

## I CARBOIDRATI NEL PROCESSO CONCIARIO

B. Naviglio\*, G. Tortora\*, R. Lanzetta\*\*, M. Parrilli\*\*, M. Fabbricino\*\*\*

\*Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle Materie Concianti – Napoli

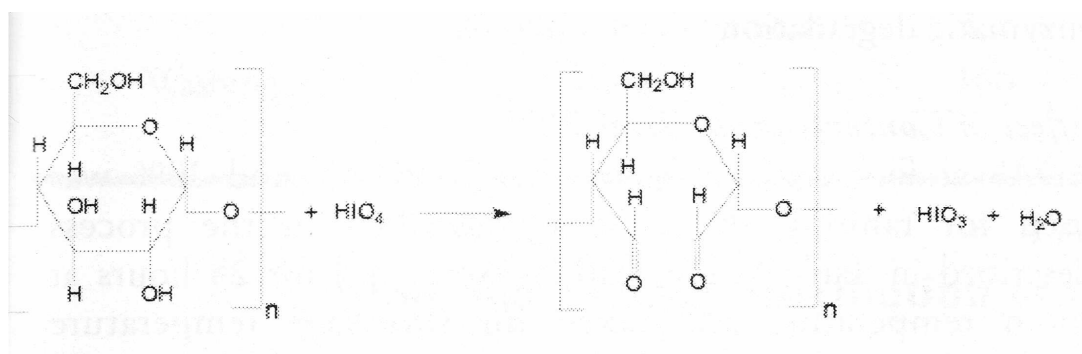
\*\* Università degli Studi di Napoli *Federico II* - Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica

\*\*\*Università degli Studi di Napoli *Federico II* - Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Geotecnica ed Ambientale

### Introduzione

L'impiego dei carboidrati nella tecnologia conciaria non è del tutto sconosciuto. Infatti, i prodotti di ossidazione dell'amido come l'amidodialdeide sono stati utilizzati negli anni '50 come concianti in virtù della loro reattività molto vicina a quella del glicosale. L'ossidazione dell'amido con periodato ha consentito di disporre di derivati polifunzionali aldeidici creando un certo interesse per la loro utilizzazione in concia (Fig. 1).

