

Riduzione della salinità nella produzione di cuoio nappa utilizzando agenti non gonfianti nella fase di piclaggio/concia

A. Marsal¹, A. Rius², J. Cot¹, J. Lalueza², R. Palop³, J. Font²

¹Ecotechnologies Department, CID-CSIC, (Barcellona)

²Igualada Leather Technology School – EUETII, Igualada (Barcellona)

³Cromogenia Units, S.A. (Barcellona)

Introduzione

In precedenti articoli è stato studiato il comportamento di quattro prodotti disponibili non gonfianti nelle lavorazioni di piclaggio e concia della pelle^{1,2} e della pelle di pecora^{3,4}. L'applicazione di questi prodotti aveva ridotto la salinità in modo significativo.

Nel caso delle pelli di pecora, si osservò che i migliori risultati in quanto a non gonfiamento, temperatura di contrazione, conduttività e fabbisogno di ossigeno chimico (COD) dei bagni residui corrispondeva ai trattamenti di piclaggio condotti con una salinità di 2° Bé con un apporto del 2% di acido naftolo 3-6 disolfonico o con un apporto del 2% di acido p-idrossidifenil solfonico o con l'apporto del 4% di acido poliacrilico.

Scopo del lavoro

L'obiettivo di questo lavoro era studiare come influivano il acido naftolo 3-6 disolfonico e il acido p-idrossidifenil solfonico applicati durante il processo di piclaggio di pelli ovine in relazione alle loro proprietà chimiche, fisiche e organolettiche finali. I risultati dello studio saranno poi comparati con quelli ottenuti applicando un processo di piclaggio convenzionale a 6° Bé senza aggiunta di alcun agente ausiliario.

L'applicazione dell'acido poliacrilico non è stata studiata perché nel precedente lavoro erano stati già ottenuti i migliori risultati con apporto di tale acido (in forma di prodotto commerciale) nella misura del 4%, ossia una quantità doppia rispetto alle altre due alternative.

Fase sperimentale

Materiale di partenza. Operazioni di piclaggio e concia

Sono state trattate con i convenzionali processi 16 pelli di agnello provenienti dalla Catalogna (Spagna) fino alla lavorazione della macerazione. Una volta macerata, ogni pelle è stata tagliata in due metà lungo la spina dorsale. Le mezzane sinistre sono state sottoposte a trattamento di piclaggio e concia convenzionale regolando la salinità a 6°Bé. Le sedici mezzane destre sono state suddivise in due gruppi di otto mezzane ciascuno, che sono state piclate con agenti non rigonfianti ad una salinità di 2°Bé.

Uno di questi due gruppi, chiamato “NA”, è stato trattato con apporto di un 2% di acido naftolo 3-6 disolfonico e l’altro (chiamato “p-H”) con apporto del 2% di acido p-idrossidifenil solfonico. In tabella I sono riassunti i processi applicati ai tre gruppi.

È importante sottolineare che l’aggiunta del 2% NaCl è stata sufficiente per ottenere una salinità di 2°Bé, ma è stato necessario l’8% di NaCl per raggiungere una salinità di 6°Bé.

Dunque, ogni metodo alternativo permette di risparmiare il 75% del NaCl impiegato nell’operazione di piclaggio convenzionale.

Lavorazione	Convenzionale	Gruppo “NA”	Gruppo “p-H”	Condizioni
Condizionamento				
Acqua	80 %	80 %	80 %	25 °C
NaCl	6° Bé	2° Bé	2° Bé	
acido naftolo 3-6 disolfonico	-	2 %	-	
acido p-idrossidifenil solfonico	-	-	2 %	
				rotazione 75 min
Piclaggio				
Acido formico (1:10)	1 %	1 %	1 %	rotazione 15 min
Acido solforico (1:10)	0,7 %	0,7 %	0,7 %	rotazione 2 h
Regolazione pH				pH 3,0–3,1 rotazione 1 h
Concia				
Sale di cromo a 33°Sc	6 %	6 %	6 %	rotazione 2 h
Agente basificante	0,7 %	0,7 %	0,7 %	rotazione 8 h 41-42 °C pH 3,8-4,2

