

Implementazione della tecnologia di depilazione delle pelli senza l'impiego di solfuri, attraverso l'utilizzo di reattori in polipropilene e sistemi di monitoraggio in continuo

Domenico Castiello, Maurizio Salvadori
PO.TE.CO. Srl – Polo Tecnologico Conciario

Monica Puccini, Sandra Vitolo
Università degli Studi di Pisa, Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali

Sergio Dani, Mario Serrini
Italprogetti Engineering

Massimo Marcori, Luca Tempesti
Conceria Tempesti Spa

Introduzione

La fase di depilazione calcinazione delle pelli è la fase in cui esse vengono trattate con opportuni prodotti chimici in modo da avere appunto la depilazione del pellame stesso e la disgregazione dello strato epidermico, ma anche per generare un gonfiamento della struttura dermica al fine di allentarla e renderla maggiormente reattiva per tutte le successive fasi della lavorazione. Le due finalità sono ottenute grazie all'impiego di agenti riducenti, solfuro e solfidrato di sodio ed agenti alcalinizzanti, idrossido di calcio.

I prodotti utilizzati si combinano bene tra loro, in quanto solfuro e solfidrato di sodio, oltre che svolgere l'azione depilatoria, data la loro natura fortemente alcalina contribuiscono in maniera importante al gonfiamento della pelle.

Rovescio della medaglia sta nelle problematiche di tipo ambientale legate all'impiego di solfuro e solfidrato, innanzitutto responsabili delle maleodoranze tipiche del comparto conciario (il caratteristico odore di uova marce). Ma altre ed importanti sono le problematiche legate all'utilizzo di tali prodotti:

- presenza di ioni solfuro nei bagni di depilazione che dovranno essere preliminarmente eliminati prima di poter trattare le acque reflue con processi depurativi di tipo biologico,
- sviluppo di gas tossico (idrogeno solforato) in caso di contatto con prodotti/soluzioni acide, tale problema diventa critico nelle lavorazioni successive alla depilazione, nelle quali si passa a pH sempre più acidi (pH circa 8 in fase di decalcinazione, pH circa 3 in fase di pickel), per cui il solfuro, ancora presente in grosse quantità nelle pelli, si trasforma in gas con rischi per gli operatori che devono accedere ai bottali in queste fasi,¹
- possibile sviluppo di gas tossico nei pozzetti e negli scarichi, in caso di incontro con bagni esausti acidi provenienti da altre lavorazioni,

¹ È proprio per questo motivo per il quale i bottali in cui si effettuano queste fasi della lavorazione devono essere dotati di appositi sistemi di aspirazione ed abbattimento del gas solfidrico.

- limitazioni al recupero dei bagni di lavorazione dovute alla presenza di solfuri che rendono più difficoltosi i sistemi di trattamento e che comunque generano prodotti comunque inquinanti quali solfati nelle acque finali di depurazione,
- limitazione al recupero di scarti solidi di lavorazioni meccaniche² della pelle anch'esse dovute alla presenza di solfuri,

In conseguenza di tutto ciò il settore si è spesso sensibilizzato verso sistemi di depilazione a minor impatto ambientale, ma che garantissero l'ottenimento di risultati paragonabili e con costi di processo compatibili. Ormai da diversi anni sono stati sperimentati dei metodi di depilazione basati su l'impiego di prodotti ossidanti, su tutti il perossido di idrogeno in soluzione acquosa, la comune acqua ossigenata, disponibile in commercio a prezzi molto competitivi e con impatto ambientale pressoché nullo.

La scelta di utilizzo di tale prodotto, piuttosto che di altri agenti ossidanti anche più forti è stata effettuata dopo ricerca e sperimentazione su pellami ed è essenzialmente legata a:

- bassissimo impatto ambientale (H_2O_2 in acqua genera una parte di O_2 che va ad agire sulle pelli degradando le strutture cheratiniche e producendo H_2O),
- costo competitivo,
- relativamente buone facilità di stoccaggio e manipolazione,
- facilità di impiego (in soluzione acquosa al 30/35%),
- buona azione depilante ai tradizionali pH di calcinazione 12/13,

L'impiego di prodotti ossidanti quali l'acqua ossigenata comporta però l'impossibilità di utilizzo di bottali in legno ed anche in molti tipi di acciaio, mentre non ci sono problemi nel caso di reattori in polipropilene o in altri materiali plastici.

