



REPORT

Nuovi processi di concia
con zeoliti per produzioni
chrome free

Webinar

17 Febbraio 2022

Programma di Formazione e Divulgazione Scientifica 2022

A CURA DI

Roberta Aveta

Tecnico di Laboratorio Microscopia Ottica ed Elettronica

Nuovi processi di concia con zeolite per produzioni chrome free

Risulta sempre più diffusa nel settore conciario l'esigenza di sviluppare sistemi di concia alternativi al cromo per produrre pelli con buone caratteristiche sia in termini di prestazioni che di ecocompatibilità. Nel corso del webinar sono state approfondite le caratteristiche delle nuove conce con zeoliti. Già negli anni 90 è stato sperimentato l'uso delle zeoliti nel settore conciario con il principale scopo di incrementare la fissazione del cromo nella pelle con conseguente maggior esaurimento del cromo nel bagno ed eventuale successivo recupero e/o riciclo dei bagni esausti. Altro impiego come pretrattamento delle pelli non conciate per ottenere una prima stabilizzazione che consentisse trattamenti meccanici come spaccatura e rasatura.

Attualmente alcune zeoliti hanno mostrato caratteristiche tali da risultare una valida alternativa alla concia al cromo.

Le zeoliti sono materiali caratterizzati essenzialmente da tre elementi caratteristici: silicio, alluminio e metalli alcalini (Na, Ca, K) e molecole di H₂O in quantità variabile.

Le zeoliti sono minerali che hanno una varietà di forme naturali (origine vulcanica) e sintetiche. Il principale campo di applicazione di questi materiali è in agricoltura e nell'industria, dove le zeoliti sono utilizzate per trattamenti di depurazione delle acque (letti a scambio ionico, filtri, detergenti), trattamenti per l'edilizia e il suolo, grazie alle eccellenti proprietà di scambio ionico e di adsorbimento dei metalli pesanti. Si può immaginare la struttura zeolitica come un insieme di tetraedri SiO₄ e AlO₄ che si legano tra di loro, attraverso la condivisione di atomi di ossigeno, secondo forme geometriche semplici che si uniscono a formare unità complesse quali catene, anelli o gabbie (fig. 1 e 2)

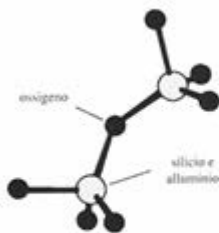


Fig.1

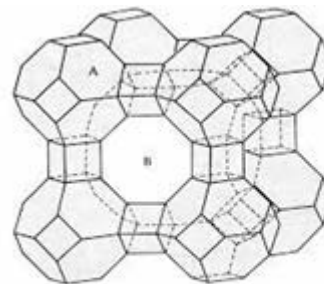


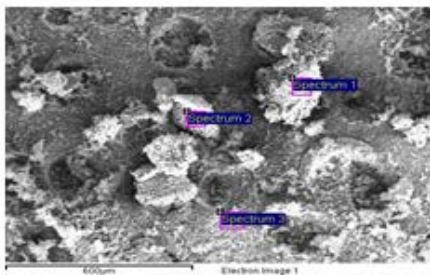
Fig.2

Le principali proprietà delle zeoliti sono:

- Scambio ionico
- Adsorbimento
- Idratazione/disidratazione
- Proprietà catalitiche

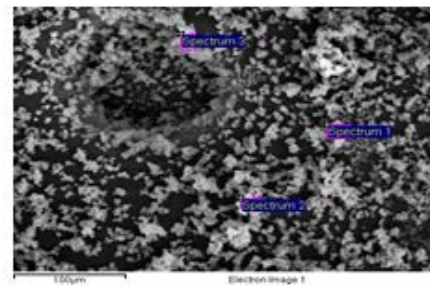
Attraverso esami SEM – EDS e analisi chimiche sono state messe a confronto una zeolite di vecchia produzione ed una zeolite tra quelle più attuali.

Dai risultati ottenuti si evince innanzitutto che entrambe risultano composte dagli elementi Si Al e Na nello stesso rapporto, ma che le zeoliti attuali contengono anche una parte organica oltre a quella minerale.



Spectre	In stats.	O	Na	Si	Al	Total
Spectrum 1	Yes	51.43	14.61	17.37	16.59	100.00
Spectrum 2	Yes	50.04	13.02	18.47	18.48	100.00
Spectrum 3	Yes	53.98	14.72	15.66	15.65	100.00
Mean		51.81	14.12	17.17	15.65	100.00

Zeolite non recente



Spectre	In stats.	C	O	Na	Si	Al	Total
Spectrum 1	Yes	20.00	52.98	9.60	8.63	8.79	100.00
Spectrum 2	Yes	13.30	53.82	11.75	10.45	10.69	100.00
Spectrum 3	Yes	7.92	54.66	12.37	12.36	12.69	100.00
Mean		13.74	53.82	11.24	10.48	10.72	100.00

Zeolite recente

Anche il pH e le ceneri a 800° C risultano più bassi nella zeolite recente. Un'altra caratteristica che è stata riscontrata nella zeolite recente è la granulometria piccola rispetto a quella meno recente che si presenta più aggregata con particelle di dimensioni più grandi.

Le caratteristiche della zeolite di nuova produzione la rendono più compatibile alla pelle rispetto alle precedenti in particolare il pH più basso e la presenza di anioni degli acidi organici, detti agenti mascheranti, tendono ad aumentare il fissaggio e la stabilità termica dei sali d'alluminio. Questo effetto sembra essere collegato alla tendenza degli anioni ad entrare nella formazione del complesso con lo ione metallico, tendenza che però va diminuendo man mano che la concentrazione degli anioni si avvicina a quella del metallo. Le prime analisi sono state effettuate su pelli di vitello conciate con concia combinata tannino – zeolite, successivamente nel corso degli studi è stata realizzata una ricetta di concia specifica sperimentata su pelli di agnello.

