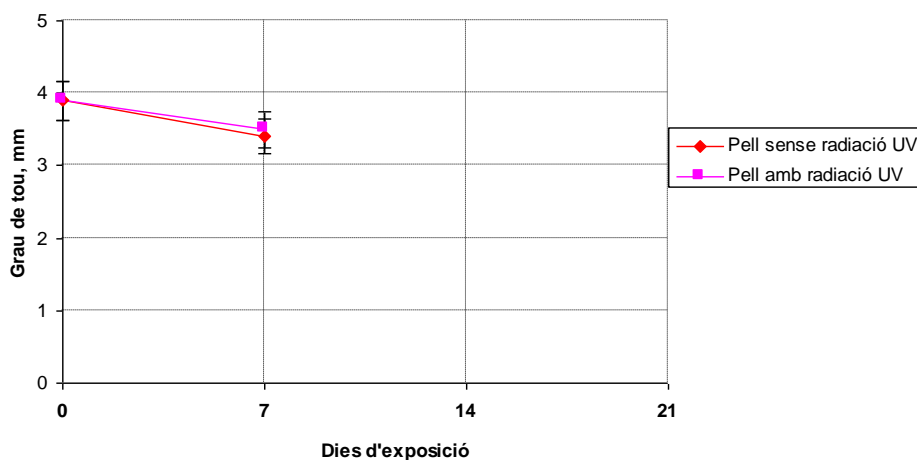
En conclusió, l'espectroscòpia infraroja proporciona una indicació raonable de que la pell adobada al crom resisteix més bé l'efecte combinat d'entorn tropical i radiació ultraviolada que la pell adobada wet-white.

6.3.3 Degradació organolèptica

Els resultats obtinguts en la determinació de la pèrdua de color i el grau de tou es mostren en les Il·lustracions 6.15 i 6.16.



Il·lustració 6.15: Pèrdua de color en pell adobada wet-white degut a un ambient tropical artificial

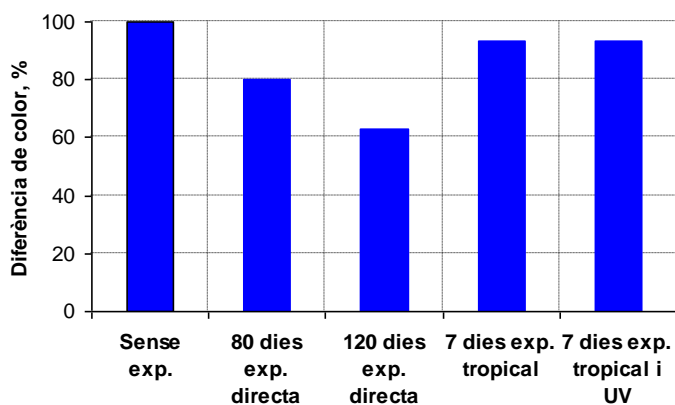


Il·lustració 6.16: Evolució del grau de tou en pell adobada wet-white degut a un ambient tropical artificial

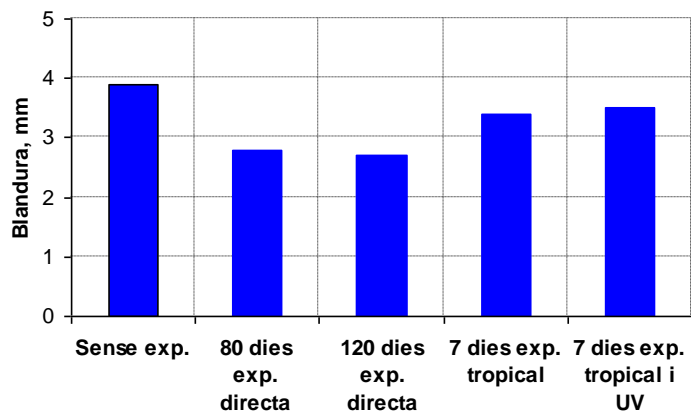
L'exposició a un ambient tropical artificial causa una lleugera deterioració de l'acabat del cuir, quedant confirmat amb la mesura de la pèrdua de color.

També és perceptible un cert enduriment del cuir degut a la pèrdua de grasses i al desadobament parcial, tal i com s'ha comentat en l'apartat anterior.

Tant els resultats de la pèrdua de color com els del grau de tou mostren que l'exposició a un ambient tropical produeix una menor degradació que l'exposició directa a la intempèrie durant 80 i 120 dies (ESTUDI 2), tal i com mostren la Il·lustració 6.17 i 6.18.

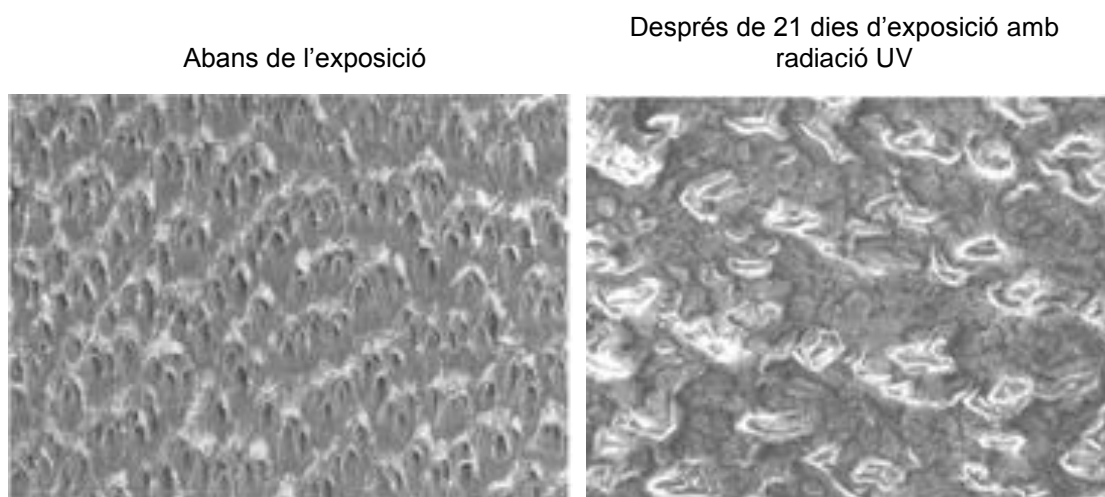


Il·lustració 6.17: Comparació de l'evolució de la pèrdua de color en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental i a l'ambient tropical artificial



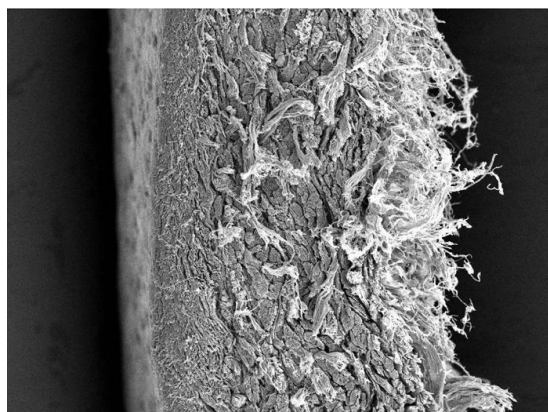
Il·lustració 6.18: Comparació de l'evolució del grau de tou en pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental i a l'ambient tropical artificial

Les propietats organolèptiques de la pell s'avaluen a través de les imatges SEM de la superfície de les pells (Il·lustració 6.19), i de les imatges del SEM de la secció transversal (Il·lustració 6.20).

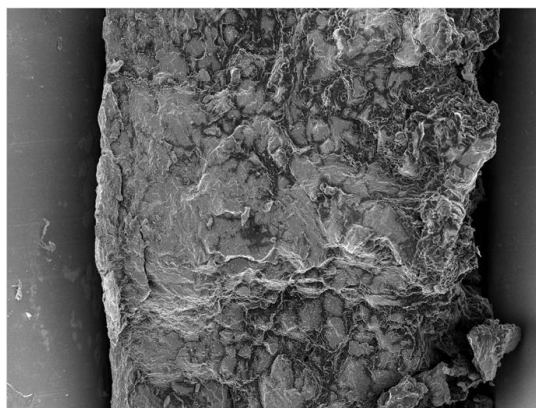


Il·lustració 6.19: Imatges SEM de la superfície de la pell adobada wet-white amb ambient tropical artificial (300x)

Abans de l'exposició



Després de 21 dies d'exposició amb radiació UV



Il·lustració 6.20: Imatges SEM de la secció transversal de la pell adobada wet-white amb ambient tropical artificial (200x)

Com s'observa en les fotomicrografies de la superfície de la pell (Il·lustració 6.19), les pells exposades a un ambient tropical durant 21 dies van ser atacades per fongs.

La Il·lustració 6.20 mostra el tall transversal de les mateixes pells. Es demostra que els fongs són únicament un fenomen superficial, ja que en el tall transversal no s'observa la presència de fongs. També s'observa com es va produir un procés de carbonització de les fibres, confirmant els resultats obtinguts en els espectres IR.

No es va trobar cap diferència significativa entre els resultats que es van obtenir en la pell acabada abans i després de l'exposició a radiació UV. Això és un indicatiu més de que l'acabat actua com a un lleuger filtre protector.

Les propietats organolèptiques demostren que l'exposició a un ambient tropical causa una deterioració de les propietats de les pells adobades wet-white, al igual que per les pells adobades al crom. Tanmateix, es confirma un altre cop que la pèrdua de propietats de la pell adobada al crom és molt menys important que en la pell adobada wet-white.

6.4 Conclusions

- L'exposició a un ambient tropical en la pell adobada wet-white causa un envelliment prematur, amb una degradació física i química a l'igual que per la pell adobada al crom:
 1. Degradació física de la pell: trencament parcial de les cadenes proteíniques del col·lagen, desadobament per trencament de les unions químiques col·lagen - agent adobant.
 2. Deshidratació i modificació de la composició química: pèrdua de grassa per volatilització i/o descomposició.
- Per la pell adobada wet-white, en una exposició a un ambient tropical artificial s'inicia la pèrdua de les propietats després de 7 dies d'exposició, fent-se més evident després de 14 dies d'exposició, i a partir d'aquest moment hi ha una pèrdua molt aguda de propietats de la pell, iniciant un procés de carbonització que dura fins a una exposició total de 21 dies.
- A més, quan la pell adobada wet-white s'exposa a períodes llargs (més de 14 dies) d'humitat relativa alta és atacada per fongs.
- La comparació de les propietats analitzades pels dos tipus d'adobament, demostra que la pell adobada al crom resisteix millor l'exposició a un ambient tropical artificial que la pell adobada wet-white.
- L'estudi comparatiu de les propietats de les mostres exposades a un envelliment natural (ESTUDI 2) i aquelles exposades a les condicions ambientals tropicals (ESTUDI 4), mostra que després de 7 dies d'exposició tropical es genera un envelliment superior que l'envelliment natural després d'una exposició de 80 dies, però més baix que una exposició de 120 dies.
- L'exposició a la radiació UV intensifica significativament la desnaturalització de la pell, encara que la presència de l'acabat actua com a filtre protector.

Estudi publicat:

- L.Ollé, M.Jorba, J.Font, A.Bacardit. (2011). "Comparison of the effect of the tropical test on both chrome-tanned and wet-white upholstery leather". *J. Soc. Leath. Tech. Ch*, **95**, p. 109-115.

Presentació oral:

- L. Ollé, M. Cobos, J. Font, A. Bacardit. Comparación del envejecimiento de la piel debido a la exposición a un ambiente tropical artificial y exposición directa a la intemperie. A: *59è Congrés de la AQEIC 2010, 11-15 d'abril de 2010, Arnedo.*

7 ESTUDI 5: Efecte de la temperatura, humitat relativa i radiació UV en pell adobada al crom

7.1 Introducció

Una vegada avaluat el procés d'envelliment en condicions ambientals i també tropicals es va procedir a desenvolupar un estudi aplicant les tres variables crítiques (temperatura, humitat i radiació UV) en pells adobades al crom. Les pells es van sotmetre a un procés d'envelliment amb una cambra climàtica per tal d'identificar les variables més importants que afecten aquest procés d'envelliment i identificar les interaccions entre elles. Com a eina estadística per estimar els efectes dels paràmetres es va treballar amb un disseny experimental factorial centralitzat i un anàlisi de variància (ANOVA).

7.2 Experimental

7.2.1 Preparació de les pells

Les pells es van tractar de la mateixa manera que en l'ESTUDI 1 "Envelliment de pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental", amb la mateixa formulació d'adobament i d'acabat (veure Taula 3.1 i 3.2).

7.2.2 Proves d'envelliment

Es va utilitzar un disseny experimental factorial centralitzat, i com a eina estadística per estimar els efectes dels paràmetres es va treballar amb un anàlisi de variància (ANOVA) amb el programa Statgraphics Plus. Els coeficients dels principals efectes descriuen la influència individual de cada factor i la seva interacció amb les propietats mesurades. Es va escollir un disseny experimental amb 3 variables i 2 nivells cadascun (2^3) per desenvolupar la part experimental. A més, es van afegir 4 punts centrals. Les variables a estudiar van ser: temperatura, humitat relativa i radiació UV. La Taula 7.1 mostra els dotze experiments requerits.

Es van aplicar 2 nivells de temperatura, un a 0 i l'altre a 70°C.

Es van aplicar 2 nivells d'humitat relativa, un a 0 i l'altre a 95%.

Es van aplicar 2 nivells de radiació UV, un de 0 i l'altre de 220 MJ/m² equivalent a 4 dies.

Finalment es van aplicar 4 punts centrals, amb una temperatura de 35°C, humitat relativa de 47,5% i una radiació UV de 110 MJ/m² equivalent a 2 dies d'assaig.

TEST	X ₁	X ₂	X ₃	T (°C)	Hr (%)	UV (dia)
1	-1	-1	-1	0	0.0	0
2	1	-1	-1	70	0.0	0
3	-1	1	-1	0	95.0	0
4	1	1	-1	70	95.0	0
5	-1	-1	1	0	0.0	4
6	1	-1	1	70	0.0	4
7	-1	1	1	0	95.0	4
8	1	1	1	70	95.0	4
9	0	0	0	35	47.5	2
10	0	0	0	35	47.5	2
11	0	0	0	35	47.5	2
12	0	0	0	35	47.5	2

Taula 7.1: Disseny experimental de l'estudi de pell adobada al crom

Les pells es van exposar durant 7 dies a un envelliment utilitzant una cambra climàtica Dycometal model CCK 0/1000 amb capacitat de 1000 L, aplicant la temperatura i humitat relativa corresponent.

Posteriorment es va aplicar la radiació UV utilitzant un equip Suntest Atlas model XLS+, equipat amb una làmpada de xenó de radiació UV de 450 W/m² amb un filtre de vidre de finestra.

7.2.3 Avaluació de l'envelliment

Es va analitzar la degradació química, física, mecànica i organolèptica a través dels mètodes d'anàlisis llistats a l'apartat 2.3.1, excepte la determinació de la solidesa del color de la pell a la gota d'aigua (IUF 420) perquè en l'ESTUDI 5 aquest anàlisis no va donar cap resultat significatiu. Tampoc es va determinar l'observació amb estereomicroscopi equipat amb càmera digital perquè es va considerar que no aportava informació addicional a la que aporta les observacions amb SEM, ni la determinació de crom hexavalent.

Els productes químics que es van utilitzar per les proves analítiques eren de grau de laboratori. Els resultats experimentals es van obtenir de la mitja de tres mesures diferents.

7.3 Resultats

7.3.1 Degradació de les propietats físiques i solideses

La Taula 7.2 mostra els resultats obtinguts en cada experiment, per les propietats físiques i les solideses.

TEST	T ^a contracció (°C)	Resist. Esquinç. (N/mm)	Distensió flor (mm)	Solidesa fregament sec	Solidesa fregament humit
1	108,0 ± 1,1	198,8 ± 8,0	16,7 ± 0,3	5	1
2	106,0 ± 1,0	138,8 ± 5,6	17,0 ± 0,3	5	1
3	114,0 ± 1,0	120,4 ± 4,8	17,4 ± 0,2	5	1
4	111,0 ± 1,1	104,6 ± 4,2	15,8 ± 0,4	4 - 5	1
5	108,0 ± 1,2	115,3 ± 4,6	16,5 ± 0,3	4 - 5	1
6	107,0 ± 1,1	96,5 ± 3,9	16,3 ± 0,4	4	1
7	108,0 ± 1,1	92,5 ± 3,7	17,8 ± 0,4	3 - 4	1
8	104,0 ± 1,1	105,1 ± 4,2	17,3 ± 0,2	3	1
9	107,0 ± 1,2	137,7 ± 5,5	17,0 ± 0,2	4	1
10	107,0 ± 1,0	137,5 ± 5,5	16,9 ± 0,3	4	1
11	107,0 ± 1,1	137,1 ± 5,5	17,1 ± 0,3	4	1
12	107,0 ± 1,1	138,0 ± 5,5	17,0 ± 0,3	4	1

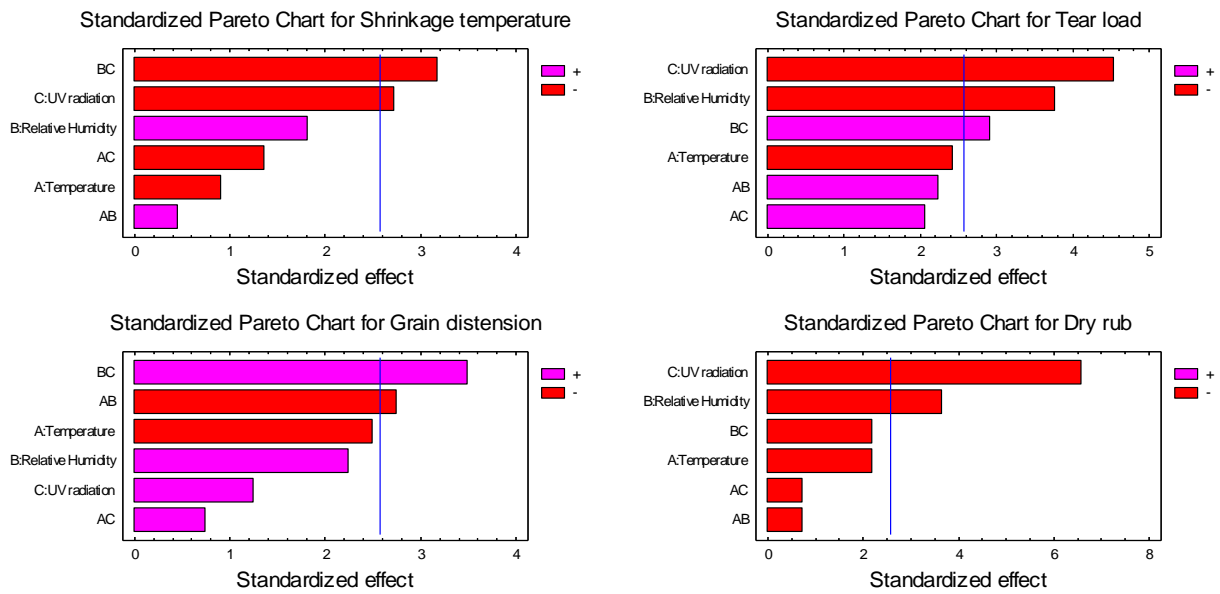
Taula 7.2: Efecte de les variables d'envelliment en les propietats físiques i solideses de pell adobada al crom

L'anàlisi estadística dels resultats es va obtenir utilitzant el Programa Statgraphics Plus. Els coeficients dels efectes principals descriuen la influència individual corresponent a cada factor així com les seves interaccions amb les propietats mesurades.