Figura 1 - Ossidazione dell'amido in amidodialdeide

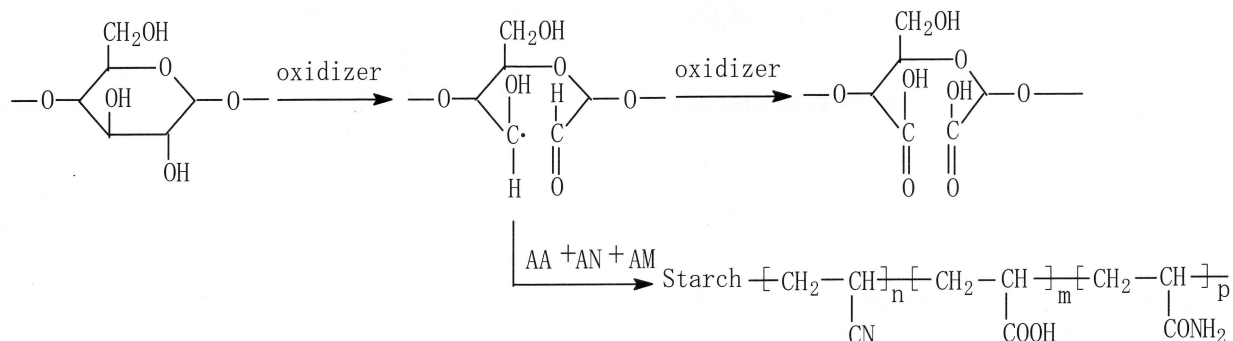


Il cuoio prodotto con amidodialdeide ha una temperatura di contrazione che varia a seconda del pH di trattamento; infatti, i valori di questo parametro mostrano degli incrementi continui almeno fino a pH 9,5 – 10,5 raggiungendo, in tale intervallo, dei valori che superano gli 80°C. A più alti valori di pH, aumenta l'attività dei siti amminici della pelle favorendo la formazione di cross-links con la conseguenza di un incremento della stabilità idrotermica. In sostanza, analogamente per quanto avviene per la formaldeide e la glutaraldeide, si ritiene che le funzioni amminiche e peptidiche siano i siti prevalentemente responsabili del legame del collagene con l'amidodialdeide. Tuttavia la concia con amidodialdeide non soddisfa, da sola, le esigenze richieste per un cuoio di buona qualità. Il suo utilizzo, pertanto, può avere una certa importanza unicamente se abbinato ad una concia al cromo o, ad una concia al vegetale. In particolare un'adeguata applicazione dell'amidodialdeide è possibile trovarla nella preconcia di cuoi al vegetale in quanto si raggiunge il duplice fine di accelerare notevolmente i tempi di concia e di economizzare sulle quantità dei tannini vegetali da impiegare.

Recentemente, l'amidodialdeide idrolizzato, che mostra specie oligomeriche a più basso peso molecolare, è stato riproposto come agente conciante capace di stabilizzare adeguatamente il collagene. Sono stati infatti ottenuti cuoi con una temperatura di contrazione di 88°C ad un pH di trattamento pari a 10.

L'amido polimerizzato con monomeri vinilici (acido acrilico AA, acrilonitrile AN e acrilammide AM) in presenza di ammonio persolfato, come iniziatore, è stato di recente proposto come rionciante per pelli di capra per abbigliamento (Fig. 2).

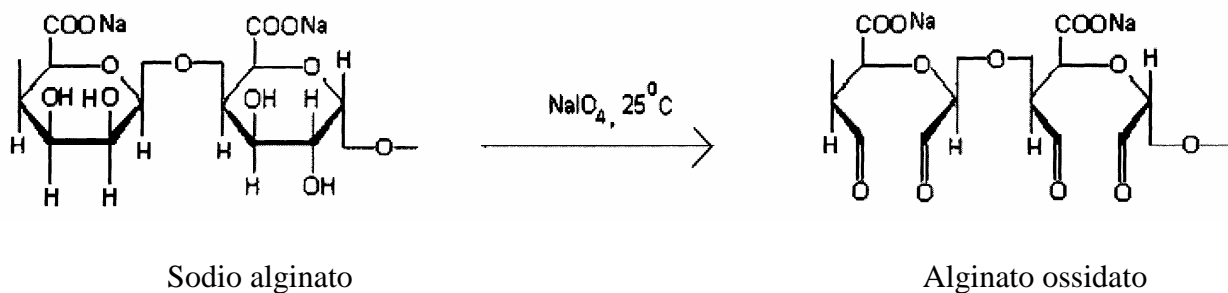
**Figura 2 -** Meccanismo di reazione e struttura molecolare di copolimeri ad innesto fra monomeri vinilici ed amido



L'uso di tale copolimero consente di ottenere eccellenti proprietà merceologiche quali la pienezza e la morbidezza, e migliori caratteristiche meccaniche come ad esempio la resistenza alla trazione ed allo strappo.

Ulteriori ricerche sull'uso dei polimeri naturali, come il sodio alginato (SA) nel processo conciario hanno evidenziato la possibilità di impiegare come agente conciante il prodotto ottenuto dall'ossidazione dell'alginato con periodato e cioè il sodio alginato dialdeide (DSA) (Fig. 3).

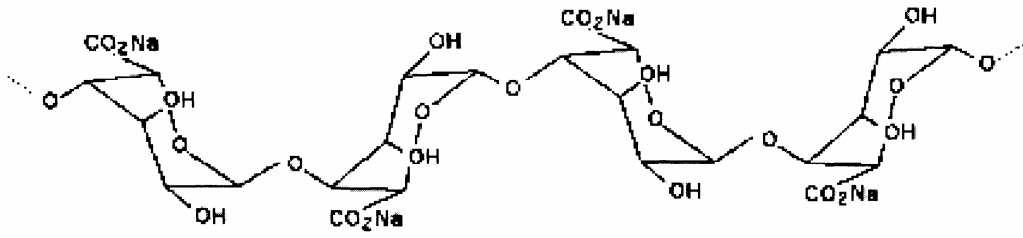
**Figura 3 –** Ossidazione di sodio alginato con periodato