Il sistema di depilazione così sviluppato è stato sperimentato ormai a livello laboratorio ed industriale, con risultati incoraggianti, tuttavia tale metodologia ancora oggi richiede dei particolari accorgimenti necessari per evitare problematiche comunque importanti.

Fattore critico per l'esecuzione della metodologia di depilazione ossidativa è l'impossibilità di impiego come alcalinizzante di idrossido di calcio, a causa della non troppo energica azione depilatoria dell'acqua ossigenata stessa. L'impiego di calce purtroppo genererebbe sul pelo un fenomeno di immunizzazione, dovuto alla natura bivalente del catione Ca^{2+} sui ponti disolfuro della cistina delle cheratine. L'azione dell'ossidante risulterebbe perciò inibita con conseguente impossibilità di depilazione in tempi compatibili e senza danneggiamenti per le pelli.

In sostituzione della tradizionale calce occorre perciò impiegare una base forte di ione monovalente, su tutti l'idrossido di sodio (NaOH), l'unico prodotto con tali caratteristiche reperibile in commercio con costi competitivi. L'impiego di soda caustica purtroppo può comportare alcune problematiche di tipo processuale:

- Rischio di repentino riscaldamento della temperatura del bagno di lavorazione. Questo è dovuto al fatto che la soda caustica con l'acqua da reazione esotermica ed insieme all'azione meccanica del bottale in rotazione si possono raggiungere valori di temperatura che possono danneggiare in maniera irreversibile l'estetica del fiore e le resistenze fisico meccaniche della struttura fibrosa della pelle. Per evitare

² Operazioni meccaniche di scarnatura, effettuata per asportare il tessuto sottocutaneo, carniccio, e spaccatura, per sezionare pelli di spessore troppo elevato in parte fiore che tornerà in conceria per il resto della lavorazione e parte crosta, che se non di conveniente valore commerciale deve essere recuperato o smaltita come il carniccio.

perciò localizzati sbalzi di temperatura la soda caustica deve essere fornita al bottale non troppo concentrata e lentamente, ciò nonostante con l'andare avanti del processo la temperatura del bagno potrebbe superare i 30°C con rischio per le pelli.

- Rischio di generare un eccessivo gonfiamento della fibra collagenica. L'idrossido di calcio, data la sua bassa solubilità è una garanzia sia di alcalinizzazione omogenea della pelle senza sbalzi di pH, sia di giusto grado di gonfiamento del collagene, data la natura bivalente dello ione Ca^{2+} . Esso, al contrario di Na^+ , può formare legami elettrostatici con i siti carbossilici dissociati delle fibre collageniche mantenendo perciò le fibre stesse piuttosto vicine tra loro ed impedendo la loro denaturazione. Anche per questo motivo la soda caustica, al contrario della calce che può essere fornita tranquillamente ed anche in eccesso, deve essere dosata lentamente ed in quantità non eccessive. Sperimentalmente si è evidenziato che la miglior azione depilante dell'acqua ossigenata si ha per pH compresi tra 12,2 e 12,8, per cui la quantità di soda da fornire dovrebbe essere tale da garantire di operare in questo range senza salire a livelli maggiori per evitare eccessive forzature chimiche sulla pelle. Se il dosaggio di soda ed il corrispondente pH del bagno e della pelle non vengono opportunamente controllati, c'è il rischio di generare dei danneggiamenti chimici sul fiore della pelle, i cosiddetti "bassi di fiore", ovvero punti in cui il fiore appare abraso.