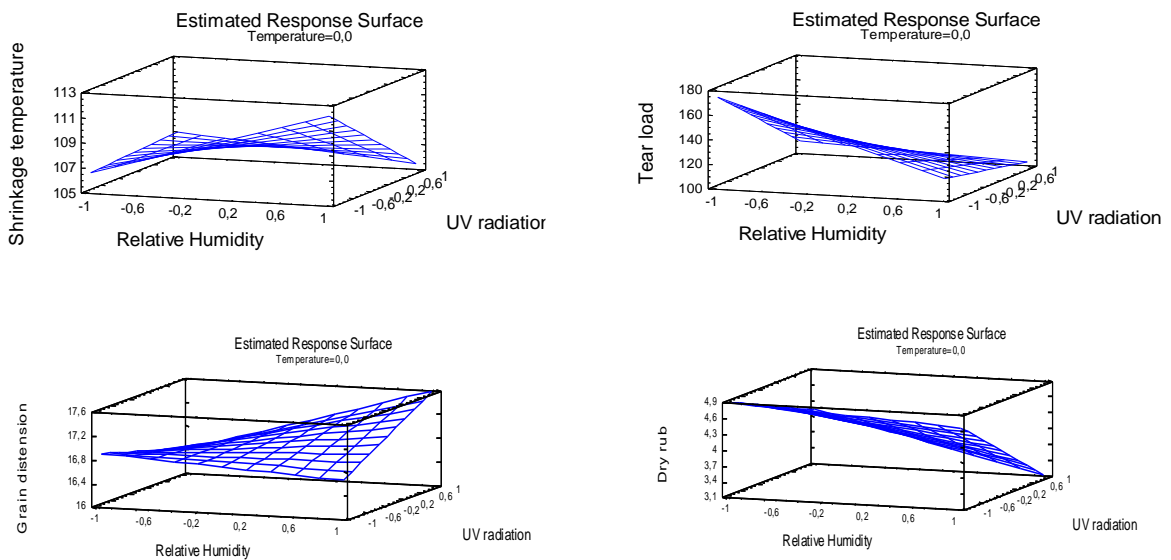
Els coeficients de regressió estadístics dels models polinòmics obtinguts amb les dades experimentals son els següents:

- Temperatura de contracció = $107.8 - 0.5 * T + 1.0 * Hr - 1.5 * UV + 0.25 * T * Hr - 0.75 * T * UV - 1.75 * Hr * UV$
- Resistència a l'esquinçament = $126.9 - 10.25 * T - 15.85 * Hr - 19.15 * UV + 9.45 * T * Hr + 8.7 * T * UV + 12.3 * Hr * UV$
- Distensió de la flor = $16.9 - 0.25 * T + 0.22 * Hr + 0.12 * UV - 0.27 * T * Hr + 0.07 * T * UV + 0.35 * Hr * UV$
- Solidesa al fregament en sec = $4.2 - 0.2 * T - 0.3 * Hr - 0.6 * UV - 0.06 * T * Hr - 0.06 * T * UV - 0.19 * Hr * UV$
- No s'han trobat factors significatius per la solidesa al fregament en humit.

Els resultats dels principals efectes per cada propietat es poden observar en la Il·lustració 7.1 expressats com a Diagrames de Pareto i en la Il·lustració 7.2 en forma de Superfícies de Resposta. Mostren l'efecte d'humitat relativa, temperatura i radiació UV, com a factors analitzats en aquest experiment d'envelliment accelerat de laboratori en pell adobada al crom.



Il·lustració 7.1: Diagrames de Pareto de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats físiques i solideses de pell adobada al crom



Il·lustració 7.2: Superfícies de Resposta de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats físiques i solideses en la pell adobada al crom

Tal i com mostren les gràfiques de Pareto de la Il·lustració 7.1, la radiació UV és amb diferència, l'efecte més important en totes les propietats estudiades excepte en la distensió de la flor.

La humitat relativa també mostra un efecte significatiu en la resistència a l'esquinçament i en el fregament en humit.

L'anàlisi també indica la possibilitat d'una interacció radiació UV - humitat relativa. Aquest efecte apareix en la temperatura de contracció, resistència a l'esquinçament i distensió de la flor.

En el cas de la solidesa al fregament en humit no es troba cap factor significatiu. A més, en aquest cas no existeix ni gràfica de Pareto ni superfície de resposta degut a que en tots els experiments s'ha obtingut el mateix resultat.

La radiació UV, la humitat relativa i la interacció radiació UV – humitat relativa influeixen en les propietats de forma negativa, és a dir, l'augment dels factors fa disminuir els valors de les propietats. Només es troba influència positiva en el cas de la interacció radiació UV – humitat relativa per la resistència a l'esquinçament i la distensió de la flor.

7.3.2 Degradació química

La Taula 7.4 mostra els resultats obtinguts en cada experiment de les propietats químiques estudiades. L'absorbància dels espectres IR es va calcular com la suma de l'absorbància corregida a 2923 cm⁻¹, 1730 cm⁻¹, i 798 cm⁻¹ dels espectres infrarojos registrats per ATR per cada mostra (Absorbància de l'espectre IR = Abs_{2923 cm-1} + Abs_{1730 cm-1} + Abs_{798 cm-1}).

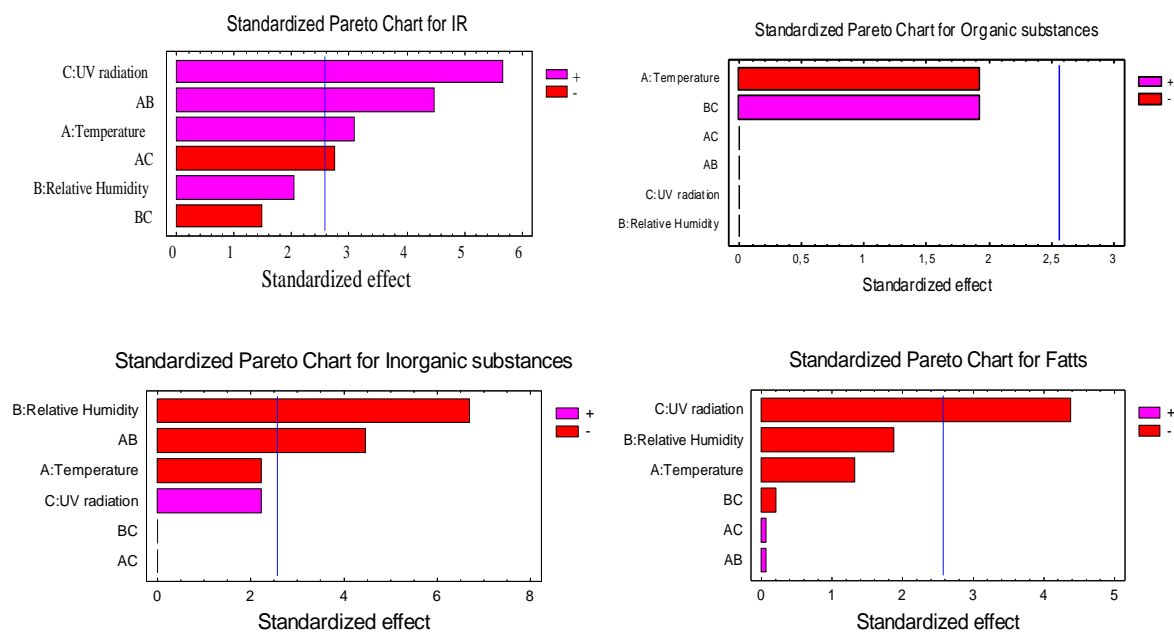
TEST	IR	Orgànics soluble %	Inorgànics soluble %	Greixos %
1	0,0290 ± 0,0027	0,12 ± 0,01	0,54 ± 0,03	10,7 ± 0,6
2	0,0651 ± 0,0052	0,14 ± 0,01	0,58 ± 0,04	10,4 ± 0,7
3	0,0400 ± 0,0041	0,13 ± 0,01	0,51 ± 0,03	10,3 ± 0,6
4	0,1306 ± 0,0104	0,00 ± 0,00	0,37 ± 0,02	9,6 ± 0,6
5	0,1581 ± 0,0122	0,10 ± 0,01	0,60 ± 0,04	9,4 ± 0,7
6	0,0916 ± 0,0078	0,05 ± 0,01	0,62 ± 0,03	8,7 ± 0,5
7	0,0943 ± 0,0071	0,10 ± 0,01	0,60 ± 0,03	8,4 ± 0,6
8	0,1680 ± 0,0134	0,11 ± 0,01	0,44 ± 0,02	8,2 ± 0,6
9	0,0871 ± 0,0067	0,08 ± 0,01	0,38 ± 0,03	8,8 ± 0,5
10	0,0871 ± 0,0070	0,07 ± 0,01	0,51 ± 0,03	8,7 ± 0,5
11	0,0871 ± 0,0074	0,10 ± 0,01	0,50 ± 0,03	8,9 ± 0,4
12	0,0871 ± 0,0069	0,11 ± 0,01	0,54 ± 0,04	8,8 ± 0,5

Taula 7.3: Efecte de les variables d'envelliment en les propietats químiques de pell adobada al crom

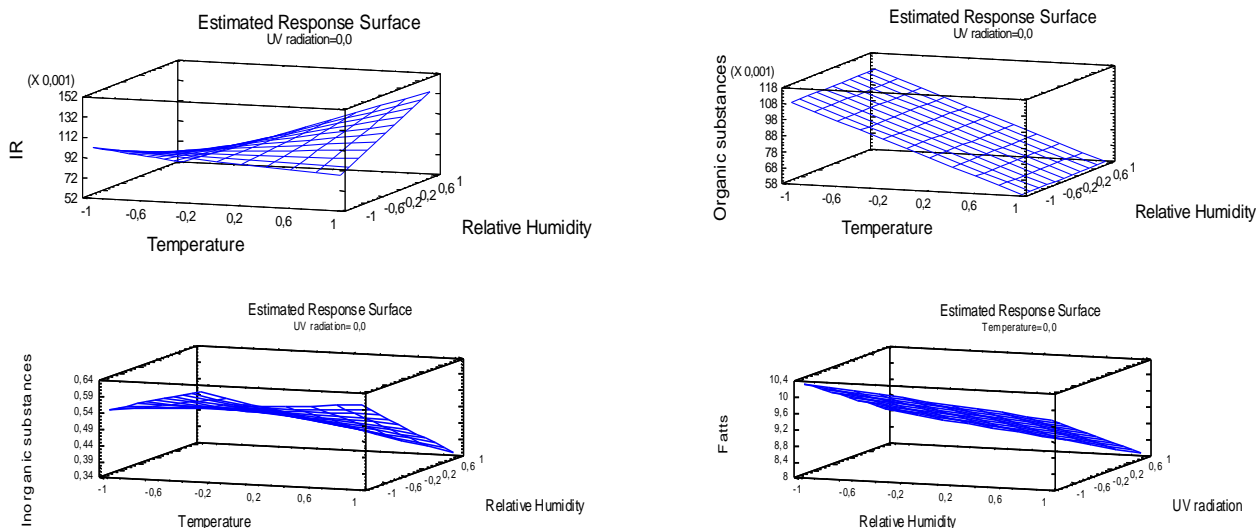
A continuació es mostren els models matemàtics amb els coeficients de regressió:

- $IR = 0.09 + 0.016 \cdot T + 0.01 \cdot Hr + 0.03 \cdot UV + 0.02 \cdot T \cdot Hr - 0.015 \cdot T \cdot UV - 0.008 \cdot Hr \cdot UV$
- No s'han trobat factors significatius per la matèria orgànica soluble en aigua.
- $Matèria\ inorgànica\ soluble\ en\ aigua = 0.5 - 0.025 \cdot T - 0.075 \cdot Hr + 0.025 \cdot UV - 0.05 \cdot T \cdot Hr$
- $Greixos = 9.2 - 0.2 \cdot T - 0.3 \cdot Hr - 0.8 \cdot UV + 0.01 \cdot T \cdot Hr + 0.01 \cdot T \cdot UV - 0.04 \cdot Hr \cdot UV$

La Il·lustració 7.3 mostra les gràfiques de Pareto i la Il·lustració 7.4 mostra les Superfícies de Resposta per cada propietat estudiada.



II-lustració 7.3: Diagrames de Pareto de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats químiques de pell adobada al crom



II-lustració 7.4: Superfícies de Resposta de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats químiques de pell adobada al crom

Com es pot comprovar en les gràfiques de Pareto mostrades en la Il·lustració 7.3, la radiació UV és un altre cop l'efecte més gran en els espectres IR i la matèria soluble en diclorometà. En canvi, per la matèria inorgànica l'efecte més significatiu és la humitat relativa.

La temperatura també mostra un efecte significatiu en els espectres IR. L'anàlisi també indica la possibilitat d'una interacció per dues vies entre temperatura i humitat relativa, i entre temperatura i radiació UV.

Els resultats obtinguts amb els espectres IR son compatibles amb els observats en la matèria soluble en diclorometà, els quals són responsables d'una porció significativa de les bandes d'absorció dels espectres.

No s'ha trobat cap factor significatiu per la matèria orgànica soluble, això pot ser degut al baix contingut de matèria orgànica en les pells. També s'observa que els processos d'envelliment no han hidrolitzat la resina ni els agents readobants que conté la pell. Aquest resultat podria haver estat diferent si la fórmula hagués considerat agents readobants amb menys solidesa als efectes mediambientals.

Els resultats de la matèria inorgànica soluble en aigua i la matèria soluble en diclorometà mostren que es veuen afectats pel procés d'envelliment. Això confirma que l'exposició ambiental causa reaccions radicals de tal manera que alguns dels enllaços entre el col·lagen i els agents adobants i/o engreixants es trenquen.

La humitat relativa i la interacció entre la temperatura i la humitat relativa es troben significatius en la matèria inorgànica soluble en aigua. Com s'ha comentat en l'apartat de Fonament Teòric, la humitat relativa actua com a reactiu químic en reaccions hidrolítiques d'envelliment.

D'altra banda, la matèria soluble en diclorometà està afectada per la radiació UV. Anteriorment s'ha destacat que els olis insaturats poden formar radicals lliures quan s'exposen a la llum. En la formulació d'engreix, entre d'altres s'ha utilitzat un oli de peix que malgrat ser un producte que ha experimentat un tractament d'estabilització (és un oli oxi-sulfitat) conté grups alquens. Per aquest motiu té sentit que aquest component sigui més sensible a l'efecte de la llum.

7.3.3 Degradació organolèptica

La Taula 7.4 mostra els resultats obtinguts en cada experiment per les propietats organolèptiques.

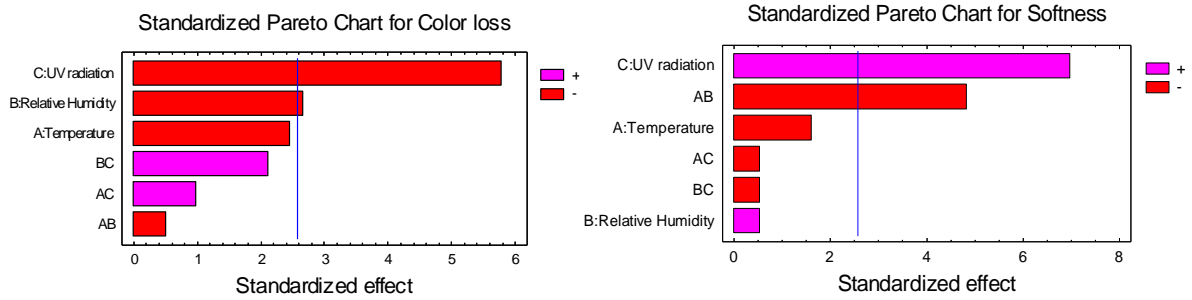
TEST	Pèrdua color (%)	Grau de tou (mm)
1	85,57 ± 4,28	2,3 ± 0,2
2	84,15 ± 4,21	2,5 ± 0,2
3	83,62 ± 4,18	2,6 ± 0,2
4	82,31 ± 4,12	2,3 ± 0,1
5	81,80 ± 4,09	2,7 ± 0,2
6	81,67 ± 4,08	2,8 ± 0,1
7	82,04 ± 4,10	2,9 ± 0,2
8	81,00 ± 4,05	2,6 ± 0,2
9	82,20 ± 4,11	2,6 ± 0,2
10	82,00 ± 4,10	2,5 ± 0,2
11	82,15 ± 4,11	2,6 ± 0,2
12	81,90 ± 4,10	2,7 ± 0,1

Taula 7.4: Efecte de les variables d'envelliment en les propietats organolèptiques de pell adobada al crom

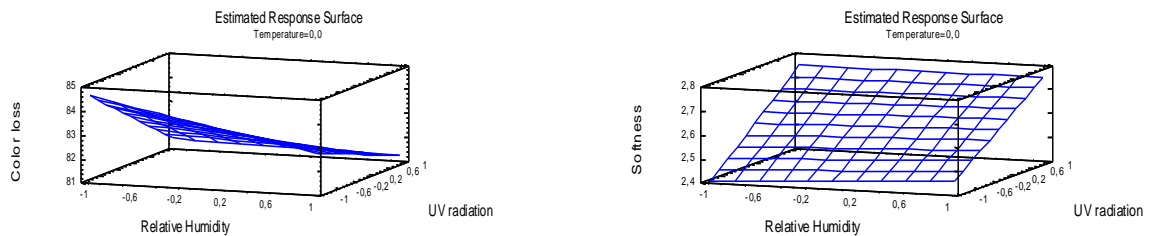
Els models matemàtics amb els coeficients de regressió son els següents:

- Pèrdua de color = $82.5 - 0.49 * T - 0.5 * Hr - 1.1 * UV - 0.1 * T * Hr + 0.19 * T * UV + 0.42 * Hr * UV$
- Grau de tou = $2.6 - 0.04 * T + 0.01 * Hr + 0.1625 * UV - 0.1 * T * Hr - 0.01 * T * UV - 0.01 * Hr * UV$

La Il·lustració 7.5 mostra les gràfiques de Pareto i la Il·lustració 7.6 mostra les Superfícies de Resposta per cada propietat estudiada.



Il·lustració 7.5: Diagrames de Pareto de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats organolèptiques de pell adobada al crom



Il·lustració 7.6: Superfícies de Resposta de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats organolèptiques de pell adobada al crom

En el cas de les propietats organolèptiques es segueix la tendència observada en les propietats físiques i químiques, on la radiació UV és el factor més significatiu. Aquest fet pot ser degut als complexos de crom, que com altres metalls de transició, a part d'absorció de llum visible, tenen una elevada capacitat d'absorció en l'espectre de llum UV. Llavors, té sentit que els complexos de crom-col·lagen absorbeixin energia quan les pells adobades al crom s'exposen a la llum UV, afectant la seva estabilitat al llarg del temps.

En el cas de la pèrdua de color, la humitat relativa també mostra un efecte significatiu. La interacció temperatura - humitat relativa també té un efecte significatiu pel cas del grau de tou.

