



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH**

Escola d'Enginyeria d'Igualada



INSTITUT DE **SOSTEINIBILITAT**

PLA DE RECERCA

DESENVOLUPAMENT D'UN NOU ADOBAMENT SOSTENIBLE AMB EXTRACTE DE PINYOL DE RAÏM

AUTOR:

SALVADOR RAMON ARCAL

CONVOCATÒRIA: FEBRER 2016

TUTORS:

DRA. ANNA BACARDIT DALMASES

DR. LLUIS OLLÉ OTERO

Índex

Índex	1
Índex de figures	2
Índex de taules	2
1. Resum	3
2. Objectius	4
3. Antecedents, estat de l'art	5
4. Metodologia	10
4.1 Obtenció del wet white	10
4.1.1 Remull i pellam	10
4.1.2 Desencalçat, rendit, píquel i preadobat	11
4.2 Adobat vegetal amb un extracte	12
4.2.1 Procés d'adobat i greixatge	12
4.2.2 Aspecte de les vaquetes obtingudes	14
4.2.3 Solidesa a la llum artificial	15
4.2.4 Cromatografia líquida HPLC dels extractes	19
4.2.5 Primeres conclusions.....	22
4.3 Optimització del wet white amb extracte de pinyol de raïm	24
4.4 Disseny experimental per l'adobat vegetal amb quebratxo, mimosa i extracte de pinyol de raïm líquid	24
4.4.1 Amb wet white optimitzat amb pinyol de raïm	25
4.4.2 Sobre wet white convencional	25
4.5 Adobat vegetal tou per articles de marroquineria de luxe amb extracte de pinyol de raïm	26
4.6 Readobat de tapisseria d'automòbil amb extracte de pinyol de raïm	27
5. Viabilitat econòmica i ambiental emprant extracte de pinyol de raïm ...	28
6. Pla de treball	28
7. Referències	29

Índex de figures

Figura 1	Zones on es cultiva vinya per fer vi	8
Figura 2	Grans de raïm i esquema	8
Figura 3	Esquema del desenvolupament sostenible	9
Figura 4	Bombos FAVE on s'ha fet l'adobat vegetal i l'engreix	12
Figura 5	Color propi de cada extracte	15
Figura 6	Xenotest SolarBox	15
Figura 7	Colorímetre Spectra Flash SF 300	15
Figura 8	Solidesa a la llum artificial a les 36 hores, dels números 1 al 5	16
Figura 9	Solidesa a la llum artificial a les 36 hores, dels números 6 al 10	16
Figura 10	Solidesa a la llum artificial a les 36 hores, dels números 11 al 13.....	17
Figura 11	Variació de color ΔE al Xenotest, dels extractes del 1 al 6	18
Figura 12	Variació de color ΔE al Xenotest, dels extractes del 7 al 13	18
Figura 13	Cromatògraf Alliance HPLC amb columna XBrigde	19
Figura 14	Percentatge d'utilització mundial de cuir a l'any 2007	27

Índex de taules

Taula I	Procés de remull i pellam	10
Taula II	Procés de wet white	11
Taula III	Concentració dels diferents extractes	12
Taula IV	Procés d'adobat vegetal i d'engreix	13
Taula V	Percentatge d'extracte vegetal i d'aigua d'adobat	14
Taula VI	Aspecte visual de les vaquetes	14
Taula VII	Diferències de color ΔE al Xenotest, dels extractes del 1 al 6	17
Taula VIII	Diferències de color ΔE al Xenotest, dels extractes del 7 al 13	18
Taula IX	Color de cada extracte, relació entre % catequina i sol. Llum	22
Taula X	Percentatge d'utilització de cuir a l'any 2007	27

1. Resum

En el treball d'iniciació a la recerca per a l'obtenció del Màster en Enginyeria del Cuir vaig estudiar la viabilitat d'emprar extracte de pinyol de raïm, procedent de subproductes de l'indústria vinícola, com a font sostenible i renovable de tanins, adobant pells vacunes al vegetal, enfront als extractes convencionals de quebratxo, mimosa, castanyer, gàmber o tara que provenen d'arbres cultivats de zones geogràfiques concretes. La substitució parcial en el procés industrial per les adoberies d'algun dels extractes habituals pel de pinyol de raïm, contribuiria a l'esforç per preservar la desforestació del planeta.

Per cada 1.000 tones de pinyol de raïm sec i molturat, es poden extreure 115 tones d'extracte de pinyol de raïm líquid al 35% que si substituís extractes de quebratxo, mimosa o castanyer s'evitaria talar 24.000 arbres. Només a Espanya se'n generen cada any 65.000 tones que es desaprofiten ja que aquest residu es composta o es crema.

El desenvolupament del pla de recerca per fer la tesi doctoral consistirà precisament en l'estudi de la viabilitat de l'ús del extracte de pinyol de raïm com alternativa per substituir parcialment alguns dels extractes que utilitza l'indústria adobera actualment per fabricar vaquetilla vegetal.

També s'assajarà l'aplicació de l'extracte de pinyol de raïm en una formulació de preadobament i es procurarà fer una optimització realitzant un disseny experimental factorial, centralitzat, rotacional i ortogonal.

Es farà un estudi de l'ús del extracte de pinyol en l'adobament vegetal junt amb extracte de quebratxo i mimosa amb un disseny experimental símplex amb centroides.

També s'observarà si és possible fer articles tous per marroquineria de luxe amb extracte de pinyol de raïm sobre wet white.

En funció dels resultats anteriors s'investigarà com es pot emprar l'extracte de pinyol de raïm per readobar pells adobades amb sals de crom, sobretot per fer tapisseria d'automòbil substituint l'extracte de tara, ja que aquests articles exigeixen molta solidesa a la llum.

Finalment s'avaluarà la viabilitat econòmica i mediambiental de cada ús de l'extracte de pinyol de raïm

Una part de l'estudi del pla de recerca va esser presentat al 61 Congrés de la Asociación Química Española de la Industria del Cuero, AQEIC, el 17 de maig de 2012, amb el títol: **Comparación de las características de pieles vacunas curtidas con extracto de semilla de uva, versus otros extractos vegetales convencionales**, treball¹ que està pendent de publicació a les revistes indexades:

- Journal of AQEIC
- Journal Society of Leather Technologist and Chemis

2. Objectius

En el treball d'iniciació a la recerca per assolir el Màster en Enginyeria del Cuir, vaig verificar la viabilitat tècnica d'emprar extracte de pinyol de raïm, procedents dels subproductes de la indústria vinícola, per adobar pells al vegetal.

Es va constatar que la qualitat de la vaquetilla feta amb extracte de pinyol de raïm era equiparable a la que s'obté amb els extractes tradicionals, però amb una millor solidesa a la llum i vaig recomanar continuar la investigació amb els següents propòsits:

- a) Assajar l'extracte de pinyol de raïm per fer un preadobat per cuir vegetal i realitzar una optimització de la formulació barrejant-ho amb tanins sintètics.
- b) Estudiar l'extracte de pinyol de raïm per fer un adobat vegetal per vaquetilla, mesclant-lo amb extractes de quebratxo i mimosa, amb la pell preadobada pel mètode optimitzat del punt a, o sobre wet white convencional.
- c) Cercar si es pot aconseguir fer articles actuals i tous adobats al vegetal, emprant extractes de pinyol de raïm junt amb altres extractes i tanins sintètics, per fer articles destinats als fabricants de marroquineria de luxe.
- d) Investigar si es pot utilitzar l'extracte de pinyol de raïm com a readobant de pells adobades amb sals de crom trivalent, per fer tapisseria per l'automòbil, substituint l'extracte de tara i veure si també manté les bones qualitats de solidesa a la llum.
- e) Avaluació de la viabilitat econòmica i mediambiental de cada ús de l'extracte de pinyol de raïm.

L'aspecte innovador dels sistemes a estudiar, respecte als existents, és poder emprar fonts de tanins renovables, localment disponibles, aconseguint una valorització dels residus vinícoles per contribuir a disminuir la tala dels arbres que avui es trossegan per obtenir extractes com els de quebratxo, mimosa, castanyer, tara, gàmbir, etc., i trobar sistemes de fabricació sostenibles i viables econòmicament que puguin adaptar-se industrialment.

3. Antecedents, estat del art

La relació del home amb les plantes que contenen polifenols existeix des del principi dels temps, ja que les plantes han estat una part fonamental de la nostra alimentació. La medicina actual també s'ha fixat amb les propietats antioxidants d'aquets polifenols naturals, anomenats tanins, pels efectes anticancerígens i les accions sobre els radicals lliures del cos i els utilitza per fer moltes medicines com antisèptics, antiinflamatoris, cicatritzants, antifúngics, antidòts d'intoxicacions, repitelitzants, etc.

L'home prehistòric ja va observar que barrejant les pells dels animals amb certes plantes vegetals, aquestes es feien resistents a la putrefacció, eren toves i aguantaven varis cicles de rentat o mullat i aquest efecte era major amb les espècies que tenien més tanins. Fins al segle XIX la majoria de les pells s'adobaven amb els extractes dels vegetals que hi havia a cada zona geogràfica.

Les fonts de tanins vegetals és molt extensa, ja que pràcticament tots els vegetals en contenen, en general en petites quantitats. Les espècies que tenen una concentració major a alguna de les seves parts, són les que actualment es fa una explotació comercial per fer extractes per a l'industria adobera.

Segons les estadístiques mundials de producció de cuirs, aproximadament el 85% del total s'adoba amb sals de crom, mètode implantat al segle passat, fàcil i que proporciona articles de pell amb molt bones prestacions, però és contaminant i poc sostenible.

Hi ha una marcada tendència d'augment de la demanda de productes lliures de metalls pesants, adobats amb extractes vegetals fent processos menys agressius amb el medi ambient, però els més utilitzats, quebratxo, mimosa i castanyer, s'obtenen tallant els arbres, i amb aquest pla de recerca ens centrarem amb la possibilitat de barrejar-los amb l'extracte de pinyol de raïm.

S'han trobat innumerables estudis a la bibliografia que cerquen aplicacions als extractes de pinyol de raïm buscant sobretot els seus efectes com antioxidant² i antibacterià natural³⁻⁴, aplicades a compondre medicines⁵⁻¹², aliments¹³⁻²¹, dietes alimentàries²²⁻²³, additius pel vi²⁴⁻²⁵, i molts pocs per emprar-lo a l'adoberia²⁶⁻²⁷.

Com a adobants sostenibles es preconitzen els que provenen dels fruits, com la tara²⁸ tot i que també hi ha estudis amb altres extractes²⁹

La Comissió Europea, al darrer document³⁰ publicat l'any 2013 de les millors tècniques disponibles BAT referents a la industria adobera, preconitza a la pàgina 240 emprar extracte de grapa sulfurat perquè seria una font renovable i sostenible de tanins dels que en tenim en abundància a Europa i evitaria la tala de molts arbres tropicals. En el mateix document s'explica que la tecnologia no s'ha desenvolupat sobretot per la manca al mercat d'extracte de pinyol de raïm.

