

**SOSTANZE INDESIDERATE NEI PRODOTTI CONCIANTI E
RICONCIANTI,
NEI PELLAMI FINITI e NELLE ACQUE REFLUE:
FENOLO, FORMALDEIDE, SOLFATI e CLORURI.**

Eric Poles – Samuele Giovando



- PERCHE' ABBIAMO FATTO QUESTO STUDIO?
 - Normative sempre più restrittive sulle acque di scarico
 - Per conoscere meglio i nostri prodotti e per poter migliorare
 - I tannini possono incrementare la quantità di fenolo libero e di solfati negli scarichi



- NELLE ACQUE DI SCARICO DELLE CONCIERIE CI POSSONO ESSERE:

- FENOLO LIBERO e FORMALDEIDE LIBERA
 - ✓ Possono provenire dai TANNINI SINTETICI
 - ✓ Non possono provenire dai TANNINI VEGETALI

- SOLFATI e CLORURI
 - ✓ Possono provenire dai TANNINI SINTETICI
 - ✓ Possono provenire dai TANNINI VEGETALI

- FENOLO LIBERO

- Proviene dalla solfonazione del fenolo, che può avvenire secondo tre schemi base:

- A: Fenolo / H₂SO₄ = 1 / 1 @ P=amb
(tannini sintetici fenolici)

- B: Fenolo / H₂SO₄ = 1 / 1 @ P<amb
(tannini sintetici fenolici-disolfonici)

- C: Fenolo / H₂SO₄ = 3 / 1 @ P<amb
(tannini sintetici disolfonici)



CONDIZIONI DI REAZIONE:

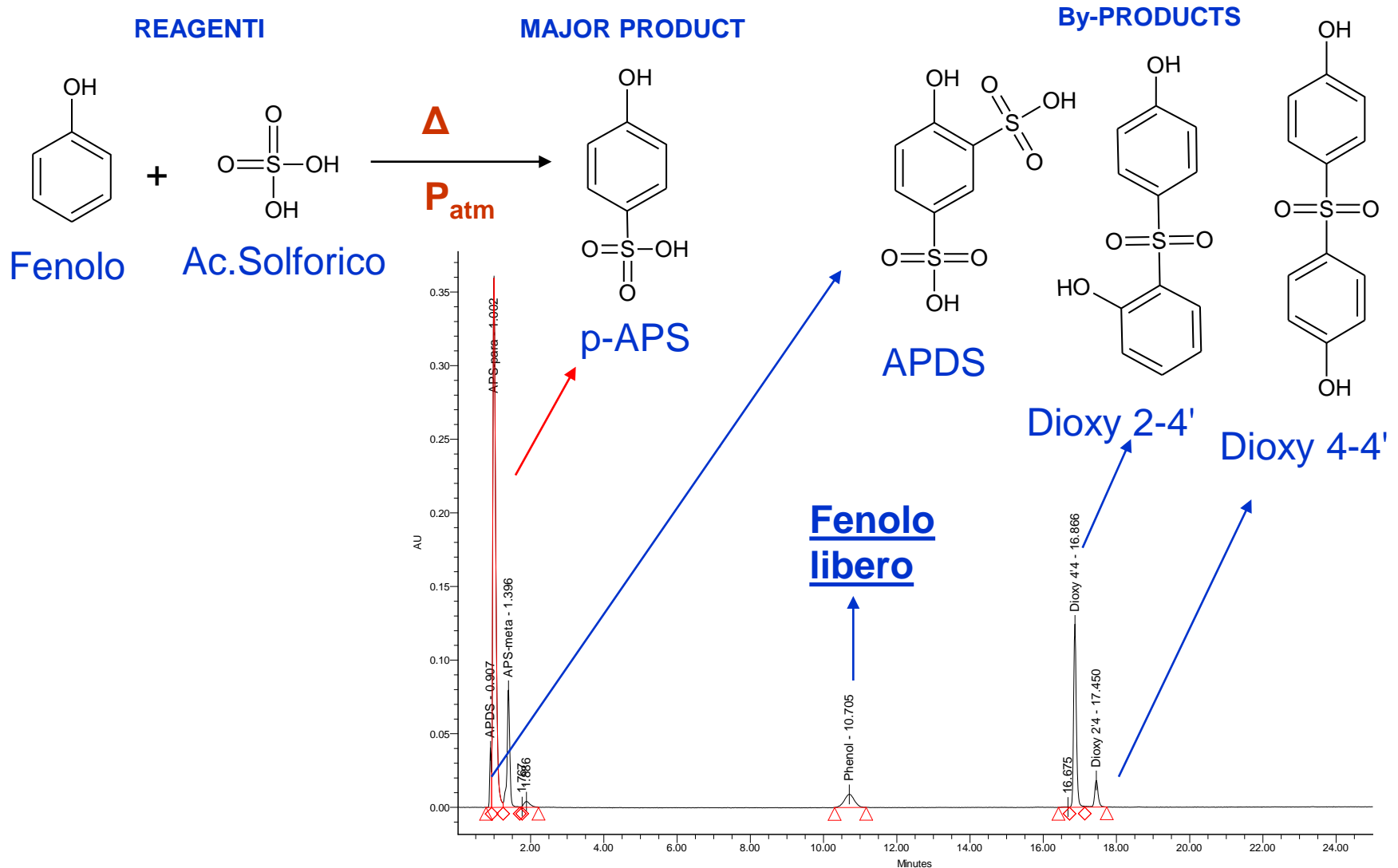


Rapporti Stechiometrici Equimolari

Pressione Atmosferica P_{atm}

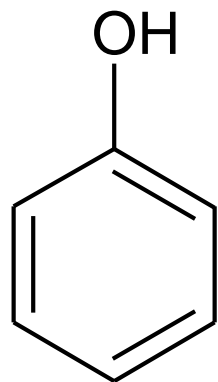
Alta Temperatura Δ

Solfonazione di tipo A (fenolici)