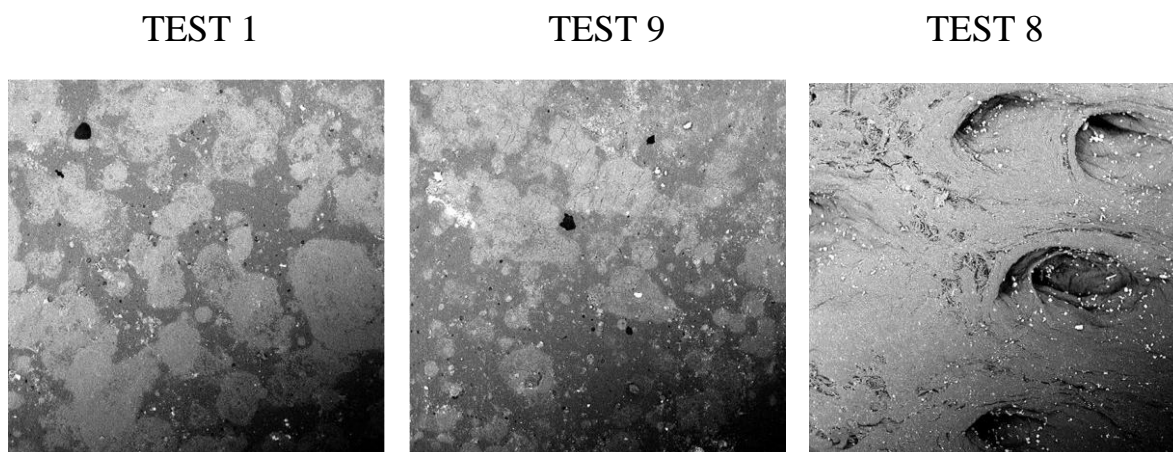
Els resultats obtinguts amb el grau de tou son compatibles amb els resultats observats en els espectres IR i en la matèria soluble en diclorometà, ja que una pèrdua del tou de la pell implica un pèrdua de la senyal de l'espectre obtingut a través de la tècnica ATR.

La Il·lustració 7.7 mostra la superfície i la Il·lustració 7.8 la secció transversal de les mostres de pell n° 1, n° 8 i n° 9 per tal d'examinar els canvis superficials i també els canvis en l'estructura fibrosa degut a l'efecte de la temperatura, humitat relativa i radiació UV.

La mostra n° 1 es va exposar a nivells baixos de cada factor (0°C, 0% Hr i sense radiació UV).

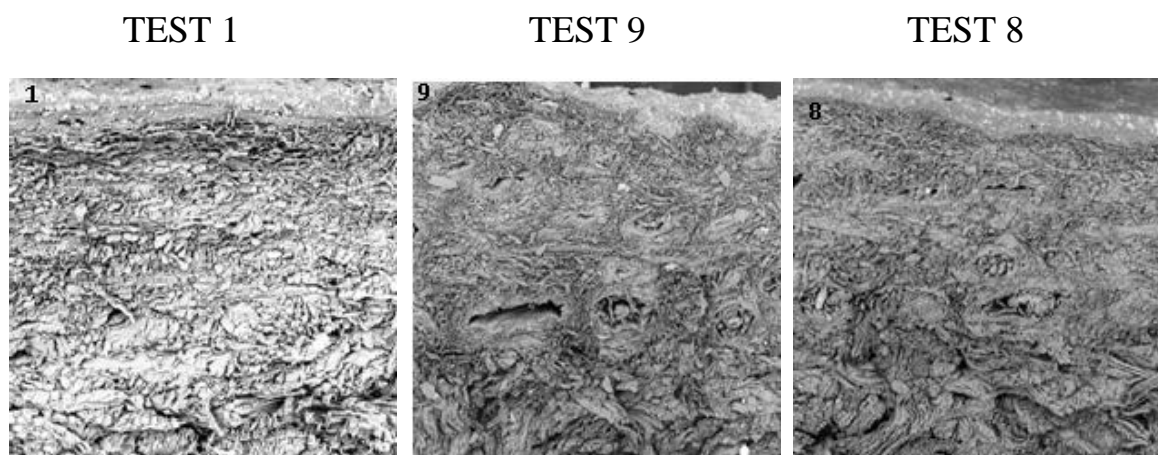
La mostra n° 9 es va exposar a nivells mitjans de cada factor (35°C, 47,5 % Hr i 110 MJ/m²).

La mostra n° 8 es va exposar a nivells elevats de cada factor (70°C, 95% Hr i 220 MJ/m²).



Il·lustració 7.7: Imatges SEM de la superfície de les mostres de pell 1, 9 i 8 adobades al crom (400x)

Les observacions SEM de la superfície de les pells demostren que en les mostres 1 i 9, sotmeses a condicions menys extremes, s'observen principalment precipitacions de sals a la superfície i esquerdes. En canvi, en la mostra 8, sotmesa a més temperatura, humitat relativa i radiació UV s'observa la pèrdua de l'acabat.



Il·lustració 7.8: Imatges SEM de la secció transversal de les mostres de pell 1, 9 i 8 adobades al crom (200x)

Es pot observar una lleugera pèrdua de la compactació de les fibres possiblement com a resultat de la hidròlisi del col·lagen, ja que les cadenes proteíniques de col·lagen es van exposar a elevats nivells d'humitat.

A l'Annex C es troben totes les taules ANOVA obtingudes amb el tractament estadístic de les dades experimentals obtingudes en aquest estudi.

7.4 Conclusions

- S'ha comprovat que la radiació UV és el factor amb un impacte més elevat en les propietats analitzades en pell adobada al crom, de manera que es pot afirmar que juga un paper clau durant l'exposició ambiental i per tant en el procés d'envelliment. La radiació UV causa canvis de color, destenyits, erosió de la superfície, pèrdua de brillo, etc. L'increment de la radiació UV representa el primer factor accelerador de l'envelliment en pells adobades al crom.
- La humitat relativa també mostra un efecte significatiu en la degradació de pells adobades al crom. L'anàlisi també indica la possibilitat d'una interacció radiació UV - humitat relativa.

- La temperatura també mostra un efecte significatiu. L'anàlisi indica la possibilitat d'una interacció per dues vies entre temperatura i humitat relativa, i entre temperatura i radiació UV.
- La temperatura produeix degradacions d'oxidació tèrmica, subsegüents reaccions radicalàries i l'acceleració d'altres reaccions d'envelliment.
- La humitat relativa actua com a reactiu químic en moltes reaccions d'envelliment hidrolític i com a estressant físic de la pell.
- No s'ha trobat cap correlació significativa entre l'envelliment causat per exposició ambiental directa a la intempèrie i l'envelliment accelerat causat sota condicions controlades en el laboratori.

Estudi acceptat pendent de publicar:

- A. Bacardit, M. Jorba, J.C. Castell, J. Font, L. Ollé. "Study of the weathering variables on chrome-tanned leather ageing", *J. Am. Leather Chem. As.*
- L. Ollé, M. Jorba, J.C. Castell, J. Font, A. Bacardit. "Comparison of the weathering variables on both chrome-tanned and wet-white leather ageing". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*

Presentacions orals:

- A. Bacardit, M. Jorba, J.C. Castell, J. Font, L. Ollé. Study of the weathering variables on chrome-tanned leather ageing. A: *XXXI IULTCS Congress, 27-30 de setembre de 2011, València.*
- L. Ollé, M. Jorba, J.C. Castell, J. Font, A. Bacardit. Comparison of the weathering variables on both chrome-tanned and wet-white leather ageing. A: *XXXI IULTCS Congress, 27-30 de setembre de 2011, València.*

Póster:

- L. Ollé, M. Jorba, J.C. Castell, J. Font, A. Bacardit. Comparison of the weathering variables on both chrome-tanned and wet-white leather ageing. A: *XXXI IULTCS Congress, 27-30 de setembre de 2011, València.*

8 ESTUDI 6: Efecte de la temperatura, humitat relativa i radiació UV en pell adobada wet-white

8.1 Introducció

A l'igual que en el cas de pell adobada al crom, en la pell adobada wet-white es va desenvolupar un estudi aplicant les tres variables crítiques: temperatura, humitat i radiació UV. Les pells es van sotmetre a un procés d'envelliment amb una cambra climàtica i radiació UV per tal d'identificar les variables més importants que afecten aquest procés d'envelliment i les seves interaccions. Com a eina estadística per estimar els efectes dels paràmetres es va treballar amb un disseny experimental factorial centralitzat i un anàlisi de variància (ANOVA).

8.2 Experimental

8.2.1 Preparació de les pells

Les pells es van tractar de la mateixa manera que en l'ESTUDI 2 "Envelliment de pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental", amb la mateixa formulació d'adobament i d'acabat (veure Taula 4.1 i 3.2).

8.2.2 Proves d'envelliment

En aquest cas es va utilitzar el mateix disseny experimental factorial centralitzat i el mateix anàlisi de variància que en l'ESTUDI 5 "Efecte de la temperatura, humitat relativa i radiació UV en pell adobada al crom", mostrat en la Taula 7.1.

Les 12 pells es van exposar durant 7 dies a la cambra climàtica i durant 2 o 4 dies en un equip Suntest.

8.2.3 Avaluació de l'envelliment

Es va analitzar la degradació química, física, mecànica i organolèptica a través dels mateixos mètodes d'anàlisi de l'ESTUDI 5 (veure apartat 7.2.3).

Els productes químics que es van utilitzar per les proves analítiques eren de grau de laboratori. Els resultats es van obtenir de la mitja de tres mesures diferents.

8.3 Resultats

8.3.1 Degradació de les propietats físiques i solideses

Les Taules 8.1 mostra els resultats obtinguts en cada experiment per les propietats físiques i les solideses.

TEST	T ^a contracció (°C)	Resist. Esquinç. (N/mm)	Distensió flor (mm)	Solidesa fregament sec	Solidesa fregament humit
1	79,5 ± 1,0	83,8 ± 3,5	15,7 ± 0,3	4	4 – 5
2	77,5 ± 0,7	75,6 ± 3,0	15,9 ± 0,4	4 - 5	4
3	76,0 ± 0,8	71,9 ± 2,8	16,2 ± 0,4	2	2
4	77,0 ± 0,7	25,4 ± 1,0	13,8 ± 0,3	1	1
5	79,0 ± 0,8	71,5 ± 2,9	16,4 ± 0,2	4 - 5	4 - 5
6	78,5 ± 0,8	84,1 ± 3,4	14,9 ± 0,3	5	4 - 5
7	75,0 ± 0,9	121,9 ± 4,5	14,3 ± 0,3	5	4 - 5
8	76,5 ± 0,8	24,6 ± 1,0	13,2 ± 0,2	1	1
9	78,5 ± 0,7	131,7 ± 5,3	15,2 ± 0,3	4	3
10	78,5 ± 0,7	130,4 ± 5,1	15,8 ± 0,3	4	3
11	78,5 ± 0,8	162,0 ± 6,4	15,1 ± 0,4	4	3
12	78,5 ± 0,8	149,8 ± 6,0	15,9 ± 0,5	4	3

Taula 8.1: Efecte de les variables d'envelliment en les propietats físiques de pell adobada wet-white

L'anàlisi estadística dels resultats es va obtenir utilitzant el Programa Statgraphics Plus. Els coeficients dels efectes principals descriuen la influència individual corresponent a cada factor així com les seves interaccions amb les propietats mesurades.

Els coeficients de regressió estadístics dels models polinòmics obtinguts amb les dades experimentals son els següents:

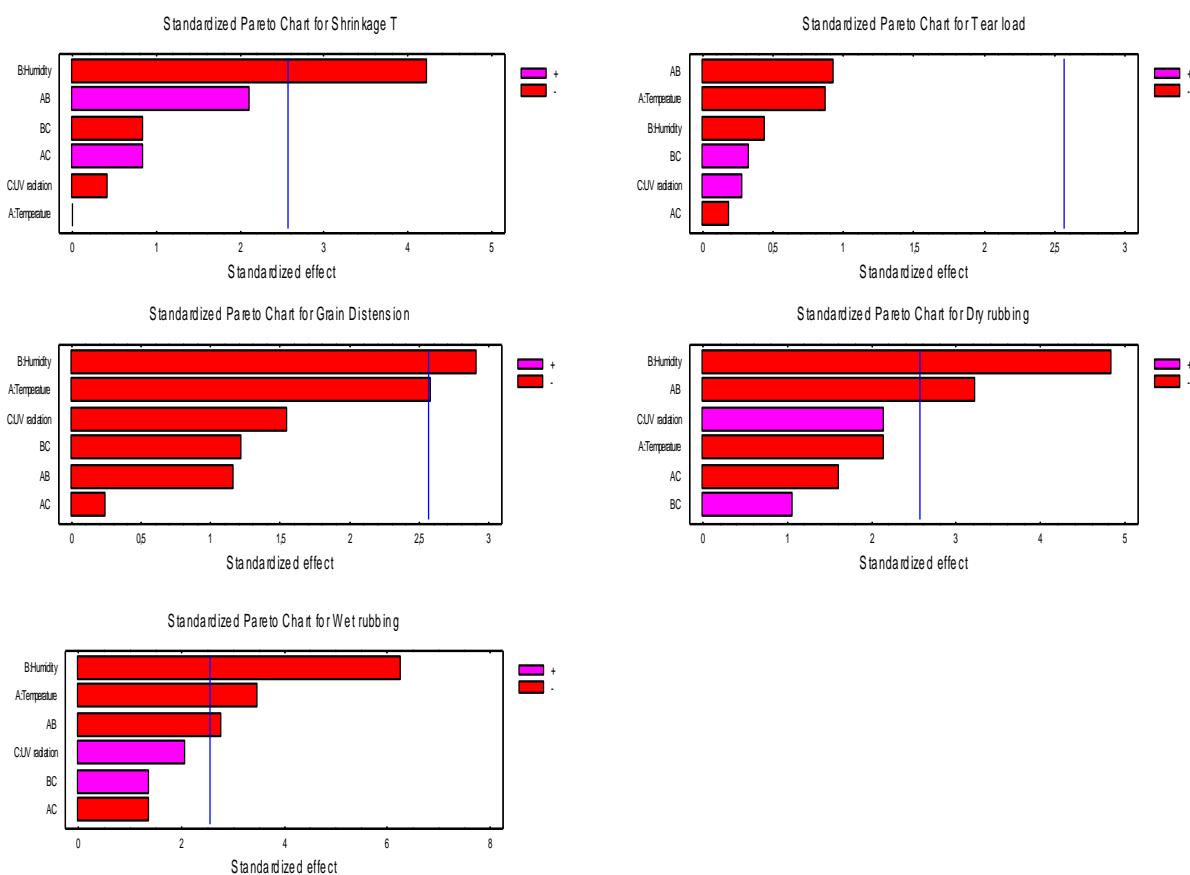
- Temperatura de contracció = $79.4 + 0.0 \cdot T + 1.2 \cdot Hr - 0.1 \cdot UV + 0.6 \cdot T \cdot Hr + 0.2 \cdot T \cdot UV - 0.2 \cdot Hr \cdot UV$
- No s'han trobat factors significatius en la resistència a l'esquinçament.
- Distensió de la flor = $15.20 - 0.59 \cdot T - 0.66 \cdot Hr - 0.35 \cdot UV - 0.26 \cdot T \cdot Hr - 0.05 \cdot T \cdot UV - 0.28 \cdot Hr \cdot UV$
- Solidesa al fregament en sec = $3.58 - 0.5 \cdot T - 1.12 \cdot Hr + 0.5 \cdot UV - 0.75 \cdot T \cdot Hr - 0.37 \cdot T \cdot UV + 0.25 \cdot Hr \cdot UV$
- Solidesa al fregament en humit = $3.16 - 0.62 \cdot T - 1.125 \cdot Hr + 0.375 \cdot UV - 0.5 \cdot T \cdot Hr - 0.25 \cdot T \cdot UV + 0.25 \cdot Hr \cdot UV$

L'anàlisi estadístic mostra els resultats dels principals efectes per cada propietat, es poden observar en la Il·lustració 8.1 expressats com a Diagrames de Pareto i en la Il·lustració 8.2 en forma de Superfícies de Resposta. Mostren l'efecte d'humitat relativa, temperatura i radiació UV, com a factors analitzats en aquest experiment per pell adobada wet-white.

Les gràfiques de Pareto de la Il·lustració 8.1 revelen algunes observacions crítiques: la humitat relativa causa el major efecte en les propietats analitzades. La temperatura també mostra un efecte significatiu en la distensió de la flor i la solidesa al fregament en humit.

Alhora l'anàlisi indica la possibilitat d'una interacció per dues vies entre temperatura i humitat relativa. Tanmateix, aquest efecte apareix només en el fregament en sec i en humit.

A l'igual que en l'estudi anterior, tots els efectes influeixen de forma negativa en les propietats, de manera que quan l'efecte augmenta la propietat disminueix.

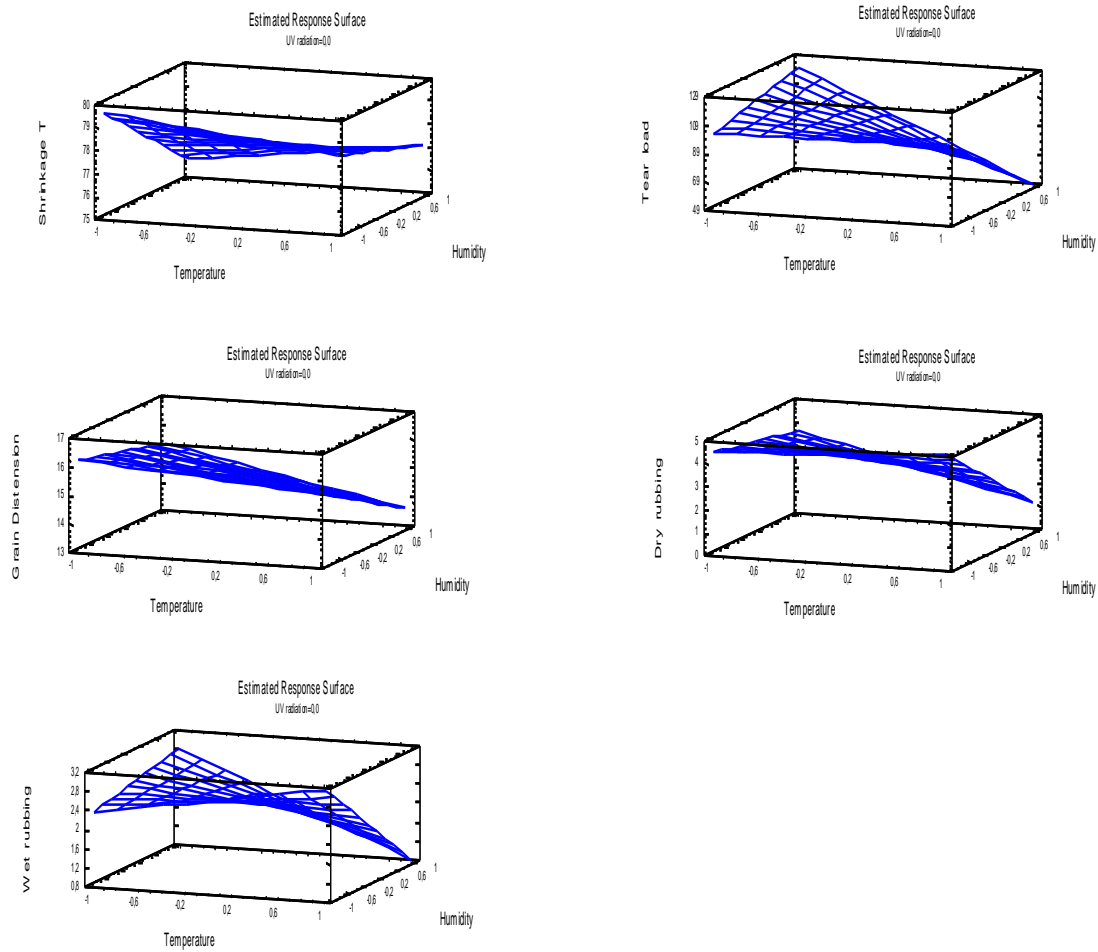


Il·lustració 8.1: Diagrames de Pareto de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats físiques i solideses en la pell adobada wet-white

La resistència a l'esquinçament no aporta cap factor significatiu a l'envelliment de pell adobada wet-white.