Tabella I. Lavorazioni successive alla macerazione (quantità riferite al peso decalcinato)

Lavorazioni post-concia

Otto delle sedici mezzine di wet-blue “convenzionale” sono stati lavorati per produrre nappa per abbigliamento e le altre otto sono state lavorate per ottenere nappa per calzature. Sono stati applicati esattamente gli stessi processi alle mezzine *Wet-Blue* ottenute con i due metodi di piclaggio “alternativi”.

Le tabelle II e III mostrano i processi successivi alla concia applicati rispettivamente per la nappa da abbigliamento e per la nappa da calzature. Le pelli sono state anche rasate fino ad ottenere uno spessore finale di 0,7 mm (abbigliamento) e 1.1 mm (calzature).

Di tutte le nappe ottenute è stata sistematicamente valutata la resistenza fisica, alcuni parametri chimici e le proprietà organolettiche.

I risultati ottenuti sulle mezzine trattate con una salinità bassa sono state paragonate a quelli ottenuti su quelle trattate in maniera convenzionale.

Sbagnatura

250% acqua a 35°C
0,1% acido acetico
0,1% agente sbagnante
Rotazione 10 min
Scolare

Riconcia

100% acqua a 45°C
2,5% resina acrilica (con effetto lubrificante) diluita con acqua a 1:5
Rotazione 20 min
2,0% riconciante sintetico cromo-organico al 12,0 % Cr₂O₃
Rotazione 90 min pH attorno a 4
Scolare
200% acqua
Rotazione 15 min
Scolare

Neutralizzazione

100% acqua a 25°C
1 % formiato di sodio. Rotazione 15 min
1,1 % bicarbonato di sodio diluito al 1:12 con acqua
Rotazione circa 1,5 – 2 ore. pH: 5,9–6,3
Controllo della penetrazione con verde di bromocresolo
Scolare
200% acqua a 25°C
Rotazione 10 min
Scolare

Tintura e ingrassaggio in bagno

100% acqua a 45°C
Rotazione 5 min
7% trioleina solfata
1% solfocloroparaffina
1% estere fosforico (emulsionato 1:10 con acqua a 45°C)
Rotazione 40 min
2,5-3% colorante diluito 1:20
Rotazione fino a penetrazione
1,5 % acido formico diluito 1:3
Rotazione 30 min pH circa 3,5
Scolare
250% acqua a 20°C
Rotazione 5 min
Scolare
Tenere 24 ore su cavalletto
Messa al vento
Essiccamento ad aria
Follonatura a secco per 4 ore

Tabella II. Ricetta per nappa da abbigliamento (quantità riferite al peso Wet-Blue)

Sbagnatura

250% acqua a 35°C
0,1% acido acetico
0,1% agente sbagnante
Rotazione 10 min
Scolare

Riconcia

100% acqua a 40°C
10% acido naftalensolfonico (45% di solidi)
Rotazione 2 ore pH circa 4
Scolare
250% acqua a 30 °C
Rotazione 10 min
Scolare

Neutralizzazione

100% acqua a 25°C
1% formiato di sodio. Rotazione 15 min
0,8% bicarbonato di sodio diluito 1:12 con acqua
Rotazione circa 80 min. pH: 5,4-5,8
Controllo della penetrazione con verde di bromocresolo
Scolare
200% acqua a 40°C
Rotazione 10 min
Scolare

Tintura

30% acqua a 20°C
Rotazione 2 min
1% additivo disperdente (naftalensolfonico neutro)
2,5-3% colorante (in polvere)
2% mimosa
Rotazione 2 ore (fino a penetrazione)