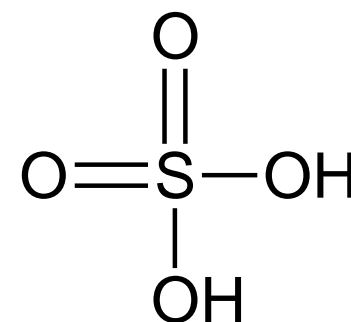
CONDIZIONI DI REAZIONE

Rapporti Stechiometrici Equimolari

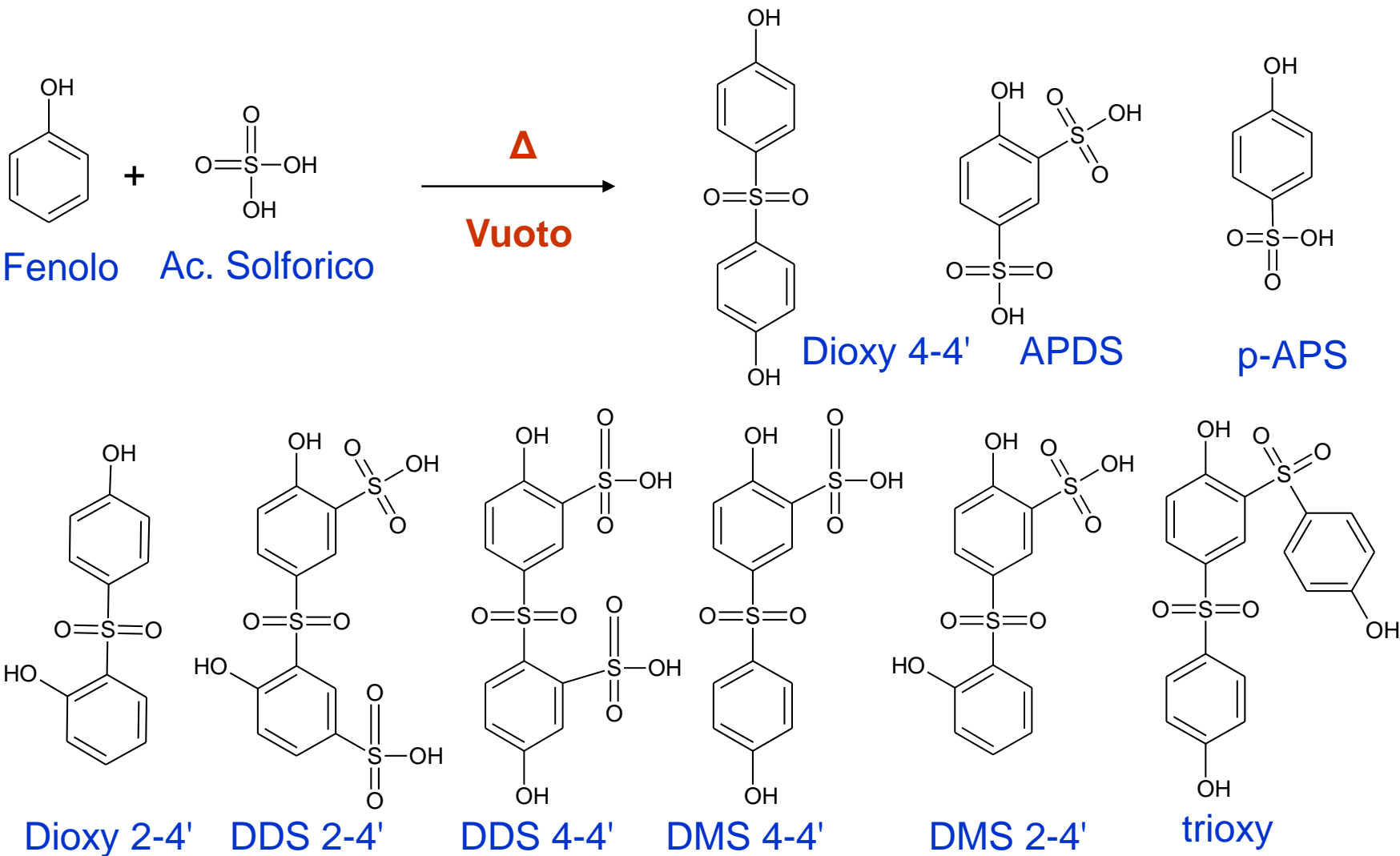


Alta Temperatura Δ

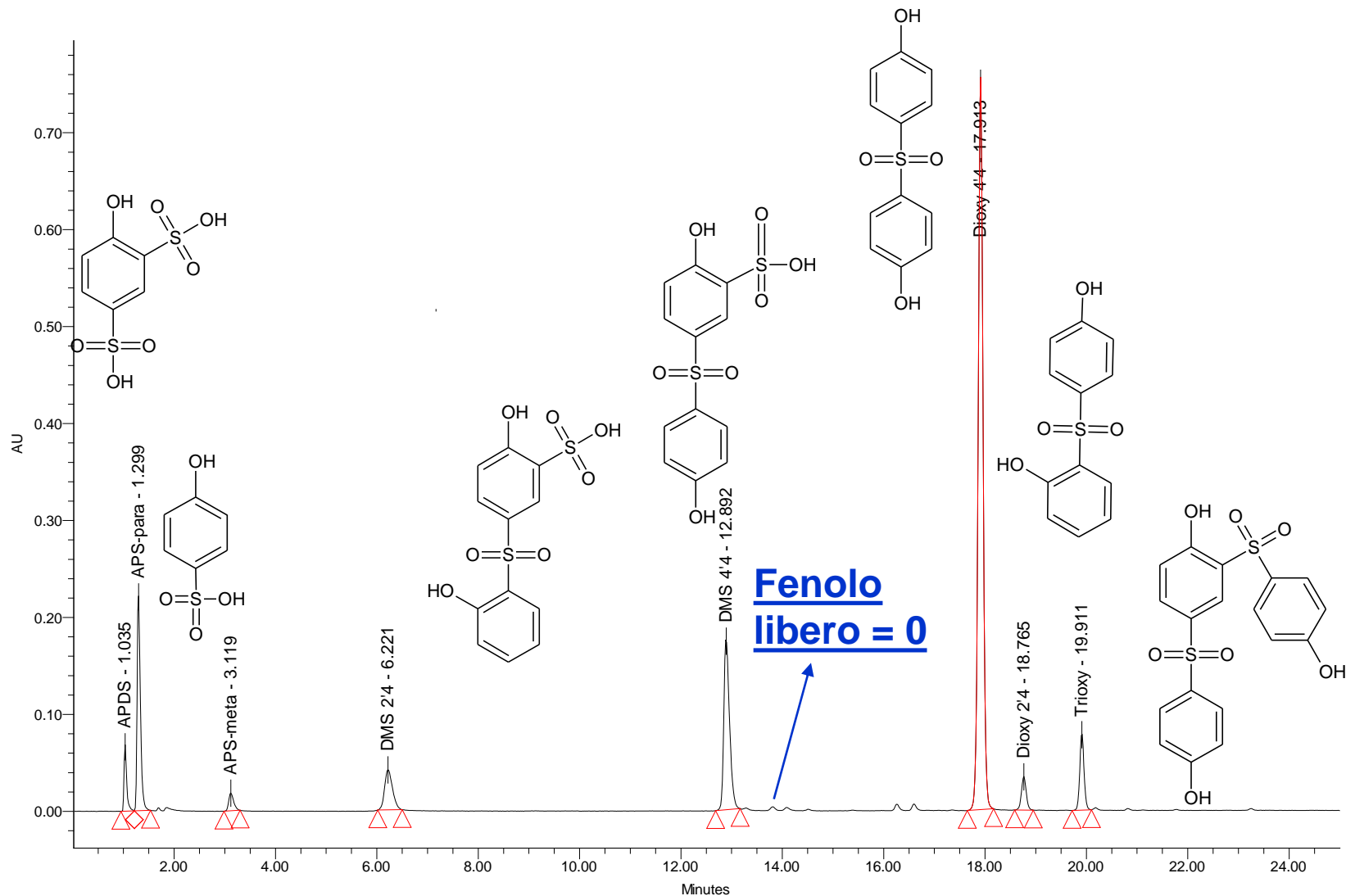
Sotto Vuoto



Solfonazione di tipo B (fenolici-disolf.)

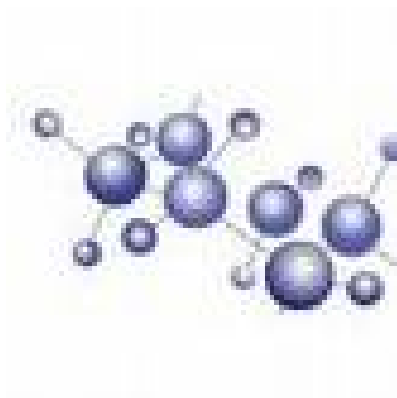
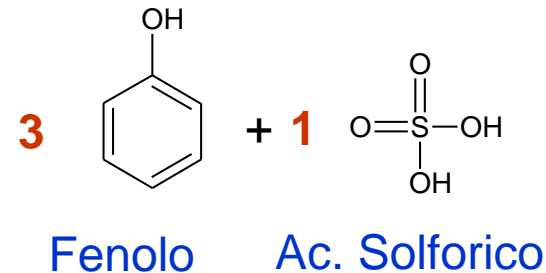


Solfonazione di tipo B (fenolici-disolf.)