Cap de les propietats està afectada per la radiació UV. Això pot ser a causa de que les substàncies que actuen com a adobants i readobants no son gaire riques en grups cromòfors que absorbeixen energia en forma de llum. Això és el contrari del què ocorre amb els tanins vegetals, ja que aquestes substàncies son molt absorbents degut als seus anells fenòlics conjugats. Segons aquesta consideració, probablement si la formulació de la pell wet-white hagués contingut tanins vegetals els resultats haguessin sigut molt diferents.

Com s'ha mencionat en el Fonament Teòric, en el context del patrimoni cultural de la pell, és ben conegut que l'exposició a la llum de la majoria de pells vegetals històriques causa una important disminució de la temperatura de contracció i un empitjorament de les propietats sensorials.



Il·lustració 8.2: Superfícies de Resposta de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats físiques i solideses en la pell adobada wet-white

Comparant els resultats amb l'estudi anterior (ESTUDI 5), la pell adobada al crom i la pell adobada wet-white mostren un comportament diferent en el procés d'envelliment. La humitat relativa és el factor amb més impacte per la pell adobada wet-white en la majoria de les propietats físiques i solideses, mentre que per la pell adobada al crom és la radiació UV.

Tal i com s'ha comentat anteriorment, això pot ser a causa que les substàncies que actuen tant en l'adobament com en el readobament de les pells adobades wet-white que no són molt rics en grups cromòfors que absorbeixen energia en la forma de llum. No obstant, la humitat accelera el procés

d'hidròlisi implicant la descomposició d'aquestes substàncies (agents adobants i readobants de pells adobades wet-white).

8.3.2 Degradació química

La Taula 8.2 mostra els resultats de les determinacions químiques obtinguts en cada experiment.

TEST	IR*	Orgànics soluble %	Inorgànics soluble %	Greixos %
1	0,2948 ± 0,0246	1,22 ± 0,06	0,35 ± 0,02	16,7 ± 1,1
2	0,3523 ± 0,0282	1,25 ± 0,07	0,54 ± 0,04	10,8 ± 0,6
3	0,2802 ± 0,0234	0,89 ± 0,04	0,42 ± 0,01	15,2 ± 0,7
4	0,1291 ± 0,0103	0,99 ± 0,05	0,75 ± 0,04	7,5 ± 0,5
5	0,3107 ± 0,0239	1,29 ± 0,07	0,51 ± 0,04	8,0 ± 0,5
6	0,3826 ± 0,0306	1,36 ± 0,06	0,48 ± 0,02	10,3 ± 0,6
7	0,3676 ± 0,0288	1,25 ± 0,06	0,62 ± 0,03	7,7 ± 0,7
8	0,1066 ± 0,0095	0,98 ± 0,05	0,70 ± 0,05	7,0 ± 0,4
9	0,3343 ± 0,0267	1,12 ± 0,07	0,44 ± 0,02	10,0 ± 0,6
10	0,3011 ± 0,0251	0,96 ± 0,04	0,40 ± 0,02	10,6 ± 0,5
11	0,3617 ± 0,0289	1,03 ± 0,04	0,51 ± 0,01	11,4 ± 0,7
12	0,3637 ± 0,0271	1,07 ± 0,06	0,55 ± 0,02	8,4 ± 0,5

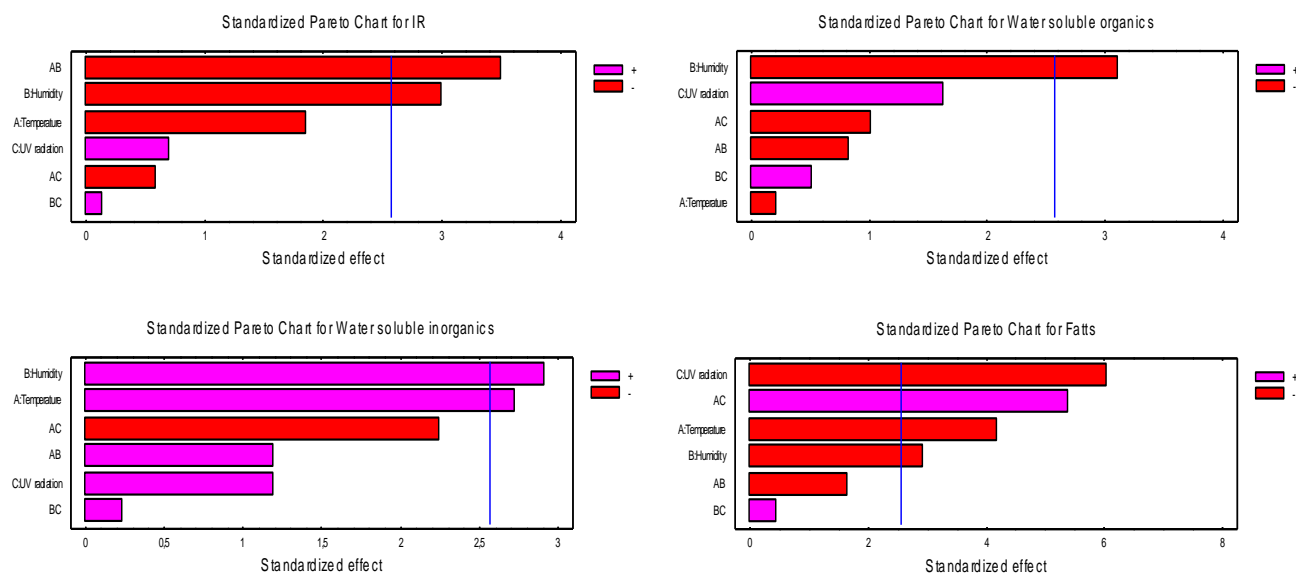
Taula 8.2: Efecte de les variables d'envelliment en les propietats químiques de pell adobada wet-white

L'absorbància dels espectres IR es va calcular com la suma de l'absorbància corregida a 2923 cm⁻¹, 1730 cm⁻¹, i 798 cm⁻¹ dels espectres infrarojos registrats per ATR per cada mostra (Absorbància de l'espectre IR = Abs_{2923 cm⁻¹} + Abs_{1730 cm⁻¹} + Abs_{798 cm⁻¹}).

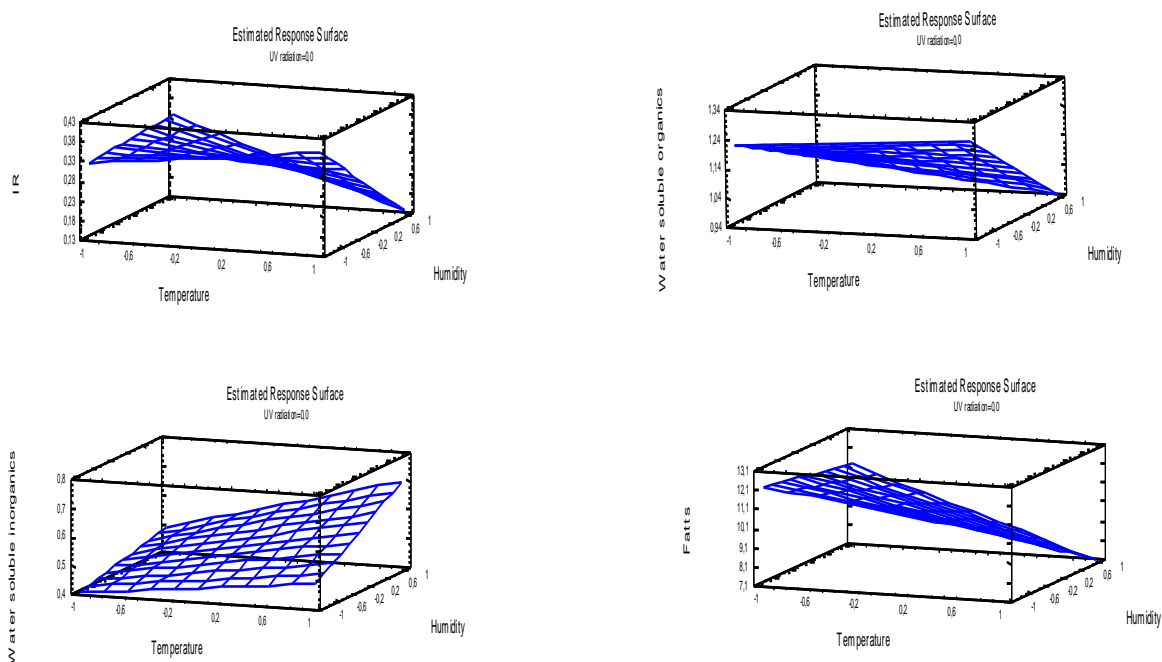
A continuació es mostren els models matemàtics:

- IR = $0.29 - 0.03 * T - 0.05 * Hr + 0.01 * UV - 0.06 * T * Hr - 0.01 * T * UV + 0.002 * Hr * UV$
- Matèria inorgànica soluble en aigua = $0.52 + 0.07 * T + 0.07 * Hr + 0.03 * UV + 0.03 * T * Hr - 0.05 * T * UV + 0.006 * Hr * UV$
- Matèria orgànica soluble en aigua = $1.11 - 0.008 * T - 0.12 * Hr + 0.06 * UV - 0.03 * T * Hr - 0.04 * T * UV + 0.02 * Hr * UV$
- Greixos = $10.29 - 1.49 * T - 1.05 * Hr - 2.16 * UV - 0.59 * T * Hr + 1.925 * T * UV + 0.16 * Hr * UV$

La Il·lustració 8.3 mostra les gràfiques de Pareto i la Il·lustració 8.4 mostra les Superfícies de Resposta per cada propietat estudiada.



Il·lustració 8.3: Diagrames de Pareto de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats químiques de pell adobada wet-white



Il·lustració 8.4: Superfícies de Resposta de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats químiques de pell adobada wet-white

L'anàlisi confirma un altre cop que la humitat relativa és el factor més significatiu de totes les propietats analitzades excepte per la matèria soluble en diclorometà.

La temperatura mostra un efecte significatiu sobre la matèria inorgànica soluble i la matèria soluble en diclorometà.

Els resultats dels espectres IR mostren que existeix una interacció temperatura – humitat relativa com a factor significatiu.

A través de l'anàlisi de variància de la matèria soluble en diclorometà, s'observa que és la única propietat afectada per la radiació UV, i com a factor principal. És conegut que els olis insaturats formen radicals lliures quan s'exposen a la llum. En la formulació d'engreix s'ha utilitzat entre d'altres un oli de peix. Malgrat ser un producte que ha experimentat un tractament d'estabilització (és un oxi-sulfat), conté grups alquens. Aquest fet fa que tingui sentit que aquest component és el més sensible a l'efecte de la llum en la pell adobada wet-white.

La majoria dels efectes influeixen de forma negativa en les propietats, de forma que quan l'efecte augmenta la propietat disminueix. En el cas de la matèria inorgànica soluble en aigua els efectes influeixen de forma positiva, a l'incrementar la humitat i/o la temperatura les matèries inorgàniques solubles en aigua augmenten.

8.3.3 Degradació organolèptica

La Taula 8.3 mostra els resultats obtinguts en cada experiment per les propietats organolèptiques.

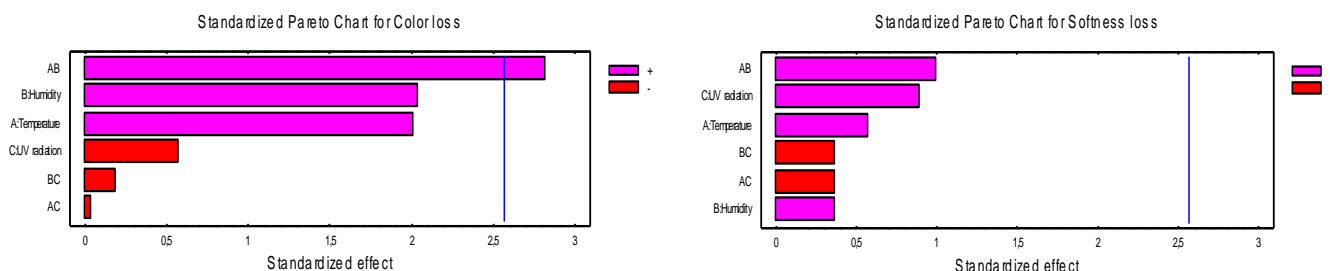
TEST	Pèrdua color (%)	Grau de tou (mm)
1	97,95 ± 4,80	3,0 ± 0,1
2	96,48 ± 4,82	3,0 ± 0,2
3	97,27 ± 4,76	3,0 ± 0,1
4	117,68 ± 5,78	3,4 ± 0,2
5	98,41 ± 3,92	3,4 ± 0,3
6	92,41 ± 4,62	3,2 ± 0,3
7	91,85 ± 5,59	3,1 ± 0,2
8	116,02 ± 5,80	3,5 ± 0,2
9	91,49 ± 4,57	2,9 ± 0,1
10	91,28 ± 4,56	2,6 ± 0,2
11	93,75 ± 4,59	3,2 ± 0,2
12	92,85 ± 4,84	2,6 ± 0,1

Taula 8.3: Efecte de les variables d'envelliment en les propietats organolèptiques de pell adobada wet-white

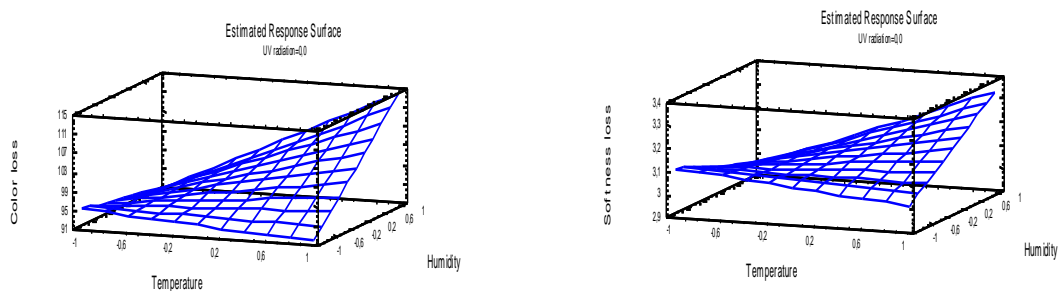
Els coeficients de regressió estadístics dels models polinòmics obtinguts amb les anteriors dades experimentals son els següents:

- Pèrdua de color = $98.12 + 6.51 \cdot T \cdot Hr$
- No s'han trobat factors significatius en el grau de tou.

Els resultats dels principals efectes per cada propietat es poden observar en la Il·lustració 8.5 expressats com a Diagrames de Pareto i en la Il·lustració 8.6 en forma de Superfícies de Resposta.



Il·lustració 8.5: Diagrames de Pareto de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats organolèptiques de pell adobada wet-white



Il·lustració 8.6: Superfícies de Resposta de l'efecte de les variables d'envelliment en les propietats organolèptiques de pell adobada wet-white

La pèrdua de color mostra una interacció temperatura – humitat relativa com a factor significatiu. Aquest factor té una influència positiva, mostrant un augment de la pèrdua de color a l'augmentar la humitat i la temperatura.

Contràriament als resultats de l'ESTUDI 2 d'exposició ambiental, l'anàlisi de la variància no revela cap factor significatiu per la pèrdua de tou. Això és degut a que durant l'exposició en una cambra tancada,

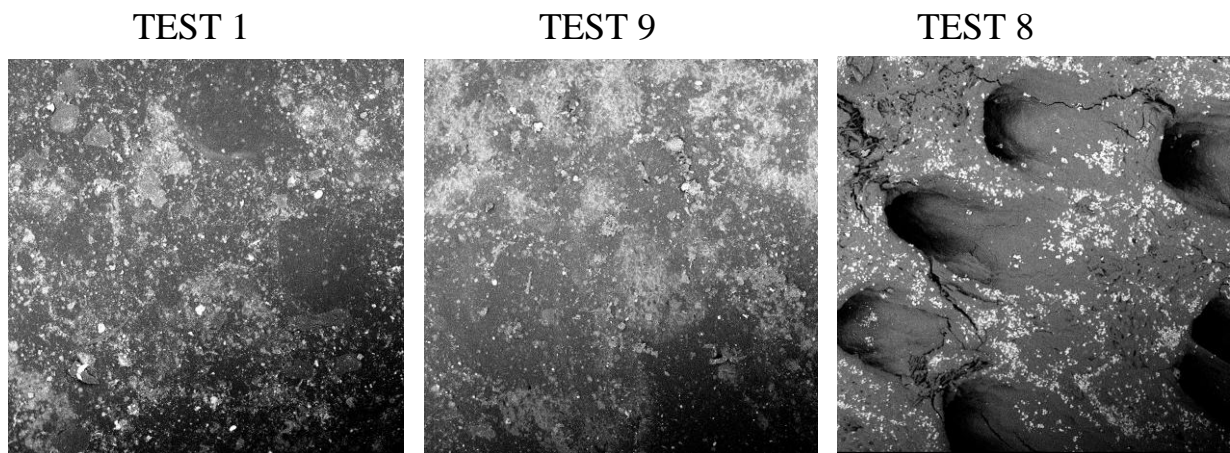
el greix alliberat per l'envelliment no es volatilitza i es diposita en la superfície de la pell. També per aquesta raó, les proves amb humitat alta (proves 4 i 8) no donen pèrdua de color sinó que les mostres es tornen més fosques (Taula 8.3).

La Il·lustració 8.7 mostra la superfície i la Il·lustració 8.8 mostra la secció transversal de les mostres de pell nº 1, nº 8 i nº 9 per tal d'examinar els canvis superficials i també estructurals degut a l'efecte de la temperatura, humitat relativa i radiació UV.

La mostra nº 1 es va exposar a nivells baixos de cada factor (0°C, 0% Hr i sense radiació UV).

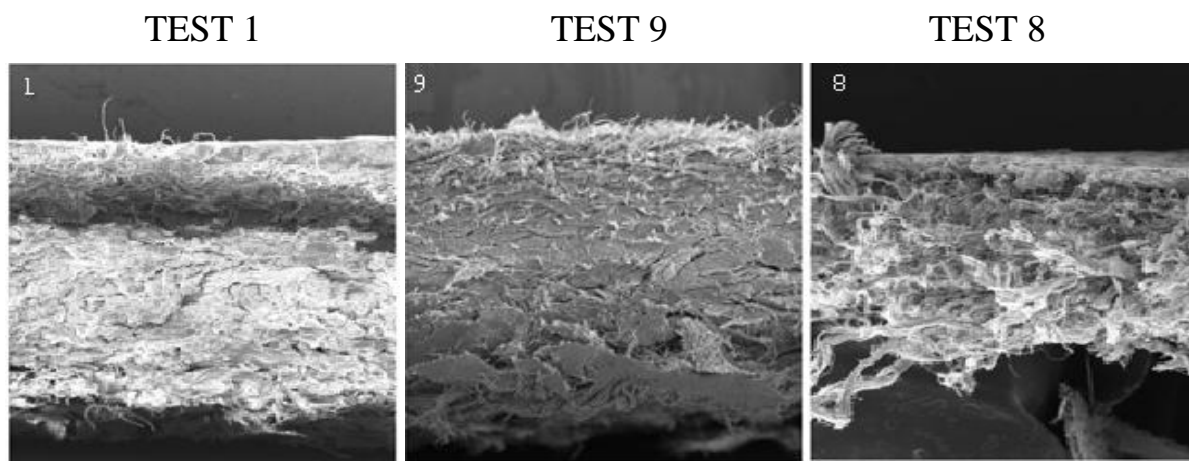
La mostra nº 9 es va exposar a nivells mitjans de cada factor (35°C, 47,5 % Hr i 110 MJ/m²).

