

# **Influenza dei parametri chimici e fisici sulla generazione del Cromo esavalente e sviluppo di sistemi di contenimento**

G. Calvanese<sup>(1)</sup>, D. Castiello<sup>(2)</sup>, T. Gambicorti<sup>(1)</sup>, M. Salvadori<sup>(2)</sup>, M. Viviani<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> *Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle Materie Concianti,*

<sup>(2)</sup> *PO.TE.CO. Scrl,*

<sup>(3)</sup> *laureando Università di Pisa, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale*

## **Introduzione**

Attualmente i clienti delle concerie ed in particolare i calzaturieri richiedono sempre più spesso ai loro fornitori (concerie) la valutazione della presenza del cromo VI dopo invecchiamento del cuoio (80°C, 24 h, U.R. 0-20%).

Tale richiesta deriva anche dal fatto che recentemente il CEN/TC 309 "Calzature" ha sviluppato una bozza di metodo per valutare la propensione dei materiali per calzature (cuoio, cuoio ricoperto, rigenerato) di generare cromo VI dopo invecchiamento.

Lo scopo del lavoro è stato pertanto quello di verificare la possibilità di formazione del cromo VI delle pelli finite in funzione dei parametri operativi delle fasi di riconcia tintura ed ingrasso sia dopo la lavorazione che a seguito di diversi tipi di condizionamento artificiale.

Come risultato di tale indagine, oltre all'approfondimento della conoscenza sui meccanismi di formazione del Cromo esavalente a seguito dell'invecchiamento artificiale, si vogliono ottenere informazioni utili allo sviluppo di sistemi di contenimento di tale tendenza tramite l'individuazione di prodotti chimici adeguati allo scopo e che non abbiano influenza negativa sulle proprietà merceologiche dei pellami prodotti.

## **Prove Sperimentali**

Le prove sono state condotte utilizzando, quali materiali di partenza, sia fianchi bovini che maiali allo stato wet-blue.

Su tali substrati sono state condotte, in scala semindustriale, sperimentazioni utilizzando differenti tipi di prodotti in fase di riconcia, ingrasso e tintura.

Sulle pelli così ottenute è stato determinato il contenuto di cromo esavalente, sia sul campione tal quale che su provini previamente invecchiati tramite camera climatica (80°C e 20% U.R.), stufa (80°C o 130°C) o radiazione ultravioletta

La prima esperienza è stata effettuata su fianchi bovini. La pelle è stata suddivisa in 20 parti di dimensioni all'incirca uguali. I pezzi sono stati pesati a coppie poiché così sono stati trattati nel bottale, per evitare che rimanessero adesi alle pareti senza partecipare attivamente allo scambio con la fase liquida. Una volta pesate e segnate le coppie abbiamo proceduto con 2 diversi tipi di riconcia:

1. riconcia al Cr
2. riconcia senza Cr

Le prime 5 coppie hanno subito la riconcia minerale, mentre le seconde 5 quella senza cromo.

Una volta disacidate sono state prelevate 2 coppie per fare un'analisi direttamente sulla pelle senza ingrasso e verificare l'eventuale influenza del Cr in riconcia. Le pelli sono state analizzate tal quali dopo asciugatura all'aria e dopo 24h in camera climatica (C.C.) a 80°C ed U.R. del 20%.

Le pelli analizzate hanno quindi dato i risultati riportati in Tabella 1:

**Tabella 1**

n.coppia	RICONCIA Cr	NPROVA	C.C	CrVI (mg/kg)
1	OK	X	X	<3
7	X	X	X	<3
1	OK	X	OK	<3
7	X	X	OK	<3

Per quanto riguarda le altre coppie, le pelli sono state ingrassate in modo diverso per verificare l'influenza della sostanza grassa sul contenuto finale di Cr(VI). Le prove sono state fatte in modo da avere per ogni ingrasso sia una pelle riconciata al Cr che una senza Cr in riconcia.