Els processos d'adobat al vegetal moderns, tendeixen a fer la fabricació el més ràpid possible i per aconseguir-ho es fan servir extractes obtinguts d'espècies

amb un alt contingut en taní, que s'extreuen en mitjà aquos i posteriorment s'atomitzen per disminuir les despeses de transport.

Tots els extractes vegetals comercials, tenen quatre fraccions principals, que són:

- 1 No Tanins: És la fracció de pes molecular baix, inferior a 500, que no tenen poder adobant, però que contribueix a millorar la solubilitat del taní, a augmentar la velocitat de penetració i a separar les fibres de les pells.

- 2 Tanins: Són polifenols solubles amb aigua d'un pes molecular entre 500 i 3.000, amb una composició diferent segons el seu origen, però una aproximació a la seva fórmula es: $C_{14}H_{14}O_{11}$.

Els tanins tenen un olor característic, un color que varia del grogós al marró fosc, tots tenen un gust amargant, són astringents, l'exposició a la llum els fa enfosquir de color i reaccionen amb les sals fèrriques donant compostos negres blavosos que es fan servir per fer tintes. La principal característica química és la seva capacitat de fer precipitar les proteïnes i fer-les resistents a la descomposició, que és el que determina emprar-los com agent adobant. Els tanins es classifiquen en funció de les seves característiques estructurals en:

a) Tanins hidrolitzables o pirogàl·lics

Són els que en presència d'àcids forts en calent, s'hidrolitzen en glucosa i en àcid gàl·lic o àcid el·làgic, tenint gàl·lotanins o el·làgitanins. Els primers s'extrauen de les agalles, *Quercus infectoria* i *Rhus semisalata*, de les fulles del sumac, *Rhus coriaria* i de la tara *Caesalpinia spinosa*, mentre que els el·làgitanins són presents a la fusta del roure, *Quercus robur*, *Quercus petraea* i *Quercus alba*, del castanyer, *Castanea vesca* i *Castanea Dentae* i del mirabolà, *Terminalia chebula*.

b) Tanins condensats o catequínics

Els tanins condensats no es descomponen amb els àcids i es caracteritzen per la capacitat gradual de formar polimeritzats insolubles anomenats flovàcens. Es diferencien entre proantociànics, com els tanins presents al pinyol de raïm de la *Vitis vinífera* que per hidròlisi àcida alliberen antocianines i altres compostos, mentre que els profistenídics són presents a les extraccions de les fustes del quebratxo, *Schinopsis balasae* i *Schinopsis lorentzii*, de la mimosa, *Acacia mearnsii* i *Acacia Mollissima*, i de les fulles de gàmber, *Uncaria gambi*.

- 3 Insolubles: És la fracció de pes molecular superior a 3.000, correspon a polifenols acomplexats amb carbohidrats molt astringents que pel seu alt pes molecular els costa penetrar a la pell i es fixen superficialment. No es desitjable la seva presència i de fet només en trobem amb els extractes fabricats en condicions molt agressives.

- 4 Humitat: Percentatge d'aigua de cada extracte.

Els extractes vegetals emprats actualment per la indústria adobera són:

L'extracte de **quebratxo** és el més consumit al món per adobar pells. El taní s'extreu de la fusta d'un arbre de creixement molt lent, el *Schinopsis balasae* i *Schinopsis lorentzii*, dels boscos sud americans, d'Argentina i Paraguai. El seu nom deriva del castellà "quiebra hacha" que fa referència a la duresa de la seva fusta. El taní natural del quebratxo, extret d'arbres d'uns 80 anys, és del tipus catequínic o condensat, molt astringent i només és soluble amb aigua calenta, té un pes molecular al voltant de 2.400, amb un baix percentatge de no tanins, donant un cuir pesat i compacte, de color vermellós.

Per incrementar la solubilitat del taní amb aigua freda, es fa un tractament de clarificació amb bisulfit, que redueix l'astringència i augmenta el contingut en no tanins. El pes molecular de l'extracte de quebratxo sulfitat està entre 700 i 800, té una millor penetració a la pell que el natural i dona cuirs més tous i de color més clar. Els fabricants d'aquest extracte³¹⁻³² ofereixen diversos productes comercials que s'adapten a les necessitats del mercat.

L'extracte de **mimosa**, és el segon més emprat, prové de l'escorça d'arbres d'entre 7 i 10 anys, de diferents tipus d'acàcies, essent la principal l'*Acacia mearnsii*. La planta és originària d'Austràlia, però es fa extracte a Sud Àfrica, Tanzània i Brasil. El taní és catequínic, poc astringent i amb un pes molecular entre 1.600 i 1.700. A l'extracte natural hi ha un 60% de tanins, 18-20 % de no tanins, alguns sucres i pocs insolubles. Els cuirs adobats amb extracte de mimosa natural tenen un color beix grogós, més clars que els adobats amb extracte de quebratxo. Les empreses que produeixen aquest extracte³³⁻³⁴ ofereixen una ampla gamma de productes modificant el taní natural, com extracte atomitzat.

L'extracte de **castanyer** surt de la fusta dels arbres del *Castanea vesca* i del *Castanea dentata*, dels boscos de França, Itàlia o Eslovènia. El taní natural és del tipus hidrolitzable o pirogàl·lic, molt astringent i amb un pes molecular al voltant del 1.500. Dona un cuir pesat i compacte d'un color gris verdós. Per reduir l'astringència l'extracte de castanyer es dulcifica amb bisulfit. Els productors d'extracte de castanyer^{31 i 35} comercialitzen ambdós tipus.

L'extracte de **tara** és la baina molturada de *Caesalpinia spinosa*, arbre de l'altiplà de Perú, Bolívia i Equador. El contingut en taní és del 45% i és bàsicament pirogàl·lic, però hi ha un alt percentatge d'insolubles. Dona un cuir de color clar amb una bona solidesa a la llum. Les empreses subministren aquest extracte^{31, 32, 35 i 36} en pols i en líquid.

En un percentatge molt inferior també s'utilitzen els extractes de **gàmbir** procedent de les fulles del *Uncaria gambir*, que creix als boscos equatorials, de **valonea** que s'obté dels cascalls dels aglans del *Quercus Agilops* de Turquia i el **sumac** de las fulles del *Rhus coraria*, arbre que es troba a alguns països mediterranis del sud d'Europa. Les empreses subministradores d'extracte de gàmbir^{31 i 36} i de sumac³⁶ els venen com extracte sòlid.

Els extractes vegetals naturals, com ja s'ha dit, s'obtenen d'arbres dels boscos de Sud Amèrica, Sud Àfrica o de la conca mediterrània³⁷⁻⁴⁹

Al cercar a la bibliografia quins tanins es podien obtenir de fonts vegetals locals com residus forestals, fruits no comestibles o subproductes agrícoles⁵⁰, que estiguessin àmpliament repartits a tots els continents i fossin renovables, es va considerar pertinent centrar-nos amb l'extracte de pinyol de raïm^{27 i 51-56}, perquè vinya i producció de vi n'hi ha a molts països.

La vinya és el 0,5% de la superfície mundial destinada a l'agricultura. A l'any 2011 hi havia 7,585 milions d'hectàrees de cultiu de vinya⁵⁷, amb una collita anual de 69,2 milions de tones de raïm⁵⁷, una producció de vi de 265 milions d'hectòlitres⁵⁷ i de la gran quantitat de subproducte que es genera, la indústria adobera no en treu cap profit, mentre que els extractes naturals més importants emprats per adobar pells provenen tots d'arbres de creixement lent, que s'han de tallar per fer l'extracte, com ja he explicat.

Al mapamundi següent, es pot veure a les zones acolorides on es cultiva la vinya per produir vi, essent les de major producció les de color més fosc.

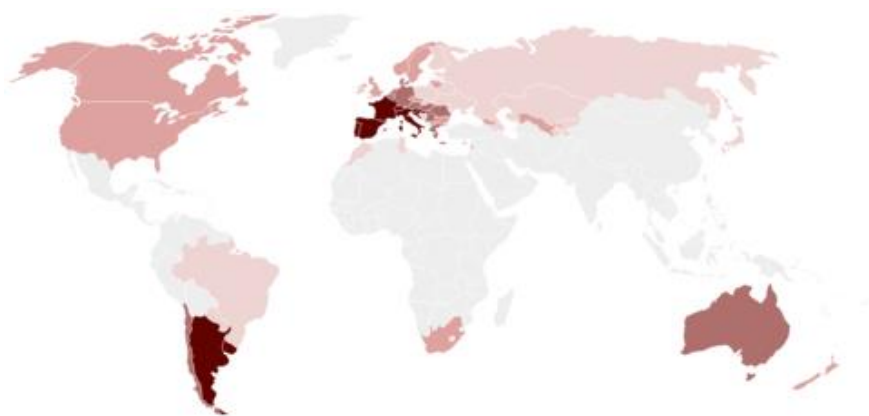


Figura 1. Zones on es cultiva la vinya per fer vi

A l'elaborar vi, dels grans de raïm s'obté com a subproducte orujo i lies. L'orujo conté les raspes, les pells i els pinyols.

A la següent figura es veu la distribució esquemàtica d'un gra de raïm de *Vitis Vinifera* de cabernet sauvignon. Conté un 10% de polifenols al suc, un 30% a la pell i un 60% a les llavors o pinyols.