La mostra nº 8 es va exposar a nivells elevats de cada factor (70°C, 95% Hr i 220 MJ/m²).



Il·lustració 8.7: Imatges SEM de la superfície de les mostres de pell 1, 9 i 8 adobades wet-white (400x)

En les imatges SEM de la superfície de les pells es pot observar com en les mostres 1 i 9, corresponents a exposició baixa i moderada respectivament de factors ambientals, presenten una deterioració superficial on el mecanisme principal d'envelliment observats son esquerdes i precipitació de sals a la superfície. La mostra 8, corresponent a una exposició molt més elevada dels tres factors ambientals, mostra un aspecte totalment diferent amb una pèrdua molt evident de l'acabat.



Il·lustració 8.8: Imatges SEM de la secció transversal de les mostres de pell 1, 9 i 8 adobades wet-white (200x)

Les imatges del tall transversal de les pells, mostren tot el gruix, des de l'acabat a la cara carn. Es pot observar una pèrdua molt evident de la compactació de les fibres possiblement com a resultat de la hidròlisi de col·lagen, ja que les cadenes proteíniques de col·lagen es van exposar a elevats nivells d'humitat. Aquesta pèrdua de compactació és molt superior a la de la pell adobada al crom sota les mateixes condicions (ESTUDI 5).

A l'Annex C es troben totes les taules ANOVA obtingudes amb el tractament estadístic de les dades experimentals obtingudes en aquest estudi.

8.4 Conclusions

- S'ha comprovat que la humitat relativa és el factor amb un impacte més elevat en les propietats analitzades de pell adobada wet-white, de manera que es pot afirmar que juga un paper clau durant l'exposició ambiental i per tant en el procés d'envelliment.
- La temperatura va mostrar també un efecte significatiu sobre les propietats analitzades en aquest estudi.

- L'anàlisi va indicar la possibilitat d'una interacció per dues vies entre la humitat relativa i la temperatura.
- Contràriament la radiació UV va mostrar només un efecte marginal. Únicament la determinació de matèria soluble en diclorometà es va trobar afectada per la radiació UV ja que els agents engreixants són els components més sensibles a l'efecte de la llum de tots els components de la pell adobada wet-white.
- La temperatura produeix degradacions d'oxidació tèrmica, subsegüents reaccions radicalàries i l'acceleració d'altres reaccions d'envelliment.
- La humitat relativa actua com a reactiu químic en moltes reaccions hidrolítiques d'envelliment i com a estressant físic de la pell, accelerant la pèrdua de propietats físiques de la pell.
- No s'ha trobat cap correlació significativa entre l'envelliment causat per exposició ambiental directa a la intempèrie i l'envelliment accelerat causat sota condicions controlades en el laboratori.
- Les pells adobades al crom i les pells adobades wet-white mostren un comportament molt diferent durant el procés d'envelliment. Mentre que les primeres es mostren molt afectades per la radiació UV, les segones són més sensibles a la humitat relativa.
- L. Ollé, M. Jorba, J.C. Castell, J. Font, A. Bacardit. "Comparison of the weathering variables on both chrome-tanned and wet-white leather ageing". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*

Estudi publicat:

- A. Bacardit, M. Cobos, J. Font, J. Jorge, L. Ollé. (2010). "Study of the effect of temperature relative humidity and UV radiation on wet-white leather ageing". *J. Am. Leather Chem. As*, vol **105**, p. 334-341.

Estudi acceptat pendent de publicar:

- L. Ollé, M. Jorba, J.C. Castell, J. Font, A. Bacardit. "Comparison of the weathering variables on both chrome-tanned and wet-white leather ageing". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*

Presentacions orals:

- Bacardit, M. Cobos, J. Font, J. Jorge, L. Ollé. Study of the effect of T, Hr, and UV on WW leather ageing. A: *106è Reunió Anual de ALCA, 10-13 de juny de 2010, Geneva, WI.*
- L. Ollé, M. Jorba, J.C. Castell, J. Font, A. Bacardit. Comparison of the weathering variables on both chrome-tanned and wet-white leather ageing. A: *XXXI IULTCS Congress, 27-30 de setembre de 2011, València.*

Póster:

- L. Ollé, M. Jorba, J.C. Castell, J. Font, A. Bacardit. Comparison of the weathering variables on both chrome-tanned and wet-white leather ageing. A: *XXXI IULTCS Congress, 27-30 de setembre de 2011, València.*

9 Resum i conclusions

En aquest treball es va estudiar l'efecte de l'exposició ambiental en la degradació i l'envelliment de la pell per tapisseria. Concretament es va estudiar els dos tipus de pell més utilitzats per automoció: pell adobada al crom i pell adobada wet-white. Es van analitzar els tres factors crítics ambientals que principalment produeixen l'envelliment de la pell: temperatura, humitat relativa i radiació UV. L'objectiu general era aprofundir millor en l'estudi dels mecanismes de degradació de la pell i avaluar els processos físics i químics associats a la seva deterioració.

En primer lloc es va estudiar la pell adobada al crom sotmesa a exposició ambient natural, on es va poder observar que la pell a partir de 40 dies d'exposició es deteriora significativament.

Es va repetir les condicions de l'estudi anterior amb pell adobada wet-white perquè la tendència en automoció sembla que va a evitar el crom. Es va comprovar que la pell adobada wet-white resisteix millor les condicions ambientals naturals que la pell adobada al crom, ja que fins els 120-180 dies d'exposició no es va observar un deteriorament significatiu.

A través d'un ambient artificial tropical es van extreure les condicions de treball, augmentant la temperatura i la humitat relativa en pells adobades al crom. Addicionalment es va afegir la radiació UV perquè semblava que podia ser un paràmetre important pel procés d'envelliment. Aquest estudi va permetre intuir que la radiació UV afecta molt a les pells adobades al crom. A més, es va comprovar que no hi ha correlació entre els resultats obtinguts en condicions ambientals i els resultats obtinguts en condicions artificials de laboratori.

Amb pell adobada wet-white es van repetir les condicions anteriors del test tropical afegint també la radiació UV. Aquest estudi va permetre comprovar que la pell adobada al crom resisteix molt millor les condicions d'exposició tropical artificial que la pell adobada wet-white, ja que la pell es va deteriorar d'una forma important al cap de 7 dies d'exposició. També es va comprovar la falta de correlació entre els resultats obtinguts en exposicions naturals i els obtinguts en exposicions artificials.

Finalment amb els dissenys experimentals es va poder comprovar l'efecte dels tres paràmetres sobre el procés d'envelliment. Es va comprovar que la variable que afecta més a la pell adobada al crom és la radiació UV, mentre que per la pell adobada wet-white és la humitat relativa.

Dels resultats obtinguts durant la Tesi se'n poden extreure les següents conclusions:

- Tant l'exposició ambiental com l'exposició a un ambient tropical artificial en pells adobades al crom i pells adobades wet-white provoca:
 1. Degradació física de la pell: trencament parcial de les cadenes proteíniques del col·lagen, desadobament per trencament de les unions químiques col·lagen - agent adobant.
 2. Deshidratació i modificació de la composició química: pèrdua de grassa per volatilització i/o descomposició.
- En el cas de pells adobades al crom, tant durant l'exposició ambiental com en l'exposició a un ambient tropical es forma crom hexavalent provinent de l'oxidació del Cr III lliure o provinent del desadobament, encara que es genera una quantitat molt més elevada en l'ambient tropical.
- Les pells adobades wet-white i les pells adobades al crom mostren un comportament diferent durant el procés d'envelliment.
- En el cas de l'exposició ambiental natural, la resistència i l'estabilitat dimensional de pells adobades wet-white és més alta que les pells adobades al crom. Mentre que la pell adobada al crom té un punt d'inflexió als 40 dies, la pell adobada wet-white el té a 80-120 dies.
- En el cas de l'exposició a un ambient tropical artificial, l'estabilitat física i química de la pell adobada al crom és molt superior a la de la pell adobada wet-white. Mentre que per la pell adobada al crom ocorre una pèrdua progressiva de totes les propietats, per la pell adobada wet-white s'inicia una pèrdua molt aguda de les propietats acabant amb un procés de carbonització.
- Quan la pell adobada wet-white s'exposa a períodes llargs (més de 14 dies) d'humitat relativa alta, superior al 65%, és atacada per fongs.
- En el cas de pells adobades wet-white, es genera un envelliment superior després de 7 dies d'exposició tropical que després d'una exposició ambiental de 80 dies però més baix que una exposició de 120 dies.
- En la pell adobada al crom, l'acabat actua com a filtre protector jugant un paper essencial en la protecció de la pell a la degradació produïda per exposició ambiental. Per la pell adobada wet-

white, l'acabat no confereix una protecció extra a la pell, com en el cas de la pell adobada al crom, sinó que encara es degrada més.

- La temperatura produeix degradacions d'oxidació tèrmica, subsegüents reaccions radicalàries i l'acceleració d'altres reaccions d'envelliment.
- La humitat relativa actua com a reactiu químic en moltes reaccions d'envelliment hidrolític i com a estressant físic de la pell.
- Les pells adobades al crom i les pells adobades wet-white mostren un comportament molt diferent durant el procés d'envelliment. Mentre que les primeres es mostren molt afectades per la radiació UV, les segones son més sensibles a la humitat relativa.
- Tant per la pell adobada al crom com per la pell adobada wet-white, no s'ha trobat cap correlació significativa entre l'envelliment causat per exposició ambiental directa a la intempèrie i l'envelliment accelerat causat sota condicions controlades en el laboratori.
- En general es pot observar que les propietats físiques i químiques de les pells empitjoren amb l'exposició ambiental fins a un punt on no es degraden més, sense arribar en cap cas a la biodegradació.
- Les pells adobades wet-white mostren una major resistència i una estabilitat dimensional que les pells adobades al crom, tant en estudis d'exposició ambiental natural com en estudis d'envelliment accelerat de laboratori. Per aquesta raó les pells adobades wet-white s'utilitzen per tapisseria d'automoció. Tanmateix, aquestes pells tenen la desavantatge de no resistir simultàniament l'exposició a altes temperatures i elevada humitat relativa, condicions de l'ambient tropical.

10 Recomanacions

La present Tesi ha permès descobrir els paràmetres que més influencien en la degradació i envelliment de la pell adobada al crom i adobada wet-white, a nivell químic, físic i organolèptic. Seria interessant aprofundir en l'estudi a nivell químic aplicant tècniques analítiques específiques, per conèixer exactament si es produeix una deshidratació, una escissió parcial de la cadena de proteïna del col·lagen o un desadobament. També seria convenient continuar l'estudi del comportament de la grassa a nivell de microfibra dins de l'estructura col·lagènica per esbrinar si realment hi ha una volatilització i/o descomposició de la grassa. En general, seria recomanable estudiar els mecanismes de deterioració de la pell, les hidròlisis àcides i les oxidacions, incloent la generació de radicals lliures involucrats en aquests processos.

L'absència de capacitat de biodegradabilitat observada en les pells estudiades, ha desencadenat la generació d'un nou estudi de recerca. Durant el 2011 i principis de 2012, al Centre Tecnològic AIICA (Associació d'Investigació de les Indústries del Curtit i Annexes) es desenvolupa un estudi de recerca pròpia, finançat per ACCIÓ, on s'estudia la millora de la biodegradabilitat de la pell en origen, a través de noves formulacions amb agents adobants i readobants que siguin més vulnerables a la biodegradació i que a la vegada, assegurin articles de qualitat. Inclou estudis sobre els processos de biodegradació aeròbics associats al deteriorament de la pell en processos de compostatge, i també els processos de biodegradació anaeròbica amb la finalitat d'obtenir biogàs.

Per ambdues vies, s'aïllen microorganismes adaptats al creixement sobre pell adobada, microorganismes aeròbics i microorganismes anaeròbics. S'apliquen com a inòcul per a facilitar i/o accelerar la biodegradació. S'estudia la possibilitat de combinar aquests microorganismes amb enzims per tal de millorar els processos de degradació. Es controlen les condicions dels processos i es realitzen les analítiques inicials i finals, per a determinar al grau de degradació.

Una altra via de continuïtat d'aquesta mateixa Tesi es portarà a terme a través de l'execució d'un projecte europeu, el projecte ADAS (Automatic Damage Assessment System for Cultural Heritage Leathers and Parchments). Aquest projecte emmarcat dins del programa Eureka amb 3 anys de duració, té l'objectiu principal de desenvolupar un sistema innovador, proposat com una eina per ser utilitzada en l'avaluació de danys i deteriorament de cuirs i pergamins, restauració i reproducció d'articles de patrimoni cultural, basat en un innovador software/hardware i protocols d'avaluació/reproducció.

Recomanacions

Es pretén desenvolupar noves tècniques no-destructives, no-invasives i micro-destructives com ara espectrometria (FTIR, ATR-FTIR, UV-VIS, NIR), microscòpia òptica i electrònica (SEM, TEM) i anàlisis tèrmics (DTA, DSC, MHT etc.), que donaran informació sobre la conservació, la degradació i la influència de les condicions ambientals, concretament humitat, temperatura, radiació UV i atmosfera (NO_2 i SO_2). Aquest últim paràmetre aportarà una ampliació a l'estudi desenvolupat durant la present Tesi.

A l'igual que en els dos darreres estudis d'aquesta mateixa Tesi, es portarà a terme un envelliment artificial de cuir a través de diferents dissenys experimentals incloent les quatre condicions citades anteriorment, i es caracteritzaran els cuir envellits a través de les tècniques mencionades.



ESCOLA D'ENGINYERIA D'IGUALADA
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Departament d'Enginyeria Química
Escola d'Enginyeria d'Igualada
Programa de Doctorat d'Enginyeria de Projectes i Sistemes

**Tesi presentada per obtenir el títol de Doctora per la Universitat
Politécnica de Catalunya**

CONTRIBUCIÓ A L'ESTUDI DE LA DEGRADACIÓ I ENVELLIMENT DE LA PELL

Autora: Montse Jorba Rafart

**Directors: Anna Bacardit Dalmases
Lluís Ollé Otero**

Barcelona, desembre de 2011

Part IV

Annexos

11 Annexos

11.1 Annex A: Els processos d'adobament

A continuació es desglossa cadascuna de les operacions que formen part del procés d'adobament de pells bovines:

❖ **Les operacions prèvies:**

La pell és un material biodegradable i s'ha de processar ràpidament per evitar-ne la putrefacció. Des de la sortida de l'escorxador les pells ja es sotmeten a operacions simples on els magatzemistes tenen cura de preparar les pells en lots uniformes, conservar-les i emmagatzemar-les per a la posterior venda a la indústria adobera. La preparació de la pell comporta 3 operacions:

➤ **Classificació:**

Els magatzemistes classifiquen les pells d'acord amb criteris com la mida, el pes o la qualitat. A l'hora que fan aquesta separació, moltes vegades els magatzemistes també retallen les pells per treure'n les potes, les cues, etc.

➤ **Conservació:**

L'objectiu és evitar el procés natural de descomposició de la pell impedit el desenvolupament dels bacteris de la putrefacció. Els processos de conservació existents es basen en la deshidratació de la pell, i en alguns casos s'ajuden amb bactericides. Avui dia el mètode de conservació més emprat és la conservació mitjançant salat, altres mètodes menys freqüents són l'assecatge i l'emmagatzematge refrigerat. La conservació per salat consisteix a conservar la pell per mitjà de sal comuna.

➤ **Retall:**

Abans d'iniciar les operacions de ribera, convé si s'escau i el sistema de conservació ho permet, tornar a retallar les pells. Tot i que és una operació prèvia a la conservació, no sempre s'ha fet amb prou cura. Amb aquesta operació, es retallen dels voltants de la pell, aquelles parts que són indesitjables, com ara les potes, cues, caps, mamelles, etc.

❖ **Les operacions de ribera:**

Com a operacions de ribera es consideren totes les que es realitzen abans de l'adobament de la pell.

➤ **Remull:**

Compleix la funció de rehidratar la pell, després de la forta deshidratació que ha patit amb el tractament de conservació. Al mateix temps, el remull és útil per netejar la pell de brutícia, sang i altres sòlids, i eliminar-ne aquelles proteïnes no desitjables per a l'adobament, com són les albúmines o les globulines. Primer es porta a terme un rentatge per eliminar la sal (en pells salades) i la brutícia grollera. Després en el remull té lloc la rehidratació de la pell. Els productes que s'afegeixen més correntment són: agents humectants i tensioactius, productes alcalins, sals neutres, enzims i antisèptics.

➤ **Pelat-calciner:**

El propòsit és eliminar les proteïnes interfibril·lars indesitjables de la epidermis de la pell i del pèl, obrir l'estructura fibrosa de la pell mitjançant inflament i augmentar-ne la reactivitat com a preparació per a l'adobament posterior. Amb el pelat i el calciner, també té lloc una saponificació parcial de greixos.

Per a la depilació es fan servir productes com el sulfhidrat i el sulfur sòdic, que són de caràcter reductor i trenquen els ponts disulfur de la queratina del pèl.

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

➤ **Descarnat-dividit:**

El descarnat serveix per netejar la cara carn de la pell, eliminant-ne de forma mecànica les restes de carn i de greix que puguin quedar-hi, i que són indesitjables per a l'adobatge posterior. El residu que se n'obté s'anomena carnassa.

El dividit té l'objectiu de donar el gruix desitjat. Quan la pell és massa gruixuda per a l'article que es busca es pot tallar en dues capes amb la màquina de dividir. Aquesta té una cinta esmolada d'acer sense fi que divideix la pell de tal manera que el cantó de la flor queda tot igualat a un gruix, prèviament seleccionat i separat del cantó de la carn que surt amb irregularitats i es coneix com a serratge.

➤ **Dessencalcinat–rendit:**

El dessencalcinament serveix per eliminar els àlcalis (calç) continguts en la pell amb additius que formen compostos solubles amb els àlcalis, com sals amòniques, bisulfit, àcids orgànics i inorgànics. En baixar el pH, es produeix un desinflament de la pell.

D'altra banda, amb el rendit es busca, mitjançant l'addició de preparats enzimàtics, un afluirament de l'estructura de col·lagen, la neteja de la capa de flor i una eliminació parcial de les proteïnes interfibril·lars. Aquesta altra operació és imprescindible per a aquelles pells que han de tenir un tacte suau i tou i una capa de flor fina i sedosa.

➤ **Piquelat:**

El píquel atura definitivament l'acció dels enzims del rendit i prepara la pell per a l'adobament posterior. L'operació es basa en el tractament de les pells amb solucions salines i àcides en el mateix bany. Per evitar el inflament de la pell per osmosi s'addiciona clorur sòdic.

A escala industrial, els productes més emprats per fer el píquel són l'àcid fòrmic, l'àcid sulfúric i/o clorhídric i el clorur sòdic.

❖ **Operacions d'adobament**

➤ **Adobament**

En l'etapa d'adobament la pell es tracta amb agents minerals, vegetals o sintètics que actuen sobre les fibres de col·lagen de la pell i generen una estabilització de la matèria i aporten una resistència a la temperatura superior a la que té estat natural.

L'acció d'aquests agents també impedeix la putrefacció posterior de la pell, a l'hora que la converteix en un suport base més adequat perquè les operacions següents puguin fer l'efecte que els correspon.

➤ **Escorregut**

Després de les operacions d'adobatge, les pells es posen en piles i es deixen en repòs unes hores perquè s'acabin de fixar els productes adobants. Posteriorment, es realitzen les operacions d'escórrer on es passen les pells per entre dos cilindres de feltre, que pressionen el material i provoquen la sortida del bany residual d'adobament d'entre les fibres.