CONDIZIONI DI REAZIONE

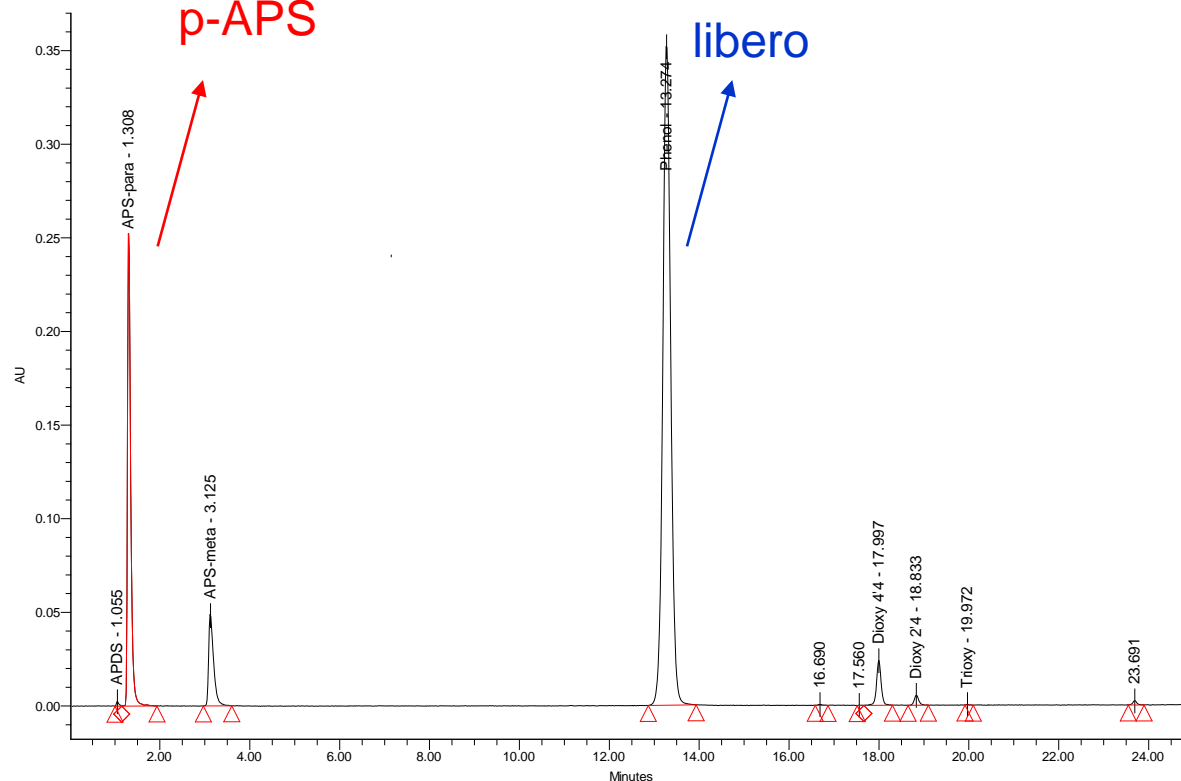
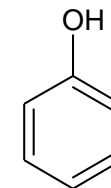
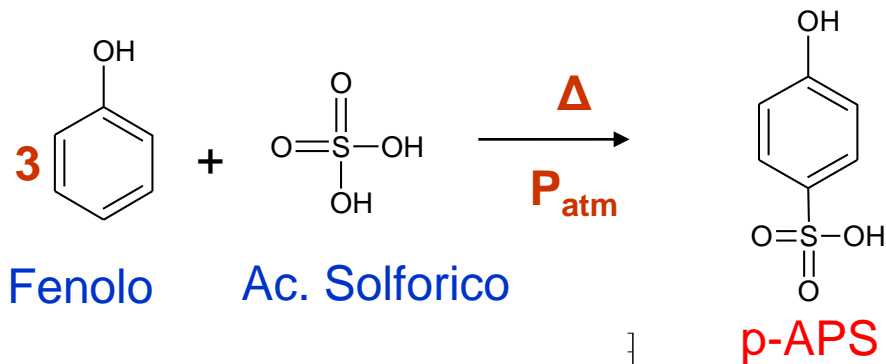
Rapporti Stechiometrici:



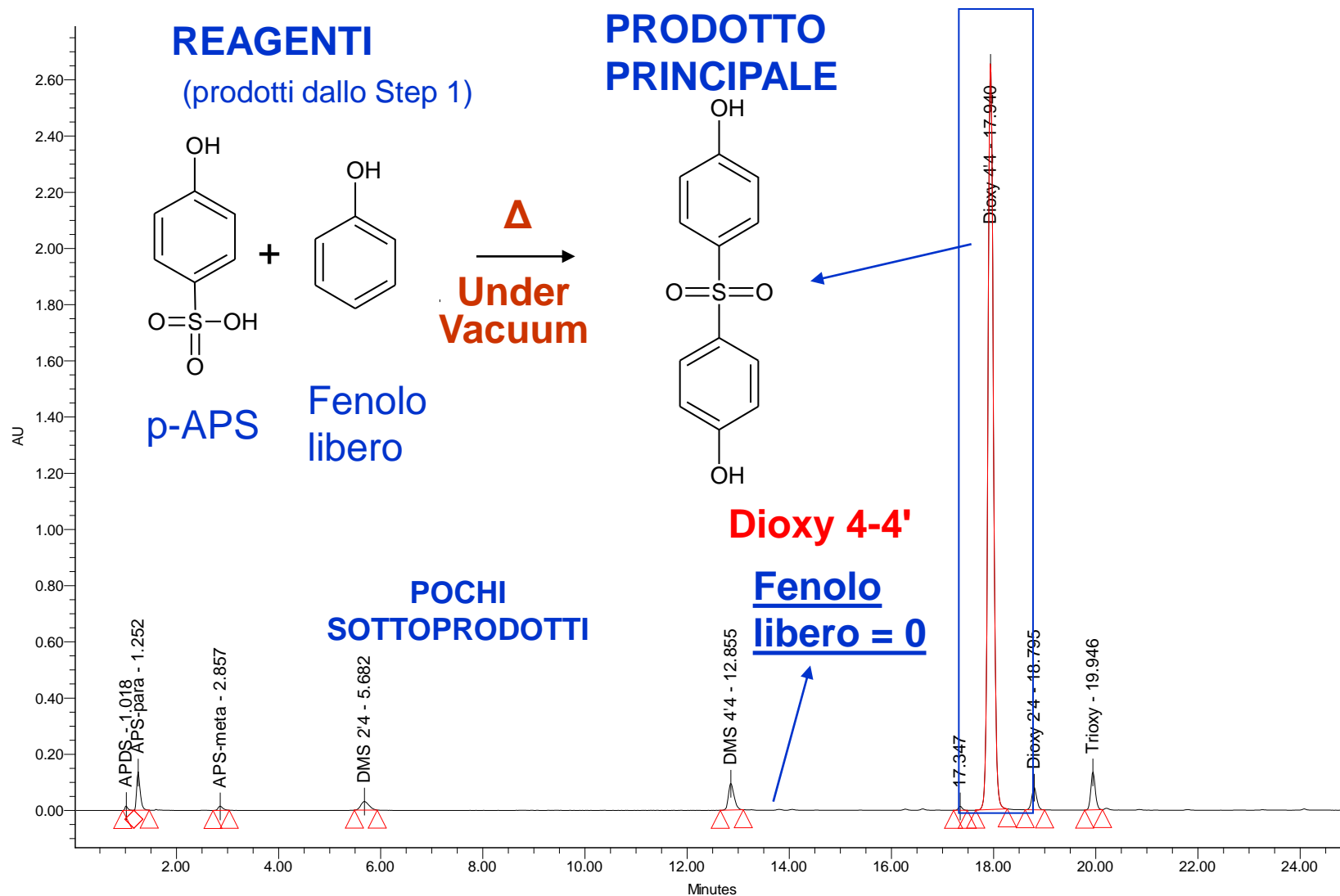
Alte Temperature Δ

Step 1: P atm +
Step 2: Vuoto

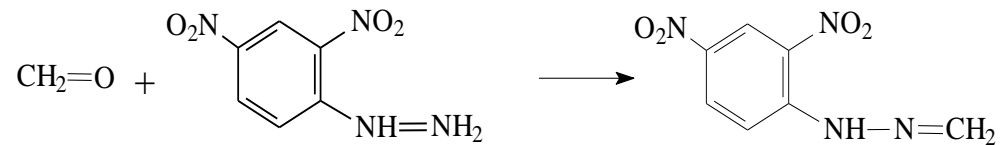
Solfonazione di tipo C – Step 1 (disolf.)



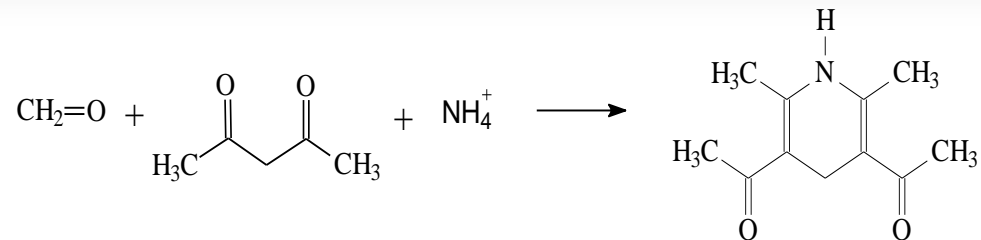
Solfonazione di tipo C – Step 2 (disolf.)