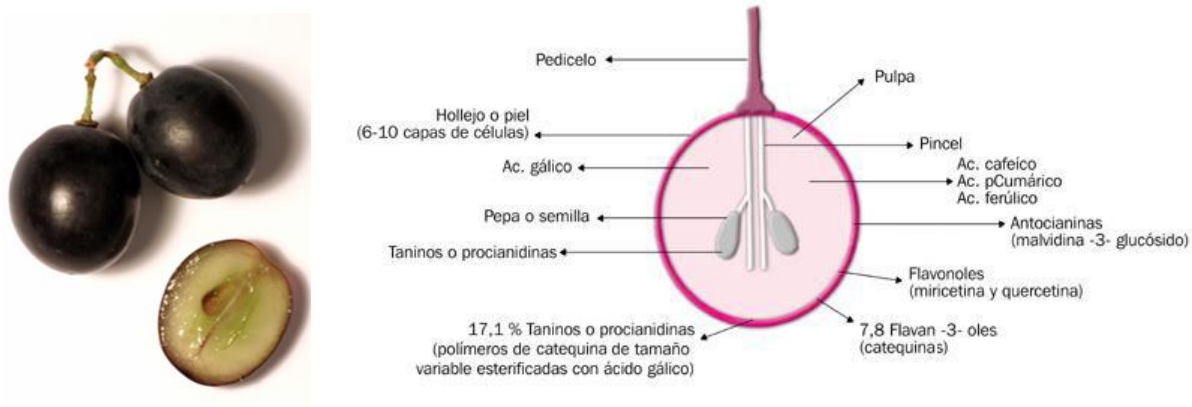


Figura 2. Grans de raïm i l'esquema

Per cada 100 Kg. de raïm veremat per fer vi, s'obtenen entre 1,3 y 2,2 Kg. de pinyols amb un percentatge de tanins que oscil·la entre el 6 i el 16%, en funció del tipus de raïm. Aquets tanins són insolubles amb aigua freda i calenta i s'han d'introduir grups sulfònics a les seves molècules per augmentar la solubilitat i poder fer un extracte current^{27 i 58}

Després de la vinificació, les raspes es separen mecànicament i dels pinyols de raïm amb restes de pells procedents del premsat dels grans, se'n pot fer orujo per destil·lació del alcohol residual i també es pot extreure amb solvents, de la llavor seca, oli de pinyol de raïm. Els subproductes dels que no se n'ha aprofitat res s'acostumen a compostar a les mateixes vinyes per retornar-los al sòl com adob agrícola, com es veu a la figura 10. A la figura 11 i 12 hi tenim els pinyols de raïm, junt amb les pells, separats de les piles de subproductes de fer vi només assecades, començant a compostar-se, mentre que a la figura 13 hi ha només els pinyols de raïm secs, com a matèria primera per fer l'extracte.

L'any 1987, les Nacions Unides varen publicar l'informe Brundtland⁵⁹ que incloïa el que avui és una de les definicions més reconegudes de desenvolupament sostenible, que diu així: *"El desenvolupament sostenible és el desenvolupament que satisfà les necessitats del present sense comprometre la capacitat de les generacions futures per satisfer les seves pròpies necessitats"*. Conté al seu interior dos conceptes clau:

- el concepte de 'necessitats', en particular les necessitats essencials dels pobres del món, a la qual s'ha de donar prioritat absoluta, i
- la idea de limitacions imposades (per l'estat de la tecnologia i l'organització social en la capacitat) del medi ambient per satisfer les necessitats presents i futures.

A la figura 3 es veu la confluència de les tres parts constituents del desenvolupament sostenible.

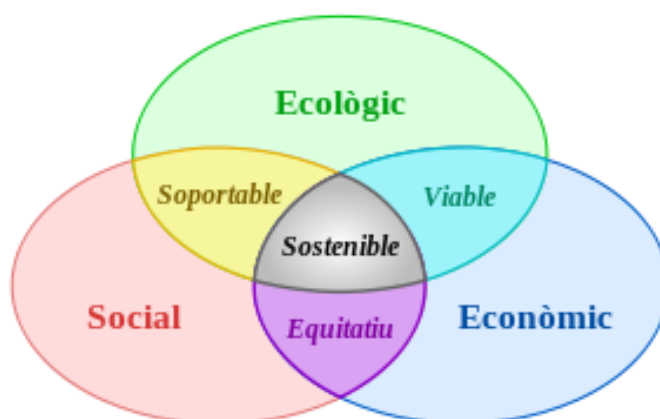


Figura 3. Desenvolupament sostenible

4. Metodologia

4.1 Obtenció del wet white

En el treball d'Iniciació a la recerca, per avaluar com es comportava cada extracte individualment es va fer un adobat vegetal trossejant una pell en wet white de producció industrial, provinent de novells de Catalunya de 32 Kg sang, frescos, obtingut pel següent procediment:

4.1.1 Remull i pellant

El procés de ribera, que es detalla a la taula I, va consistir en un remull de 24 hores i un pellant, amb recuperació de pèl, també de 24 hores. Posteriorment al rentat i es va descarnar i dividir en tripa a 3,5 mm

OPERACIÓ	°C	%	PRODUCTE	TEMS, minuts	OBSERVACIONS
					% sobre pes sang.
Rentat	28	200	Aigua	15	Buidar
Pre-remull	28	150	Aigua		
		0,05	Dimetilditiocarbamat 40%(1:3)		
		0,1	Carbonat sòdic	30	Buidar
Remull	26	150	Aigua		
		0,5	Clorur sòdic		
		0,3	Alcohol gras etoxilat 50%(1:3)		
		0,5	Carbonat sòdic		
		0,1	Dimetilditiocarbamat 40%(1:3)	240	pH 9,5. Nit en bany, rodant 5 minut per hora Buidar
Pellam	26	70	Aigua		
		0,7	Derivat polisacàrid 50%, (1:1)	15	
		1	Hidròxid càlcic	30	Parar 30
		0,3	Sulfur sòdic		
		0,8	Sulfhidrat sòdic	30	Parar 30
		0,5	Sulfur sòdic	30	Parar 30
	26	20	Aigua		Filtrar el pèl 60 min.
	26	20	Aigua		
		0,3	Derivat polisacàrid 50%, (1:1)		
		0,5	Sulfur sòdic		
		1	Hidròxid càlcic	30	Parar 60
		50	Aigua		
		1	Hidròxid càlcic	30	Nit en bany, rodant 5 minuts per hora. Buidar
Rentat	20	200	Aigua	15	Buidar
Rentat	20	200	Aigua	15	Buidar i descarregar

DESCARNAR

DIVIDIR A 3,5 mm

Taula I. Procés de remull i pellant

4.1.2 Desencalcinat, rendit, píquel i preadobat

El desencalcinat es va fer a 35°C, amb desencalants exempts de sals amòniques fins a pH 8 i tall travessat, fent-se un lleuger rendit amb el mateix bany amb tripsines pancreàtiques. Després de rentar amb aigua a 20°C, s'hi va fer un píquel amb àcid fòrmic fins a pH 3,5 i al mateix bany el preadobat amb glutaraldehyd i una barreja de tanins sintètics de substitució fenòlics i di sulfònics fins a pH 4 i una TC de 73°C. Al bany de rentat s'hi va afegir un petit percentatge de fungicida. El procés és el de la taula II

OPERACIÓ	°C	%	PRODUCTE	TEMS, minuts	OBSERVACIONS
					% sobre pes tripa.
Rentat	25	200	Aigua	15	Buidar
Rentat	35	150	Aigua 0,2 Àcid dicarbònic	20	Buidar
Desencalat	35	30	Aigua 1,2 Àcid dicarbònic 0,3 Bisulfit sòdic	90	pH 8. Tall incolor amb fenolftaleïna
Rendit		0,4	Tripsina pancreàtica 900 uLV	30	Control de rendit Buidar
Rentat	20	150	Aigua	10	Amb vàlvula oberta Buidar
Rentat	20	150	Aigua	15	Buidar a fons
Píquel	20	50	Aigua 6 Clorur sòdic 0,5 Formiat sòdic 0,6 Àcid fòrmic, (1:3) 0,6 Àcid fòrmic, (1:3) 0,6 Àcid fòrmic, (1:3)	10 15 15 180	Densitat, 7° Bé pH 3,5. Tall travessat amb verd de bromo cresol
Preadobat		0,5	Glutaraldehyd 50%, (1:3)	90	
		0,02	3 iode-2 propenil butil carbamat	120	
		3	Taní sintètic di sulfònic	180	Nit en bany, rodant 10 m. per hora pH 4 TC 73°C
		3	Taní sintètic fenòlic		Buidar
Rentat	20	100	Aigua 0,02 3 iode-2 propenil butil carbamat	20	Buidar i descarregar

Taula II. Procés de wet white

Finalment el wet white es vas escórrer i rebaixar a 2 mm amb màquines industrials.

4.2 Adobat vegetal amb un extracte

4.2.1 Adobat vegetal

Amb bombos petits de laboratori, model FAVE de 500X200 mm, com els de la figura 4 es varen fer 2 trossos de wet white rebaixats i cosits per les puntes, per adobar-los al vegetal i greixar-los, pel mateix sistema i amb el mateix percentatge de tanins emprant un únic extracte en cada assaig, perquè al comparar els diferents aspectes de les vaquelles, les possibles variacions siguin degudes exclusivament al tipus de taní.



Figura 4. Bombos FAVE on es va fer l'adobat vegetal i l'engreix

Es van assajar els extractes de la següent taula III

Extracte	Tipus	Sòlids %	Tanins %	No tanins %	Insolubles %	pH a 1:10
Mimosa C	Pols	92	70	22	-	4,3
Pinyol de raïm	Líquid	11,5	5,1	6,4	0,1	4,3
Mimosa G	Pols	95	67	27	0,4	4,2
Quebratxo ATG	Pols	92	72	20	-	4,4
Castanyer A	Pols	92	76	25	0,7	3,5
Castanyer D	Pols	92	72	20	0,2	4,5
Gàmbir	Pols	92	47	27	20	4,6
Mimosa L	Pols	93	69	24	0,2	4,5
Tara E	Líquid	40	29	11	-	3,5
Cacauet	Pols	95	7	85	3	5,5
Quebratxo AG	Pols	93	71	22	-	4,5
Pinyol raïm OVR	Pols	90	65	20	5	4,1

Taula III. Concentració dels diferents extracte

A la taula nº IV de la pàgina següent hi ha el procés utilitzat. Tots els percentatges de productes són sobre pes rebaixat.

Els percentatges d'extracte en pols per fer l'adobat vegetal van esser sempre del 20%, a cada toma d'extracte, i els dos extractes líquids s'han variat en funció de la concentració de tanins, amb l'objectiu que els diferents assajos tinguessin ofertes similars de taní adobant.

OPERACIÓ	°C	%	PRODUCTE	TEMS, minuts	OBSERVACIONS
Rentat	20	300	Aigua		% sobre pes rebaixat
		0,3	Àcid oxàlic		
		0,3	EDTA	20	Buidar
	20	200	Aigua	10	Buidar
Adobat	20	Y	Aigua		
		0,1	EDTA		
		3	Taní sintètic di sulfònic		
		1	Taní naftalensulfònic	60	
		X	EXTRACTE VEGETAL		
		3	Taní sintètic fenòlic		
		1	Taní naftalensulfònic		
		2	Oli peix sulfitat 1, (1:3)	60	
		X	EXTRACTE VEGETAL		
		1	Taní naftalénsulfonic		
		3	Taní sintètic fenòlic		Rodar tota la nit.
Fixació	40	100	Aigua		Escalfar a 40°C
		3	Naftalénsulfonic àcid, liq.	90	pH
	40	100	Aigua	5	Buidar
Engreix	40	80	Aigua		Buidar
		0,2	EDTA	5	
		5	Oli sulfatat (1:3)		
		1	Oli cru, (1:3)		
		0,5	Oli peix sulfitat, (1:3)	90	Esgotat d'engreix
		1	Taní sintètic di sulfònic	30	
Fixació		1	Àcid fòrmic, (1:3)	30	pH
					Buidar
Rentat	20	100	Aigua	10	Buidar i descarregar

Taula IV. Procés d'adobat vegetal i d'engreix

A la taula nº V hi ha el tipus d'extracte i la quantitat emprada a cada assaig, i també els pH finals d'adobat i d'engreix, que varien lleugerament segons les característiques de cada adobant. El percentatge d'aigua d'adobat, emprant extractes en pols, ha sigut en tots els casos del 60% i quan s'ha fet amb extractes líquids, se n'ha posat el 20%.