Implementazione del processo di depilazione ossidativa

In questa sperimentazione, tali fattori critici sono stati affrontati e lo sviluppo della depilazione ossidativa è stato implementato grazie alla dotazione di uno specifico bottale in polipropilene equipaggiato con specifici sistemi per il controllo dei parametri critici di lavorazione:

1. Materiale

Innanzitutto l'intero reattore è costruito in polipropilene le parti di bulloneria interna, la porta ed il boccaporto sono state opportunamente rivestite con lo stesso materiale, in modo che il bagno di lavorazione non entri mai in contatto con nessuna parte metallica.



Bottale utilizzato per la sperimentazione

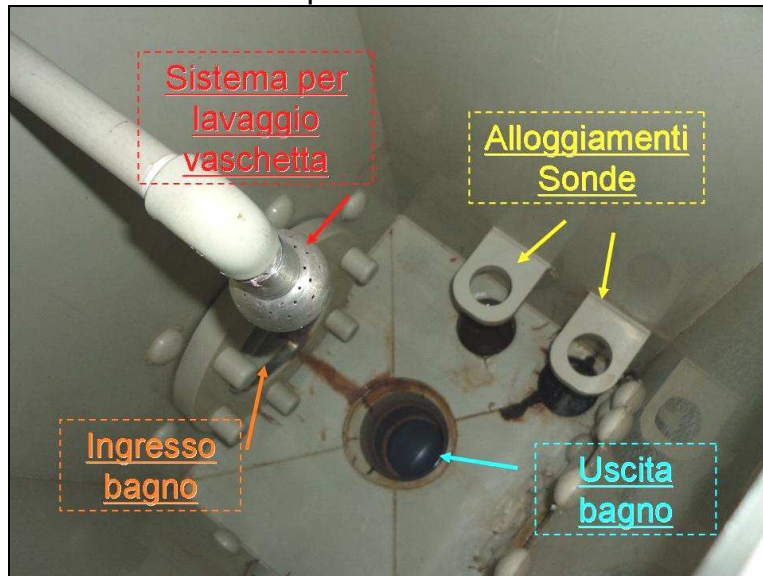
2. Intercapedine

Il bottale è appositamente corredato di una soluzione innovativa del fusto, il quale è dotato di una doppia parete e di un impianto di raffreddamento/riscaldamento della

botte. Come liquido di interscambio si è utilizzata acqua opportunamente condizionata mediante un sistema di refrigeramento (chiller).

3. Impianto di riciclo

Esternamente alla botte è stato previsto un impianto di riciclo del bagno di lavorazione, in quanto ad ogni rotazione una quantità del liquido viene convogliata attraverso l'asse ad un vaschetta esterna ove sono stati alloggiati i sistemi di controllo. Dalla vaschetta stessa tramite una sezione diversa dello stesso asse il bagno rientra nella botte cadendo dall'alto con un effetto "pioggia". La configurazione dei controfondi è progettata in maniera da aumentare la velocità di flusso del bagno ed evitare deposito di residui di pelle e prodotti. L'installazione di tale vaschetta assolve a tutte le problematiche di controllo in continuo dei parametri e di dosaggio efficiente e diluito dei prodotti.



Interno della vasca di ricircolo del bagno

4. Sistema di controllo in continuo del pH

La sonda è alloggiata direttamente nella vasca di riciclo, il lettore, posizionato vicino al bottale permette un rapido e continuo monitoraggio del pH del bagno di lavorazione