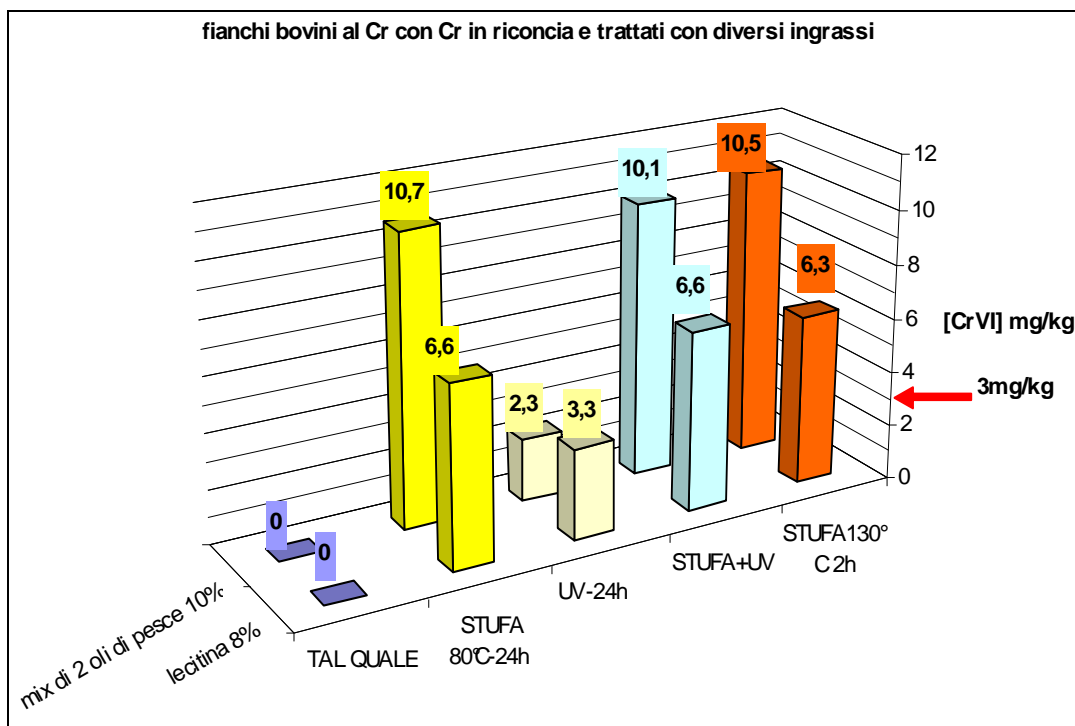
Gli ingrassi adottati sono degli oli di pesce solfitati con indice di iodio compreso fra 90 e 110, un ingrasso a base di sego, e la lecitina che è una molecola amminica. Una volta terminata la fase d'ingrasso le pelli, date le ridotte dimensioni, sono state lasciate asciugare all'aria per una notte intera dopodichè sono state palissonate ed analizzate ottenendo i risultati riportati in Tabella 2

**Tabella 2**

n.coppia	RICONCIA Cr	NPROVA	C.C	Cr(VI) (mg/kg)
2	OK	1	X	<3
3	OK	2	X	<3
4	OK	3	X	<3
5	OK	4	X	<3
6	X	1	X	<3
8	X	2	X	<3
9	X	3	X	<3
10	X	4	X	<3
2	OK	1	OK	<3
3	OK	2	OK	<3
4	OK	3	OK	<3
5	OK	4	OK	<3
6	X	1	OK	<3
8	X	2	OK	<3
9	X	3	OK	<3
10	X	4	OK	<3

Dai risultati è evidente come, con il processo seguito, in ogni caso il cromo esavalente non si sviluppi in quantità significative. Questo se da una parte è un fatto positivo, dall'altro non ha permesso di individuare le influenze dei trattamenti sullo sviluppo del Cr(VI).

Di maggiore interesse sono risultati i condizionamenti effettuati, dopo 50 gg dalla messa in crust, tramite l'utilizzo di una stufa e dei raggi UV. In particolare, per i campioni contrassegnati come 3 e 5, i risultati sono visualizzati nel grafico seguente.



Dai risultati è possibile notare come le ripetute sollecitazioni siano molto influenti sullo sviluppo del cromo esavalente e come le sole 2h a 130°C abbiano avuto quasi lo stesso effetto delle 24h ad 80°C, dimostrazione questa di una predominanza dei fattori termici fra i promotori dell'ossidazione. Il tempo di stoccaggio ha avuto una certa incidenza sui contenuti di Cr(VI) riscontrabile dai risultati ottenuti a seguito dei trattamenti termici e radiativi.

Prove successive sono state condotte riconciando al Cromo i fianchi bovini ed introducendo come variabili operative:

- il fissaggio del Cromo dopo la riconcia
- l'utilizzo di idrolizzato proteico nella fase d'ingrasso
- la tintura con coloranti sia acidi che cromo-complessi.