➤ **Rebaixat**

El rebaixat és una operació mecànica per aconseguir un ajust final del gruix de la pell, tant si s'han dividit com si no. La màquina amb la que es porta a cap té dos cilindres metàl·lics, un dels quals és llis i l'altre té ganivetes que tallen en forma de V o que treuen encenalls de la pell. Així es pot regular i igualar la diferència del gruix d'una part a l'altra de la mateixa pell.

➤ **Classificat**

Les pells escorregudes tornen a ser classificades sobre la base de criteris de gruix, qualitat, etc. D'aquesta manera queden preparades per a una nova fase de treball o per a la seva comercialització.

❖ *Operacions de postadobament*

➤ **Neutralitzat**

El propòsit és eliminar l'acidesa lliure procedent de l'adobatge i ajustar així el pH al grau més òptim per a les operacions posteriors. Aquesta acció és clau tenint en compte que els àcids forts perjudiquen notablement la resistència de les fibres de la pell. També es busca l'eliminació de rebaixadures, sals i sal de crom no fixada. Comença amb un rentatge previ de les pells amb aigua. Segueix amb l'addició de sals alcalines com ara bicarbonat sòdic o amònic, formiat sòdic o càlcic, carbonat sòdic i agents sintètics (derivats de l'àcid naftalensulfònic o similars. Acaba amb un rentatge final amb aigua a fi i efecte d'extreure les sals formades en la neutralització.

➤ **Readobament**

Es torna a tractar la pell ja adobada amb noves substàncies de caràcter adobant modificant certes propietats de cara a l'article final a obtenir. Bàsicament es pretén millorar el tacte, l'aspecte i la sensació tàctil superficial, preparar les pells pel cas de fer pells esmerilades, millorar resistències físiques i químiques diverses, preparar les pells per a la correcta tintura, igualar les desigualtats estructurals de plenitud i fermesa de flor. Els productes més utilitzats per a l'operació són sals de crom de diferent basicitat i emmascarades, sals d'alumini basificades, extractes vegetals, aldehids i resines.

➤ **Tintura**

Amb la tintura podem canviar el color de la pell que resulta de l'adobatge. L'operació es pot fer de forma superficial o en tot el tall travessat, mitjançant l'addició de colorants, segons el nostre gust o les nostres necessitats. Les quantitats adicionades de colorant poden arribar fins a un 15% sobre el pes rebaixat, segons el color, to i penetració requerits.

➤ **Greixatge**

Una vegada la pell està tenyida, cal lubricar-la. A més d'evitar el trencament de la pell, aquest procediment li atorga una flexibilitat i un tacte adequat a l'ús. Es tracta la pell amb una mescla adequada de greixos. El seu origen pot ser animal, vegetal, mineral o de síntesi, i sobre la base de l'article final. Al final del greixatge s'acaba d'esgotar el bany amb àcid fòrmic per afavorir-ne la

fixació. Ja fora del bombo, les pells es deixen en repòs, ben estirades sobre cavallet o palet per tal que s'escorrin una mica i augmenti la fixació de colorants i greixos.

Les pells que s'engreixen sense tintura reben el nom de *crust*.

➤ **Escorregut i repassat**

Es tracta del mateix procés que s'efectua després de les operacions d'adobatge, per eliminar de nou l'aigua que contenen les pells i deixar la pell ben plana i sense arrugues. Amb aquesta acció s'augmenta al màxim la superfície de les pells i se'n facilita l'assecatge posterior.

L'escorregut i la desarrissada són operacions mecàniques que es poden dur a terme simultàniament, en una mateixa màquina, o en màquines separades.

➤ **Assecat**

El seu objectiu és evaporar l'aigua que encara contenen les pells, mitjançant l'aplicació de temperatura i amb la menor pèrdua de superfície possible. Existeixen diverses tècniques d'assecatge; cadascuna dóna unes característiques diferents a les pells. Les principals tècniques d'assecatge són assecatge a l'aire, assecatge al buit, assecatge en cambra o túnel, assecatge per adhesió.

➤ **Retall**

Un cop s'han assecat les pells, es retallen de nou per eliminar parts arrugades i amb defectes que s'han produït amb les últimes operacions i que poden interferir en la mecanització posterior. D'altra banda, es millora la presentació final de la pell acabada.

➤ **Classificat**

Les pells tornen a ser classificades abans d'entrar en l'etapa d'acabat.

❖ **Operacions d'acabat**

➤ **Operacions mecàniques d'acabat**

En primer lloc, hi ha les operacions mecàniques prèvies a l'aplicació de la capa d'acabat que són condicionament, estovament, esmerilament/desempolsament, batanatge, pinçament i gravat. També es poden realitzar després d'aplicar alguna capa d'acabat o al final.

En segon lloc, les operacions mecàniques finals, que consten d'abrillantament/poliment, planxa, retall, classificació, mesura i empaquetatge.

➤ **Aplicació de capes d'acabat**

Consisteix a aplicar per capes, diferents solucions per donar l'acabat desitjat a la pell adobada. Per a aquestes operacions s'utilitzen molts productes, entre els quals destaquen els pigments i colorants, les laques, les ceres naturals i sintètiques, els lligants proteínics (com la caseïna), les resines (acríliques i uretans), els olis, etc.

Els productes que s'apliquen, o moltes vegades barreges de productes, es posen sobre la pell en diferents capes de diferent composició, segons capa de fons, una o diverses capes intermèdies, una capa d'aprest i una capa de laca final, i assecatges intermedis. Els principals objectius de l'aplicació de les capes d'acabat són donar el color desitjat o modificar/intensificar la tintura de la fase de postadobament, modificar el tacte i l'aspecte superficial de la pell, proporcionar resistències a l'ús de la pell, donar efectes de moda.

11.2 Annex B: Resultats experimentals

11.2.1 Resultats experimentals ESTUDI 1: Envelliment de pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental

	0 dies	20 dies	40 dies
Temperatura de contracció (°C)			
Pell sense acabat	110,0 ± 1,5	106,0 ± 1,1	100,0 ± 1,0
Pell amb acabat	110,0 ± 1,0	108,0 ± 1,4	105,5 ± 1,2
Resistència a l'esquinçament (N/mm)			
Pell sense acabat	65,7 ± 2,8	45,7 ± 1,8	45,4 ± 1,5
Pell amb acabat	76,3 ± 3,0	73,3 ± 2,7	73,0 ± 2,9
Distensió de flor (mm)			
Pell sense acabat	16,3 ± 0,2	15,1 ± 0,3	11,5 ± 0,1
Pell amb acabat	15,8 ± 0,4	15,6 ± 0,3	13,3 ± 0,3
Solidesa del color al fregament en sec			
Pell sense acabat	4,5	4	1
Pell amb acabat	4,5	4	3
Solidesa del color al fregament en humit			
Pell sense acabat	4	3,5	1
Pell amb acabat	4	3	1
Solidesa del color a la gota d'aigua (min)			
Pell sense acabat	1,07 ± 0,02	1,1 ± 0,05	1,56 ± 0,06
Pell amb acabat	2,03 ± 0,05	2,28 ± 0,08	4,5 ± 0,11
Substàncies orgàniques (%)			
Pell sense acabat	0,51 ± 0,05	0,50 ± 0,02	0,40 ± 0,02
Pell amb acabat	0,46 ± 0,02	0,40 ± 0,04	0,40 ± 0,02
Substàncies inorgàniques (%)			
Pell sense acabat	0,73 ± 0,03	0,66 ± 0,02	0,36 ± 0,01
Pell amb acabat	0,38 ± 0,03	0,33 ± 0,03	0,31 ± 0,03
Matèria soluble en diclorometà (%)			
Pell sense acabat	8,8 ± 0,4	7,8 ± 0,6	5,2 ± 0,2
Pell amb acabat	7,7 ± 0,6	6,6 ± 0,3	5,6 ± 0,4
Crom hexavalent (mg/kg)			
Pell sense acabat	1,9 ± 0,1	2,8 ± 0,2	3,7 ± 0,1
Pell amb acabat	1,9 ± 0,1	2,8 ± 0,1	3,2 ± 0,2
Pèrdua de color (%)			
Pell sense acabat	100,00 ± 5,11	92,30 ± 4,52	35,30 ± 1,69
Pell amb acabat	100,00 ± 5,04	91,00 ± 4,46	78,90 ± 3,76
Grau de tou (mm)			
Pell sense acabat	6,1 ± 0,5	5,2 ± 0,6	3,0 ± 0,2
Pell amb acabat	4,2 ± 0,2	3,5 ± 0,1	2,6 ± 0,2

Taula 11.1: Resultats experimentals de l'ESTUDI 1: Envelliment de pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental, per 0, 20 i 40 dies d'exposició

	80 dies	120 dies	180 dies
Temperatura de contracció (°C)			
Pell sense acabat	99,0 ± 0,9	98,0 ± 1,0	98,0 ± 0,8
Pell amb acabat	101,0 ± 1,3	100,0 ± 0,7	100,0 ± 1,2
Resistència a l'esquinçament (N/mm)			
Pell sense acabat	41,7 ± 1,6	40,2 ± 1,2	35,2 ± 1,4
Pell amb acabat	71,4 ± 3,0	71,2 ± 3,0	71,2 ± 2,7
Distensió de flor (mm)			
Pell sense acabat	11,3 ± 0,5	11,8 ± 0,4	11,7 ± 0,1
Pell amb acabat	13,3 ± 0,1	13,4 ± 0,4	13,4 ± 0,4
Solidesa del color al fregament en sec			
Pell sense acabat	1,0	1,0	1,0
Pell amb acabat	3,0	3,0	3,0
Solidesa del color al fregament en humit			
Pell sense acabat	1,0	1,0	1,0
Pell amb acabat	1,0	1,0	1,0
Solidesa del color a la gota d'aigua (min)			
Pell sense acabat	1,59 ± 0,08	2,15 ± 0,06	2,48 ± 0,09
Pell amb acabat	4,5 ± 0,13	4,36 ± 0,18	4,47 ± 0,15
Substàncies orgàniques (%)			
Pell sense acabat	0,32 ± 0,05	0,14 ± 0,01	0,11 ± 0,2
Pell amb acabat	0,32 ± 0,01	0,29 ± 0,04	0,27 ± 0,2
Substàncies inorgàniques (%)			
Pell sense acabat	0,35 ± 0,05	0,31 ± 0,01	0,30 ± 0,2
Pell amb acabat	0,30 ± 0,04	0,30 ± 0,02	0,29 ± 0,1
Matèria soluble en diclorometà (%)			
Pell sense acabat	5,2 ± 0,2	5,2 ± 0,2	5,1 ± 0,5
Pell amb acabat	5,6 ± 0,6	5,5 ± 0,4	5,4 ± 0,1
Crom hexavalent (mg/kg)			
Pell sense acabat	3,7 ± 0,1	3,8 ± 0,2	3,8 ± 0,1
Pell amb acabat	3,3 ± 0,2	3,3 ± 0,1	3,4 ± 0,1
Pèrdua de color (%)			
Pell sense acabat	34,20 ± 1,89	31,50 ± 1,18	30,70 ± 2,98
Pell amb acabat	77,00 ± 3,71	68,10 ± 3,90	65,90 ± 3,33
Grau de tou (mm)			
Pell sense acabat	2,9 ± 0,4	2,6 ± 0,2	2,5 ± 0,1
Pell amb acabat	2,5 ± 0,6	2,2 ± 0,1	2,2 ± 0,3

Taula 11.2: Resultats experimentals de l'ESTUDI 1: Envelliment de pell adobada al crom degut a l'exposició ambiental, per 80, 120 i 180 dies d'exposició

11.2.2 Resultats experimentals ESTUDI 2: Envel·liment de pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental

	0 dies	20 dies	40 dies
Temperatura de contracció (°C)			
Pell sense acabat	84,0 ± 0,9	84,0 ± 0,8	84,0 ± 0,6
Pell amb acabat	84,0 ± 1,0	84,0 ± 0,8	84,0 ± 0,7
Resistència a l'esquinçament (N/mm)			
Pell sense acabat	94,8 ± 3,7	85,7 ± 3,1	82,7 ± 3,2
Pell amb acabat	87,1 ± 3,6	74,9 ± 2,8	61,5 ± 2,2
Distensió de flor (mm)			
Pell sense acabat	13,7 ± 0,2	13,7 ± 0,3	13,0 ± 0,4
Pell amb acabat	14,0 ± 0,4	13,5 ± 0,3	13,2 ± 0,3
Solidesa del color al fregament en sec			
Pell sense acabat	1,5	1,5	1,5
Pell amb acabat	3,0	3,0	3,0
Solidesa del color al fregament en humit			
Pell sense acabat	1,5	1,5	1,5
Pell amb acabat	3,0	2,5	2,5
Solidesa del color a la gota d'aigua (min)			
Pell sense acabat	0,31 ± 0,02	0,33 ± 0,05	0,37 ± 0,01
Pell amb acabat	10,00 ± 0,35	10,00 ± 0,39	10,0 ± 0,28
Substàncies orgàniques (%)			
Pell sense acabat	0,77 ± 0,05	0,84 ± 0,04	0,99 ± 0,06
Pell amb acabat	0,70 ± 0,03	0,95 ± 0,04	1,00 ± 0,04
Substàncies inorgàniques (%)			
Pell sense acabat	0,60 ± 0,03	0,47 ± 0,04	0,41 ± 0,02
Pell amb acabat	0,68 ± 0,02	0,64 ± 0,03	0,62 ± 0,02
Matèria soluble en diclorometà (%)			
Pell sense acabat	7,36 ± 0,4	6,67 ± 0,3	6,07 ± 0,4
Pell amb acabat	8,10 ± 0,5	7,61 ± 0,5	6,05 ± 0,2
Pèrdua de color (%)			
Pell sense acabat	100,00 ± 5,11	70,70 ± 4,89	65,00 ± 3,12
Pell amb acabat	100,00 ± 5,04	90,80 ± 4,21	87,20 ± 4,35
Grau de tou (mm)			
Pell sense acabat	3,5 ± 0,2	2,1 ± 0,2	1,9 ± 0,2
Pell amb acabat	3,9 ± 0,3	3,8 ± 0,4	3,1 ± 0,2

Taula 11.3: Resultats experimentals de l'ESTUDI 2: Envel·liment de pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental, per 0, 20 i 40 dies d'exposició

	80 dies	120 dies	180 dies
Temperatura de contracció (°C)			
Pell sense acabat	83,5 ± 0,9	82,0 ± 0,7	81,5 ± 0,7
Pell amb acabat	84,0 ± 1,0	80,0 ± 0,8	79,0 ± 0,8
Resistència a l'esquinçament (N/mm)			
Pell sense acabat	51,2 ± 1,9	51,1 ± 2,1	51,0 ± 1,4
Pell amb acabat	55,8 ± 2,2	41,9 ± 1,7	41,8 ± 1,8
Distensió de flor (mm)			
Pell sense acabat	12,9 ± 0,3	11,8 ± 0,2	11,3 ± 0,1
Pell amb acabat	13,1 ± 0,2	12,3 ± 0,3	12,2 ± 0,1
Solidesa del color al fregament en sec			
Pell sense acabat	1,0	1,0	1,0
Pell amb acabat	2,5	2,0	2,0
Solidesa del color al fregament en humit			
Pell sense acabat	1,0	1,0	1,0
Pell amb acabat	2,0	1,0	1,0
Solidesa del color a la gota d'aigua (min)			
Pell sense acabat	0,45 ± 0,08	2,10 ± 0,07	2,10 ± 0,05
Pell amb acabat	10,00 ± 0,31	10,00 ± 0,28	10,00 ± 0,20
Substàncies orgàniques (%)			
Pell sense acabat	1,11 ± 0,05	1,18 ± 0,06	1,18 ± 0,07
Pell amb acabat	1,02 ± 0,06	1,18 ± 0,04	1,20 ± 0,05
Substàncies inorgàniques (%)			
Pell sense acabat	0,37 ± 0,04	0,32 ± 0,01	0,30 ± 0,2
Pell amb acabat	0,60 ± 0,04	0,60 ± 0,02	0,60 ± 0,1
Matèria soluble en diclorometà (%)			
Pell sense acabat	5,5 ± 0,2	4,6 ± 0,2	4,6 ± 0,4
Pell amb acabat	5,9 ± 0,4	2,4 ± 0,2	2,4 ± 0,1
Pèrdua de color (%)			
Pell sense acabat	61,90 ± 3,11	59,80 ± 2,99	59,70 ± 2,86
Pell amb acabat	80,00 ± 3,98	62,90 ± 3,21	62,80 ± 3,39
Grau de tou (mm)			
Pell sense acabat	1,8 ± 0,1	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,1
Pell amb acabat	2,8 ± 0,2	2,7 ± 0,1	2,6 ± 0,3

Taula 11.4: Resultats experimentals de l'ESTUDI 2: Envelliment de pell adobada wet-white degut a l'exposició ambiental, per 80, 120 i 180 dies d'exposició

11.2.3 Resultats experimentals ESTUDI 3: Envel·liment de pell adobada al crom degut a un ambient artificial tropical

	0 dies	7 dies	14 dies	21 dies
Temperatura de contracció (°C)				
Pell sense acabat	118,6 ± 1,3	117,7 ± 1,1	117,6 ± 1,4	115,1 ± 1,2
Pell amb acabat	118,6 ± 1,2	117,2 ± 1,3	117,4 ± 1,1	114,7 ± 1,2
Resistència a l'esquinçament (N/mm)				
Pell sense acabat	156,7 ± 6,4	112,8 ± 4,4	68,3 ± 2,9	66,8 ± 2,5
Pell amb acabat	156,7 ± 6,2	108,5 ± 4,4	61,1 ± 2,1	57,6 ± 2,6
Distensió de flor (mm)				
Pell sense acabat	15,8 ± 0,2	14,8 ± 0,3	10,0 ± 0,2	9,8 ± 0,1
Pell amb acabat	15,8 ± 0,4	13,9 ± 0,3	9,1 ± 0,3	9,0 ± 0,4
Solidesa del color al fregament en sec				
Pell sense acabat	4,0	3,5	2,5	2,5
Pell amb acabat	4,0	2,5	2,5	2,0
Solidesa del color al fregament en humit				
Pell sense acabat	4,0	3,5	3,5	2,5
Pell amb acabat	4,0	3,5	1,5	1,0
Solidesa del color a la gota d'aigua (min)				
Pell sense acabat	2,03 ± 0,04	> 15,00	> 15,00	> 15,00
Pell amb acabat	2,03 ± 0,07	> 15,00	> 15,00	> 15,00
Substàncies orgàniques (%)				
Pell sense acabat	0,21 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,36 ± 0,03	0,41 ± 0,02
Pell amb acabat	0,21 ± 0,02	0,24 ± 0,04	0,38 ± 0,01	0,41 ± 0,01
Substàncies inorgàniques (%)				
Pell sense acabat	0,74 ± 0,05	0,57 ± 0,03	0,36 ± 0,03	0,12 ± 0,01
Pell amb acabat	0,74 ± 0,04	0,56 ± 0,03	0,34 ± 0,02	0,11 ± 0,01
Matèria soluble en diclorometà (%)				
Pell sense acabat	5,9 ± 0,5	5,7 ± 0,5	5,6 ± 0,3	4,7 ± 0,3
Pell amb acabat	5,9 ± 0,4	4,7 ± 0,2	4,5 ± 0,4	4,4 ± 0,2
Crom hexavalent (mg/kg)				
Pell sense acabat	0,0 ± 0,0	17,4 ± 0,2	21,9 ± 0,5	24,8 ± 0,6
Pell amb acabat	0,0 ± 0,0	23,3 ± 0,4	25,7 ± 0,5	26,6 ± 0,3
Pèrdua de color (%)				
Pell sense acabat	100,00 ± 5,22	81,00 ± 3,89	35,00 ± 1,56	14,00 ± 0,70
Pell amb acabat	100,00 ± 4,78	10,00 ± 0,78	5,00 ± 0,25	1,00 ± 0,05
Grau de tou (mm)				
Pell sense acabat	2,8 ± 0,4	2,8 ± 0,3	2,7 ± 0,1	2,6 ± 0,2
Pell amb acabat	2,8 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,8 ± 0,2	1,9 ± 0,1