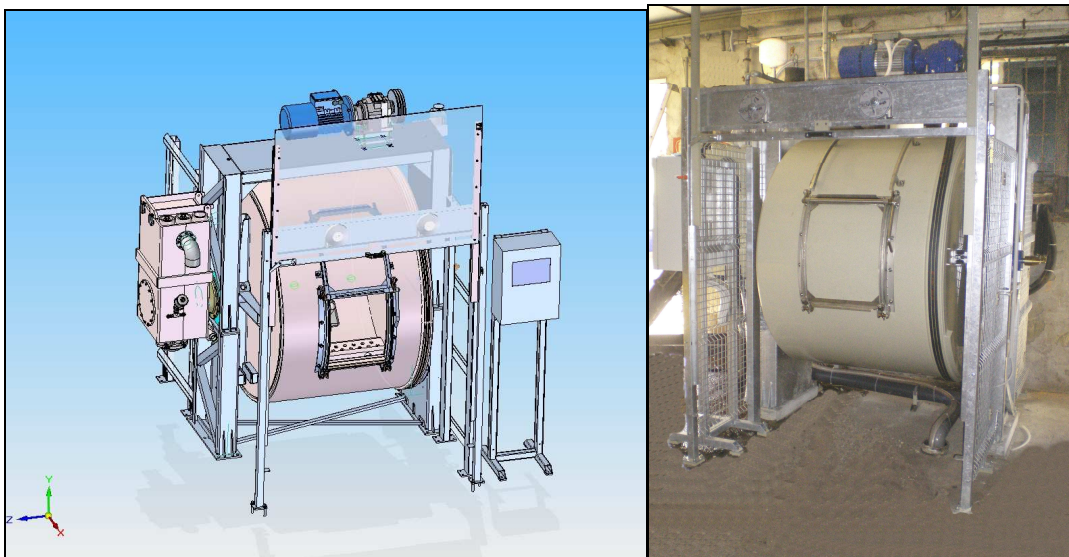
Letture di pH e di temperatura collegato con le sonde alloggiato nella vasca di ricircolo

5. Sistema di misurazione in continuo della temperatura
Anche questo applicato nella vaschetta di riciclo.
6. Sistema di aggiunta automatica della soda caustica e dell'acqua ossigenata
E' realizzato attraverso pompe a membrana programmabili e controllabili in quanto collegate con il sistema di ricircolo.



Sistema di dosaggio della soda caustica

7. Software ed hardware del bottale
Il reattore possiede un sistema software appositamente studiato per il processo di depilazione ossidativa, che possa essere utilizzato in maniera semplice, veloce e chiara. Il touch screen permette una visualizzazione chiara e rapida ed un controllo di tutti i parametri misurati durante il processo.
8. Controllo lineare della temperatura
Realizzato attraverso un sistema in grado di comunicare in modalità wireless con l'esterno, senza alimentazione né da rete fissa né a batteria. Si basa su una piattaforma GreenSensing basata su tecnologia ZPW (Zero Power Wireless), ovvero un transponder in grado di leggere in continuo una specifica sonda di temperatura inserita mediante un piccolo foro all'interno del bottale e trasmettere via radio in continuo al lettore. Ciascuna lettura viene quindi trasmessa dal reader, attraverso un'interfaccia seriale, a dispositivi preposti alla gestione ed elaborazione dei dati.
9. Sistema di registrazione dati e gestione automatica del processo



Visione tridimensionale e foto del bottale installato presso la conceria TEMPESTI

Il bottale così attrezzato è di dimensioni interne 1,7 m (diametro) x 1,2 m (larghezza), ha una capacità di carico di 250 Kg, un volume interno di 2700 litri ed una potenza motore di

4 kW. Un reattore così realizzato ha permesso di condurre una sperimentazione su quantitativi industriali di pelli.

I principali vantaggi di questo particolare reattore conciario sono sicuramente dovuti al sistema di misurazione e controllo della temperatura, collegato al sistema di raffreddamento ad intercapedine, in quanto si è potuto monitorare e modulare in qualsiasi momento il valore raggiunto all'interno. In più, nel caso di sovratemperatura raggiunta durante il dosaggio della soda caustica, il sistema così programmato permetteva l'immediato blocco nel sistema di pompaggio del prodotto in maniera di evitare qualsiasi stress termico ai pellami. Al contrario delle precedenti sperimentazioni, la temperatura di lavoro non ha mai superato il valore impostato di 28/29°C, nemmeno dopo diverse ore di rotazione con NaOH.

Rispetto alle prove effettuate in bottali senza dotazioni, il sistema di dosaggio dei prodotti, insieme con la misurazione in continuo del pH ha permesso innanzitutto di fornire la soda caustica e l'acqua ossigenata nella giusta diluizione e in tempi più lenti. Sempre tramite il sistema software è stato possibile impostare il pH effettivo di lavoro, dando il segnale di reintegrare con soda caustica al momento di diminuzione oltre un limite reimpostato (12,3).