In tutte le prove le pelli sono state ingrassate con il 10% di olio di pesce solfitato. Le pelli così ottenute sono state sottoposte ai diversi tipi di condizionamento, con tempi di trattamento massimizzati.

I risultati ottenuti sono riportati nelle tabelle seguenti; laddove non specificato, la temperatura dei condizionamenti in stufa ed in camera climatica è pari a 80°C.

**Tabella 3**

Pelle	FISSAGGIO Cr	IDR. PROT.	C.C.	Cr(VI)(mg/kg)
1	OK	X	X	<3
2	OK	OK	X	<3
3	X	X	X	<3
1	OK	X	OK	<3
2	OK	OK	OK	<3
3	X	X	OK	<3
1	OK	X	X	<3
1	OK	X	X	<3
1	OK	X	OK	<3

Per ogni fianco abbiamo ottenuto 1 pezzo tinto con colorante Cr-complesso ed 1 tinto con colorante acido . Al termine dell'operazione i pezzi sono stati asciugati all'aria per una notte, palissonati ed analizzati ottenendo i risultati riportati nella seguente tabella:

**Tabella 4**

Pelle	COLORANTE	C.C.	stufa 80°C	Cr(VI) (mg/kg)
1	Cr- complesso	X	X	<3
2	Cr- complesso	X	X	<3
3	Cr- complesso	X	X	<3
1	acido	X	X	<3
2	acido	X	X	<3
3	acido	X	X	<3
1	Cr- complesso	3gg	X	<3
2	Cr- complesso	3gg	X	<3
3	Cr- complesso	3gg	X	<3
1	acido	3gg	X	<3
2	acido	3gg	X	<3
3	acido	3gg	X	<3
1	Cr- complesso	3gg	4gg	12,5
2	Cr- complesso	3gg	4gg	14,1
3	Cr- complesso	3gg	4gg	14,4
1	acido	3gg	4gg	11,9
2	acido	3gg	4gg	9,8
3	acido	3gg	4gg	17,3

Come visibile dalle analisi la formazione del Cr(VI) ha necessitato stimoli che nella vita reale di una pelle difficilmente saranno riscontrabili. Ad ogni modo sono stati effettuati ulteriori test (Tabella 5) sulla pelle 3 tinta con colorante acido per verificare fino a quanto poteva spingersi la formazione del cromo esavalente. Infatti le pelli tinte con il colorante Cr-complesso avevano contenuti di Cr(VI) minori al valore massimo raggiunto nel caso del colorante acido. Gli effetti della tintura sono stati esaltati dalla prova comune a 130°C in cui è ben visibile come il Cr-complesso riduca lo sviluppo di Cr(VI) nella pelle finita.

**Tabella 5**

Pelle	COLORANTE	C.C.	stufa 80°C	UV	stufa 130°C	Cr(VI) (mg/Kg)
3	acido	OK	X	3gg	X	11,4
3	acido	OK	OK	OK	X	10,7
1	Cr-complesso	OK	X	X	OK	7,3
2	acido	OK	X	X	OK	9,3
3	acido	X	X	X	OK	10,3

Le prove sui fianchi bovini hanno mostrato una lentezza nello sviluppo di Cr(VI) che non si confaceva alle nostre esigenze operative. Per lo studio dell'effetto limitante derivante dall'aggiunta di vari composti nel processo di lavorazione sia sulla formazione di Cromo esavalente nel prodotto tal quale che a seguito di condizionamento, si è resa necessaria la preparazioni di campioni che contenessero Cromo VI già alla fine del processo di lavorazione. A tal fine, sulla scorta di quanto si riporta in letteratura, abbiamo lavorato su pelli di maiale wet-blue le quali sono state:

- riconciate senza cromo

- ingrassate con il 12% di olio di pesce ad alto grado di insaturazione preparato in laboratorio ossidato sia in presenza che assenza di catalizzatore

Una volta verificata la possibilità di ottenere un substrato contenente quantità significative di Cromo esavalente, tale procedura è stata utilizzata come standard per le prove successive, dove, come variabile di processo, oltre all'uso dell'ingrasso ossidato in assenza di catalizzatore, in presenza di catalizzatore o di una miscela dei due, è stato inserito l'utilizzo di additivi speciali nella fase finale della lavorazione ad umido. Sulla base dei risultati delle prove effettuate sui fianchi bovini, i condizionamenti sono stati effettuati solo tramite la stufa e la radiazione UV.