Ingrassaggio in bagno

200% acqua a 50°C
Rotazione 5 min
5% trioleina solfata
1% solfocloroparaffina
1% estere fosforico (emulsionato a 1:10 con acqua a 45°C)
Rotazione 45 min
1,0% acido formico diluito 1:4
Rotazione 25 min pH circa 3,5
Scolare
250% acqua a 20°C
Rotazione 3 min
Scolare
Tenere 24 ore su cavalletto.
Messa al vento
Essiccamento ad aria

Tabella III. Ricetta per nappa per calzature (quantità riferite al peso Wet-Blue)

Risultati

Contenuto di cromo e temperatura di contrazione in seguito a concia

La temperatura di contrazione è stata misurata dopo 3 giorni di riposo. Il contenuto di cromo è stato rilevato mediante osservazione di campioni essiccati in un'atmosfera standard a 23°C e 50% umidità relativa.

La temperatura di contrazione delle due pelli wet-blue alternative era solo leggermente inferiore al valore ottenuto sulle pelli wet-blue convenzionali: 109°C (p-idrossidifenil acido solfonico) e 111°C (naftolo 3-6 acido disolfonico) rispetto a 114°C. Anche la quantità di Cr₂O₃ fissata dalle pelli era molto simile: rispettivamente 3,6% Cr₂O₃, 3,8% Cr₂O₃, e 3,5% Cr₂O₃. Queste piccole differenze possono essere attribuite all'inesattezza con cui è stato rilevato il peso iniziale di ogni gruppo di mezzine.

Proprietà organolettiche

È di fondamentale importanza che i nuovi processi non compromettano l'aspetto e le proprietà organolettiche del cuoio ottenuto.

Prima di eseguire i test fisico-chimici dei campioni un gruppo di esperti ha valutato i seguenti parametri nelle pelli ottenute: al tatto, uniformità del colore, profondità del colore, aspetto e resistenza del fiore. Le mezzine di sinistra (processo di piclaggio convenzionale), sia per la nappa da abbigliamento che per quella da calzature, sono state paragonate con le mezzine di destra (processi di piclaggio alternativi). Per ogni parametro si è indicato un valore da 1 (risultato peggiore) a 5 (risultato positivo).

I valori medi dei risultati ottenuti non hanno mostrato differenze significative, tranne che al tatto della nappa per calzature, che ha raggiunto un valore più alto (5) per le mezzine trattate con il metodo convenzionale che non con i gruppi "NA" e "p-H" (rispettivamente 4 e 4,5).

Resistenze fisiche

Sono stati prelevati dei campioni nei quali saggiare le proprietà chimiche da ogni mezzina destra e sinistra delle nappe ottenute, poi le stesse sono state condizionate secondo quanto indicato dallo standard IUP 3.

La resistenza alla trazione, l'allungamento alla rottura, la resistenza alla lacerazione e la resistenza del fiore allo scoppio, sono state sistematicamente misurate rispettivamente secondo i metodi IUP 6, IUP 8 e IUP 9. Da ogni mezzina di pelle trattata con processo di piclaggio convenzionale sono stati tagliati tre campioni, per un totale di 48 campioni per il test IUP 6, 48 per lo IUP 8 e 48 per lo IUP 9. Da ogni mezzina di pelle trattata con il processo di piclaggio a base di acido naftolo 3-6 disolfonico sono stati prelevati quattro campioni, per un totale di 32 pezzi per ciascun test. La stessa campionatura è stata fatta per le mezzine delle pelli trattate con acido p-idrossidifenil solfonico.

I risultati ottenuti sono illustrati nelle tabelle III e IV.

Si sono osservate lievi differenze fra i tre gruppi delle nappe per abbigliamento (Tabella III). Il paragone tra i valori medi dei processi di piclaggio convenzionale e alternativo non ha dato differenze statisticamente significative mediante applicazione del Test Student-t con un livello di fiducia del 95%.

D'altro canto, la capacità di resistenza fisica della nappa per calzature (Tabella IV) trattata con il acido p-idrossidifenil solfonico era leggermente inferiore. Per quanto riguarda la resistenza del fiore allo scoppio, la differenza con il gruppo di pelli piclate con il metodo convenzionale era statisticamente significativa.