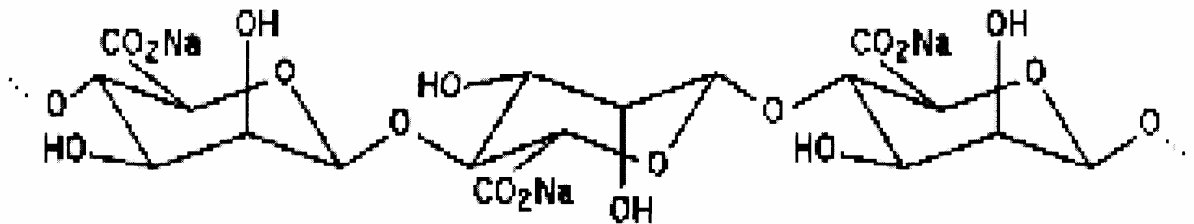
Un'offerta del 10% di DSA a pH 8,0 ed un tempo di concia di 24 ore sono risultate essere le condizioni ottimali di concia; il cuoio risultante presenta una temperatura di contrazione di circa  $80^\circ\text{C}$ .

Il sodio alginato è un copolimero lineare costituito principalmente da residui di monomeri di guluronato (Fig. 4) e mannuronato (Fig. 5). In particolare, lungo la catena polimerica ci sono tre tipi di blocchi: sequenza di omopolimeri del mannuronato (blocchi MM), residui di guluronato (blocchi GG) e una regione dove i due tipi di residui sono alternati (blocchi MG) (Fig. 6).

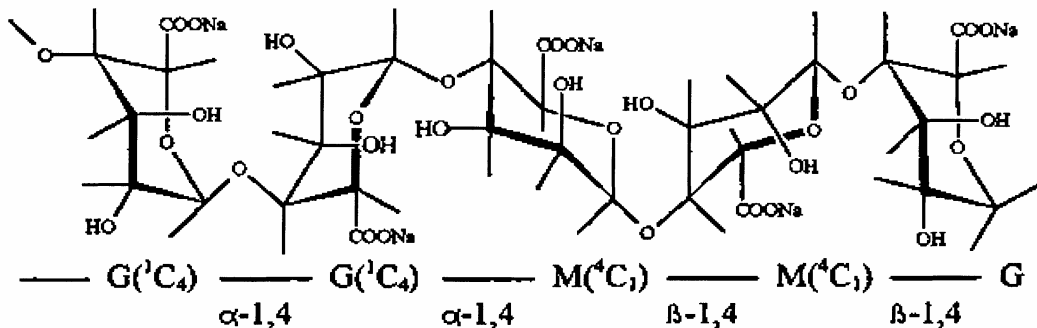
**Figura 4 – Struttura di sodio poliguluronato**



**Figura 5 – Struttura di sodio polimannuronato**



**Figura 6 – Struttura di sodio alginato**

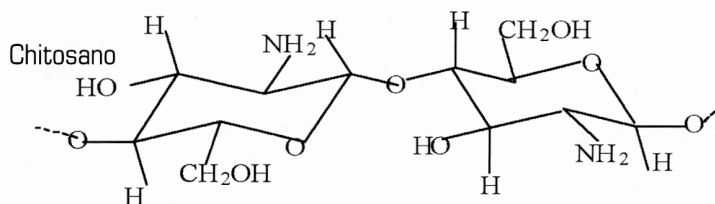


Anche il glucosio è stato utilizzato nella tecnologia conciaria, in particolare nella fase di calcinazione-depilazione ed in quella di preconcia. Nel calcinaio, l'aggiunta di limitate quantità di glucosio (2%) è stato dimostrato conferire alle pelli notevoli vantaggi relativamente alla fermezza e gentilezza del fiore e ad un gonfiamento contenuto. Viceversa, per concentrazioni di glucosio superiori al 2% si hanno fenomeni di reticolazione per effetto di fissazione alle proteine collageniche di composti aldeidici.