La prima serie di prove è stata effettuata sperimentando l'utilizzo di alcuni prodotti catalogati, per motivi di riservatezza, con le sigle seguenti: U571, K2 e A1. I risultati sono riportati nella tabella seguente

**Tabella 6**

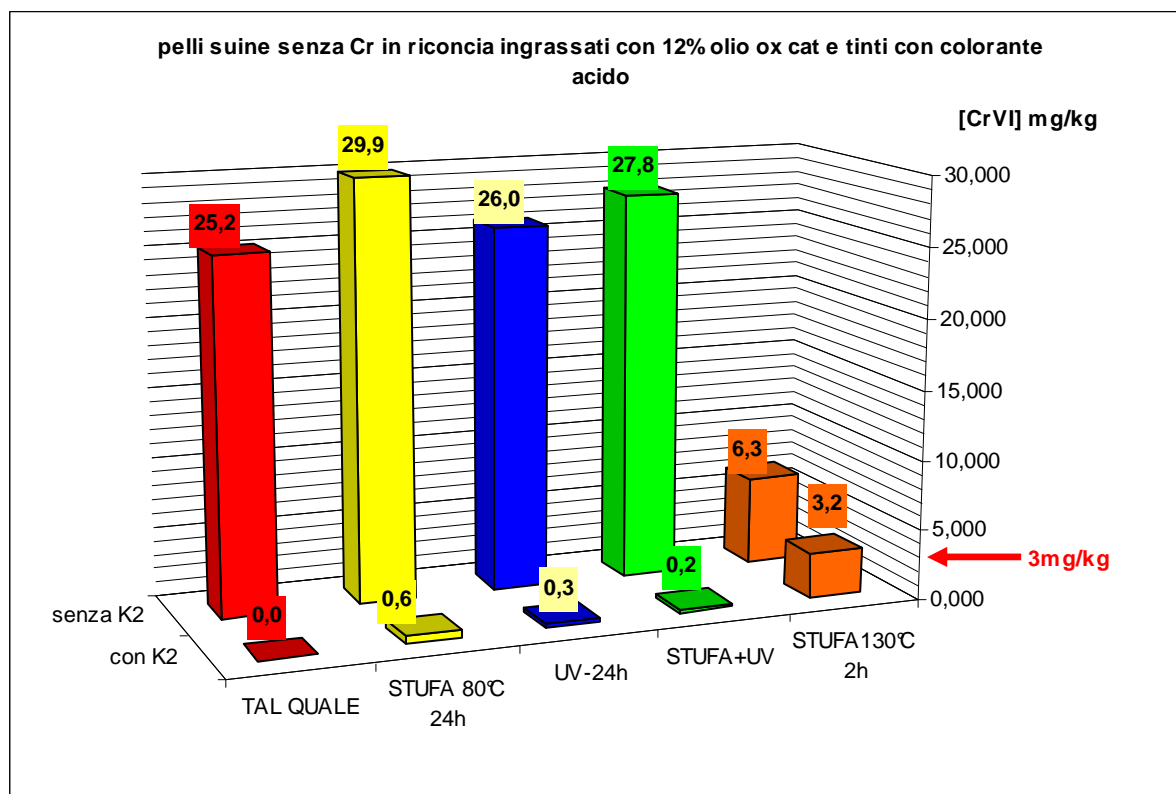
n° pelle	RICONCIA Cr	TIPO INGR.	TIPO TRATT.	stufa 80°C	UV	stufa 130°C	Cr(VI) (mg/kg)
1	X	CAT.	X	X	X	X	64,3
2	X	CAT.	U571	X	X	X	<3
3	X	CAT.	K2	X	X	X	<3
4	X	CAT.	A1	X	X	X	41,8
1	X	NO CAT.	X	X	X	X	64,8
2	X	NO CAT.	U571	X	X	X	<3
3	X	NO CAT.	K2	X	X	X	<3
4	X	NO CAT.	A1	X	X	X	22,2
1	X	CAT.	X	OK	X	X	41,3
2	X	CAT.	U571	OK	X	X	<3
3	X	CAT.	K2	OK	X	X	<3
4	X	CAT.	A1	OK	X	X	36,4
1	X	NO CAT.	X	OK	X	X	41,4
2	X	NO CAT.	U571	OK	X	X	<3
3	X	NO CAT.	K2	OK	X	X	<3
4	X	NO CAT.	A1	OK	X	X	18,9
1	X	CAT.	X	X	OK	X	27,2
2	X	CAT.	U571	X	OK	X	<3
3	X	CAT.	K2	X	OK	X	<3
1	X	CAT.	X	OK	OK	X	39,1
2	X	CAT.	U571	OK	OK	X	<3
3	X	CAT.	K2	OK	OK	X	<3
1	X	CAT.	X	X	X	OK	23,8
2	X	CAT.	U571	X	X	OK	<3
3	X	CAT.	K2	X	X	OK	<3