	Convenzionale	acido naftolo 3-6 disolfonico	acido p-idrossidifenil solfonico
Resistenza alla trazione (N/mm ²)	18,8 (± 2,6)	18,1 (± 3,0)	17,5 (± 2,4)
Allungamento alla rottura(%)	80,8 (± 8,7)	75,5 (± 7,6)	82,7 (± 7,5)
Resistenza alla lacerazione (N/mm)	67,6 (± 6,1)	75,2 (± 9,0)	72,8 (± 4,4)
Resistenza del fiore allo scoppio (mm)	12,7 (± 1,1)	12,8 (± 0,40)	12,4 (± 0,71)

Tabella III. Valori medi delle proprietà fisiche della nappa da abbigliamento. Deviazione standard tra parentesi.

	Convenzionale	acido naftolo 3-6 disolfonico	acido p-idrossidifenil solfonico
Resistenza alla trazione (N/mm ²)	16,0 (± 1,9)	15,6 (± 1,5)	15,4 (± 1,7)
Allungamento alla rottura(%)	53,0 (± 4,0)	48,3 (± 4,7)	49,4 (± 3,5)
Resistenza alla lacerazione (N/mm)	41,5 (± 6,3)	39,0 (± 6,9)	37,9 (± 2,6)
Resistenza del fiore allo scoppio (mm)	10,0 (± 0,68)	9,9 (± 0,24)	9,0 (± 0,57)

Tabella IV. Valori medi delle proprietà fisiche della nappa per calzature. Deviazione standard tra parentesi.

Tuttavia, la resistenza fisica delle pelli ottenute in questo lavoro hanno chiaramente superato i valori minimi forniti dalle linee-guida tedesche per la qualità (German Quality Guidelines⁵) e dal GERIC⁶ per i pellami da calzature e da abbigliamento. Ad esempio, il valore più basso per la distensione del fiore allo scoppio per le pelli da calzature ottenute in questo studio (9,0 mm) era notevolmente più alto del valore minimo consigliato dalle linee-guida (7 mm).

Assorbimento dell'acqua

È stato misurato l'assorbimento dell'acqua di ciascuna pelle in condizioni statiche dopo 12 ore. Anche se le differenze tra pelli piclate con metodo convenzionale e con metodo non convenzionale non erano molto alte, i risultati (Tabella V) hanno mostrato una

tendenza a valori di assorbimento dell'acqua più bassi nelle pelli piclate in condizioni di salinità bassa.

Tuttavia, solo la differenza tra il gruppo piclato con metodo convenzionale e le pelli per abbigliamento trattate con acido naftolo 3-6 disolfonico era statisticamente significativa ad un livello di confidenza del 95%.

	Convenzionale	acido naftolo 3-6 disolfonico	acido p-idrossidifenil solfonico
Nappa per abbigliamento (%)	129 (± 13)	109 (± 2.5)	112 (± 6.7)
Nappa per calzature (%)	127 (± 15)	112 (± 2.0)	114 (± 13)

Tabella V. Valori medi dell'assorbimento dell'acqua dopo 12 ore. Deviazione standard tra parentesi.

Stabilità alla luce

È stata valutata la stabilità alla luce delle pelli prima della rifinitura, mediante esecuzione di 32 rilevamenti.

Nappa per calzature: sono stati raggiunti livelli 1-2 sulla scala dei grigi da tutti e tre i tipi di nappa.

Nappa per abbigliamento: sono stati raggiunti livelli 2-3 sulla scala dei grigi nelle pelli trattate con metodo convenzionale e con acido p-idrossidifenil solfonico, mentre le pelli trattate con acido naftolo 3-6 disolfonico hanno raggiunto un livello 2.

Si è notato che la lavorazione di riconcia eseguita sia con estratti vegetali che con agenti naftalensolfonici ha influito negativamente sulla nappa prodotta per calzature. Non è stato osservato un cambiamento particolarmente accentuato tra trattamenti con acido naftolo 3-6 disolfonico e con acido p-idrossidifenil solfonico nella nappa da abbigliamento. Tuttavia, questi risultati dovranno essere confermati da studi successivi.