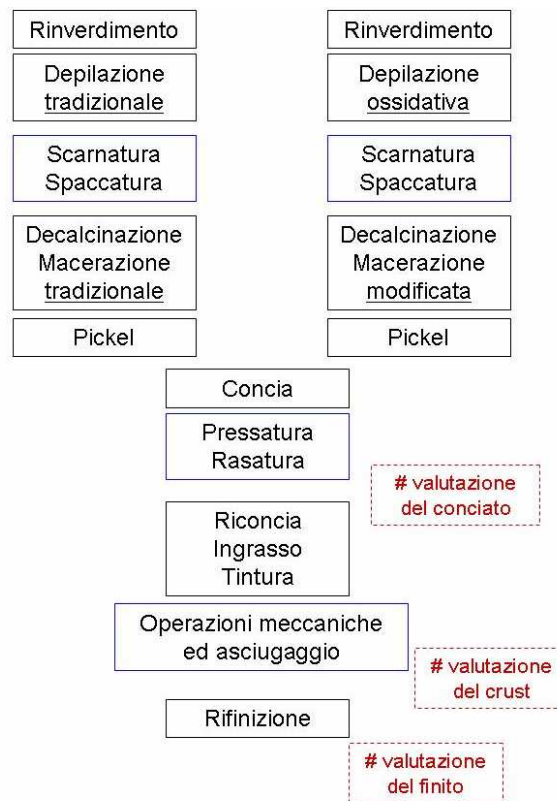
Sperimentazione industriale in bottale in polipropilene

La sperimentazione è stata condotta direttamente in conceria, il bottale pilota è infatti stato installato in azienda, in modo da poter affiancare le prove a lavorazioni parallele di tipo tradizionale sulle stesse partite di pelli grezze. Questo naturalmente per dare massima significatività a tutte le prove effettuate, minimizzando fattori esterni al processo quali differenti caratteristiche delle acque, diverse condizioni ambientali, temperature variabili.. Le prove sono state condotte effettuando le operazioni di rinverdimento e depilazione/calcinazione nel bottale pilota, per poi riunire le pelli ossidative a quelle tradizionali nelle fasi successive alla scarnatura spaccatura. Da questo momento in poi le pelli hanno seguito la stessa linea di processo in bottale industriale fino al conciato dove sono state effettuate le prime valutazioni. Le pelli sono state poi portate fino allo stato di crust, valutate nuovamente e rifinite fino all'ottenimento dell'articolo specifico desiderato. Al termine del processo è stata effettuata la valutazione finale dei due pellami ottenuti.

La lavorazione effettuata è quella tipica dell'azienda conciaria TEMPESTI Spa, ovvero pelli conciate al vegetale in botte ed ingrassate per articolo tipo "vacchetta". Questa tipologia di processo si sposa benissimo con gli scopi della sperimentazione in quanto per articoli finiti come questo si richiedono alte qualità estetiche del fiore della pelle, che come abbiamo visto rappresentano le problematiche più critiche legate ai sistemi di depilazione ossidativa.

Le prime prove sono state condotte con partite più piccole per verificare la funzionalità di tutti i dispositivi del bottale in fasi di processo reali, per cui si sono impiegate piccole partite di pelli della conceria (spalle di vacche di taglia 28/30 Kg di provenienza Francia).

La metodica operativa seguita ha seguito questo schema di lavorazione:



I pellami sono stati lavorati separatamente nelle fasi di rinverdimento e depilazione, dopodichè sono stati scarnati e spaccati ad ugual spessore e re-immessi subito in lavorazione.