Tranne A1, gli altri 2 additivi del trattamento dopo ingrasso hanno mostrato un'ottima tendenza riducente o antiossidante. Tanto U571 che K2 hanno soddisfatto i requisiti quantitativi richiesti, mentre un'analisi organolettica delle pelli ha evidenziato come K2 sia nettamente migliore rispetto a U571 che, invece, influenza la colorazione delle pelli richiedendo interventi correttivi in fase di rifinitura.

I risultati mostrano come i trattamenti termici siano predominanti nello sviluppo di Cr(VI) rispetto a quelli radiativi.

Altro fattore fondamentale è la natura dell'ingrasso come ben evidenziato dai valori della concentrazione di Cr(VI) riscontrati.

Per verificare l'inerzia dell'additivo K2 nei confronti della colorazione della pelle è stata effettuata una prova somministrando il prodotto su una pelle tinta con un colorante acido di tonalità intermedia in modo da evidenziare sia gli eventuali schiarimenti che imbrunimenti. Grazie a questa prova è stato possibile anche confermare l'efficacia di K2 riguardo l'abbattimento del contenuto di Cr(VI) nelle pelli. I risultati delle analisi sono riportati nel grafico sottostante:



Sulla base dei risultati ottenuti dalle prove precedenti sono stati condotti ulteriori test ampliando il numero dei prodotti chimici utilizzati, quali additivi, nella fase finale dei trattamenti ad umido. Per queste prove è stata utilizzata, come ingrasso, una miscela di olio ossidato in presenza di catalizzatore ed in assenza in rapporto 1:1.

I risultati sono riportati nella tabella seguente.

**Tabella 7**

Pelle	Variabili di Processo							Cromo VI, mg/Kg				
	JFK	RE	TR	PR1	KA	MA	PR2.	Tal quale	Stufa 24h a 80°C	UV 24h	Stufa + UV	Stufa 2 h a 130°C
1	NESSUN TRATTAMENTO							29,4	56,2	34,7	54,1	
2	OK							<3	5,2	<3	4,1	3,0
3		OK						<3	3,5	<3	<3	<3
4			OK					<3	<3	<3	<3	<3
5				OK				7,1	17,3	8,3	15,9	
6					OK			19,8	46,7	17,5	45,9	
7						OK		20,1	41,0	17,3	39,2	
8							OK	<3	7,3	5,5	5,5	4,3

Come si può notare, già dall'esame dei campioni non condizionati si evidenzia l'inefficacia degli additivi PR1, KA, MA nella limitazione alla formazione del Cromo esavalente. L'analisi del comportamento dei pellami trattati con JFK, RE, TR, consente di evidenziare come l'unico tra tutti i prodotti testati in grado di conferire resistenza alla generazione del Cromo esavalente in qualsiasi

condizione di invecchiamento sia TR. In ogni caso tutti e 3 i prodotti hanno evidenziato percentuali di abbattimento, rispetto ai campioni tal quale, superiori al 90%, dimostrandosi un'ottima base di partenza per lo sviluppo di processi in cui vengano coinvolti nei trattamenti finali.

L'unico prodotto testato che ha dato risultati mediocri ma non del tutto scadenti è PR2. Dai risultati emerge come la capacità riducente-antiossidante del composto sia relativamente significativa (abbattimento superiore all'85% del contenuto di Cr(VI) rispetto al campione tal quale) anche se i contenuti di Cromo esavalente non scendono mai al di sotto dei 3 mg/kg consentiti.

## Conclusioni

Il cromo è uno dei metalli più interessanti sotto il profilo alimentare, ambientale e tossicologico, e la concia al cromo è sicuramente il più importante metodo di concia per la produzione di pelli per tomaie di calzature, arredamento, abbigliamento e pelletteria.