Els trossos adobats i greixats, es deixen reposant apilats fins a l'endemà que es van escórrer i estirar amb màquines industrials. Tot seguit es varen assecar a un assecador a les fosques, a 30°C, durant 48 hores, fins a tenir una humitat residual del 14%. A continuació s'estoven amb una màquina industrial i es fa la primera valoració dels aspectes organolèptics com el color, fermesa de flor, compacitat, porus, etc., dels diferents assajos

Assaig N°	Extracte vegetal	Tipus	X, %	Aigua Y, %	pH final d'adobat	pH final d'engreix
1	Mimosa C	Pols	20	60	3,8	3,6
2	Pinyol de raïm	Líquid	550	20	4,1	3,7
3	Mimosa G	Pols	20	60	4,0	3,6
4	Quebratxo ATG	Pols	20	60	4,1	3,6
5	Castanyer A	Pols	20	60	3,7	3,5
6	Castanyer D	Pols	20	60	4,2	3,7
7	Gàmbir	Pols	20	60	4,1	3,7
8	Mimosa L	Pols	20	60	4,0	3,8
9	Tara E	Líquid	45	20	3,9	3,6
10	Cacauet	Pols	20	60	4,1	3,7
11	Quebratxo AG	Pols	20	60	4,0	3,6
12	Pinyol de raïm	Líquid	550	20	4,1	3,7
13	Pinyol raïm OVR	Pols	20	60	4,1	3,7

Taula V. Percentatge d'extracte vegetal i d'aigua d'adobat

4.2.2 Aspecte de les vaquelles obtingudes

El resum de les avaluacions de característiques físiques del cuir obtinguts amb cada extracte estan resumits a la taula n° VI, mentre que a la figura n° 5 de la pàgina següent s'observa el color resultant,

N°	Extracte vegetal	Color	Aspecte del porus	Compacitat	Fermeza de flor
1	Mimosa C	Beix	Petit	Bona	Excel·lent
2-12	Pinyol de raïm	Pardo rosat	Petit	Bona	Excel·lent
3	Mimosa G	Beix clar	Petit	Bona	Excel·lent
4	Quebratxo ATG	Rosat	Regular	Molt Bona	Excel·lent
5	Castanyer A	Pardo verdós	Pujat	Molt bona	Excel·lent
6	Castanyer D	Pardo verdós	Pujat	Molt bona	Excel·lent
7	Gàmbir	Beix fosc	Regular	Bona	Bona
8	Mimosa L	Beix clar	Petit	Bona	Bona
9	Tara E	Clar	Petit	Regular	Regular
10	Cacauet	Molt clar	Regular	Poca	Regular
11	Quebratxo AG	Rosat	Regular	Molt bona	Excel·lent
13	Pinyol raïm OVR	Rosat fosc	Regular	Bona	Bona

Taula VI. Aspecte visual de les vaquelles

Amb el primer fragment de cada assaig proper a l'esquena del animal es va controlar el gruix amb un calibrador, les resistències a la tracció, allargament al trencament, norma IUP 6 amb un dinamòmetre i l'esquinçament norma IUP 8 amb un lastòmetre, sempre a ambdós costats de l'espinada, perquè al comparar-los els resultats siguin d'estructura fibrosa similar al estar físicament molt pròxims entre sí. Amb el resta del tros del crupó de cada assaig es va avaluar l'absorció de la gota d'aigua.⁶⁰⁻⁶⁵, per la norma IUF 420. Tots els valors obtinguts són superiors a les recomanacions de qualitat del Geric pel cuir adobat al vegetal per marroquineria.⁶⁰⁻⁶³



Figura 5. Color propi de cada extracte

4.2.3 Solidesa a la llum artificial

Amb l'altre tros de cada assaig, es va fer la determinació de la solidesa a la llum artificial, en un Xenotest Solarbox model S1D com el de la figura 6, amb una temperatura del panel de 50°C i una humitat relativa del 65%.

Emprant la norma NF ISO 105 B-02, equivalent a la IUF 402, s'exposen a la llum una proveta de cada assaig, tapant-les parcialment durant 1, 2, 5, 12, 16, 24 y 36 hores junt amb una escala de blaus. A las figures següents del 8, 9 i 10 s'observen les variacions de color que es produeixen en funció de l'extracte. Posteriorment aquestes variacions de color es van mesurar amb un colorímetre Spectra Flash SF 300 com el de la figura 7.