Metodo cromatografico (HPLC)

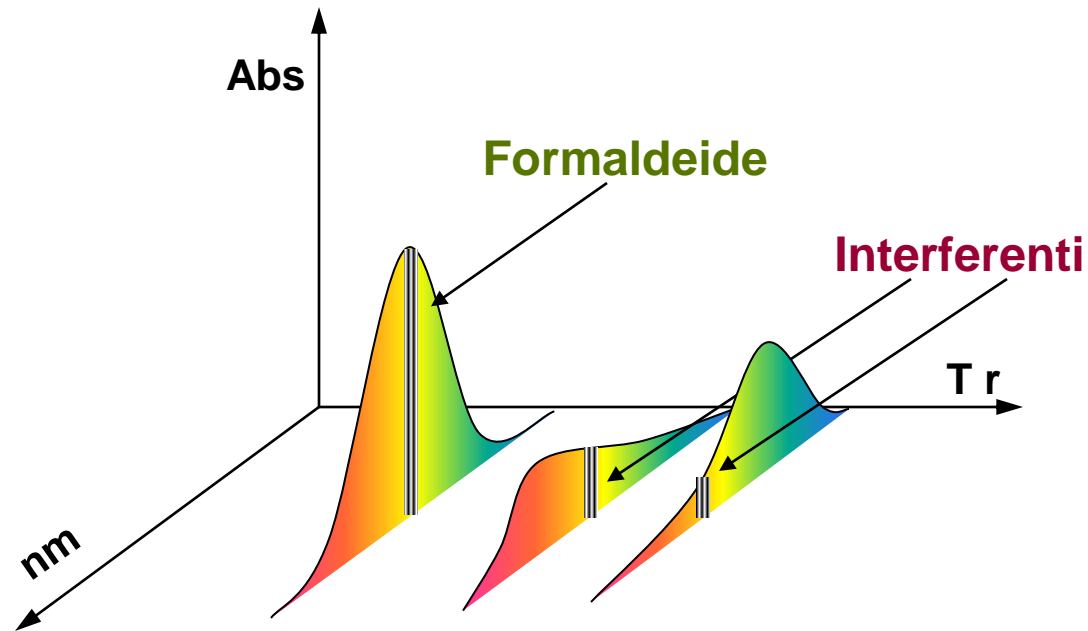


Metodo colorimetrico



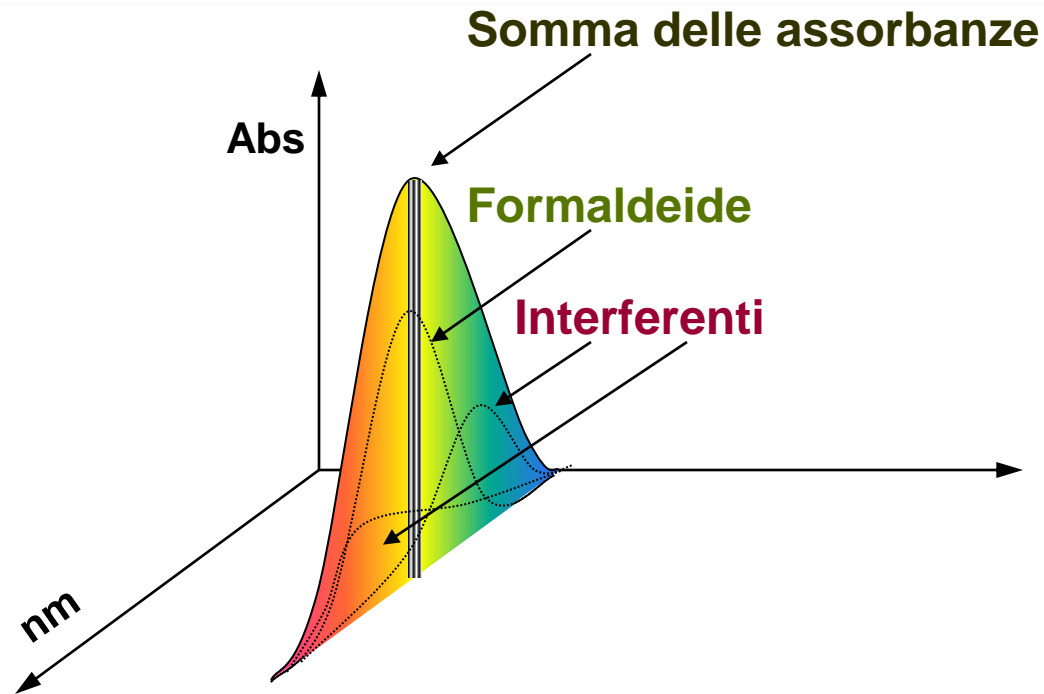
Prodotti di reazione colorati con la formaldeide e con altre sostanze!!!

Assorbanza del solo composto con la formaldeide, dopo separazione

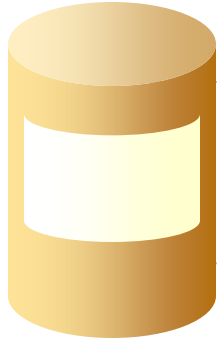


Formaldeide rilevata = Formaldeide reale

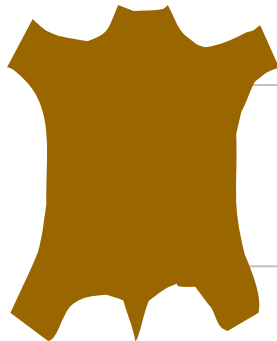
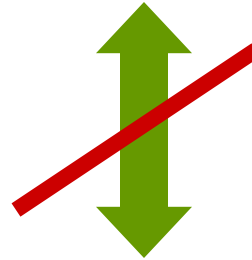
Assorbanza di tutto insieme



Formaldeide rilevata = Formaldeide + Interferenti!!!



**FORMALDEIDE
NEI PRODOTTI CONCIANTI**



**FORMALDEIDE
NEI PELLAMI FINITI**



Tannini sintetici ottenuti dalle solfonazioni di tipo A, B e C

		A (fenolico)	C (disolfonico)	B (fenolico- disolfonico)
Metodo Filtro	TANNINI	58,3	60,2	68,2
	NON TANNINI	36,7	34,8	26,8
	INSOLUBILI	0,0	0	0,0
	ACQUA*	5,0	5,0	5,0
	T/nT	1,59	1,73	2,54
	pH (10 %)	4,2	4,19	3,5
	Free FORM. (HPLC)	122	51	3
	FENOLO	5841	77	63
	FULLNESS	3	4	4,5
	LIGHT FASTNESS	2,5	4,5	4,5
	HEAT FASTNESS	3,5	4	4

* Analisi riportate al 5% di umidità

Buon contenuto di tannini

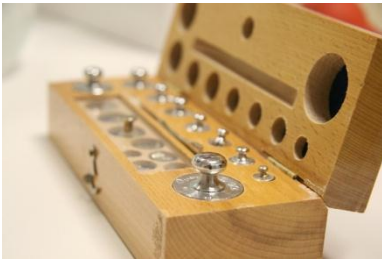
Basso contenuto di fenolo e formaldeide libera nei tipi B e C

Migliorano le resistenze in tipi B e C



CROMATOGRAFIA IONICA

Valutazione selettiva del solo ione SO_4^{2-}



TORBIDIMETRICO CON CLORURO DI BARIO (KIT)

È il metodo classico di valutazione gravimetrica dei solfati, in realtà di ogni sostanza che è in grado di precipitare con Ba^{2+} (es. solfonati), possibili interferenze.