Concentrazione di cloruri e di altre sostanze solubili in acqua

Era plausibile aspettarsi una concentrazione di cloruro più bassa nella nappa ottenuta in condizioni di salinità più bassa rispetto alla nappa piclata con metodo convenzionale.

Questa minor concentrazione di componenti solubili inorganici potrebbe essere motivo di alcuni vantaggi, come una minore tendenza alla migrazione⁷ ed un minor rischio di corrosione dei componenti metallici applicati al cuoio⁸.

Tuttavia, le determinazioni delle sostanze organiche e inorganiche fatte applicando i principi enunciati dagli standard IUC 6 e IUC 7 (tabelle VI e VII) non hanno mostrato differenze rilevanti. Per verificare questi risultati sono stati analizzati estratti acquosi dei sei tipi di nappa mediante elettroforesi capillare al fine di determinare la concentrazione di cloruri.

La elettroforesi capillare (EC) è una potente tecnica di separazione, la cui selettività si basa sulle conduttanze ioniche equivalenti degli analiti e la cui efficienza di separazione

generalmente supera i 100.000 piatti teorici⁹. L'elettroforesi capillare era già stata applicata in passato per la determinazione di varie sostanze anioniche in campioni prelevati nell'industria del cuoio^{10, 11}.

La Figura 1 e le tabelle VI e VII mostrano i risultati ottenuti, i quali rivelano che le differenze tra le concentrazioni di cloruro nelle pelli piclate con metodo convenzionale e in quelle piclate con metodo non convenzionale erano al di sotto di un fattore del 10%, un valore basso senza conseguenze dal punto di vista pratico.

In tutti i casi, il tipo di processo di riconcia applicato sembrava essere il fattore più importante. Ad esempio, il contenuto di solfati solubili nelle pelli per calzature era quasi il doppio di quello riscontrato nelle pelli per abbigliamento.

Dunque, si deve concludere che i lavaggi fatti durante l'intero processo hanno quasi eliminato il cloruro di sodio in eccesso del metodo di piclaggio convenzionale.

	Convenzionale	acido naftolo 3-6 disolfonico	acido p-idrossidifenil solfonico
Cloruri solubili	0,24% Cl ⁻	0,23% Cl ⁻	0,22% Cl ⁻
Solfati solubili	0,36% SO ₄ ²⁻	0,44% SO ₄ ²⁻	0,39% SO ₄ ²⁻
Materie solubili totali	1,6%	1,6%	1,4%
Materie solubili inorganiche	1,1%	1,2%	1,1%
Materie solubili organiche	0,5%	0,4%	0,3%

Tabella VI. Concentrazione delle sostanze solubili in acqua nella nappa per abbigliamento.

	Convenzionale	acido naftolo 3-6 disolfonico	acido p-idrossidifenil solfonico
Cloruri solubili	0,23% Cl ⁻	0,21% Cl ⁻	0,21% Cl ⁻
Solfati solubili	0,68% SO ₄ ²⁻	0,75% SO ₄ ²⁻	0,79% SO ₄ ²⁻
Materie solubili totali	2,7%	3,0%	2,9%
Materie solubili inorganiche	1,6%	1,7%	1,8%
Materie solubili organiche	1,1%	1,3%	1,1%

Tabella VII. Concentrazione delle sostanze solubili in acqua nella nappa per calzature.

Conclusioni

Il processo di concia di pelli piclate in condizioni di bassa salinità è stato condotto senza problemi. La quantità di cromo fissata da queste pelli era molto simile a quelle delle pelli piclate con metodo convenzionale. Di conseguenza, si sono ottenute temperature di contrazione soddisfacenti. Per quanto riguarda le proprietà organolettiche, tutte le nappe ottenute erano molto simili al tatto e nell'aspetto, indipendentemente dal processo di piclaggio applicato.