In sostanza, i prodotti aldeidici che si generano dalla degradazione autossidativa del glucosio in ambiente alcalino, contengono e/o impediscono il gonfiamento e danno alla pelle una leggera concia. Infatti, le pelli depilate in presenza del 2% di glucosio mostrano avere una Tc uguale a 50°C, mentre quando la concentrazione di glucosio è pari al 5%, le pelli depilano con leggera difficoltà in quanto esse evidenziano una temperatura di contrazione più elevata e pari a 62°C. Nella fase di preconcia, l'uso del glucosio impiegato come agente stabilizzante per la produzione di cuoio bovino per tomaia di alta qualità, permette di produrre scarti di rasature esenti da cromo e di migliorare la penetrazione e la fissazione del cromo.

Anche il chitosano ( Fig. 7), che è un poliamminosaccaride ottenuto per deacetilazione della chitina, polimero abbondantemente presente in natura, è stato più volte oggetto di studio nel pretrattamento e post-trattamento di cuoio al cromo al quale sembra conferisca pienezza e particolare brillantezza e stabilità della tintura. La migliore reattività dei cuoi cromati verso i coloranti anionici è dovuta alla struttura fortemente cationica del chitosano, che viene a creare ulteriori siti di aggancio.

**Figura 7 – Struttura del chitosano**



Per quanto concerne le proprietà concianti e/o riconcianti di tale prodotto, viene riferito che le reticolazioni indotte dal poliamminosaccaride potrebbero essere sia di natura chimica, con formazione di legami trasversali tra i siti attivi del collagene, sia, più probabilmente di natura fisica, per effetto della deposizione delle grosse molecole all'interno dell'intricata struttura collagenica.

Il chitosano esibisce, infine, eccellenti capacità chelanti per la maggior parte degli ioni metallici, a motivo della contemporanea presenza di funzioni amminiche ed ossidriliche, che agiscono da donatori di elettroni. Negli ultimi tempi, l'azione del chitosano nei confronti del cromo è stata valutata sia per il recupero del cromo dai bagni esausti di concia che per il trattamento delle acque reflue provenienti da depuratori consortili in ambito conciario. Nel primo caso (bagno esausto di concia al cromo) l'utilizzo di elevate concentrazioni di chitosano ha prodotto un sovratanante praticamente esente da cromo; nel secondo caso, invece, sono stati ottenuti risultati soddisfacenti nei confronti dell'abbattimento di cromo (95%) per il refluo con pH acido in quanto, probabilmente, il chitosano a quel pH iniziale, esplica anche un'azione neutralizzante sullo scarico.

### **Prove di concia con carboidrati**

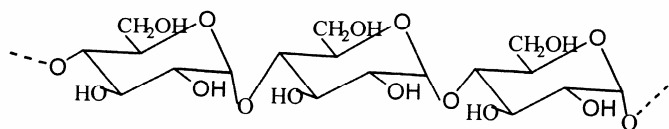
Per le prove sperimentali su scala pilota sono stati scelti i seguenti polisaccaridi:

- amido industriale
- gomma arabica

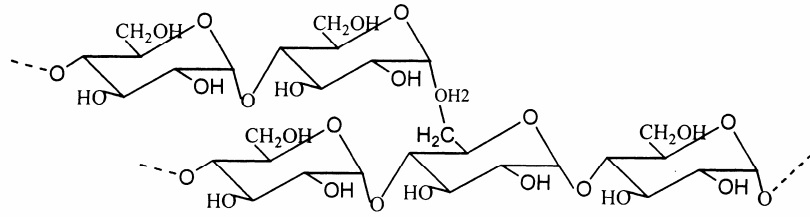
A titolo informativo sono riportate di seguito alcune caratteristiche di questi carboidrati.