Figura 6. Xenotest SolarBox



Figura 7. Colorímetre Spectra Flash SF 300

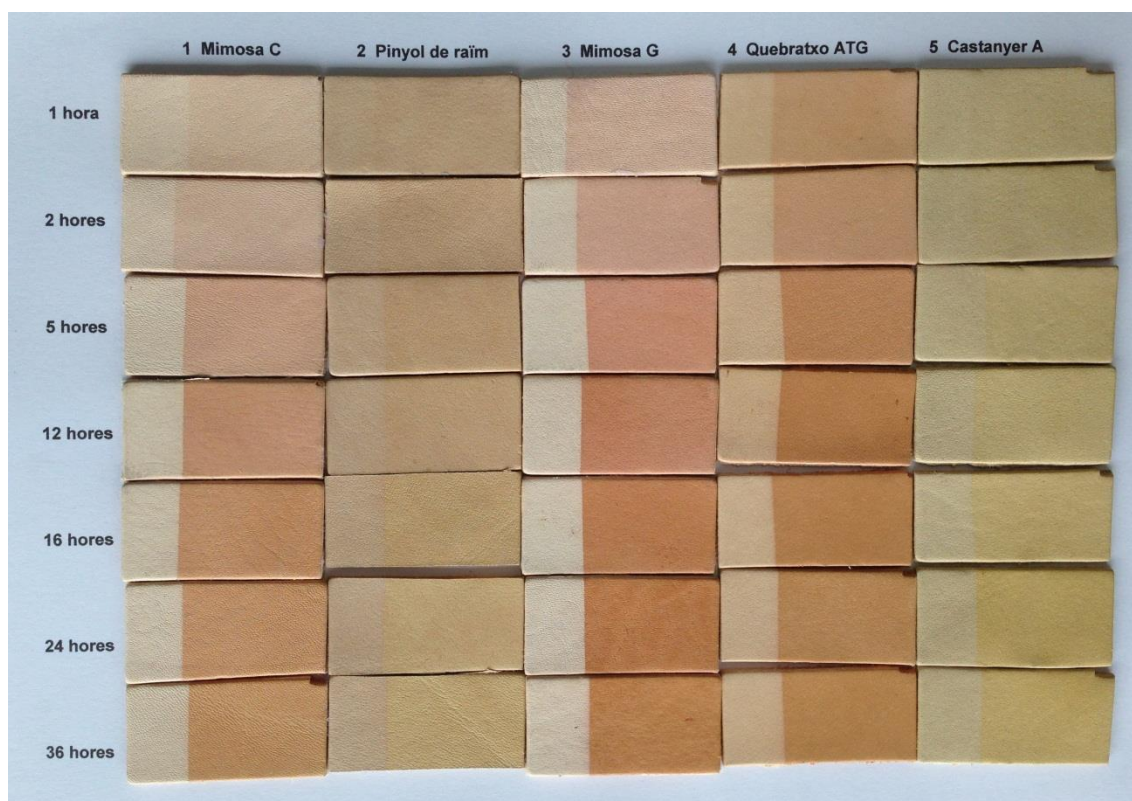


Figura 8. Solidesa a la llum artificial a 36 hores dels números 1 al 5

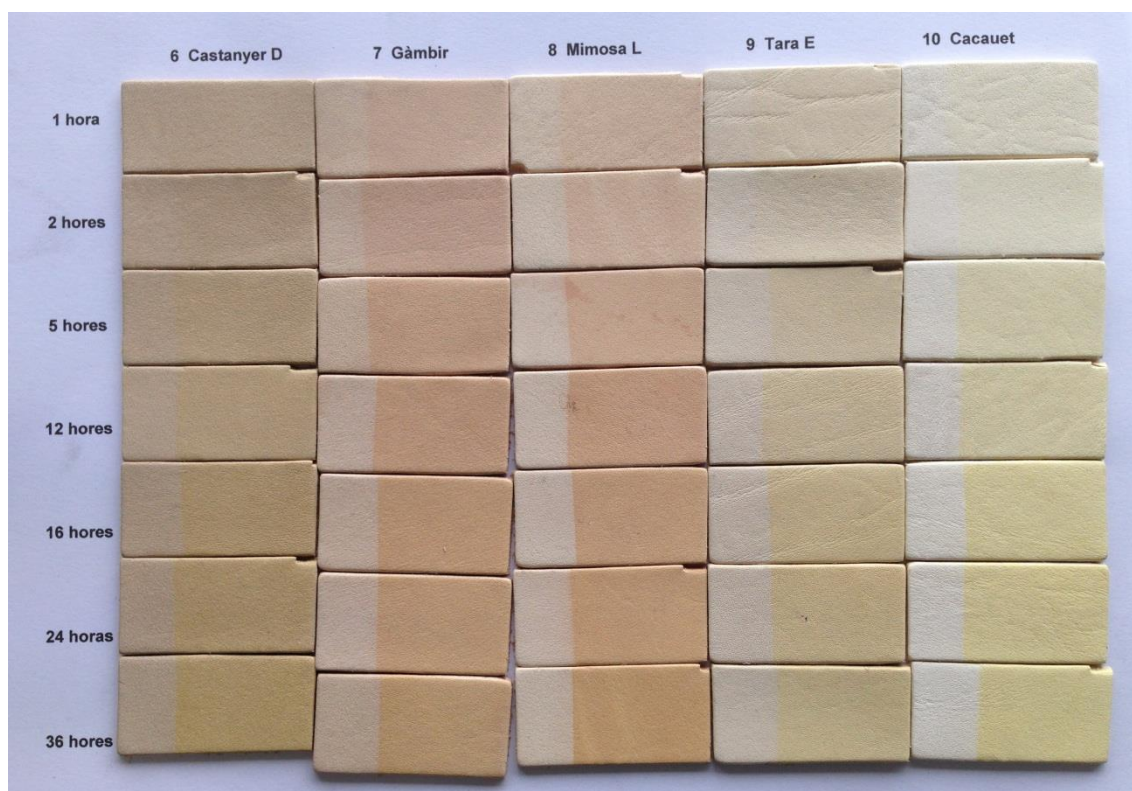


Figura 9. Solidesa a la llum artificial a 36 hores dels números 6 al 10

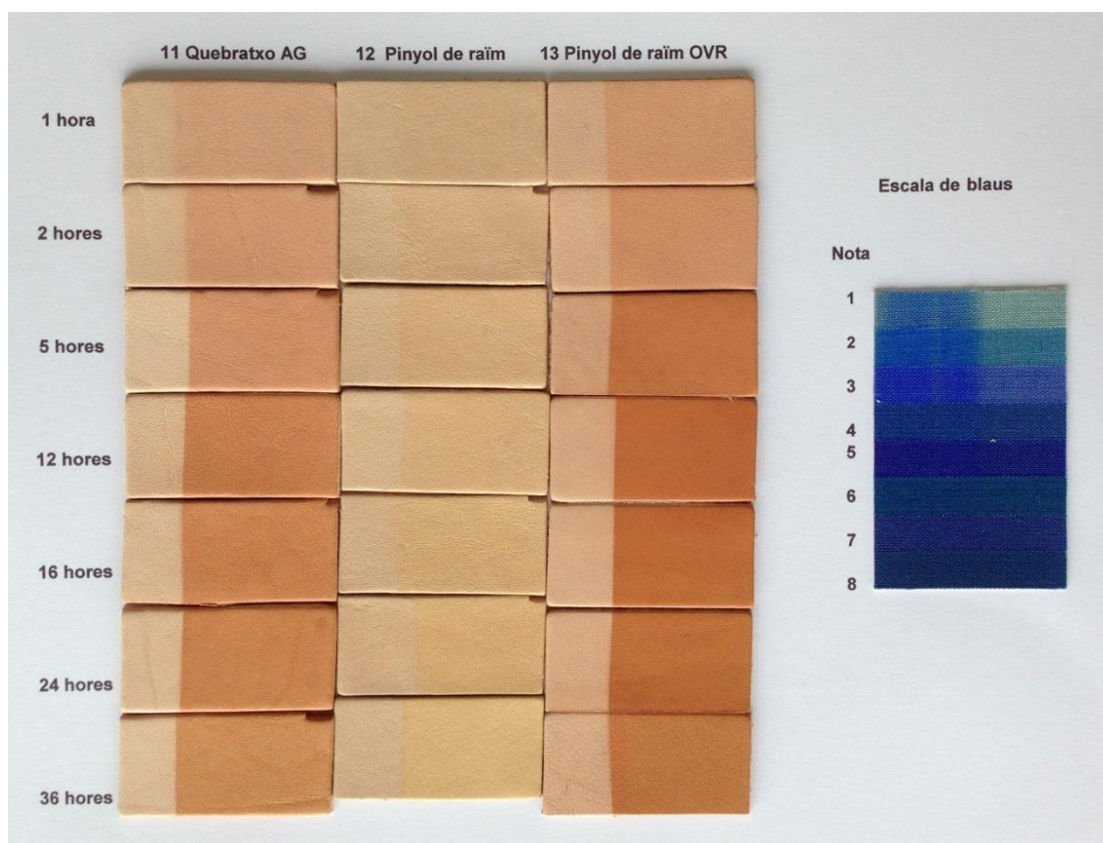


Figura 10. Solidesa a la llum artificial a 36 hores dels números 11 al 13 amb escala de blaus

Ja es veu que cada extracte es comporta diferent al exposar-lo a la llum i que tenim importants variacions de color, que val la pena quantificar-les numèricament. A la bibliografia es troben estudis ben documentats del comportament dels cuirs adobats amb diferents extractes enfront la llum⁶⁶⁻⁶⁷ i s'ha comprovat que les tècniques colorimètriques⁶⁸⁻⁷⁰ és l'instrument de mesura més apropiat.

Es va mesurar el color original de cada assaig i les variacions de color ΔE , produïdes per l'exposició de la vaquetilla al Xenotest, amb un espectrofotòmetre Spectra flash SF 300 com el de la figura 7. A les taules VII i VIII hi ha el valor de la diferència de color del ΔE dels diferents extractes.

Hores Xenotest	1 Mimosa C	2 Pinyol de raïm	3 Mimosa G	4 Quebratxo ATG	5 Castanyer A	6 Castanyer D
1	5,07	1,77	9,73	9,52	1,31	1,77
2	6,96	3,6	12,47	10,26	2,38	1,7
5	19,76	4,26	22,48	16,61	4,68	4,45
12	19,02	5,83	25,61	18,54	7,14	5,68
16	22,58	8,19	29,13	16,83	7,26	8,28
24	22,12	7,97	31,43	15,78	11,76	9,32
36	22,21	8,68	31,6	16,95	11,29	10,56

Taula nº VII. Diferències de color ΔE al Xenotest, dels extractes del 1 al 6

Hores Xenotest	7 Gàmbir	8 Mimosa L	9 Tara E	10 Cacaüet	11 Quebratxo AG	12 Pinyol de raïm	13 Pinyol de raïm OVR
1	2,08	4,19	2,95	4,7	7,1	2,1	8,73
2	5,33	6,93	2,83	5,86	11,28	2,21	12,24
5	8,07	10,69	6,84	11,29	17,03	4,78	21,38
12	10,63	13,83	8,78	12,97	22,58	6	25,04
16	11,99	15,01	12,65	17,58	23,15	7,22	28,24
24	12,25	16,34	13,29	19,81	22,83	8,25	25,57
36	12,54	17,45	12,25	19,82	20,94	8,68	23,56

Taula nº VIII. Diferències de color ΔE al Xenotest, dels extractes del 7 al 13

Aquests valors s'han representat gràficament a les següents figures 11 i 12, tenint a l'eix d'ordenades la diferència de color ΔE i en el d'abscisses el temps en hores d'exposició al xenotest. S'observa clarament que la mínima variació de color corresponen a les provetes de l'extracte de pinyol de raïm líquid.

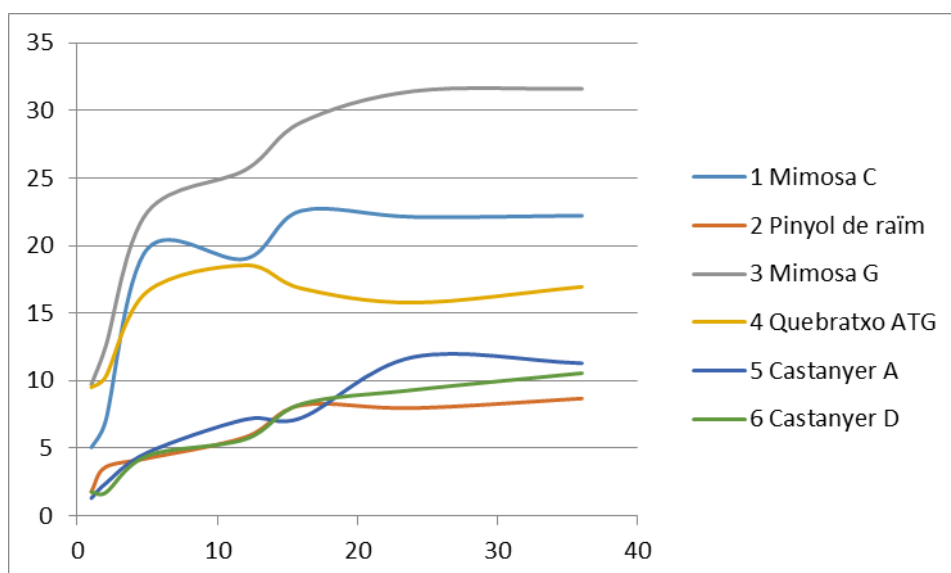


Figura 11. Variació de color ΔE al Xenotest, dels extractes del 1 al 6

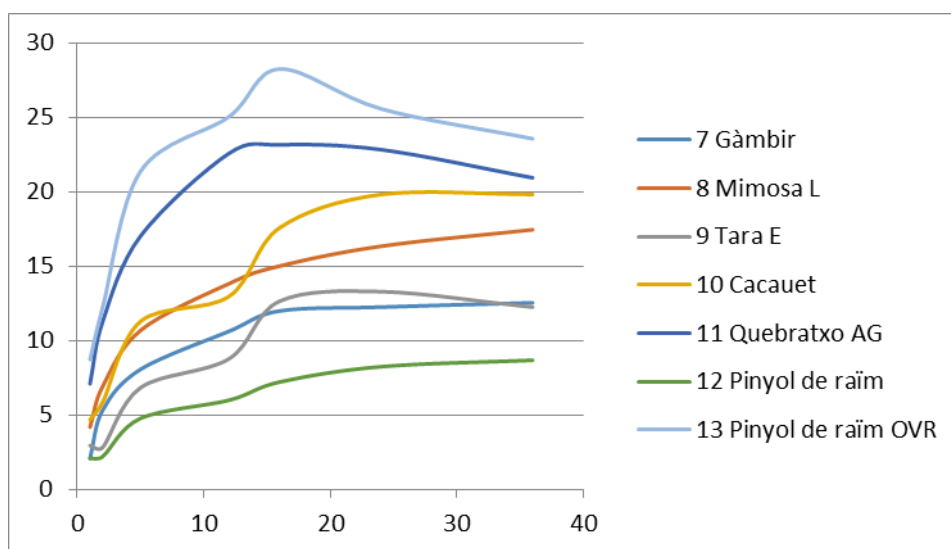


Figura 12. Variació de color ΔE al Xenotest, dels extractes del 7 al 13

4.2.4 Cromatografia líquida HPLC dels extractes

Es va fer una cromatografia líquida HPLC⁶⁸ de cada extracte dels assajats, per caracteritzar-los.

L'equip on es van fer les cromatografies líquides és un Alliance HLPC (Waters) de la figura 13, amb una columna XBridge C₁₈ de 3,5 µm y 15 cm de llargada. Les mostres s'han preparat dissolent amb aigua ultrapura 14,8 gr/L dels extractes en pols o 2,7 gr/L dels extractes líquids, filtrant la solució analítica amb un filtre de 0,45 micres. El volum d' injecció ha estat de 15 µL amb les següents condicions:

- Fase mòbil: A: Aigua amb 0,1% d'àcid trifluoroacètic
B: Acetonitril amb 0,1% d'àcid trifluoroacètic
- Gradient: 0 - 6 minuts: Constant 95%A - 5%B
6 - 30 minuts: Increment lineal a 74%A - 26%B
30 - 34 minuts: Increment lineal a 0%A - 100%B
- Flux de la fase mòbil: 1,0 mL/min
- Temperatura de la columna: 35°C
- Detector: PDA entre 200 y 400 nm. Captura de cromatograma a 271 nm.