I test della resistenza fisica come la resistenza alla trazione, la resistenza alla lacerazione e la resistenza del fiore allo scoppio hanno dato buoni risultati in tutte le pelli sottoposte a qualsiasi processo di piclaggio. In particolare, non si sono osservate differenze particolari tra le pelli trattate con metodo convenzionale e quelle trattate con acido naftolo 3-6 disolfonico. Le resistenze erano un po' più basse nelle pelli per calzature piclate con acido p-idrossidifenil solfonico. In ogni caso, tutte le pelli ottenute in questo lavoro hanno soddisfatto i criteri delle linee-guida per la qualità attualmente in vigore. Gran parte delle differenze riscontrate tra i vari risultati ottenuti in relazione al processo di piclaggio applicato non erano statisticamente significative. Tuttavia, in alcuni casi si potevano osservare delle tendenze.

Le pelli piclate in condizioni di bassa salinità hanno mostrato una tendenza ad un minor assorbimento dell'acqua.

Come ci si attendeva, si è osservata una minor concentrazione di cloruri nella nappa piclata in modo non convenzionale, anche se le differenze erano di entità trascurabile e la percentuale di materie solubili inorganiche era molto simile sia nelle pelli piclate con metodo convenzionale che in quelle piclate con metodo non convenzionale.

In conclusione, l'uso di prodotti non gonfianti sembra rappresentare una eccellente alternativa alle operazioni di piclaggio e concia convenzionali per la produzione di nappa da pelli ovina, in quanto consente una significativa riduzione della salinità (una riduzione del consumo di cloruro di sodio che si aggira attorno al 75%), mentre le proprietà funzionali e sensoriali della nappa restano allo stesso livello rispetto a quelle delle pelli prodotte con il metodo convenzionale.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano la signora R. Reyes e il signor Toni Valerio per il loro contributo nell'esecuzione dei test e delle analisi. Inoltre, gli autori ringraziano il "Ministerio de Ciencia y Tecnología" per il sostegno finanziario dato per il Progetto PPQ2001-1320.

Bibliografia

1. R. Palop, A. Marsal, *Auxiliary agents with non-swelling capacity used in pickling/tanning processes. Part I.*, J. Soc. Leath. Tech. Ch. 86, 139-142, 2002
2. R. Palop, A. Marsal, *Auxiliary agents with non-swelling capacity used in pickling/tanning processes. Part II.*, J. Soc. Leath. Tech. Ch. 86, 203-211, 2002
3. A. Marsal, R. Palop, V. Frías, J. Font, J. Cot, A.M. Munich, *Auxiliary agents with non-swelling capacity used in pickling/tanning processes. Part III.*, J. Soc. Leath. Tech. Ch. 88, 191-196, 2004
4. A. Marsal, R. Palop, V. Frías, MD de Castellar, PJ Celma, A.M. Munich, *Auxiliary agents with non-swelling capacity used in pickling/tanning processes. Part IV.*, J. Soc. Leath. Tech. Ch. (in press)
5. J.Lange, *Qualitätsbeurteilung von Leder, Lederfehler, Lederlagerung und Lederpflege*. Bibliothek des Leders. Herausgegeben von H. Herfeld. Band 10. Umschau Verlag, Frankfurt 1982
6. J.Font, *Análisis y ensayos en la industria del curtido*. Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial, Igualada, 2002.

7. *El problema de las eflorescencias en el calzado. Parte III.* E.Gratacós, V.D.Vera, J.Cot. *Bol. AQEIC*, **28**, 71 (1977).
8. *Ions eluted from leathers and their corrosiveness to metals.* Y.Chonan, K.Yoshimura, H.Okamura. *JALCA*, **87**, 409 (1992).
9. P.Jandik and G.Bonn, *Capillary electrophoresis of small molecules and anions*, VCH Publishers, New York, 1993, p. 120-124.
10. *Determination of sulfide in the leather industry by capillary electrophoresis.* J.Font, J.Gutiérrez, J.Lalueza, X.Pérez. *Journal of Chromatography*, **740**, 125-132 (1996).
11. *Determinación de aniones por electroforesis capilar.* J.Font. D.Hinojosa. *Bol. AQEIC*, **47**, 35 (1996).