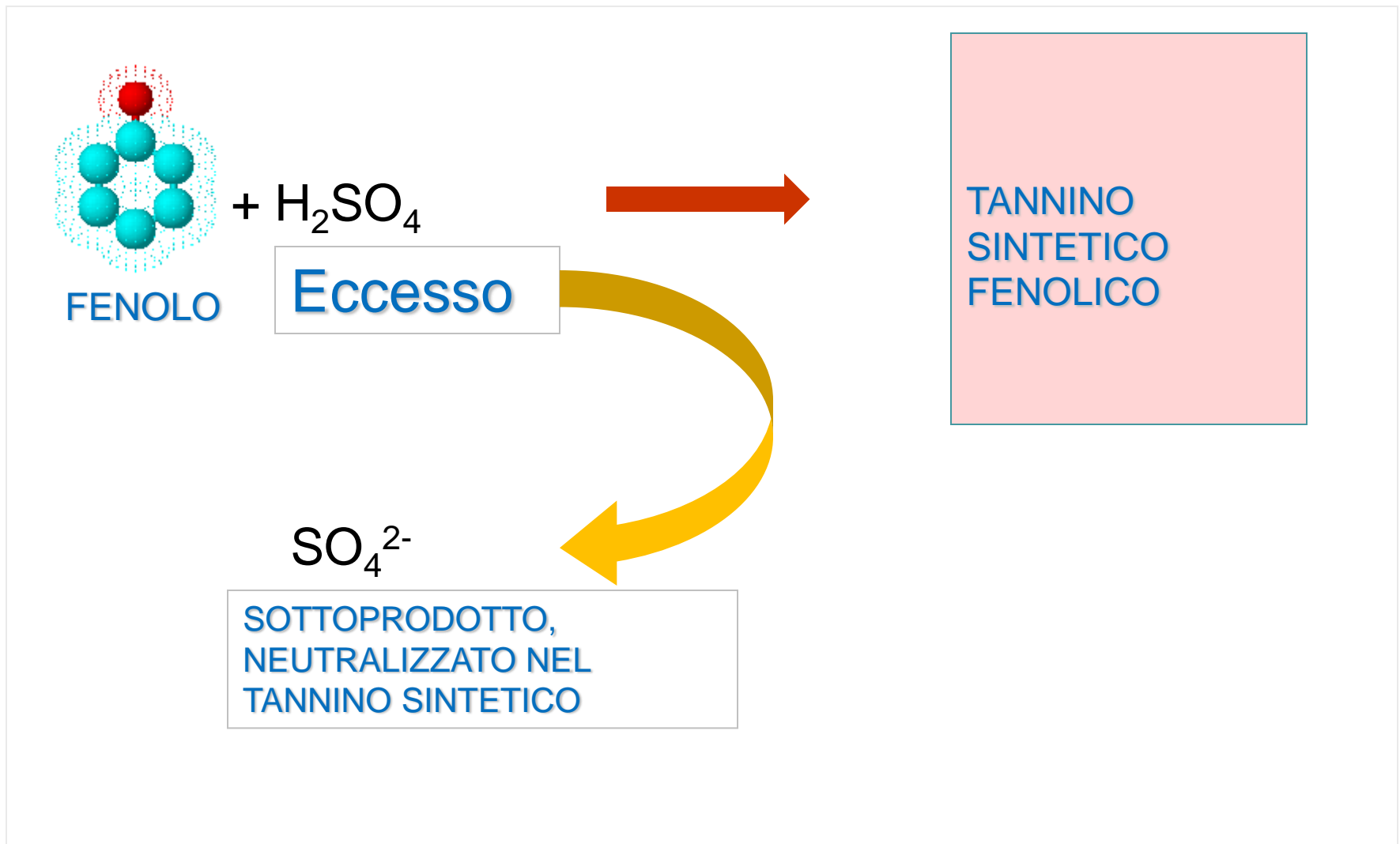
TITOLAZIONE CON PERCLORURO DI BARIO

Titolazione colorimetrica usata nella determinazione dei solfati inorganici in un sistema complesso di solfonati e acidi solfonici solubili in acqua.

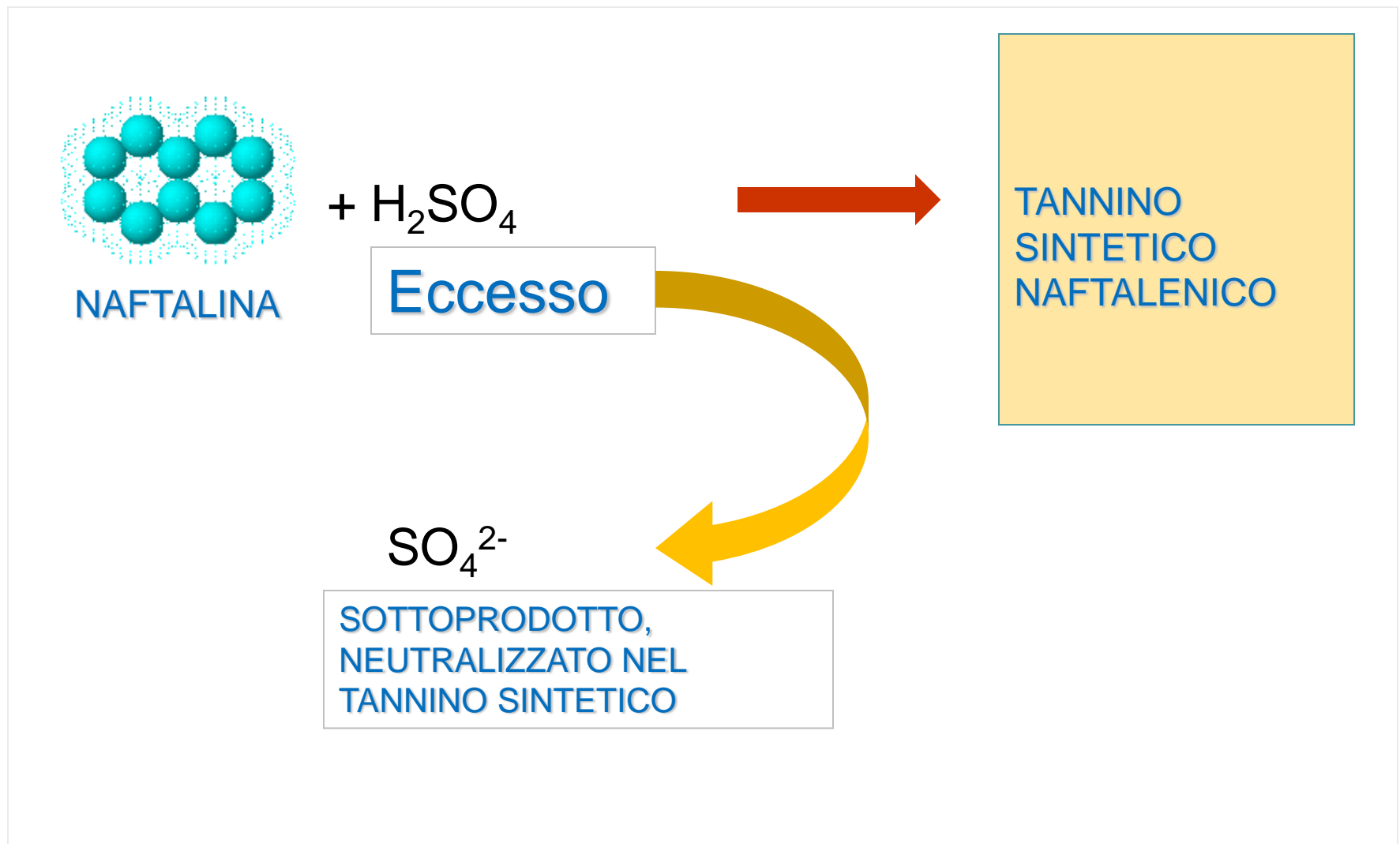
Metodo ASTM D3673-89



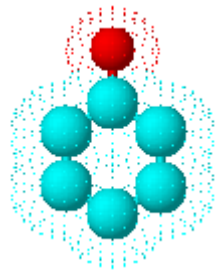
I solfati dai tannini sintetici Fenolici



I solfati dai tannini sintetici Naftalenici **SILVATEAM**



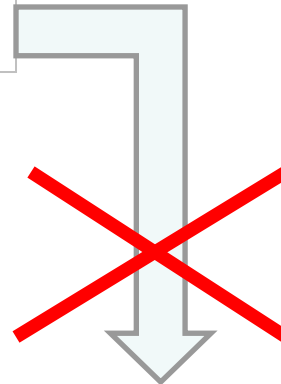
I solfati dai tannini sintetici Disolfonici **SILVATEAM**