Figura 13. Cromatògraf Alliance HLPC amb una columna XBridge C₁₈ de 3,5 µm y 15 cm de llargada

Interpretació dels cromatogrames. A tots els pics presents als cromatogrames se'ls enregistra l'espectre ultraviolat (UV). Els espectres UV dels pics obtinguts es comparen seguidament amb els espectres dels patrons de polifenols següents: la catequina, l'epicatequina, el resveratrol i els àcids cafèic, cumàric, el·làgic, gàl·lic, ferúlic, protocatèquic, tànnic, sinàpic i vaníl·lic. També es comparen amb llibreries constituïdes amb espectres UV de tanins comercials analitzats amb anterioritat a l'Escola d'Enginyeria d'Igualada.

La finalitat de fer això és que cada material vegetal que ha estat explotat per extreure'n els tanins té la seva composició tànnica característica i que encara que no es puguin interpretar tots els pics del seu cromatograma HPLC, sí que gràcies al seu espectre UV es poden classificar la majoria de pics en grups com *taní de l'àcid gàl·lic (gallotannin)*, *taní derivat de l'àcid el·làgic (ellagitannin)*, o taní catequínic (*catequincondensed*). A més es pot identificar perfectament la presència de polifenols com la vanil·lina, l'àcid cumàric, l'àcid cafèic i similars descrits anteriorment.

Estudis preliminars efectuats pel Dr. Joaquim Font (i no publicats) al laboratori de l'Escola d'Enginyeria d'Igualada suggereixen que encara que els extractes de dues espècies vegetals es classifiquin dins del mateix grup de tanins condensats o hidrolitzables, els seus cromatogrames són molt diferents. Per exemple la mimosa i el quebratxo són catequínics però donen cromatogrames diferents, malgrat compartir alguns components. El mateix passa per exemple entre el castanyer i la valonea (tanins el·làgics) i entre la tara i el sumac (tanins gàl·lics).

El que també sembla, és que diferents procedències de cada tipus d'espècie vegetal donen cromatogrames molt similars. Els resultats similars dels cromatogrames de les mimoses sud-africanes i brasileres recolzen aquesta idea. Dels cromatogrames efectuats amb el HPLC, usada en fase estacionària coneguda com fase reversa, que separa els components per polaritat, no per pes molecular, podem donar les següents classificacions:

1 Extracte de mimosa C. S'han pogut classificar més de la meitat dels pics. Tant aquests pics com la distribució del cromatograma són molt semblants als extractes típics de mimosa brasilera i sud-africana. Són tanins del tipus condensat, derivats de la catequina, però amb una distribució de pesos moleculars diferents de la del quebratxo, per la qual cosa es poden distingir.

2-12 Extracte de pinyol de raïm líquid. S'han pogut identificar gairebé la meitat del pics quantitativament importants i es veu que la seva composició és atípica ja que conté components dels tres grans grups de tanins. N'hi ha de catequínics, de gàl·lics i d'el·làgics, per tant no es podria classificar en cap d'aquests grups o en tots alhora. Predominen els tanins derivats del àcid gàl·lic i del àcid el·làgic anomenat hidrolitzables, però també en conté del tipus condensat que són els derivats de la catequina.

3 Extracte de mimosa G. El cromatograma correspon a un extracte de mimosa estàndard, molt semblant a la mimosa C.

4 Extracte de quebratxo AT. La major part dels pics s'han pogut classificar, mostrant una composició típica d'extracte de quebratxo d'elevat pes molecular, amb tanins del tipus condensats derivats de la catequina.

5 Extracte de castanyer A. La major part dels pics s'han pogut classificar, mostrant una composició típica d'extracte de castanyer, amb tanins del tipus hidrolitzable tant de l'àcid gàl·lic com de l'el·làgic.

6 Extracte de castanyer D. Composició molt similar al extracte de castanyer A anterior.

7 Extracte de gàmbir. S'han pogut classificar menys de la meitat dels pics, i amb l'excepció de traces d'àcid gàl·lic lliure, tots són del tipus condensat, derivats de la catequina.

8 Extracte de mimosa L. Els pics identificats no són coherents amb un extracte de mimosa. Pràcticament tots estan classificats, i són del tipus hidrolitzable i no catequínics, com és conegut que són tots els extractes de mimosa.

9 Extracte de tara E líquida. Malgrat la denominació de Tara de la mostra, els pics identificats i la seva distribució al cromatograma no són en absolut coherents amb els extractes de tara del Perú, sinó que s'assembla a un extracte de castanyer, amb tanins del tipus hidrolitzable tan de l'àcid gàl·lic com de l'el·làgic

10 Extracte de cacauet. No s'ha identificat cap component. La composició és per tant totalment diferent a la dels tanins comuns.

11 Extracte de quebratxo AG. Cromatograma molt semblant a l'anterior del quebratxo ATG

13 Extracte de pinyol de raïm OVR. Cromatograma amb molt pocs pics. Correspon per tant a un producte bastant pur, amb pocs components, possiblement per una purificació per part del fabricant. S'han pogut classificar la majoria dels pics importants, que són pràcticament tots del tipus condensat, derivats de la catequina. Conté àcid gàl·lic lliure

Els tanins derivats del raïm no es poden classificar nítidament en el grup dels tanins hidrolitzables o en el dels condensats, ja que tenen components dels dos grups.

Si s'admet que hi ha correlació dels resultats entre tipus de taní i solidesa a la llum, indicaria que aquesta propietat és millor quan menor contingut de

polifenols catequínics conté el taní, i es podria dir que l'extracte de pinyol de raïm líquid ha de tenir una solidesa bona, ja que té pocs components catequínics, però potser no tan bona com els extractes de tara o castanyer on aquests components no hi són gens presents.

Buscant una correlació entre el color de les vaquetes obtingudes, la solidesa a la llum i la composició del contingut de catequines de cada extracte, s'ha elaborat la següent taula IX, on hi ha una columna amb el color propi de cada extracte al fer l'adobat vegetal de la figura 4, una segona amb el contingut de catequina, informació que ens ha proporcionat les cromatografies líquides HPLC, una altra on es fa la previsió de solidesa a la llum ja que quants menys pics amb components del tipus catequínic es trobin al cromatograma probablement tindran millor solidesa a la llum seguint la premissa que poca catequina menys oxidable i a la darrera els resultats de la solidesa a la llum valorats en les taules VII i VIII, visualitzats a les figures de la 8 a la 10.

Nº	Extracte vegetal	Color de la vaqueta	Contingut de catequínics	Previsió de solidesa a la llum	Resultat de solidesa a la llum
1	Mimosa C	Beix	Alt	Dolenta	Dolenta
2-12	Pinyol de raïm	Pardo rosat	Baix	Bona	Molt bona
3	Mimosa G	Beix clar	Alt	Deficient	Dolenta
4	Quebratxo ATG	Rosat	Alt	Dolenta	Dolenta
5	Castanyer A	Pardo verdós	Baix	Bona	Bona
6	Castanyer D	Pardo verdós	Baix	Bona	Bona
7	Gàmbir	Beix fosc	Alt	Dolenta	Regular
8	Mimosa L	Beix clar	Mig	Bona	Bona
9	Tara E	Clar	Baix	Bona	Bona
10	Cacauet	Molt clar	Nul	Molt bona	Regular
11	Quebratxo AG	Rosat	Alt	Dolenta	Regular
13	Pinyol raïm OVR	Rosat fosc	Alt	Dolenta	Dolenta

Taula IX. Color de cada extracte i relació entre contingut de catequines i solidesa a la llum

4.2.5. Primeres conclusions

Els dos extractes de pinyol de raïm escollits s'han comparat amb tres extractes de mimosa, dos de quebratxo, dos de castanyer, gàmbir, tara i cacauet, fent l'adobat vegetal d'una pell vacuna trossegada, amb un procés de vaqueta natural. Amb ambdós extractes de pinyol de raïm es pot adobar al vegetal ja que les característiques físiques i organolèptiques de l'article obtingut permeten assegurar-ho tot i que l'extracte de pinyol de raïm líquid ens proporciona un producte amb millor solidesa a la llum.

La cromatografia HPLC dels dos extractes de pinyol de raïm emprats permet explicar la seva diferència de comportament enfront la llum, dels cuirs adobats.

L'extracte de pinyol de raïm líquid pot esser una alternativa viable per emprar-ho a l'adobat vegetal, substituint parcialment algun dels tradicionals. Dóna un color més fosc que el quebratxo, mimosa gàmbir o tara, però menys que el castanyer i s'ha comprovat que s'aconsegueix una millor solidesa a la llum, segurament per la seva composició atípica on hi són presents els tres elements, catequínics, gàl·lics i el·làgics, com ens demostra el cromatograma HPLC.

La vaqueta obtinguda té un porus fi, bona compacitat, excel·lent fermesa de flor i els valors dels assajos físics es troben dins del estàndards de qualitat,

S'ha comprovat que és tècnicament possible seguir les recomanacions del document³⁰ de la Comunitat Europea de l'any 2013 de les millors tècniques disponibles BAT, ja que implementant la utilització a les adoberies de l'extracte de pinyol de raïm líquid, com a font renovable i sostenible de tanins dels que en tenim en abundància a Europa, s'evitaria la tala de molts arbres tropicals, només s'ha de desenvolupar la producció industrial del extracte de pinyol de raïm, aprofitar a fons les propietats trobades d'una millor solidesa a la llum i estudiar com incorporar-ho al procés de fabricació d'altres articles per calçat, marroquineria o tapisseria.

4.3 Optimització del wet white amb extracte de pinyol de raïm

S'estudiarà la viabilitat de fer un preadobat emprant el mateix procés remull i pellam descrit a la Taula I de la pàgina 10 i el desencalcat, rendit i píquel de la Taula II de la pàgina 11, substituint el glutaraldehyd 50% per extracte de pinyol de raïm líquid i barrejant-ho amb el taní sintètic disulfònic, o fenòlic, o naftanlensulfònic que es va fer servir a l'adobat vegetal de la Taula IV de la pàgina 13, comparat amb el sistema de la taula II amb glutaraldehyd 50%.

Es determinarà la temperatura de contracció TC de cada wet white. Els trossos s'assecaran i es mirarà la solidesa a la llum artificial seguint la norma NF ISO 105 B-02, equivalent a la IUF 402 amb el Xenotest Solarbox model S1D de la figura 6, amb una temperatura del panel de 50°C i una humitat relativa del 65% a 1, 2, 5, 12, 16, 24 y 36 hores, con es va fer amb les vaquetes adobades amb un extracte. Tot seguit mesurarem les variacions de color amb el colorímetre Spectra Flash SF 300 de la figura 7.

Amb aquestes dades determinarem el taní sintètic més adequat per utilitzar junt amb l'extracte de pinyol de raïm líquid per fer wet white i farem l'optimització realitzant un disseny factorial, centralitzat, rotacional, ortogonal.

Mesurarem la temperatura de contracció de cada assaig del disseny experimental i després d'assecar-los els posarem al Xenotest per veure la solidesa a la llum i valorarem les variacions de color amb el colorímetre

D'aquest estudi n'ha de sortir una formulació optimitzada per fer el wet white amb extracte de pinyol de raïm i un taní sintètic.