Amido – si ottiene da fonte vegetale ed è un polisaccaride neutro, costituito da unità di glucosio deidratato che sono legate con legami glucosidici. In particolare, le catene lineari sono formate da molecole di glucosio legate in 1,4 come  $\alpha$  glucoside (amilosio), sulle quali si innestano senza regolarità catene laterali analoghe, a loro volta con altre ramificazioni, con legame 1,6 glucosidico (amilopectina). I due tipi di struttura (lineare e ramificata) sono riportati in Figura 8

**Figura 8**



a) struttura lineare



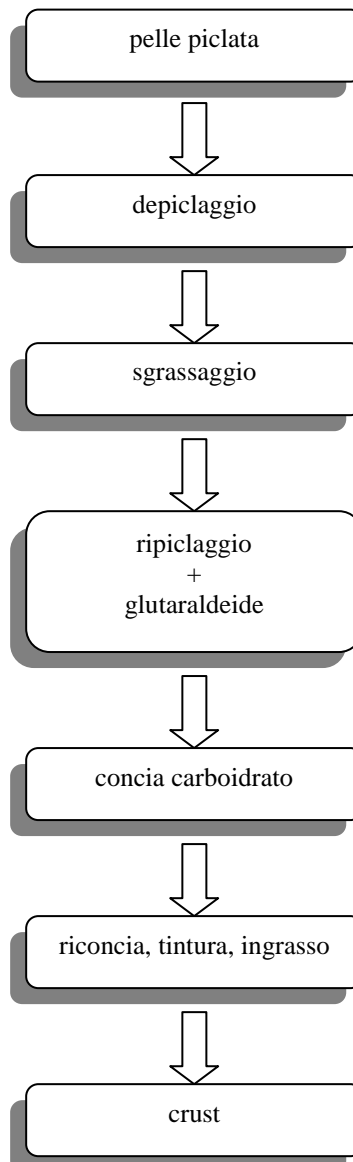
b) struttura ramificata

Gomma Arabica – è un polisaccaride di origine vegetale ottenuto nel caso specifico dalla corteccia dell’acacia. E’ costituito da galattosio piranico per il 70% circa, arabinosio per il 25% ed acidi uronici per il rimanente 5%, legati in vari modi. La gomma arabica è quindi un eteropolisaccaride, cioè è caratterizzato da vari tipi di monosaccaridi.

**Prove di concia**

Le prove di concia sono state condotte presso alcune concerie campane utilizzando pelli ovine piclate commerciali. Lo schema generale di processo è riportato in Figura 9.

**Figura 9** - Schema generale di trattamento con utilizzo di carboidrati



Le fasi iniziali sono state condotte in maniera tradizionale impiegando bicarbonato e formiato di sodio come agenti depicclanti, e alcoli grassi etossilati come prodotti sgrassanti. Per l'operazione di piclaggio sono stati impiegati i classici acidi a base di acido formico e solforico aggiungendo però nello stesso bagno piccole quantità di glutaraldeide, per favorire una migliore stabilizzazione della pelle e la successiva penetrazione del prodotto a base polisaccaridica.

La concia vera e propria è stata effettuata utilizzando al posto del conciante tradizionale (solfato basico di cromo o tannini vegetali) il singolo polisaccaride in quantità pari al 30% nel caso della gomma arabica e 15% nel caso dell'amido di patata sul peso della pelle piclata. Dopo la sosta a cavalletto, le pelli sono state sottoposte ai trattamenti di riconcia, ingrasso e tintura per ottenere le caratteristiche desiderate di morbidezza e di pienezza. In particolare, sono stati utilizzati resine acriliche e tannini sintetici per migliorare la pienezza e prodotti ingrassanti a base naturale e sintetica per aumentare il grado di morbidezza e quindi la "mano" finale della pelle.

La fase di tintura, con l'impiego di coloranti acidi, è stata effettuata anche per verificare, tra l'altro, l'influenza delle modifiche apportate al processo di concia tradizionale sulla qualità della tintura. Invece altre pelli sono state lavorate sino allo stato crust non tinto per meglio valutare l'aspetto del fiore.

### Risultati e discussioni

Le pelli presentano complessivamente caratteristiche merceologiche più che accettabili ed idonee per differenti destinazioni d'uso. In particolare, esse evidenziano una "mano" soffice, con fiore fine e non grossolano. Ad ogni modo, la valutazione finale delle caratteristiche organolettiche delle pelli ottenute è positiva e soddisfacente, secondo anche il giudizio fornito dai tecnici delle concerie presso cui sono state effettuate le prove. Per quanto concerne le prove chimico-fisiche, nelle Tabelle 1-3 si riportano i dati ottenuti sulla pelle finita trattata con amido di patata.