FENOLO



Difetto

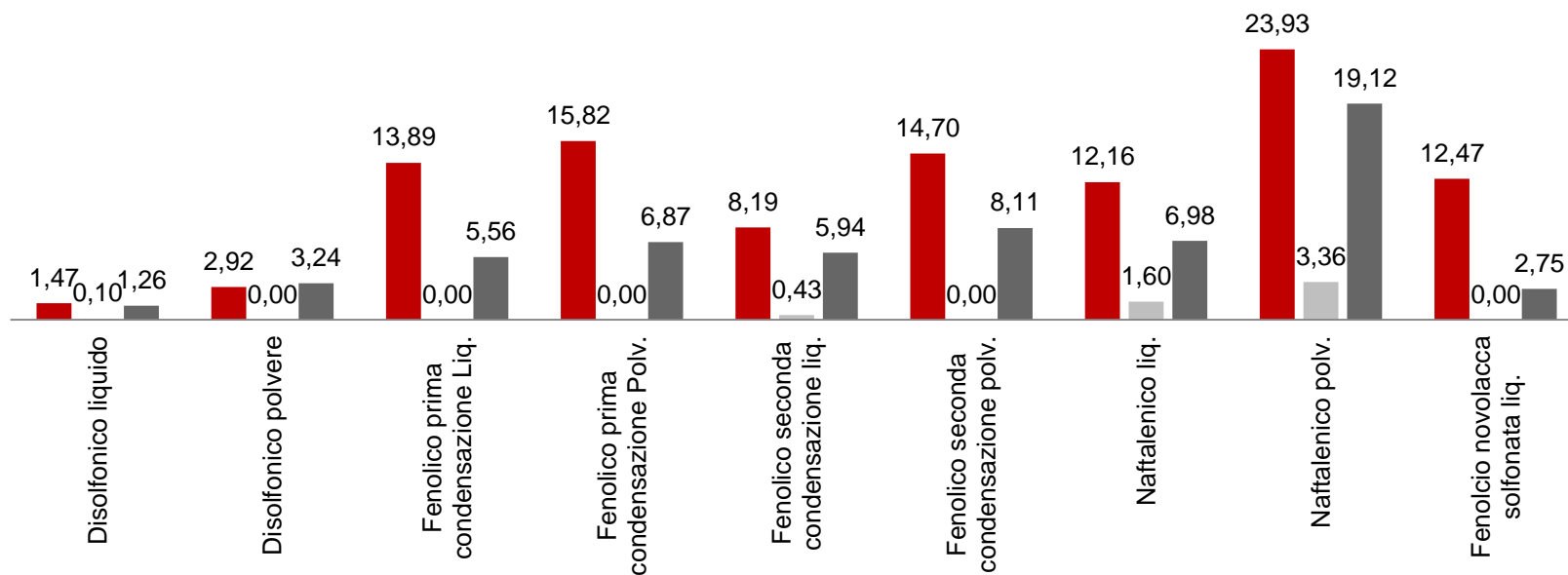


SOTTOPRODOTTO,
NEUTRALIZZATO NEL
TANNINO SINTETICO

TANNINO
SINTETICO
DISOLFONICO

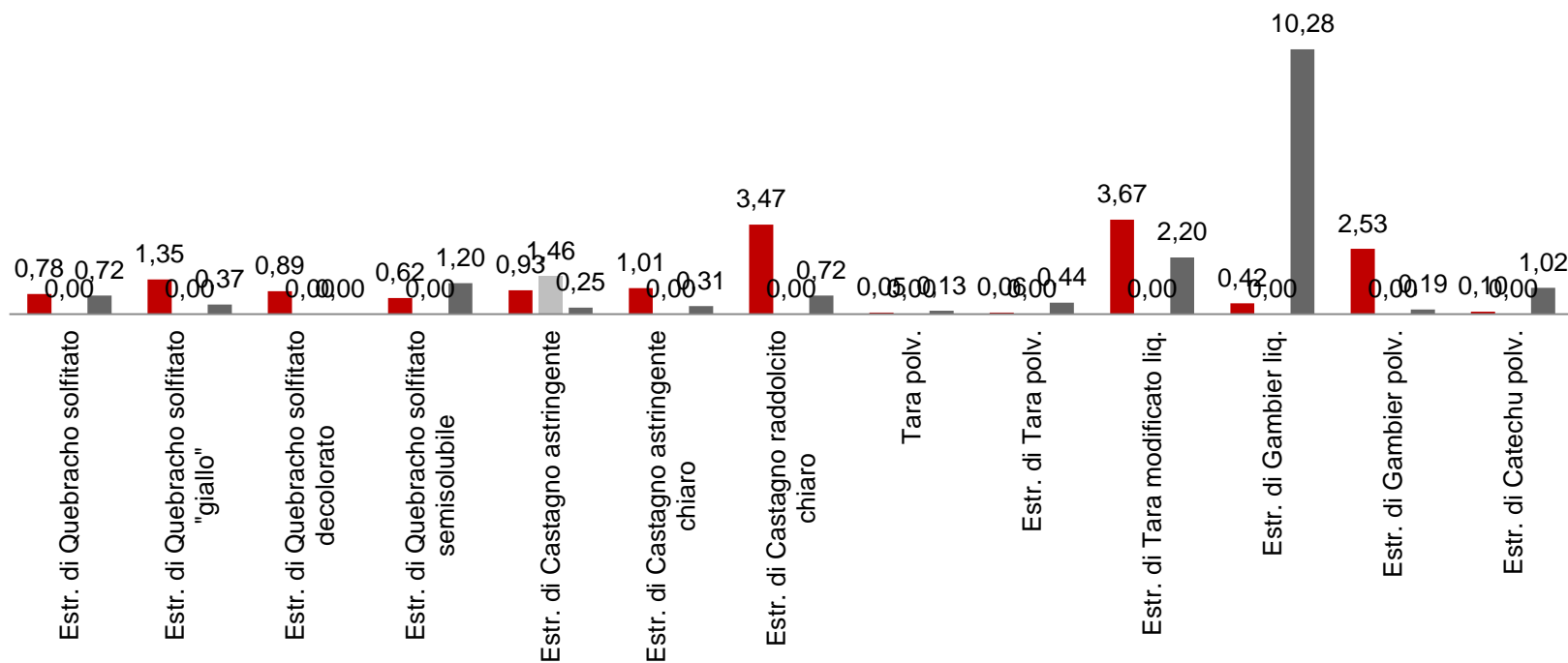
SOLFATI NEI TANNINI SINTETICI Valori in % sui prodotti TQ

■ Ionic chromatography ■ Rapid Merck kit (BaCl method) ■ Ba(ClO₄)₂ titration



SOLFATI NEI TANNINI VEGETALI Valori in % sui prodotti TQ

■ Ionic chromatography ■ Rapid Merck kit (BaCl method) ■ Ba(ClO₄)₂ titration



INTERFERENZE NEL KIT RAPIDO DI ANALISI DEI SOLFATI

4. Influence of foreign substances

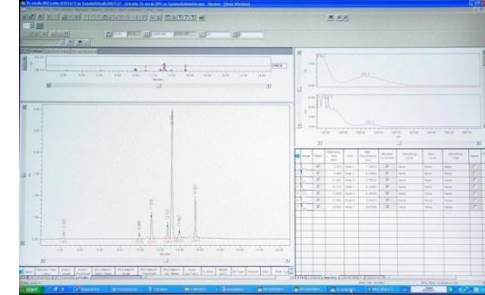
This was checked in solutions with sulfate concentrations from the middle of the respective measuring range and with 0 mg/l SO_4^{2-} . The concentrations of foreign substances given in the table lie below the limit at which the determination is interfered with.

Concentrations of foreign substances in mg/l or %							
	114548	100617	114564		114548	100617	114564
Ag⁺	2	10	10	Mg²⁺	1000	1000	1000
Al³⁺	1000	1000	1000	Mn²⁺	1000	1000	1000
Ca²⁺	1000	250	1000	NH₄⁺	1000	1000	1000
Cd²⁺	1000	1000	1000	Ni²⁺	1000	1000	1000
CN⁻	1000	1000	1000	NO₂⁻	1000	1000	1000
CO₃²⁻	1000	1000	1000	Pb²⁺	100	100	100
Cr³⁺	100	100	100	PO₄³⁻	1000	1000	1000
Cr₂O₇²⁻	50	100	250	S²⁻	10	25	50
Cu²⁺	1000	1000	1000	SiO₃²⁻	1000	1000	1000
F⁻	1000	1000	1000	SO₃²⁻	50	100	250
Fe³⁺	1000	1000	1000	S₂O₃²⁻	25	25	100
Hg²⁺	1000	1000	1000	Zn²⁺	1000	1000	1000
EDTA	0	0	0	Na-acetate	10 %	10 %	10 %
Hydrazine	1000	1000	1000	NaCl	10 %	10 %	10 %

*Non può essere un metodo affidabile nei tannini sintetici e vegetali!!!
Ad esempio a causa dell'EDTA o dei solfiti, largamente usati*

VALUTAZIONE DEI DIVERSI METODI:

Il metodo migliore è la CROMATOGRAFIA IONICA



Attenzione: il fatto che un prodotto sia salificato sodico o ammonico, non influenza la quantità dell'anione solfato.