Taula 11.5: Resultats experimentals de l'ESTUDI 3: Envel·liment de pell adobada al crom degut a un ambient artificial tropical, per 0, 7, 14 i 21 dies d'exposició

11.2.4 Resultats experimentals ESTUDI 4: Envel·liment de pell adobada wet-white degut a un ambient artificial tropical

	0 dies	7 dies	14 dies	21 dies
Temperatura de contracció (°C)				
Pell sense acabat	84,0 ± 1,0	82,0 ± 0,7		
Pell amb acabat	84,0 ± 0,8	81,5 ± 0,9		
Resistència a l'esquinçament (N/mm)				
Pell sense acabat	87,1 ± 3,5	25,1 ± 1,0		
Pell amb acabat	87,1 ± 3,4	20,5 ± 0,7		
Distensió de flor (mm)				
Pell sense acabat	16,5 ± 0,4	16,5 ± 0,3		
Pell amb acabat	16,5 ± 0,2	16,5 ± 0,3		
Solidesa del color al fregament en sec				
Pell sense acabat	3,0	1,0		
Pell amb acabat	3,0	1,0		
Solidesa del color al fregament en humit				
Pell sense acabat	3,0	1,0		
Pell amb acabat	3,0	1,0		
Solidesa del color a la gota d'aigua (min)				
Pell sense acabat	10,00 ± 0,24	> 15,00		
Pell amb acabat	10,00 ± 0,33	> 15,00		
Substàncies orgàniques (%)				
Pell sense acabat	0,70 ± 0,03	1,11 ± 0,07	5,32 ± 0,25	6,01 ± 0,31
Pell amb acabat	0,70 ± 0,02	1,12 ± 0,04	5,31 ± 0,29	6,02 ± 0,28
Substàncies inorgàniques (%)				
Pell sense acabat	0,62 ± 0,05	0,69 ± 0,03	1,07 ± 0,03	2,90 ± 0,16
Pell amb acabat	0,62 ± 0,02	0,71 ± 0,03	1,11 ± 0,06	3,00 ± 0,14
Matèria soluble en diclorometà (%)				
Pell sense acabat	8,1 ± 0,5	8,2 ± 0,5	8,5 ± 0,6	9,5 ± 0,6
Pell amb acabat	8,1 ± 0,5	7,0 ± 0,2	8,4 ± 0,4	9,5 ± 0,6
Pèrdua de color (%)				
Pell sense acabat	100,00 ± 4,89	93,10 ± 3,99		
Pell amb acabat	100,00 ± 5,01	93,40 ± 4,76		
Grau de tou (mm)				
Pell sense acabat	3,9 ± 0,4	3,4 ± 0,3		
Pell amb acabat	3,9 ± 0,3	3,5 ± 0,2		

Taula 11.6: Resultats experimentals de l'ESTUDI 4: Envel·liment de pell adobada wet-white degut a un ambient artificial tropical, per 0, 7, 14 i 21 dies d'exposició

11.3 Annex C: Taules ANOVA

11.3.1 Taules ANOVA ESTUDI 5: Efecte de la temperatura, humitat relativa i radiació UV en pell adobada al crom

```

Analysis of Variance for Shrinkage temperature
-----
Source                Sum of Squares      Df      Mean Square
-----
A:Temperature          2,0                1        2,0
B:Relative Humidity    8,0                1        8,0
C:UV radiation        18,0               1       18,0
AB                     0,5                1        0,5
AC                     4,5                1        4,5
BC                     24,5               1       24,5
Total error           12,1667            5        2,43333
-----
Total (corr.)         69,6667            11

```

R-squared = 82,5359 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 61,5789 percent
Standard Error of Est. = 1,55991
Mean absolute error = 0,944444
Durbin-Watson statistic = 1,64897 (P=0,3365)
Lag 1 residual autocorrelation = 0,0644977

Taula 11.7: Taula ANOVA de la temperatura de contracció en pell adobada al crom

```

Analysis of Variance for Tear load
-----
Source                Sum of Squares      Df      Mean Square
-----
A:Temperature          840,5              1       840,5
B:Relative Humidity   2009,78            1      2009,78
C:UV radiation        2933,78            1      2933,78
AB                     714,42             1       714,42
AC                     605,52             1       605,52
BC                     1210,32            1      1210,32
Total error           709,989            5      141,998
-----
Total (corr.)         9024,31            11

```

R-squared = 92,1325 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 82,6915 percent
Standard Error of Est. = 11,9163
Mean absolute error = 7,14444
Durbin-Watson statistic = 0,519797 (P=0,0075)
Lag 1 residual autocorrelation = 0,642733

Taula 11.8: Taula ANOVA de la resistència a l'esquinçament en pell adobada al crom

Analysis of Variance for Grain distension

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square
A: Temperature	0,5	1	0,5
B: Relative Humidity	0,405	1	0,405
C: UV radiation	0,125	1	0,125
AB	0,605	1	0,605
AC	0,045	1	0,045
BC	0,98	1	0,98
Total error	0,4	5	0,08
Total (corr.)	3,06	11	

R-squared = 86,9281 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 71,2418 percent
Standard Error of Est. = 0,282843
Mean absolute error = 0,166667
Durbin-Watson statistic = 2,15625 (P=0,4427)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,16875

Taula 11.9: Taula ANOVA de la distensió de flor en pell adobada al crom

Analysis of Variance for Dry rub

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square
A: Temperature	0,28125	1	0,28125
B: Relative Humidity	0,78125	1	0,78125
C: UV radiation	2,53125	1	2,53125
AB	0,03125	1	0,03125
AC	0,03125	1	0,03125
BC	0,28125	1	0,28125
Total error	0,291667	5	0,0583333
Total (corr.)	4,22917	11	

R-squared = 93,1034 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 84,8276 percent
Standard Error of Est. = 0,241523
Mean absolute error = 0,138889
Durbin-Watson statistic = 0,75 (P=0,0283)
Lag 1 residual autocorrelation = 0,547619

Taula 11.10: Taula ANOVA de la solidesa al fregament en sec en pell adobada al crom

```

Analysis of Variance for IR
-----
Source                Sum of Squares          Df          Mean Square
-----
A:Temperature          0,00224115              1            0,00224115
B:Relative Humidity    0,000992351             1            0,000992351
C:UV radiation         0,00764466              1            0,00764466
AB                     0,00473851              1            0,00473851
AC                     0,00178503              1            0,00178503
BC                     0,000510401             1            0,000510401
Total error            0,00118406              5            0,000236812
-----
Total (corr.)          0,0190962               11

```

R-squared = 93,7995 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 86,3589 percent
Standard Error of Est. = 0,0153887
Mean absolute error = 0,00936111
Durbin-Watson statistic = 2,30025 (P=0,3636)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,191868

Taula 11.11: Taula ANOVA de l'espectre infraroig en pell adobada al crom

```

Analysis of Variance for Organic substances
-----
Source                Sum of Squares          Df          Mean Square
-----
A:Temperature          0,005                    1            0,005
B:Relative Humidity    0,0                      1            0,0
C:UV radiation         0,0                      1            0,0
AB                     0,0                      1            0,0
AC                     0,0                      1            0,0
BC                     0,005                    1            0,005
Total error            0,00666667              5            0,00133333
-----
Total (corr.)          0,0166667               11

```

R-squared = 60,0 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 12,0 percent
Standard Error of Est. = 0,0365148
Mean absolute error = 0,0222222
Durbin-Watson statistic = 1,875 (P=0,4602)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,0416667

Taula 11.12: Taula ANOVA de la matèria orgànica soluble en aigua en pell adobada al crom

Analysis of Variance for Inorganic substances

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square
A: Temperature	0,005	1	0,005
B: Relative Humidity	0,045	1	0,045
C: UV radiation	0,005	1	0,005
AB	0,02	1	0,02
AC	0,0	1	0,0
BC	0,0	1	0,0
Total error	0,005	5	0,001
Total (corr.)	0,08	11	

R-squared = 93,75 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 86,25 percent
Standard Error of Est. = 0,0316228
Mean absolute error = 0,0166667
Durbin-Watson statistic = 2,625 (P=0,2043)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,375

Taula 11.13: Taula ANOVA de la matèria inorgànica soluble en aigua en pell adobada al crom

Analysis of Variance for Fatts

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square
A: Temperature	0,45125	1	0,45125
B: Relative Humidity	0,91125	1	0,91125
C: UV radiation	4,96125	1	4,96125
AB	0,00125	1	0,00125
AC	0,00125	1	0,00125
BC	0,01125	1	0,01125
Total error	1,29167	5	0,258333
Total (corr.)	7,62917	11	

R-squared = 83,0694 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 62,7526 percent
Standard Error of Est. = 0,508265
Mean absolute error = 0,294444
Durbin-Watson statistic = 0,707419 (P=0,0230)
Lag 1 residual autocorrelation = 0,566237

Taula 11.14: Taula ANOVA de la matèria soluble en diclorometà en pell adobada al crom

Analysis of Variance for Color loss

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square
A: Temperature	1,90125	1	1,90125
B: Relative Humidity	2,22605	1	2,22605
C: UV radiation	10,4424	1	10,4424
AB	0,08	1	0,08
AC	0,3042	1	0,3042
BC	1,4112	1	1,4112
Total error	1,56245	5	0,31249
Total (corr.)	17,9276	11	

R-squared = 91,2847 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 80,8263 percent
Standard Error of Est. = 0,559008
Mean absolute error = 0,32
Durbin-Watson statistic = 0,391009 (P=0,0026)
Lag 1 residual autocorrelation = 0,634264

Taula 11.15: Taula ANOVA de pèrdua de color en pell adobada al crom

Analysis of Variance for Softness

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square
A: Temperature	0,01125	1	0,01125
B: Relative Humidity	0,00125	1	0,00125
C: UV radiation	0,21125	1	0,21125
AB	0,10125	1	0,10125
AC	0,00125	1	0,00125
BC	0,00125	1	0,00125
Total error	0,0216667	5	0,00433333
Total (corr.)	0,349167	11	

R-squared = 93,7947 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 86,3484 percent
Standard Error of Est. = 0,0658281
Mean absolute error = 0,0263889
Durbin-Watson statistic = 1,52885 (P=0,2754)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,0416667

Taula 11.16: Taula ANOVA del grau de tou en pell adobada al crom

11.3.2 Taules ANOVA ESTUDI 6: Efecte de la temperatura, humitat relativa i radiació UV en pell adobada wet-white

```

Analysis of Variance for Shrinkage T
-----
Source                Sum of Squares      Df      Mean Square
-----
A: Temperature        0,0                1        0,0
B: Humidity           12,5               1        12,5
C: UV radiation       0,125              1        0,125
AB                    3,125              1        3,125
AC                     0,5                1        0,5
BC                     0,5                1        0,5
Total error           3,5                5        0,7
-----
Total (corr.)         20,25              11

```

R-squared = 82,716 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 61,9753 percent
Standard Error of Est. = 0,83666
Mean absolute error = 0,5
Durbin-Watson statistic = 0,535714 (P=0,0084)
Lag 1 residual autocorrelation = 0,642857

Taula 11.17: Taula ANOVA de la temperatura de contracció en pell adobada wet-white

```

Analysis of Variance for Tear load
-----
Source                Sum of Squares      Df      Mean Square
-----
A: Temperature       2425,56            1       2425,56
B: Humidity          632,968            1       632,968
C: UV radiation      258,099            1       258,099
AB                   2744,66            1       2744,66
AC                    112,35             1       112,35
BC                   352,186            1       352,186
Total error          15785,8            5       3157,17
-----
Total (corr.)        22311,7            11

```

R-squared = 29,2485 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 0,0 percent
Standard Error of Est. = 56,1887
Mean absolute error = 32,7189
Durbin-Watson statistic = 0,491788 (P=0,0061)
Lag 1 residual autocorrelation = 0,649188

Taula 11.18: Taula ANOVA de la resistència a l'esquinçament en pell adobada wet-white

Analysis of Variance for Grain Distension

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square
A: Temperature	2,82031	1	2,82031
B: Humidity	3,57781	1	3,57781
C: UV radiation	1,01531	1	1,01531
AB	0,577813	1	0,577813
AC	0,0253125	1	0,0253125
BC	0,632812	1	0,632812
Total error	2,11292	5	0,422583
Total (corr.)	10,7623	11	

R-squared = 80,3674 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 56,8083 percent
Standard Error of Est. = 0,650064
Mean absolute error = 0,3625
Durbin-Watson statistic = 2,01624 (P=0,4787)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,185869

Taula 11.19: Taula ANOVA de la distensió de flor en pell adobada wet-white

Analysis of Variance for Dry rubbing

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square
A: Temperature	2,0	1	2,0
B: Humidity	10,125	1	10,125
C: UV radiation	2,0	1	2,0
AB	4,5	1	4,5
AC	1,125	1	1,125
BC	0,5	1	0,5
Total error	2,16667	5	0,433333
Total (corr.)	22,4167	11	

R-squared = 90,3346 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 78,7361 percent
Standard Error of Est. = 0,658281
Mean absolute error = 0,388889
Durbin-Watson statistic = 1,75962 (P=0,3961)
Lag 1 residual autocorrelation = 0,0737179

Taula 11.20: Taula ANOVA de la solidesa al fregament en sec en pell adobada wet-white

```

Analysis of Variance for Wet rubbing
-----
Source                Sum of Squares      Df      Mean Square
-----
A: Temperature        3,125              1        3,125
B: Humidity           10,125             1       10,125
C: UV radiation       1,125              1        1,125
AB                    2,0                1         2,0
AC                    0,5                1         0,5
BC                    0,5                1         0,5
Total error           1,29167            5        0,258333
-----
Total (corr.)         18,6667            11

```

R-squared = 93,0804 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 84,7768 percent
Standard Error of Est. = 0,508265
Mean absolute error = 0,305556
Durbin-Watson statistic = 2,18952 (P=0,4242)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,186828

Taula 11.21: Taula ANOVA de la solidesa al fregament en humit en pell adobada wet-white

```

Analysis of Variance for IR
-----
Source                Sum of Squares      Df      Mean Square
-----
A: Temperature        0,010246           1        0,010246
B: Humidity           0,0265075          1        0,0265075
C: UV radiation       0,00144453         1        0,00144453
AB                    0,0361671          1        0,0361671
AC                    0,0010557          1        0,0010557
BC                    0,0000621612       1        0,0000621612
Total error           0,0147952          5        0,00295904
-----
Total (corr.)         0,0902781          11

```

R-squared = 83,6115 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 63,9454 percent
Standard Error of Est. = 0,0543971
Mean absolute error = 0,02745
Durbin-Watson statistic = 1,01743 (P=0,0802)
Lag 1 residual autocorrelation = 0,349213

Taula 11.22: Taula ANOVA de l'espectre infraroig en pell adobada wet-white

```

Analysis of Variance for Water soluble organics
-----
Source                Sum of Squares          Df          Mean Square
-----
A:Temperature         0,0006125              1            0,0006125
B:Humidity            0,127512              1            0,127512
C:UV radiation       0,0351125              1            0,0351125
AB                   0,0091125              1            0,0091125
AC                   0,0136125              1            0,0136125
BC                   0,0036125              1            0,0036125
Total error          0,06625                5            0,01325
-----
Total (corr.)        0,255825              11

```

R-squared = 74,1034 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 43,0275 percent
Standard Error of Est. = 0,115109
Mean absolute error = 0,05875
Durbin-Watson statistic = 1,28208 (P=0,1661)
Lag 1 residual autocorrelation = 0,284151

Taula 11.23: Taula ANOVA de la matèria orgànica soluble en aigua en pell adobada wet-white

```

Analysis of Variance for Water soluble inorganics
-----
Source                Sum of Squares          Df          Mean Square
-----
A:Temperature         0,0406125              1            0,0406125
B:Humidity            0,0465125              1            0,0465125
C:UV radiation       0,0078125              1            0,0078125
AB                   0,0078125              1            0,0078125
AC                   0,0276125              1            0,0276125
BC                   0,0003125              1            0,0003125
Total error          0,02735                5            0,00547
-----
Total (corr.)        0,158025              11

```

R-squared = 82,6926 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 61,9237 percent
Standard Error of Est. = 0,0739594
Mean absolute error = 0,03625
Durbin-Watson statistic = 0,953839 (P=0,0648)
Lag 1 residual autocorrelation = 0,49543

Taula 11.24: Taula ANOVA de la matèria inorgànica soluble en aigua en pell adobada wet-white

```

Analysis of Variance for Fatts
-----
Source                Sum of Squares      Df      Mean Square
-----
A: Temperature        17,8204             1        17,8204
B: Humidity            8,82                1         8,82
C: UV radiation       37,3248             1        37,3248
AB                    2,7848              1         2,7848
AC                    29,645              1        29,645
BC                    0,21125             1         0,21125
Total error           5,1095              5         1,0219
-----
Total (corr.)         101,716             11

```

R-squared = 94,9767 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 88,9487 percent
Standard Error of Est. = 1,01089
Mean absolute error = 0,395
Durbin-Watson statistic = 2,02111 (P=0,4814)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,355216

Taula 11.25: Taula ANOVA de la matèria soluble en diclorometà en pell adobada wet-white

```

Analysis of Variance for Color loss
-----
Source                Sum of Squares      Df      Mean Square
-----
A: Temperature        172,144             1        172,144
B: Humidity           176,438             1        176,438
C: UV radiation       14,2845             1         14,2845
AB                    338,65              1        338,65
AC                    0,0741125           1         0,0741125
BC                    1,50511             1         1,50511
Total error           212,962             5         42,5924
-----
Total (corr.)         916,058             11

```

R-squared = 76,7524 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 48,8552 percent
Standard Error of Est. = 6,52628
Mean absolute error = 3,85167
Durbin-Watson statistic = 0,65664 (P=0,0176)
Lag 1 residual autocorrelation = 0,598416

Taula 11.26: Taula ANOVA de la pèrdua de color en pell adobada wet-white

Analysis of Variance for Softness loss

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square
A: Temperature	0,0378125	1	0,0378125
B: Humidity	0,0153125	1	0,0153125
C: UV radiation	0,0903125	1	0,0903125
AB	0,112813	1	0,112813
AC	0,0153125	1	0,0153125
BC	0,0153125	1	0,0153125
Total error	0,570417	5	0,114083
Total (corr.)	0,857292	11	

R-squared = 33,4629 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 0,0 percent
Standard Error of Est. = 0,337762
Mean absolute error = 0,177083
Durbin-Watson statistic = 1,61203 (P=0,3173)
Lag 1 residual autocorrelation = 0,00709155

Taula 11.27: Taula ANOVA del grau de tou en pell adobada wet-white

11.4 Annex D: Publicacions

Estudi publicat:

- A.Bacardit, M.Jorba, J.Font, A.Shendrik, L.Ollé. (2011). “Biodegradation of leather tanned with inorganic salts”. *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, vol **95**, p. 63-67.
- L.Ollé, M.Jorba, J.Font, A.Shendrik, A.Bacardit. (2011). “Biodegradation of wet-white leather”. *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **95**, p. 116-120.
- L.Ollé, M.Jorba, J.Font, A.Bacardit. (2011). “Comparison of the effect of the tropical test on both chrome-tanned and wet-white upholstery leather”. *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **95**, p. 109-115.
- A.Bacardit, M.Cobos, J.Font, J.Jorge, L.Ollé. (2010). “Study of the effect of temperature relative humidity and UV radiation on wet-white leather ageing”. *J. Am. Leather Chem. As*, vol **105**, p. 334-341.