**Tabella 1 – Prove fisiche: pelle trattata con amido di patata**

<b>Determinazioni</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>Valore sperimentale</b>
Spessore medio	mm	0,59
Temperatura di contrazione	°C	76
Resistenza allo strappo	N N/mm	37,1 62,9
Prova di screpolatura e scoppio del fiore		
Carico di screpolatura del fiore	kg	28,4
Distensione alla screpolatura del fiore	mm	14,6
Carico di scoppio del fiore	kg	38,8
Distensione allo scoppio del fiore	mm	16,87
Resistenza alla trazione	N/mm <sup>2</sup>	23,0
Allungamento alla rottura	%	52
Permeabilità al vapor d'acqua	mg/cm <sup>2</sup> h	2,32

**Tabella 2 – Analisi chimiche: pelle trattata con amido di patata**

<b>Determinazioni</b>	<b>Valore sperimentale</b>	<b>Valore calcolato</b>
Umidità e sostanze volatili	8,6 %	16,0 %
Ceneri insolubili a 800°C	1,6 %	1,5 %
Ceneri idrosolubili a 800°C	0,0 %	0,0 %
Sostanze estraibili con CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	11,7 %	10,8 %
Sostanze organiche idrosolubili	0,7 %	0,6 %
Sostanza cuoiosa	77,4 %	71,1 %
	<b>100,0 %</b>	<b>100,0 %</b>
Sostanza dermica	52,8 %	48,5 %
Sostanze organiche legate	24,6 %	22,6 %
Grado di concia	46,5	
pH	3,8	
ΔpH	0,7	

**Tabella 3 – Parametri eco-tossicologici: pelle trattata con amido di patata**

<b>Determinazioni</b>	<b>Unità di misura</b>	<b>Valore sperimentale</b>	<b>Valore riferito al peso secco</b>
Cromo esavalente	ppm	assente	
Formaldeide libera	ppm	10	
Pentaclorofenolo	ppm	assente	
Cadmio	mg/kg	-	-
Cobalto	mg/kg	-	-
Cromo	mg/kg	27,5	30,1
Rame	mg/kg	176	193
Ferro	mg/kg	85,4	93
Nichel	mg/kg	-	-
Piombo	mg/kg	-	-
Titanio	mg/kg	-	-
Zinco	mg/kg	74,1	81

I risultati analitici ottenuti consentono di fare le seguenti considerazioni:

- la pelle esaminata presenta una resistenza allo strappo alquanto superiore rispetto ai valori limiti consigliati per pelli per abbigliamento; anche gli altri parametri evidenziano in assoluto valori accettabili. In particolare la resistenza del fiore può essere considerata più che adeguata (normalmente il valore minimo della distensione alla screpolatura del fiore è pari a 7 mm);

L'analisi chimica ha, inoltre, evidenziato quanto segue:

- ridotta quantità di sostanze organiche ed inorganiche
- pH e ΔpH nei limiti previsti dalle normative vigenti
- assenza del cromo, in qualità di conciante, e di altri metalli pesanti; la presenza del rame pari a 176 mg/kg è invece dovuta al colorante metallo-complesso impiegato
- assenza o trascurabile presenza di parametri che caratterizzano il cuoio da un punto di vista "ecologico" (cromo VI, PCP, formaldeide libera, ecc.).

Per quanto concerne la temperatura di contrazione, la pelle finita presenta un valore pari a 76°C e compatibile con i valori che si ottengono per una pelle esente da cromo e conciata con i classici concianti al vegetale. Viceversa, i valori che si ottengono subito dopo il trattamento con i