Valutazioni sui solfati:

- Basso contenuto nei Tannini sintetici DISOLFONICI
- Alto contenuto nei Tannini sintetici FENOLICI e NAFTALENICI
- I tannini vegetali hanno un contenuto di solfati molto basso

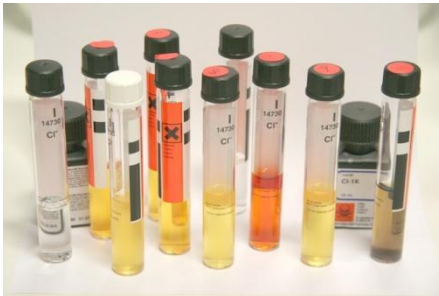
CROMATOGRAFIA IONICA

Valutazione selettiva del solo ione Cl^-

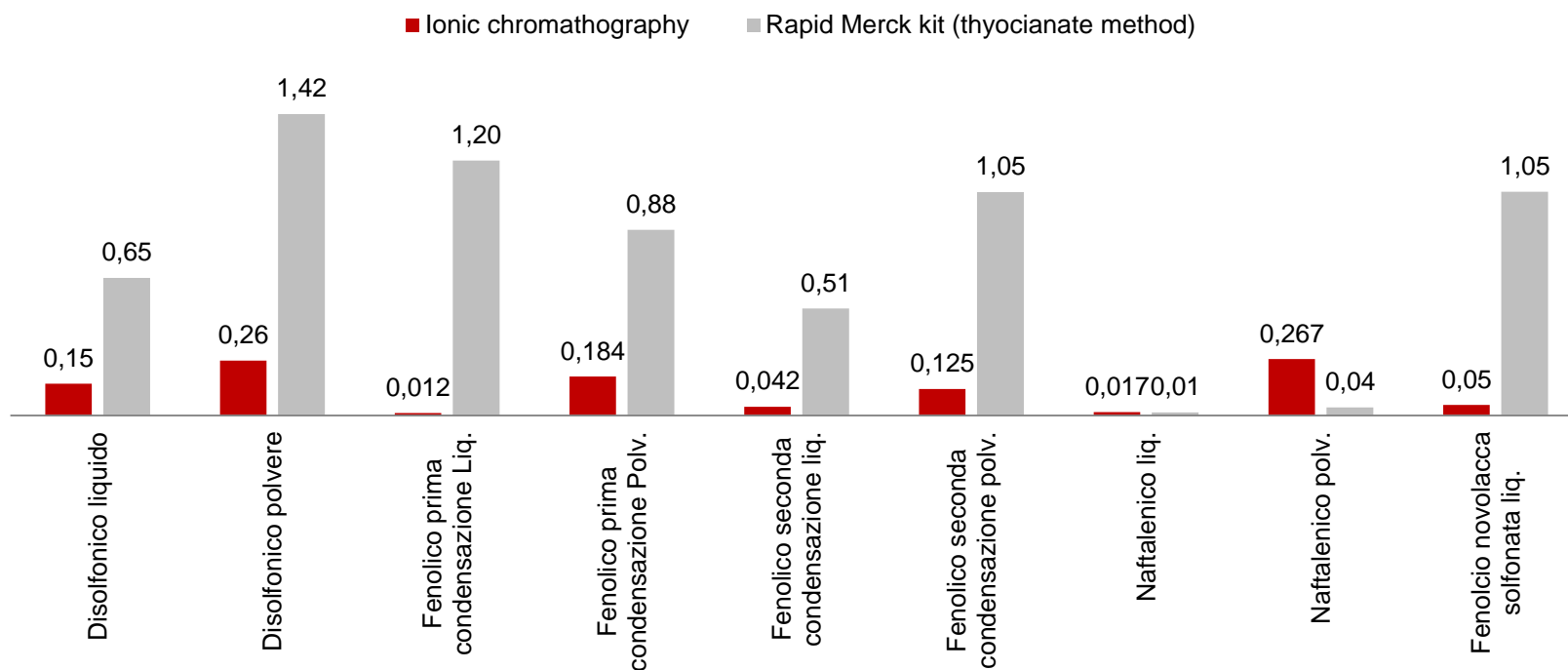


METODO FOTOMETRICO AL TIOCIANATO (KIT)

Classico metodo fotometrico con possibilità di interferenze

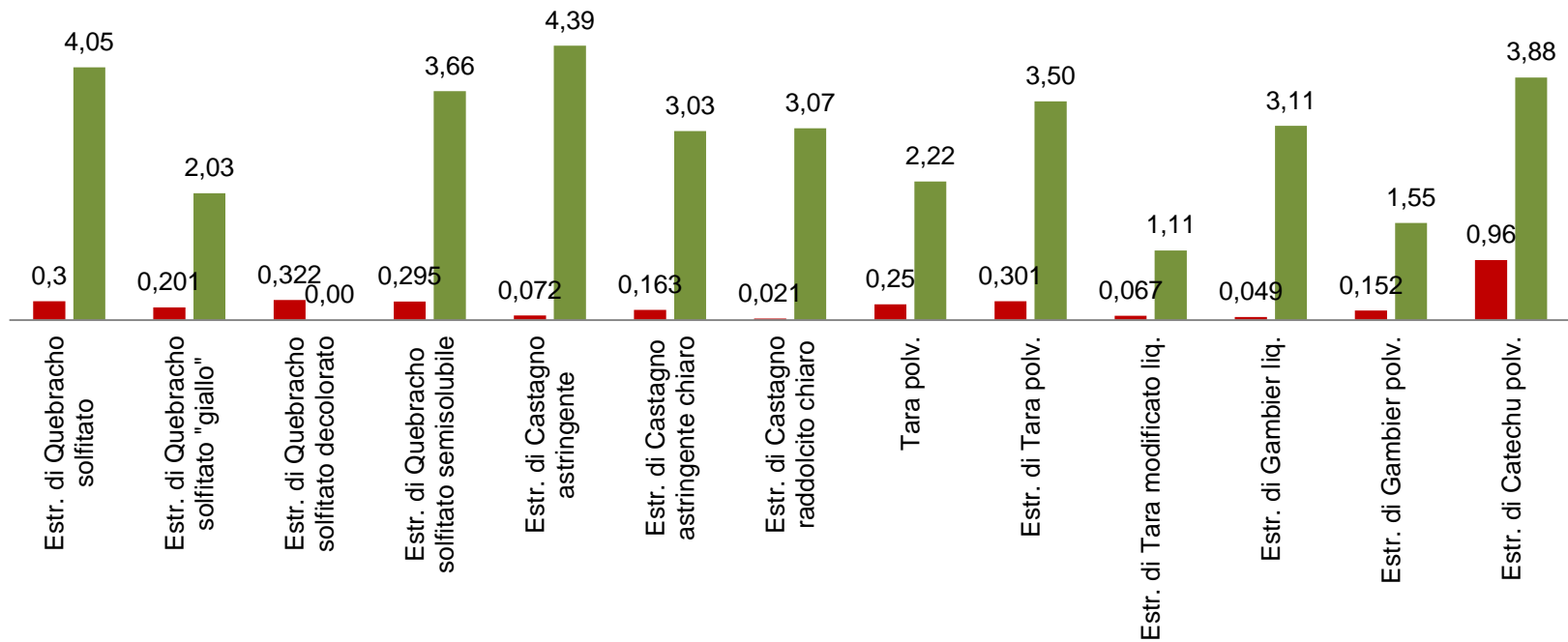


COLORI NEI TANNINI SINTETICI Valori in % sui prodotti TQ



CLORURI NEI TANNINI VEGETALI Valori in % sui prodotti TQ

■ Ionic chromatography ■ Rapid Merck kit (thiocyanate method)



INTERFERENZE NEL KIT RAPIDO DI ANALISI DEI CLORURI

4. Influence of foreign substances

This was checked in solutions containing 70 and 0 mg/l Cl⁻. The concentrations of foreign substances given in the table lie below the limit at which the determination is interfered with.