La possibile formazione di Cromo(VI) nel cuoio, anche a causa di sollecitazioni normative che vanno in questa direzione, può costituire però un problema che può influenzare la produzione dell'industria conciaria europea e anche mondiale.

Attualmente i clienti delle concerie ed in particolare i calzaturieri, richiedono sempre più spesso ai loro fornitori (concerie) la valutazione della presenza del Cromo(VI) dopo invecchiamento del cuoio (80°C, 24 h, U.R. 0-20%).

Tale richiesta deriva anche dal fatto che recentemente il CEN/TC 309 "Calzature" ha sviluppato una bozza di metodo per valutare la propensione dei materiali per calzature ( cuoio, cuoio ricoperto, rigenerato) di generare Cromo(VI) dopo invecchiamento.

Il presente studio è stato condotto sperimentando, in scala semi-industriale, gli effetti che scaturiscono dalle variabili operative delle fasi operative di riconcia, tintura ed ingrasso, sia sulla formazione del Cromo esavalente nei campioni prodotti che sulla successiva generazione a seguito di invecchiamento.

I principali risultati conseguiti, che possono essere spunto per ulteriori prove ed approfondimenti, sono di seguito riassunti::

- *tipo d'ingrasso e dose somministrata* rivestono un ruolo fondamentale nello sviluppo di cromo esavalente. Gli ingrassi commerciali usati, anche se a numero di iodio elevato, non hanno evidenziato grossi problemi di ossidazione, nemmeno dopo gli invecchiamenti. L'impiego, invece, degli oli modificati direttamente in laboratorio, con sola ossidazione ed alto indice di iodio, ha portato ad evidenti sviluppi di Cr(VI). L'elevato numero d'insaturazioni è quindi alla base del problema Cr(VI), poiché è proprio la loro presenza a permettere la formazione dei radicali, i quali, a loro volta, sono direttamente responsabili dell'ossidazione del Cr(III). La compresenza di radicali liberi, derivanti dal processo di ossidazione, e dell'alto indice di iodio, quindi, sono i principali promotori dell'ossidazione del Cr(III) presente nella pelle.
- Il *cromo maggiormente suscettibile di ossidazione* è supponibile essere quello legato blandamente o in modo incompleto all'interno della pelle, poiché l'alto livello di coordinazione, combinato con l'elevata stabilità dei complessi di cromo, rendono i nuclei metallici molto resistenti agli attacchi ossidanti. Il grado di fissazione del cromo all'interno della pelle è dipendente dal tempo; tuttavia, dalle prove effettuate, è emerso che il contenuto finale di cromo esavalente è indipendente dalla presenza o meno di cromo in riconcia. Ciò significa che una buona fissazione subito dopo il trattamento porta a risultati migliori che non quelli procurati da un tempo di riposo molto prolungato.
- Il numero dei *lavaggi intermedi* interferisce sul contenuto finale di Cr(VI) e, precisamente, un loro aumento comporta una diminuzione del contenuto di cromo esavalente.
- *L'influenza degli invecchiamenti* sull'ossidazione del cromo trivalente è stata decisamente ed ampiamente dimostrata; in particolare, è stato osservato come il fattore termico sia predominante rispetto a quello luminoso.

L'osservazione è avvalorata dai risultati ottenuti nelle prove in stufa a 130°C per 2h, che risultano essere, in alcuni casi, molto vicini ai valori successivi al trattamento ad 80°C per 24h; questo fa pensare, appunto, che la temperatura abbia un'influenza fondamentale nelle reazioni di ossidazione.

Interessante è invece il comportamento, comune a quasi tutte le pelli, nel caso dell'invecchiamento combinato *calore+UV*. Contrariamente a come ci attenderemmo da uno stress più spinto, il contenuto di cromo esavalente non aumenta rispetto al solo trattamento termico, ma al contrario diminuisce. Una possibile spiegazione può essere data pensando al meccanismo di reazione radicalico. L'esposizione all'UV subito dopo il trattamento termico potrebbe portare ad eccessi di radicali liberi che darebbero luogo a reazioni di terminazione, con conseguente riduzione del contenuto finale di Cr(VI) rispetto al solo invecchiamento in stufa.