Fin dalla prima prova, ed a conferma del fatto che la depilazione ossidativa avviene con attacco al bulbo pilifero, è stato possibile osservare che le pelli depilate con acqua ossigenata presentavano un fiore estremamente pulito, senza residui di pelo ed epidermide. Poiché a questa evidenza sperimentale, si somma il fatto che, come descritto in letteratura, la successiva fase di decalcinazione avviene in tempi assai più brevi e con minor impiego di agenti decalcinanti, si è deciso di mantenere le pelli separate anche nelle successive fasi della lavorazione. Per cui sempre nel bottale pilota in polipropilene si sono effettuate le fasi di decalcinazione e di pickel, senza l'intermedia fase di macerazione. Le pelli tradizionali invece hanno proseguito con la tradizionale metodologia. A fine piclaggio, le pelli si trovavano in uguali condizioni di pH e sono state quindi riunite e messe in lavorazione di concia al vegetale in bottale di produzione.

Una prima valutazione dei pellami è stata fatta già sul conciato, ma le valutazioni più importanti sono state effettuate sul crust e sul finito.

Le valutazioni sono state effettuate sia verificando le resistenze fisico meccaniche della pelle e del fiore, sia analizzando la qualità estetico-merceologica dei pellami ottenuti.

I test delle ultime prove sono di seguito riportati:
misura della distensione del fiore

	allungamento alla screpolatura (mm)	carico alla screpolatura (N)	allungamento allo scoppio (mm)	carico allo scoppio (N)
Provino tradizionale	8,45	678,6	11,33	890,6
Provino ossidativo	8,33	652,5	11,10	847,5

resistenza allo strappo

	allungamento alla rottura (mm)	carico massimo (N)	carico massimo / spessore (N/mm)
Provino tradizionale	47,4	168,2	93,8
Provino ossidativo	46,2	151,3	85,4

misura della resistenza alla trazione ed allungamento percentuale

	allungamento (%)	carico / area sezione trasversale (N/mm ²)
Provino tradizionale	51,2	27,9
Provino ossidativo	53,3	26,2

La valutazione merceologica è stata effettuata dal personale tecnico della azienda. Gli aspetti del prodotto finito che sono stati valutati sono legati alla tipologia di articolistica realizzata dalla conceria Tempesti, per cui in primo piano sono stati valutati parametri quali la presenza di difetti sul fiore, siano essi dovuti ad abrasione chimica o meccanica (bassi di fiore) siano invece dovuti a caratteristiche e difetti del pellame grezzo (residui del colore del manto, macchie di sangue..). Da questo punto di visto i pellami ossidativi ottenuti con le ultime prove evidenziano una uguale caratteristica di fiore, per cui un fiore paragonabile a quello delle pelli tradizionali. Oltre a ciò si evidenzia una scomparsa totale dei residui di manto nel complesso una drastica riduzione di difetti dovuti a macchie di sangue, tutto ciò è facilmente correlabile con l'azione ossidativa dell'acqua ossigenata. Si sono inoltre valutate le proprietà del pellame e si è evidenziato piena paragonabilità con i cuoi tradizionali, sia in termini di pienezza, di rotondità e di tendenza alla soffiatura. Per quanto riguarda la tingibilità, si mette subito in evidenza che i pellami ossidativi possiedono una colorazione più intensa e brillante ed un tono di colore più pulito.

Conclusioni

La sperimentazione effettuata è soltanto all'inizio, questo perché fino ad adesso si è solo verificato che la metodologia di depilazione ossidativa è pienamente fattibile livello industriale, purché vengano controllati accuratamente i parametri critici in gioco.

La tecnologia messa a disposizione da Italprogetti, oltre ad aver dato finalmente la possibilità di monitorare i parametri in gioco, però permetterà ulteriori implementazioni di processo, allo scopo di ottimizzare ancora numerosi altri aspetti legati ai sistemi ossidativi. Grazie all'innovativo bottale in dotazione si potranno modificare tempi, quantità di prodotto, azione meccanica, controllando in continuo pH e temperatura, per cui le metodiche fin ora testate, condizionate da parametri critici purtroppo non modificabili, potranno essere ri-visitate in tutto e per tutto, e non soltanto per la fase di depilazione/calcinazione, ma anche per le fasi precedenti e successive.