Estudi acceptat pendent de publicar:

- A. Bacardit, M. Jorba, J.C. Castell, J. Font, L. Ollé. “Study of the weathering variables on chrome-tanned leather ageing”, *J. Am. Leather Chem. As*.
- L. Ollé, M. Jorba, J.C. Castell, J. Font, A. Bacardit. “Comparison of the weathering variables on both chrome-tanned and wet-white leather ageing”. *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*

Presentació oral:

- A. Bacardit, M. Jorba, J.C. Castell, J. Font, L. Ollé. Study of the weathering variables on chrome-tanned leather ageing. A: *XXXI IULTCS Congress, 27-30 de setembre de 2011, València*.

- L. Ollé, M. Jorba, J.C. Castell, J. Font, A. Bacardit. Comparison of the weathering variables on both chrome-tanned and wet-white leather ageing. A: *XXXI IULTCS Congress, 27-30 de setembre de 2011, València.*
- Bacardit, M. Cobos, J. Font, J. Jorge, L. Ollé. Study of the effect of T, Hr, and UV on WW leather ageing. A: *106è Reunió Anual de ALCA, 10-13 de juny de 2010, Geneva, WI.*
- L. Ollé, M. Cobos, J. Font, A. Bacardit. Comparación del envejecimiento de la piel debido a la exposición a un ambiente tropical artificial y exposición directa a la intemperie. A: *59è Congrès de la AQEIC 2010, 11-15 d'abril de 2010, Arnedo.*
- A. Bacardit, M. Cobos, J. Font, L. Ollé. Estudio del envejecimiento de la piel debido a la exposición directa a la intemperie. A: *59è Congrès de la AQEIC 2010, 11-15 d'abril de 2010, Arnedo.*
- A. Bacardit, L. Ollé, J. Font, M. Cobos, J.M. Morera, E. Bartolí. Natural weathering study of a coating for upholstery leather. A: *105a Reunió Anual de ALCA, 18-21 de juny de 2009, Wheeling, West Virginia, USA.*

Póster:

- L. Ollé, M. Jorba, J.C. Castell, J. Font, A. Bacardit. Comparison of the weathering variables on both chrome-tanned and wet-white leather ageing. A: *XXXI IULTCS Congress, 27-30 de setembre de 2011, València.*



ESCOLA D'ENGINYERIA D'IGUALADA
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Departament d'Enginyeria Química
Escola d'Enginyeria d'Igualada
Programa de Doctorat d'Enginyeria de Projectes i Sistemes

**Tesi presentada per obtenir el títol de Doctora per la Universitat
Politécnica de Catalunya**

CONTRIBUCIÓ A L'ESTUDI DE LA DEGRADACIÓ I ENVELLIMENT DE LA PELL

Autora: Montse Jorba Rafart

**Directors: Anna Bacardit Dalmases
Lluís Ollé Otero**

Barcelona, desembre de 2011

Part V

Bibliografia

12 Bibliografia

ADZET, J.M. *et al.* (1985). *Química Técnica de Tenerife*. Ed. Romanyà Valls, Capellades, Barcelona.

BACARDIT, A.; OLLÉ, LL. (2011). *Diseño de experimentos en ingeniería del cuero*. EUETII-ESAI, Igualada.

BACARDIT, A.; OLLÉ, LL. (2000). *El acabado del cuero*. EUETII-ESAI, Igualada.

BAILEY, A.J., PAUL R.G. (1998). "Collagen: a not so simple protein". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **82**, 104.

BICKLEY, J.C. (1991). *Vegetable tannins. In Leather, its composition and changes with time*. C. Calnan and B. Haines, Ed. Northampton: The Leather Conservation Centre.

BOSCH, T. A.M. MANICH, J. CARILLA, J. COT, A. MARSAL, H.J. KELLERT, H. P. GERMANN. (2002). "Collagen thermal transitions in chrome leather-thermogravimetry and differential scanning calorimeter". *J. Am. Leather Chem. As.*, **97**, 441.

BOWES, J.H.; RAISTRICK, A.S. (1964). "The action of heat and moisture on leather V. Chemical changes in collagen and tanned collagen". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **29**, 201.

CALNAN, C.N. (1991). *Ageing of vegetable tanned leather in response to variations in climatic conditions. In Leather, its composition and changes with time*. C. Calnan and B. Haines. Ed. Northampton: The Leather Conservation Centre.

CHAHINE, C., ROTTIER, C. (1997). *Artificial Ageing. In Environment Leather project*. Ed. R.Larsed. Copenhagen: Royal Danish Academy of Fine Arts.

CHAHINE, C. (1991). *Acidic deterioration of vegetable tanned leather. in leather, its composition and changes with time*; C. Calnan and B. Haines, Ed. Northampton: The Leather Conservation Centre.

CIFFERI, A. (1971). *Swelling and phase transition of insoluble collagen. In Biophysics of the skin, I*. Ed: H.R. Eldon. Chichester: Wiley-International.

Col·lecció biodiversitat i tecnodiversitat 6. la pell. Museu de la pell d'Igualada i comarcal de l'Anoia. 2010.

Compendio estadístico mundial de cueros y pieles sin curtir, cueros y calzado de cuero 1990-2009. Dirección de productos básicos y comercio. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) (2010). Roma.

CROLL, S.G.; HINDERLITER, B.R.; LIU, S. (2006). "Statistical approaches of predicting weathering degradation and service life". *Prog. Org. Coat.*, **55**, 75.

DE VOLDER, N.; HALLMANN, M.; LEVY, J.; ANNOYING ENERGY. II. (2007). "Solar heating of dark leather". A: in *Proceedings of the XXIX International. Union of Leather Technologists and Chemists Societies Congress* (Washington 20-24 de juny 2007).

DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L.; ZANELLA, C. (2007). "Comparison of organic coating accelerated tests and natural weathering considering meteorological data". *Prog. Org. Coat.*, **59**, 244.

Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles. Setembre 2000.

Directive 1999/31/EC, of the Council of 26 April 1999 on the landfill of waste. 16 de juliol de 1999.

FLORIAN, M.-L.E. (1987). *Deterioration of organic materials other than wood.* In *Conservation of Marine Archaeological objects.* Ed: Colin Pearson. London: Butterworths.

FLORIAN, M.-L.E. (1985). "A holistic interpretation of the deterioration of vegetable tanned leather". *Leather Conservation News*, **2**, 1.

FONT, J. (2002). *Análisis y ensayos en la industria del curtido.* EUETII-ESAI, Igualada.

FONT, J.; CUADROS, R.M.; REYES, M.R.; COSTA-LÓPEZ, J.; MARSAL, A. (1999). "Influence of various factors on chromium (VI) formation by photo-ageing". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **83**, 300.

FONT, J.; ESPEJO, J.; CUADROS, S.; REYES, M.R.; BACARDIT, A.; BUTÍ, S. (2010). "Comparison of IUP 16 and Microscopic Hot Table Methods for Shrinkage Temperature Determination". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **94**, 59.

General Motors Engineering Materials and Processes Standards. Various Volumes, General Motors Corp. Warren, MI. (1997).

GUSTAVSON, K.H. (1956). *The Chemistry and Reactivity of the Collagen.* Ed. Academic Press, New York.

HAINES, B. (1991a). *Deterioration under accelerated acidic ageing conditions*. In *Leather, its composition and changes with time*. C. Calnan and B. Haines. Ed. Northampton: The Leather Conservation Centre.

HAINES, B. (1991b). *Natural ageing of leather in libraries*. In *Leather, its composition and changes with time*. C. Calnan and B. Haines. Ed. Northampton: The Leather Conservation Centre.

HAINES, B. (1991c). *The structure of collagen*. In *Leather, its composition and changes with time*. C. Calnan and B. Haines. Ed. Northampton: The Leather Conservation Centre.

HALLEBEEK, P.B. (1994). *Moisture uptake / release and chemical analysis*. In *STEP Leather Project*. Ed: R.Larsen. Copenhagen: Royal Danish Academy of Fine Arts.

HARDCASTLE III, H.K. (2007a). "Considerations for characterizing moisture effects in coatings weathering studies". A: *The International Coatings Exposition, Federation of Societies for Coatings Technology (Toronto, octubre 2007)*. [en línia]. URL: http://atlas-mts.es/es/educacin_al_cliente/librera_sobre_intemperismo/index.shtml. [Consulta: 24 de setembre de 2010].

HARDCASTLE III, H.K. (2007b). "Effects of moisture, location and angle on automotive paint system appearance during natural weathering". *Atlas Material Testing Technology LLC, 3rd. A: European Weathering Symposium EWS, Confederation of European Environmental Engineering Societies (Cracovia, Setembre 2007)*. [en línia]. URL: http://atlas-mts.es/es/educacin_al_cliente/librera_sobre_intemperismo/index.shtml. [Consulta: 24 de setembre de 2010].

HARDCASTLE III, H.K. (2004). *Characterizing the effect of weathering variables using accelerated fractional factorial experiments. Natural test methods and artificial ageing of polymers*. Thomas Reichert, ed. Pinsfal, Germany, Gesellschaft fur Umweltsimulation. [en línia]. URL: http://atlas-mts.es/es/educacin_al_cliente/librera_sobre_intemperismo/index.shtml. [Consulta: 24 de setembre de 2010].

HARDCASTLE III, H.K. (2000). *Applying Taguchi Designs to EMMAQUA weathering experiments*. Atlas Weathering Services Group. [en línia]. URL: http://atlas-mts.es/es/educacin_al_cliente/librera_sobre_intemperismo/index.shtml. [Consulta: 24 de setembre de 2010].

HARDCASTLE III, H.K. (1999a). *Understanding the effects of weathering variables on plastics using fractional factorial experiments*. Atlas Weathering Services Group. [en línia]. URL: http://atlas-mts.es/es/educacin_al_cliente/librera_sobre_intemperismo/index.shtml. [Consulta: 24 de setembre de 2010].

HARDCASTLE III, H.K. (1999b). *Variables, methods and philosophies considered in coatings durability*. Atlas Weathering Services Group. [en línia]. URL: http://atlas-mts.es/es/educacin_al_cliente/librera_sobre_intemperismo/index.shtml. [Consulta: 24 de setembre de 2010].

HEIDEMANN E. (1993). *Fundamentals of leather manufacturing*. Ed. Eduard Roether KG, Darmstadt.

HÖRNER, K.D.; DREIBGACKER, G. (2004). "Innovative finishes for automotive leather". *Leather International*, **10**, 29.

IRIGOYEN, M.; ARAGON, E.; PERRIN, F.X.; VERNET, J.L. (2007). "Effect of UV ageing on electrochemical behaviour of an anticorrosion paint". *Prog. Org. Coat.*, **59**, 259.

ISO 877:1994. *Plásticos. Métodos de exposición directa a la intemperie, a la intemperie con luz de día filtrada por vidrio y a la intemperie con luz de día intensificada usando espejos Fresnel*. International Standard Organisation, España, Madrid, 1994.

Integrated Pollution Prevention and Control. Draft reference document on Best Available Techniques in The Tanning of Hides and Skins. Draft 27 February 2009.

KANAGARAJ, J., VELAPPAN, K.C., CHANDRA BABU, N. K., SADULLA, S. (2006). "Solid waste generation in the leather industry and its utilization for cleaner environment - a review". *Journal of Scientific & Industrial Research*, **65**, 541.

KAUSSEN, M. (1989). "Update on the production of automotive leathers". *J. Am. Leather Chem. As.*, **84**, 353.

KAUTEKA, W.; PENTZIENA, S.; RUDOLPHA, P.; KRÜGERA, J.; KÖNIG, E. (1998). "Laser interaction with coated collagen and cellulose fibre composites: fundamentals of laser cleaning of ancient parchment manuscripts and paper". *Appl. Surf. Sci.* 127-129 746-754.

KENNEDY, C.J.; VEST, M.; COOPER, M.; WESS, T.J. (2004). "Laser cleaning of parchment: structural, thermal and biochemical studies into the effect of wavelength and fluence". *Appl. Surf. Sci.*, **227**, 151-163.

KITE, M.; THOMSON, R. (2006). *Conservation of leather and related materials*. Ed. Elsevier, Oxford.

LARSEN, R. (2000). "Experiments and observations in the study of environmental impact on historical vegetable tanned leathers". *Thermochimica Acta*, **365**, 85.

LARSEN, R. *et al.* (1996) *Fibre Assessment*. In *ENVIRONMENT Leather project*. Ed: R.Larsen. Copenhagen: Royal Danish Academy of Fine Arts.

LARSEN, R. *et al.* (1994). *Material*. In *STEP Leather project*. Ed: R.Larsen. Copenhagen: Royal Danish Academy of Fine Arts.

LARSEN, R.; VEST, M.; NIELSEN, K. (1993). "Determination of hydrothermal stability (Shrinkage Temperature) of historical leather by the Micro Hot Table Technique". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **77**, 151.

MALSHE, V.C.; WAGHOO, G. (2004). "Weathering study of epoxy paints". *Prog. Org. Coat.*, **51**, 267.

MCNEILL, I.C. (1992). *Fundamental aspects of polymer degradation*. In *polymers in conservation*. Ed: N.S. Allen, M. Edge, C.V. Horie. Cambridge: Royal Society of Chemistry.

MILLS, J.S., WHITE, R. (1987). *The organic chemistry of museum objects*. Ed: Butterworths. London.

Norma IUC 4. (1965). "Determination of matter soluble in dichloromethane and free fatty acid content". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **49**, 10.

Norma IUC 6. (2002). "Determination of water-soluble matter, water-soluble inorganic matter and water-soluble organic matter". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **86**, 279.

Norma IUC 18 (1998). "Determination of chromium VI content". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **82**, 243.

Norma IUF 420 (1975). "Colour fastness of leather to water spotting". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **59**, 99.

Norma IUF 450 (1987). "Colour fastness of leather to dry and wet rubbing". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **71**, 24.

Norma IUP 8 (2000). "Measurement of tear load". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **84**, 327.

Norma IUP 9 (1960). "Measurement of distension and strength of grain by the ball burst test". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **44**, 371.

Norma IUP 16. (2000). "Measurement of shrinkage temperature". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **84**, 359.

Norma IUP 36. (2000). Measurement of leather softness. *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **84**, 377.

NUNGESSER, E.; KAR, A.; YANG, D.; HAGEMAN, B. (2007). "Novel Acrylic/Silica-Free Matting Technology for Furniture Leather Upholstery Topcoat Finishes". In *Proceedings of the XXIX International Union of Leather Technologists and Chemists Societies Congress (Washington, 2007)*.

NUNGESSER, E.; HOEFLER, J. (2005). "Enhanced acrylic technology for automotive topcoat finishes". *J. Am. Leather Chem. As.*, **100**, 54.

PALOP, R.; PARAREDA, J.; BALLÚS, O.; GOMERA, A. (2007a). "Influencia de los productos engrasantes en el envejecimiento del cuero y en la formación de cromo VI. Parte I". A: *56º Congreso AQEIC (Cartagena 4 i 5 de maig de 2007)*.

PALOP, R.; PARAREDA, J.; BALLÚS, O.; GOMERA, A. (2007b). "Influencia de los productos engrasantes en el envejecimiento del cuero y en la formación de cromo VI. Parte II". A: *56º Congreso AQEIC (Cartagena 4 i 5 de maig de 2007)*.

PICKET, J.E.; UMAMAHESWARAN, V. (2003). "Highly predictive accelerated weathering of engineering thermoplastics SAE technical paper 2003-01-1192". *Society of Automotive Engineers*. March 2003.

POLICKY, F.S. (1989). "The challenge of European automotive upholstery finishes". *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **74**, 99.

Prevençió de la contaminació en el sector de l'adobament de la pell. Manuals d'ecogestió, 15. Generalitat de Catalunya. Departament de Medi Ambient. Primera edició: juny 2003. [en línia]. URL: <http://www.mediambient.gencat.net>. [Consulta: 24 de setembre de 2011].

PRYOR, W.A. (1976). *Free radicals in biology*. Vol: 1-5. Ed: Academy Press. New York.

PÜNTENER, A. (1996). "The influence of fatliquors on the lightfastness of dyed leather". *J. Am. Leather Chem. As.*, **91**, 126.

RAISTRICK, A. (1977). *Long Term Evaluation of Bookbinding Leathers with a Critique of the Peroxide Test*. British Leather Manufacturers' Research Association Laboratory Report LR58. Egham: BLMRA.

REICH, L., STIVALA, S.S. (1971). *Elements of polymer degradation*. Ed: McGraw-Hill. New York.

ROWLEY, G. (2003). "Testing automotive leather. Leather International". *Leather International*, **205**, 4734.

SAMMARCO, U. (1998). "Formazione di Cr (VI) nelle pelli e possibilità di eliminazione", *Cuio, Pelli, Materie Concianti*, **74**, 83.

SEGURA, R.; PALMA, J.J.; IZQUIERDO, F. (2000). "Prevención del envejecimiento en el cuero". A: *in Proceedings of the 49º congreso AQEIC* (Palma de Mallorca 27 d'abril a l'1 de maig de 2000).

SIMPSON, P.; HÖRNER, K.D.; DREIBGACKER, G.; SALGADO, J.; CAROD, A. (2005). "Innovation for the upgrading of the automotive leathers". *World Leather*, **7**, 31.

SJOSTROM, C. (1990). "Feedback from practice of durability data inspection of building". *Joint CIB/RILEM Committee W80/100 – TSL Report*, **19**.

SOEST, H.A.B. van *et al.* (1984). "Conservation of Leather". *Studies in Conservation*, **29** (1), 21.

STAMBOLOV, T. (1996). *Manufacture, Deterioration and preservation of Leather*. A literature survey of theoretical aspects and ancient techniques. ICOM.

THAMPURAN, K.R.V., VIJAYARAMAYYA, T., GHOSH, D. *et al.* (1981). "The use of lyotropic salts in the rapid tanning of heavy leather". *Leather Science*, **28** (12), 442.

THOMSON, R. (2002). "Conserving historical leathers: Saving our past for the future". *J. Am. Leather Chem. As.*, **97**, 307.

VILMONT, L. (1993). *N-terminal group analysis*. In *The STEP Leather project, Second Progress Report*. Ed: R.Larsen.

"Weathering test methods" [en línia]. URL: http://atlas-mts.es/es/educacin_al_cliente/librera_sobre_intemperismo/prediccin_de_vida_til_y_mtodos_de_ensayo/chapter_10_weathering_test_methods_44567.shtml. [Consulta: 24 de setembre de 2010].

WOLF, G.; BRETH, M.; CARLE, J.; IGL, G. (2001). "New developments in wet white tanning technology". *J. Am. Leather Chem. As.*, **96**, 111.

WOUTERS, J., CLAEYS, J. (1996). *Analysis of Tannins, Sulphate, Fat, Moisture and Ash: Evolution and Significance of Parameters to be Followed for Measuring the Degradation of Vegetable Tanned Leather*. In ENVIRONMENT Leather Project. Ed: R.Larsen. Copenhagen: Royal Danish Academy of Fine Arts.