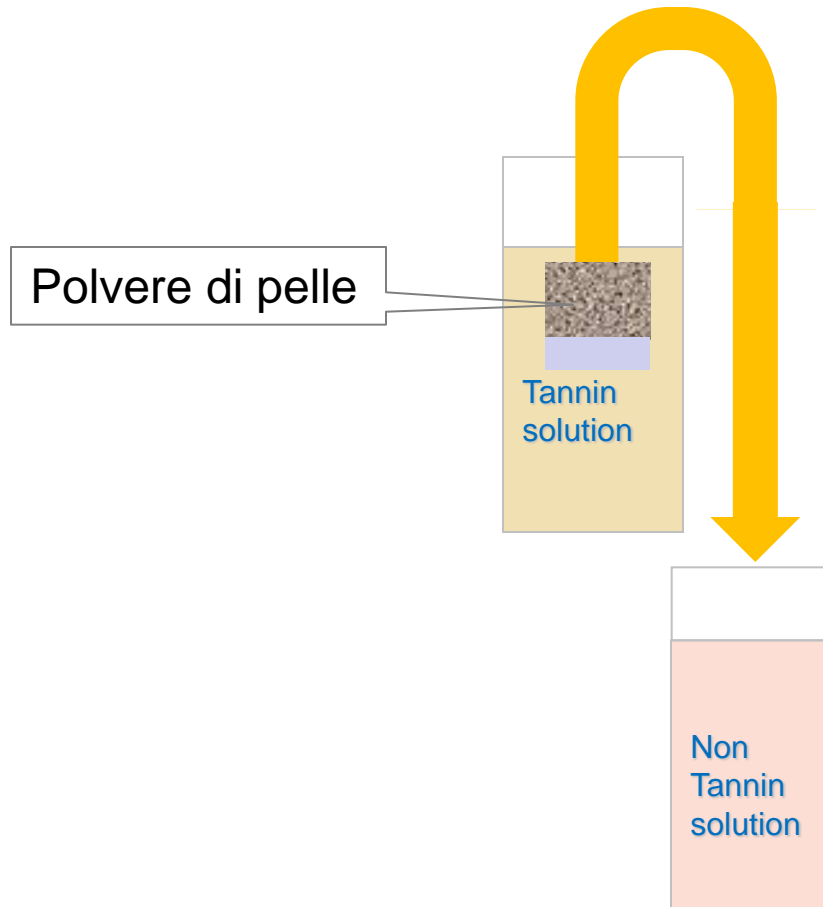
Concentrations of foreign substances in mg/l or %							
Ag⁺	5	Cu²⁺	500	NH₄⁺	1000	Free chlorine	10
Al³⁺	100	F⁻	100	Ni	100	Surfactants²⁾	1000
Br⁻	5	Fe³⁺	250	NO₂⁻	100	Na-acetate	1 %
Ca²⁺	1000	Hg²⁺	10	Pb²⁺	500	NaNO₃	20 %
Cd²⁺	500	I⁻	10	PO₄³⁻	100	Na₂SO₄	1 %
CN⁻	0.5	K⁺	1000	S²⁻	0.5¹⁾		
Cr³⁺	500	Mg²⁺	500	SiO₃²⁻	1000		
Cr₂O₇²⁻	250	Mn²⁺	1000	Zn²⁺	500		

¹⁾ In cases in which the sulfide concentration is higher, eliminate sulfide ions by adding hydrogen peroxide (1 drop of Perhydrol® per 10 ml of sample).

²⁾ tested with nonionic, cationic, and anionic surfactants

*Non può essere un metodo affidabile nei tannini sintetici e vegetali!!!
Ad esempio a causa del solfato di sodio o dello ione ammonio*

I solfati e i cloruri si legano?

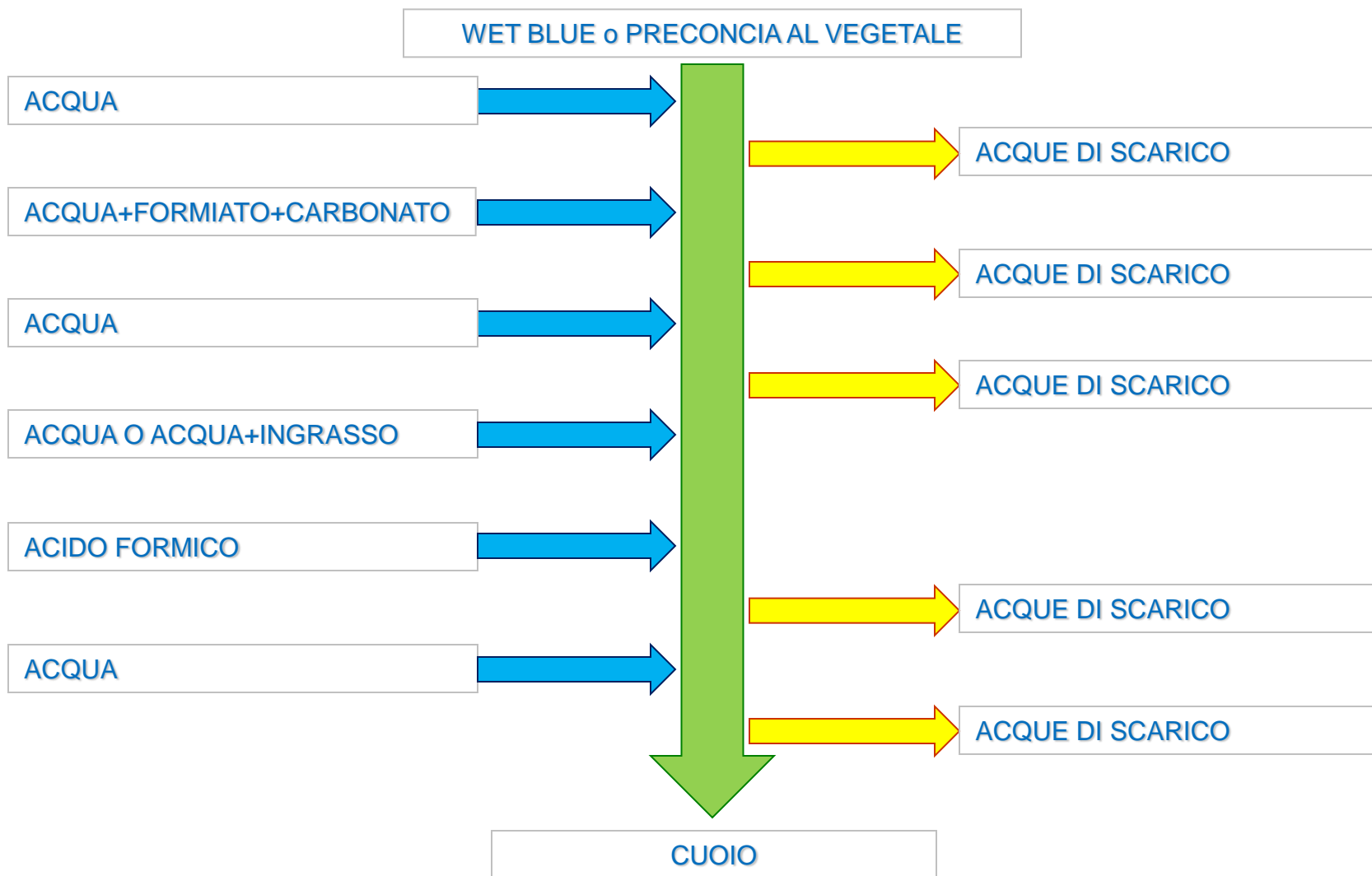


RISULTATO:

IL CONTENUTO DI SOLFATI & CLORURI
NEI “NON TANNINI” SONO
PROPORZIONALI A QUELLI PRESENTI
NEI PRODOTTI USATI

Non si legano!

I solfati e i cloruri si legano alla pelle?



RISULTATO:

IL CONTENUTO DI SOLFATI & CLORURI
NELLE ACQUE DI SCARICO SONO
PROPORZIONALI A QUELLI PRESENTI
NEI PRODOTTI USATI

Non si legano, vanno allo scarico

- **FENOLO** e **FORMALDEIDE LIBERI** bassi in:
 - ✓ Tannini Sintetici Disolfonici
 - ✓ Tannini Vegetali (dalla natura: assenti)

- **SOLFATI** bassi in:
 - ✓ Tannini Sintetici Disolfonici
 - ✓ Tannini Vegetali
 - ✓ I solfati presenti nei prodotti, vanno allo scarico

- **CLORURI:**
 - ✓ Molto bassi sempre
 - ✓ I cloruri presenti nei prodotti, vanno allo scarico