4.4 Disseny experimental per l'adobat vegetal amb extractes de quebratxo, mimosa i de pinyol de raïm líquid

Les empreses que fabriquen industrialment vaquetilla mai fan l'adobatge al vegetal amb un sol extracte, sempre es barregen amb percentatges diferents en funció de les característiques buscades de compacitat i sobre tot de matis de color.

Els extractes emprats acostumen a ser quebratxos i mimoses de diferents tipus i per això per fer el disseny experimental assajarem els que han donat millors resultats de solidesa a la llum fent l'adobat vegetal amb un extracte, és a dir la mimosa L i el quebratxo AG junt amb l'extracte de pinyol de raïm líquid.

Es farà un disseny experimental símplex amb centroides d'adobat vegetal, fent servir el procés de la Taula IV emprant extracte de pinyol líquid de raïm, mimosa L i quebratxo AG, sobre:

4.4.1 Amb wet white optimitzat amb pinyol de raïm

Es farà la quantitat necessària del wet white amb la formulació optimitzada de l'apartat 4.3 i després d'escórrer i rebaixar a 2 mm amb màquines industrials, es trossejarà per fer els set assajos que ens dóna el disseny experimental, seguint el procés de la Taula IV on només variarem les barreges d'extractes, la resta d'auxiliars i el greixatge seran els mateixos fets per fer l'adobat vegetal amb un extracte.

Un cop greixats, mirarem la temperatura de contracció TC de cada assaig i després d'assecar-los i estovar-los mesurarem la resistència a l'esquinçament segons la norma IUP 8 amb un lastòmetre, els passarem pel Xenotest per determinar la seva solidesa a la llum i analitzarem les variacions de color trobades amb el colorímetre.

També valorarem dels aspectes organolèptics de les vaquetilles com el color, fermesa de flor, compacitat, porus, etc., dels diferents assajos.

4.4.2 Sobre wet white convencional

El mateix disseny experimental i els mateixos assajos descrits a l'apartat anterior per fer sobre el wet white optimitzat amb extracte de pinyol de raïm, es realitzaran amb wet white convencional tractat amb glutaraldehid 50%, descrit en el procés de la Taula II de la pàgina 11 i es compararà l'influència del preadobat en les característiques de les vaquetilles obtingudes.

En base a la consulta de l'experiència industrial de la fabricació de vaquetilla vegetal es farà un assaig sobre wet white convencional fent servir l'extracte de pinyol de raïm líquid : extracte de mimosa L : extracte de quebratxo AG amb els ratis 6:3.1 seguint el procediment de la Taula IV, amb les mateixes operacions mecàniques descrites i idèntics assajos de resistència a la solidesa a la llum i l'estudi de la variació de color que provoca, amb el colorímetre.

4.5 Adobat vegetal tou, per articles de marroquineria de luxe, amb extracte de pinyol de raïm

Amb les conclusions que es treguin de les barreges més òptimes d'extractes per fer vaqueta vegetal natural, investigarem si es poden aconseguir articles actuals i tous adobats al vegetal, emprant extractes de pinyol de raïm líquid junt amb altres extractes i tanins sintètics, sobre wet white convencional, per fer articles bombejats amb una millor solidesa a la llum de la que s'obté amb extractes de quebratxo i mimosa, destinats sobretot als fabricants de marroquineria de luxe que són qui millor poden apreciar i donar valor les innovacions.

El gruix de rebaixat del wet white i el procés d'adobatge i greixatge serà diferent al de la Taula IV i s'adaptarà a l'experiència industrial dels articles vigents en el moment que es facin els assajos.

Els trossos s'estiraran amb una màquina industrial de repassar, s'assecaran al aire i després d'estovar es bombejaran 12 hores en un bombo de batanar junt amb altres cuirs per fer de reblí. L'article que es faci s'elaborarà en color natural però també s'elaboraran trossos tenyits en diversos colors, per constatar l'efecte de les diferents anilines sobre la solidesa a la llum.

Després s'avaluarà si el producte obtingut compleix les expectatives de suavitat, plenitud, tipus de gra de bombejat, intensitat i igualació de color, etc., es faran els assajos de resistència a la llum artificial amb el Xenotest i mesurarem les diferències de variació de color amb el colorímetre.

4.6 Readobat de tapisseria d'automòbil amb extracte de pinyol de raïm

Les estadístiques mundials de producció de cuirs, segons la FAO, diuen que aproximadament el 85% dels 22.930 milions de peus quadrats produïts l'any 2007, s'han adobat amb sals de crom trivalent, mètode implantat al segle passat, fàcil i que proporciona articles de pell amb molt bones prestacions, però és contaminant i poc sostenible.

A la taula X hi ha la distribució pels diferents usos dels articles de cuir produïts al món l'any 2007 i a la figura 14 la seva representació gràfica, per fer-la més entenedora.

Per fer:	Milions de peus quadrats	% de producció
Calçat	11.925	52
Confecció	2.290	10
Marroquineria	3.210	14
Tapisseria auto	2.340	10,2
Guanteria	1.010	4,4
Altres	2.155	9,4
Total	22.930	100

Taula X Percentatge d'utilització de cuir a l'any 2007

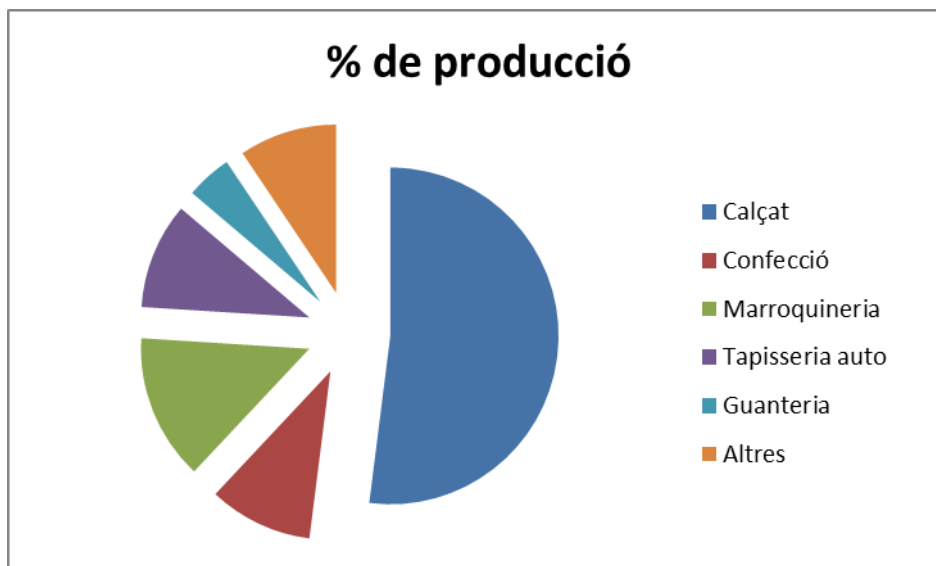


Figura 14. Percentatge d'utilització del cuir a l'any 2007

En els darrers anys el sector amb més creixement en la utilització de pells al món és el de tapisseria per l'automòbil i una de les característiques més apreciades és aconseguir una bona solidesa a la llum, ja que els seients de cuir dels cotxes estan sempre exposats a la llum natural, acostumen a emprar extracte de tara per aconseguir-ho.

En funció de les conclusions sobre la solidesa a la llum del dissenys experimentals i dels assajos fets en els apartats anteriors, estudiarem de substituir totalment o parcialment l'extracte de tara per extracte de pinyol de raïm líquid en una formulació estàndard de readobat per tapisseria d'automòbil, sobre wet blue, fent les operacions mecàniques específiques per aquest article.

Amb el crust obtingut farem els assajos ja descrits al punts anteriors de solidesa a la llum artificial i mesurarem les diferències de color amb el colorímetre, també determinarem si hi ha variacions de les matèries orgàniques volàtils VOC fent l'anàlisi del foggin test segons el mètode IUP 46 emprant extracte de pinyol de raïm líquid o tara.

No deixarem d'inspeccionar les característiques dels crust fets amb extracte de pinyol de raïm, respecte als productes químics més habituals, com aspecte, tacte, plenitud, tipus de gra de bombejat, etc., per constatar si l'extracte de pinyol de raïm afecta sobre la qualitat visual de la tapisseria.

5. Viabilitat econòmica i ambiental emprant extracte de pinyol de raïm

Analitzarem la viabilitat econòmica i les avantatges mediambientals, si n'hi ha, amb la substitució parcial o total d'algun producte químic per l'extracte de pinyol de raïm líquid, segons els resultats i les conclusions que traguem en els apartats anteriors, per emprar-ho com:

- Preadobant per wet white
- Adobat vegetal per vaqueta natural
- Adobat vegetal per marroquineria tova
- Readobat de wet blue per tapisseria d'automòbil

Estudiarem els costos dels diferents processos optimitzats, però l'avaluació econòmica del procés industrial d'obtenció del extracte de pinyol de raïm líquid, conclou que el cost és competitiu amb el dels extractes habituals²⁷. Per cada 1.000 tones de pinyol de raïm sec i molturat, es poden extreure 115 tones d'extracte de pinyol de raïm líquid al 35% que si substituís extractes de quebratxo, mimosa o castanyer s'evitaria talar 24.000 arbres¹. Només a Espanya se'n generen cada any 65.000 tones que es desaprofiten ja que aquest residu es composta o es crema.

6. Pla de treball

D'aquest pla de recerca ja tinc acabats els apartats 4.2 i 4.3. La meva dedicació és parcial, ja que el meu treball habitual em porta a viatjar pel món quasi tots els mesos i m'és difícil poder concretar terminis amb exactitud.

Confio acabar tota la part experimental dels apartats 4.4, 4.5 i 4.6 a finals de setembre de 2016, per poder fer la lectura de la tesi el primer semestre de l'any 2017.