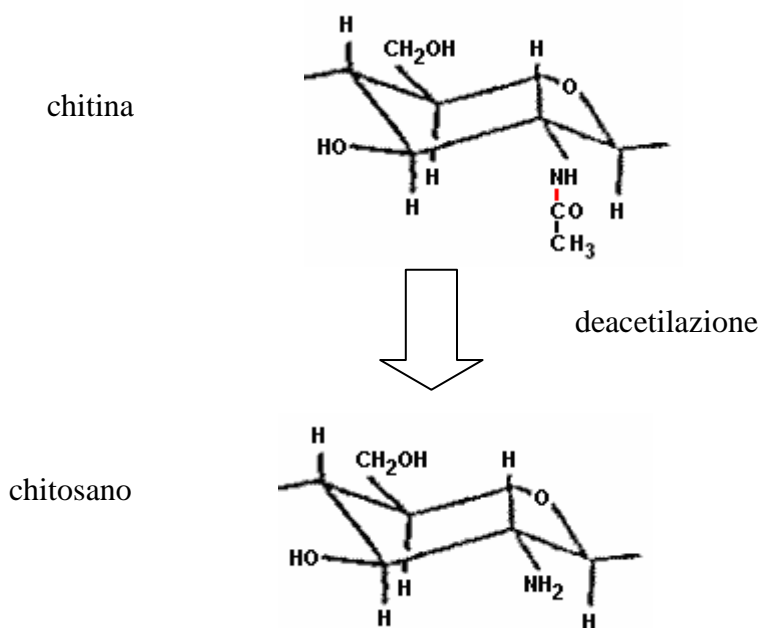
carboidrati utilizzati (amido e gomma arabica tal quali) oscillano fra 62-67°C con un incremento di temperatura, rispetto alla pelle piclata di circa 15-20°C. E' evidente che il trattamento con i polisaccaridi tal quali non fornisce dei legami trasversali tali da consentire una elevata temperatura di contrazione. Probabilmente, i carboidrati esaminati, in virtù dei gruppi ossidrilici e degli altri gruppi funzionali che possono trovarsi nella molecola, sono in grado in qualche modo di imitare l'azione dei concianti al vegetale compresa quella relativa alla deposizione fisica fra le fibre del collagene, originando così una stabilizzazione della pelle simile a quella del cuoio al vegetale.

### Trattamento dei bagni esausti di concia al cromo con gusci di gamberi

I gusci di gamberi sono essenzialmente costituiti da sostanze inorganiche a base di carbonato di calcio e da sostanze organiche quali la chitina e proteine. Dopo la cellulosa, la chitina è il più abbondante biopolimero presente in natura ed è un polisaccaride complesso; lo si può considerare un polimero del 2 acetamido-2-deossi-D-glucosio.

In Figura 10 è riportata la reazione di deacetilazione della chitina con formazione di chitosano.

Figura 10 – Reazione di deacetilazione della chitina



I gusci di gamberi sono stati adoperati per il trattamento di un bagno esausto di concia al cromo, proveniente dal distretto conciario di S. Croce S/Arno. Le prove sperimentali hanno evidenziato un abbattimento del cromo pari al 99,5% dopo un trattamento del bagno con i gusci della durata di 24 ore. Tuttavia, l'ottimizzazione del processo ha mostrato che già dopo 2 ore dall'aggiunta dei gusci è possibile avere un abbattimento dello stesso ordine di grandezza.

Al fine di potere valutare la possibilità di riutilizzare il prodotto ottenuto dal trattamento del bagno esausto con i gusci, sono state effettuate alcune prove di concia col cromo recuperato. In particolare, la prova condotta con il complesso cromo-gusci a pH controllato pari a circa 3,0. In questo caso si è ottenuto una pelle con Tc pari a 65°C e con caratteristiche merceologiche, dopo tintura ed ingrasso, accettabili.

L'ottimizzazione dell'impiego del complesso cromo-gusci nel processo conciario apre quindi interessanti prospettive che meritano opportuni approfondimenti.

## **Conclusioni**

Lo studio della letteratura ha evidenziato che i primi tentativi di utilizzare i carboidrati risalgono già agli anni '50; tuttavia negli ultimi tempi gli esperimenti che vedono coinvolti tali polimeri naturali nel processo conciario sono gradualmente aumentati.