Prodotti chimici utilizzati in questo lavoro:

Retanal HD: acido p-idrossidifenil solfonico

Retanal A-4: acido naftolo 3-6 disolfonico:

Plenatol HBE: agente basificante in Tabella 1.

[N.d.t.: Diciture in figura: piclaggio convenzionale, acido p-idrossidifenil solfonico, acido naftolo 3-6 disolfonico – (sotto) Tempo di migrazione]

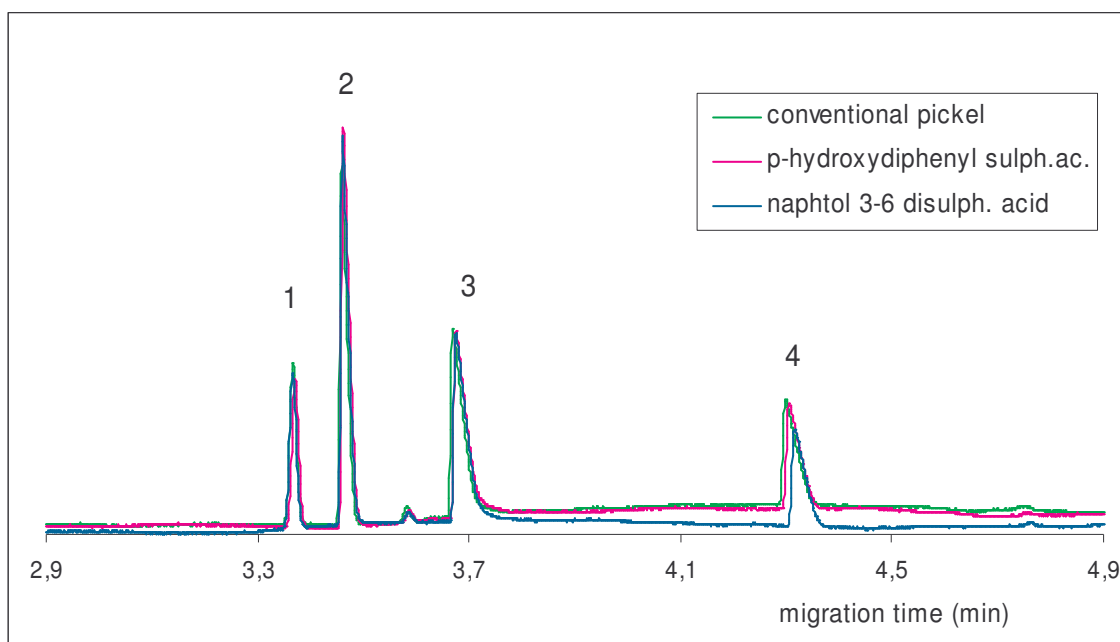


Figura 1. Comparazione tra l'elettroferogramma delle sostanze solubili in acqua estratte da nappa piclata per calzatura con metodo convenzionale (in verde) e l'elettroferogramma delle pelli trattate con processi a bassa salinità (in rosso e blu).

10 mL dei campioni ottenuti secondo lo Standard IUC 6 sono stati diluiti in 150 mL ed è stato aggiunto ione molibdato come standard interno. Picchi: 1 = cloruro; 2 = solfato; 3 = molibdato; 4 = formiato. La concentrazione dello standard interno in ogni campione diluito era di 20 mg/L di $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. La concentrazione dei cloruri andava da 2,8 a 3,1 mg/L, i solfati erano compresi tra 9,1 e 10,5 mg/L e lo ione formiato non è stato quantificato. Strumento: Waters CIA System. Capillare: vetro di silice 60 cm x 75 μm . Elettrolita: cromato di potassio con modificatore del flusso elettroosmotico in forma di idrossido. Rilevamento indiretto UV eseguito con lampada a Hg da 254 nm.