7. Referencies

- [1] Ramon S. i altres; *Curtición vegetal con extracto de semilla de uva*; 61 Congrés AQEIC, 2012. [Consulta 12 de desembre de 2015]. Disponible a: <http://hdl.handle.net/2117/15919>
- [2] Keser S. i altres; *Total phenolic contents and free-radical scavenging activities of grape (Vitis vinífera L.) and grape products*; International Journal of food Sciencies and nutrition; **61**, 210-216, 2013
- [3] Lee Hye Sun i altres; *Antimicrobial and biodegradable PLGA medical sutures with grapefruits seeds extracts*; Material Letters; **95**, 40-43, 2013
- [4] Oliveira D. i altres; *Antimicrobial activity and composition profile of grape (Vitis vinífera) pomace extracts obtained by supercritical fluids*; Journal of Biotechnology; **164**, 423-432, 2013
- [5] Lu WEI-da i altres; *Quantitative mitochondrial proteomics study on protective mechanism of grape seed proanthocyanidin extracts against ischemia/reperfusion heart injury in rat*; Chemical Research in Chinese Universities; **28**, 1035-1040, 2012
- [6] Kim Tae Ho i altres; *Gastroprotective effects of grape seed proanthocyanidin extracts against nonsteroid anti inflammatory drug induced gastric injury in rats*; Gut and Liver; **7**, 282-289, 2013
- [7] Karre L. i altres; *Natural antioxidants in meat and poultry products*; Meat Science; **94**, 220-227, 2013
- [8] Alfonso, J i altres; *Inhibitory effect of phenolic compound from grape seed extracts (Vitis vinífera L.) on the activity of agiotisin I converging enzymes*; LWT-Food Science and Technology; **54**, 265-270, 2013
- [9] Wischer G i altres; *Effects of different tannin rich extracts and rapeseed monomers on methane formation and protein synthesis in vitro*; Animal; **7**, 1796-1805, 2013
- [10] Ignea C i altres; *Modulation of the antioxidant/pro-oxidant balance, cytotoxicity and antiviral action on grape seed extracts*; Food Chemistry; **141**, 3967-3976, 2013
- [11] Olchowik, E i altres; *Stabilization of erythrocytes against oxidative and hypotonic stress by tanins isolations from sumac leaves (Rhus typhia) and grape seeds (Vitis vinífera L.)*; Cellular&Molecular biology Letters; **17**, 333-348, 2012

- [12] Gao Ning i altres. *Induction of apoptosis in human cells by grape seed extract occurs via activation of c-Jun NH₂-terminal kinase*. ClinCancer Res **15**, 140-149, 2009
- [13] Davidov-Pardo G i altres; *Sensory and consumer perception of the addition of grape seed extracts in cookies*; Journal of Food Science; **77**, S430-S438, 2012
- [14] Meral R i altres; *Grape seed as a functional food ingredients in bread-making*; International Journal of Food Sciences and Nutrition; **64**, 372-379, 2013
- [15] Jung, So-Ra; *Antioxidant and antiobesity activities of seed extract from Campbell early grape as a functional ingredient*; Journal of Food Processing and Preservation; **37**, 291-298, 2013
- [16] Xiong X; *Producing antioxidant grape extract with high oxygen radical absorbance used as dietary supplement involves creating grape extract solution including polyphenols and monomeric phenols by dissolving dried grape material in ethanol*; Ethical Nature Inc, **1289**, 105-108, 2013
- [17] Davidov-Pardo i altres; *Grape seed extract: Additive and functional ingredients*; Aggro Food Industry Hi-Tech; **24**, 41-43, 2013
- [18] Chouchouli V, i altres; *Fortification of yoghurts with grape (Vitis vinifera) seed extracts*; LWT- Food Science and Technology, **53**, 322-529, 2013
- [19] Lorenzo, J M i altres; *Effects of natural (grape seed and chestnut extract) and synthetic antioxidants (butylatedhydroxytoluene, BHT) on the physical, chemical microbiological and sensory characteristics of dry cured sausage "chorizo"*; Food Research International; **54**, 611-629, 2013
- [20] Pateiro M i altres; *Effect of addition of green tea, chestnut and grape extract on the shelf-life of pig liver pate*; Food Chemistry; **147**, 386-394, 2014
- [21] Jeronimo E i altres; *Effect of dietary grape seed extract and Cistus ladanifer L. In combination with vegetable oil supplementation on lamb meat quality*; Meat Science; **92**, 841-846, 2012
- [22] Garcia B. *Absorción in vivo de oligómeros de epicatequina*. Tarragona. Tesis doctoral, Facultat de Química, Departament de Biologia i Biotecnologia de La universitat Rovira i Virgili, 2005
- [23] Kim, Y; *Downregulated lipid metabolism in differentiated murine adipocytes by procyanidins from defatted grape seed meal*; Bioscience Biotechnology and Biochemistry; **77**, 142-1423, 2013

- [24] Vincenzi S i altres; *Grape seed proteins: a new fining agent for astringency reduction in red wine*; Australian Journal of Grape and Wine Research; **19**, 153-160, 2013
- [25] Curko N i altres; *Characterization of seed and skin polyphenolic extracts of two red grape cultivars in Croatia and their sensory perception in a wine model medium*; Food Chemistry; **145**, 15-22, 2014
- [26] Bayramoglu, Esser Eke; *Hidden treasure of the nature: Pass. The effects of grape seeds of free formaldehyde of leather*; Industrial Crops and Products; **41**, 53-56, 2013
- [27] Life, *Life Tannins Project* Life 04 ENV/ES/000237, 2008
- [28] Bacardit A. i altres. *Low carbon products for the design of innovative leather processes. Part I: Determination of the optimal chemical modification of tara*; JALCA **108**, 2013
- [29] *Aplicaciones Industriales de los taninos vegetales*; Programa Cyted; Porto Alegre, 2006, [Consulta 13 de desembre de 2015]. Disponible a: www.feng.pucrs.br
- [30] *Best Available Techniques (BAT) Reference documents for the tanning Hides and Skins*; Joint research centre, Institute for Prospective Technological Studies.; Sustainable Production and Consumption Unit; European IPPC Bureau, 2013, [Consulta 18 de desembre de 2015]. Disponible a: www.minambiente.it/sites/default/files/archivio/biblioteca/ras_life_sustainable_eng.pdf
- [31] Silvateam, fabricant d'extractes de quebratxo, castanyer, gàmber i tara. Catàleg comercial [consultat el 19 de desembre de 2015] està disponible a: www.silvateam.com
- [32] Unitan, fabricant d'extractes de quebratxo i subministrador de tara, el catàleg [consultat el 19 de desembre de 2015] es pot trobar a: www.unitan.net
- [33] Tanac, fabricant d'extractes de mimosa. Catàleg [consultat el 19 de desembre de 2015] està a disponible a: www.tanac.com.br
- [34] Mimosa, fabricant d'extractes de mimosa, Catàleg [consultat el 19 de desembre de 2015] es troba a www.mimosa-sa.com
- [35] Ledoga, fabricant d'extractes de castanyer i subministrador de quebratxo, mimosa i tara, catàleg [consultat el 19 de desembre de 2015] està disponible a: www.ledoga.com
- [36] SCRD, subministrador d'extractes de gàmber, tara i sumac, catàleg [consultat el 19 de desembre de 2015] està disponible a: www.scrd.net

- [37] Benskin G.E. i altres; *Principios y técnicas modernas de curtición vegetal*. Zurich: Tanning Extract Producers Federation, 1975
- [38] Soler J.; *Procesos de Curtidos*. Igualada: EUETII-ESAI, 2000
- [39] Haslam, E. *Chemistry of vegetable tannins*. Department of Chemistry. London: The University, Sheffield, England, Academic Press, 1966
- [40] Morera, J. M^a.; *Química técnica de curtición*: Igualada: EUETII-ESAI, 2000
- [41] *ABC de la curtición del cuero al vegetal*. Ludwigshafen: BASF, 1964
- [42] Gratacós, E. i altres. Barcelona: *Tecnología química del cuero*, 1962
- [43] Adzet, J. M^a. i altres; *Química técnica de tenería*. Capellades: Editorial Romanyá Valls, 1985
- [44] O'Flaherty F. i altres; *The chemistry and technology of leather, Vol. 2*. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1958
- [45] *Symposium sobre curtición vegetal*. Igualada: Escola Superior d'Adoberia, 1983
- [46] *II Symposium Internacional de curtición vegetal*. Igualada: Escola Superior d'Adoberia, 1990
- [47] Covinston T.; *Tanning chemistry. The science of leather*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2009
- [48] Thorstensen C.; *Practical leather Technology*. Florida, USA: Robert E. Krieger Publishing Company Malabar, 1985
- [49] Sarkar K.T.; *Theory and practice of leather manufacture*. Chennai, 1991
- [50] Marx, S.; Zotzel, J.; Heinz, P.; *A natural plant crosslinker from olive waste for leather tanning*; XXXI ILTCS Congress, 2011
- [51] Huamán L.; *Obtención del extracto curtiente procedente de los restos de la industria vinícola*. Tesis doctoral: Universidad de San Marcos; 2009
- [52] Obradovic D.; *Grape-derived tannins and their application*. Australia: Tarac Technologies, 2006
- [53] *Phenolic substances in grapes and wine, and their significance*. New York: Academic Press, 1969
- [54] Singleton V.L. i Esau P. *Phenolic substances in grapes and wine, and their significance*. Advances in Food Research; Supplement **1**; 1-261, 1988
- [55] Bourzeix, M i altres; *Étude des catéchines et des procyanidols de la grappe de raisin, du vin et d'autres dérivés de la vigne*. Bulletin de O.I.V. 666-670, 1986

- [56] Escribano-Bailón, M. T. *Estudio de la composición flavánica de la semilla de uva*. Tesis doctoral. Facultad de Farmacia. Universidad de Salamanca, 1993
- [57] Organització Internacional de la vinya i el vi, [Consulta 24 de desembre de 2015] Disponible a: www.oiv.int
- [58] Patente ES 2 197 821; *Extracto tánico vegetal procedente del orujo de uva, procedimiento para su obtención y su utilización como agente de curtido para pieles*, 2004
- [59] Informe de la Comissió Mundial sobre el Medi Ambient i el Desenvolupament (Comissió Brundtland); *Nuestro Futuro Común*. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- [60] Font J.; *Análisis y ensayos de la industria del curtido*. Igualada: EUETII – ESAI, 2002
- [61] Adzet J. M^a. i altres; *Tecnología del cuero. Volumen 4. Capítulo 4* Font J. *Análisis y ensayos del cuero y sus materias primas*. Igualada, 1995
- [62] *Acceptable Quality Standads in the leather and footwear industry*. Viena: UNIDO, 1996
- [63] *Niveles de calidad aceptables en la industria del cuero*. New York: Naciones Unidas, 1976
- [64] Mahadevan T.S.K.; *Principle of selection, assortment and grading of leathers*. Chennai: Indian Leather, 2006
- [65] *Le Cuir dans tous ses états*; CTC; Meycieu. 2011
- [66] Zalacain A i altres. *Antiradical efficiency of different vegetable tannin extracts.*; JALCA **97** 137, 2002
- [67] Bickley J.C.; *Vegetable tannins. In leather, its composition and changes with time*. C. Calnan and B.Haines eds. Northampton: The Leather Conservation Centre, 1991
- [68] Bickley J.C.; *Leather technologist pocket book*. Yorkshire: Society of Leather Technologist and Chemist, 1999
- [69] Palop R.; *Technology and manufacturing of Double face; Capitulo 7 Colorimetría*. Madrid: Ediciones Diaz de Santos, 1996
- [70] Palop R.; *Technology and manufacturing of Double face 2nd edition; Capitulo 7 Colorimetría*. Barcelona: Cromogenia Units-Quimipiel, 2015