Ciò verosimilmente è dovuto al fatto che il vantaggio dell'impiego dei carboidrati è soprattutto di carattere ambientale poiché si tratta di prodotti naturali, di origine vegetale, assolutamente privi di tossicità ed allergenicità e facilmente biodegradabili, anche rispetto ai tannini. Le prove sperimentali da noi effettuate hanno evidenziato che l'uso dei carboidrati tal quali (amido e gomma arabica) già consente di ottenere pelli con adeguate caratteristiche tecniche, merceologiche ed ecologiche. Naturalmente, per ottenere pelli con una temperatura di contrazione più elevata è necessario verosimilmente effettuare delle opportune funzionalizzazioni e/o modifiche sui carboidrati tal quali in maniera tale da avere dei legami trasversali più forti con il collagene.

Infine, indagini sperimentali effettuate nell'ambito dei trattamenti depurativi di reflui conciari, consentono di affermare che l'uso di particolari carboidrati, presenti in prodotti di scarto di pescheria, fornisce risultati soddisfacenti per la rimozione del cromo.

## **Bibliografia**

1. Manzo G., *Chimica e Tecnologia del cuoio*, Media Service Edizioni
2. Zhen J., MA J., Modification of starch and its application in leather making, *JSLTC*, 86, 93-95, 2001
3. Kanth S.V., Madhan B., Rao J.R., Nair B.U., Sadulla S., Ramasami T., Studies on the stabilization of collagen using dialdehyde starch: part I. Effect of autoclaving on dialdehyde starch, *JALCA*, 101, 444-453, 2006
4. LU S., Liang G., Ren H., Wang J., Yang Q., Synthesis and application of graft copolymer retannage of degraded starch and vinyl monomers, *JSLTC*, 89, 63-66, 2005
5. Kanth S.V., Madhan B., Philo M.J., Mithuna S., Rao J.R., Nair B.U., Tanning with natural polymeric materials. Part 1 and 2: ecofriendly tanning using dialdehyde sodium alginate, *JSLTC*, 91, 252-259, 2007
6. Simoncini A., Del Pezzo L., Manzo G., Sull'azione del glucosio nei bagni di calcinazione delle pelli leggere, *CPMC*, 361-381, 1967
7. Castiello D., D'Elia G., Parri R., Salvadori M., Seggiani M., Vitolo S., Impiego di glucosio per migliorare gli aspetti ambientali legati al tradizionale processo di concia al cromo: sviluppo di un processo su scala semi-industriale di cuoio bovino per tomaie di alta qualità, *Tecnologie Conciarie*, 188, 44-62, 2005
8. Burkinshaw S.M., Karim M.F., Chitosan in leather production. Part 1: Interaction of chitosan with hide powder and lightly retanned leather, *JSLTC*, 75, 203-209, 1991
9. Lanzetta R., Mancino A., Naviglio B., Parrilli M., Tomaselli M., Tortora G., Impiego dei carboidrati nella tecnologia conciaria, *CPMC*, 76, 6, 325-334, 2000
10. Lanzetta R., Mancino A., Naviglio B., Parrilli M., Tomaselli M., Tortora G., Impiego dei carboidrati nel processo di concia, *Atti del VII Convegno sulla Chimica dei Carboidrati*, Napoli 19-21 Giugno 2000
11. Lanzetta R., Mancino A., Naviglio B., Parrilli M., Tomaselli M., Tortora G., Impiego dei carboidrati nel recupero del cromo da bagni esausti di concia al cromo, *Atti del VII Convegno sulla Chimica dei Carboidrati*, Napoli 19-21 Giugno 2000
12. Cesaro R., Fabbicino M., Lanzetta R., Mancino A., Naviglio B., Parrilli M., Sartorio R., Tomaselli M., Tortora G., Use of chitosan for chromium removal from exhausted tanning baths, *Water, Science & Technology*, 58.3, 735-739, 2008
13. Fabozzi P., Indagine sperimentale sul recupero del cromo dai bagni esausti di concia mediante uso di prodotti di scarto a matrice polisaccaridica, *Università Federico II, Facoltà Ingegneria Ambiente e Territorio*, Tesi di laurea, AA 2007/2008
14. Fabozzi P., Fabbicino M., Tortora G., Lanzetta R., Parrilli M., Naviglio B., Utilizzo degli scarti di pescheria per il trattamento dei reflui conciari, *Ingegneria Ambientale*, in press