- Lavori precedenti avevano fatto notare come la *ventilazione nell'invecchiamento* termico possa essere un fattore critico per la determinazione del cromo esavalente nella pelle. Il metodo, dal canto suo, non pone condizioni sull'ambiente di invecchiamento se non relativamente a temperatura ed umidità relativa. Nel corso del nostro lavoro abbiamo notato come, effettivamente, l'ambiente ventilato porti a contenuti di Cr(VI) maggiori rispetto ad un ambiente analogo non ventilato. La spiegazione pare piuttosto semplice dato che, il fenomeno dell'ossidazione del cromo nella pelle, coinvolge come specie ossidante proprio l'ossigeno atmosferico. Il flusso continuo di aria che lambisce la superficie della pelle, quindi, costituisce una fonte di ossigeno ed anche un mescolamento che favorisce tanto la penetrazione dell'ossigeno fra le fibre della pelle, quanto il rinnovo dello strato di aria aderente alla pelle
- Abbiamo potuto constatare come il *tempo intercorso fra la fine dell'invecchiamento e l'analisi* influenzi il contenuto di cromo esavalente determinabile. Al riguardo la norma non prevede un tempo esatto di attesa, ma semplicemente pone la condizione di almeno un'ora dal momento in cui è terminato l'invecchiamento. Non avendo un termine preciso, sono state effettuate prove analizzando le pelli dopo 1 ora e dopo 24 ore, constatando come il contenuto di Cr(VI) sia notevolmente suscettibile e condizionato dal tempo di attesa. Le spiegazioni a questo comportamento possono essere molteplici. Si può supporre che nell'invecchiamento si possano innescare tanto i processi ossidativi, quanto quelli riduttivi (qualora siano presenti specie chimiche idonee); in ogni caso, le reazioni avviate nell'invecchiamento possono continuare per un certo periodo anche quando il campione viene sottratto alle stimolazioni dirette. Proprio questo tempo "d'inerzia" è un aspetto critico per l'analisi, dato che il valore di Cr(VI) rilevato dipenderà dallo stato di progressione delle reazioni.

In definitiva, l'attività sperimentale ha messo in evidenza quali siano i fattori che possono condurre alla formazione di Cr(VI). Da ciò è stato possibile individuare una serie di strategie efficaci per contenere tale fenomeno:

- impiego di ingrassi scarsamente ossidati, ben purificati, con indice di iodio non troppo elevato e ben emulsionabili;
- stoccaggio delle pelli in condizioni di umidità sfavorevoli alla formazione di Cr(VI) (U.R.>35%), in ambiente fresco e non ventilato;
- ricorso ad un numero maggiore di lavaggi per garantire l'eliminazione degli eventuali residui di Cr(III) non legato;
- impiego, qualora possibile, di coloranti metallo complessi (in particolare cromo complessi);
- ricorso ad un trattamento specifico utilizzando agenti riducenti od antiossidanti.

Tutte queste strategie sono di fatto degli accorgimenti, alcuni dei quali inapplicabili nella pratica conciaria, la cui combinazione, permetterebbe di ottenere una pelle finita con concentrazioni di Cr(VI) al di sotto del limite convenzionale di 3 mg/kg. Lo scopo, quindi, non è stato tanto quello di trovare una soluzione per ridurre drasticamente il contenuto di cromo esavalente nelle pelli finite,

piuttosto specificare quei passaggi del processo conciario che potrebbe risultare utile modificare e le variazioni da apportare per ottenere risultati comparabili.

Gran parte del lavoro, comunque, è stata dedicata allo studio del trattamento antiossidante o riducente poiché era quello che offriva la maggior garanzia di stabilità della pelle e non vi erano, a proposito, recenti sviluppi. I risultati ottenuti dalle varie prove hanno portato a concludere che:

- dei prodotti e trattamenti testati solo quelli convenzionalmente indicati con **K2** e **TR** possono considerarsi soluzioni pratiche ed applicabili in termini economici nel mondo industriale. Fra gli altri prodotti alcuni hanno portato ai risultati analitici desiderati (composti aventi codici: *U571*, *RE*, *JFK*), tuttavia il loro impiego richiederebbe accortezze specifiche al fine di rimediare alle qualità organolettiche conferite dal trattamento stesso. Per quanto riguarda tutte le altre prove (composti siglati: *A1*, *KA*, *PR1*, *PR2*, *MA*) gli effetti riportati sono risultati insufficienti ed è quindi escludibile una loro applicazione industriale per risolvere il problema.
- alcune sostanze (codificate come: *TR*, *RE*, *U571* e *JFK*), appartenenti alla stessa classe di composti, hanno dimostrato un comportamento differente l'una dall'altra, con effetti più o meno rilevanti.