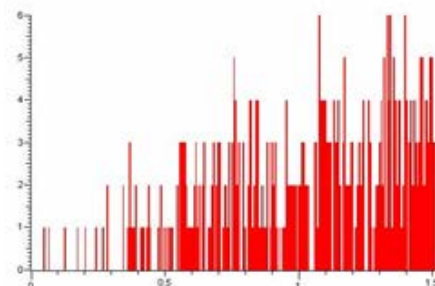
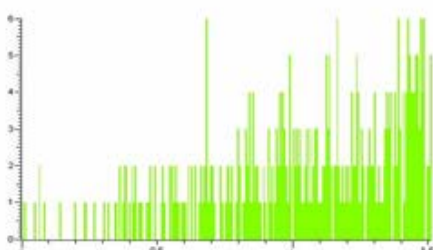
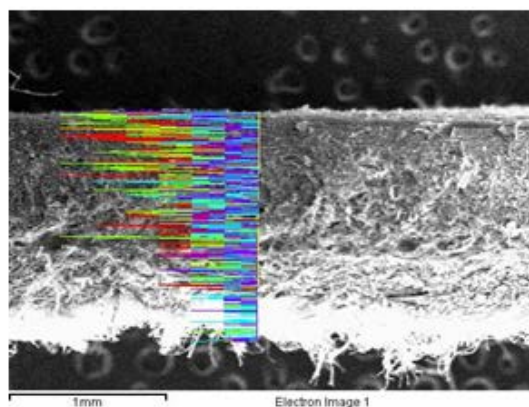
La ricetta di concia è nata in primis dalla volontà di utilizzare principalmente la zeolite sia in concia che in riconcia limitando così la combinazione con altri concianti e quindi l'eventuale produzione di composti secondari in ragione del fatto che le nuove normative pongono limiti sempre più stringenti a numerose sostanze.

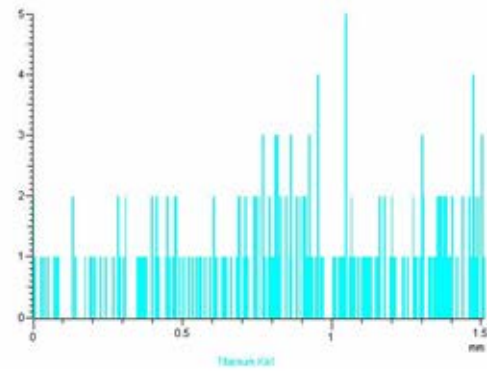
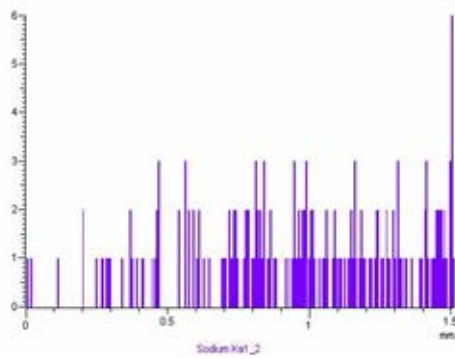
Nella ricetta di concia la zeolite viene mescolata con una percentuale inferiore di biossido di titanio sottoforma di nano - TiO_2 . Tale idea è stata ispirata dal tentativo di sfruttare le proprietà risultanti dalla combinazione di nanomateriali per ottenere dei prodotti con particolari proprietà come ad esempio quelle antimicrobiche, autopulenti, stabilità alla luce.

I recenti studi hanno dimostrato che nel settore conciario i nanomateriali antimicrobici costituiscono valide alternative ecologiche agli antimicrobici organici attualmente utilizzati. Le nanoparticelle possono essere depositate non solo sulla superficie per realizzare rifiniture antimicrobiche, ma anche nella struttura fibrosa collagenica.

Anche le zeoliti hanno il potenziale per essere applicate come agenti antimicrobici. Questo meccanismo si basa sullo scambio ionico degli ioni che sono incorporati nella struttura con altri ioni si trovano nell'ambiente esterno. Per applicazioni antimicrobiche, le zeoliti sono generalmente riempite con nanoparticelle di argento, rame o titanio.

Le pelli ottenute con la nuova ricetta di concia hanno mostrato buoni risultati sia in relazione all'aspetto come apertura del fiore, pienezza della pelle, uniformità e buona penetrazione della tintura sia per quanto riguarda la fissazione dei metalli concianti. Per quanto riguarda questo ultimo aspetto da una mappatura realizzata con le tecniche SEM - EDS per valutare la distribuzione dei vari elementi concianti nella sezione della pelle si è potuto osservare che anche il titanio risulta ben distribuito lungo tutta la sezione dal fiore alla carne.





Anche le principali prestazioni fisico – meccaniche risultano adeguate tra le quali si sottolinea il risultato della prova con goccia d'acqua che ha evidenziato la totale idrorepellenza della pelle in crust tinto. Un parametro importante evidenziato dalle analisi chimiche della pelle è stato il basso contenuto nella pelle di ceneri idrosolubili 0,4% rispetto alle insolubili 11,0% ciò si evidenzia in particolare dopo l'aggiunta di zeolite anche in riconcia, a dimostrazione della buona fissazione dei concianti.

Infine allo scopo di valutare il raggiungimento dell'obiettivo di realizzare una pelle con caratteristiche antimicrobiche sono state effettuate prove di laboratorio utilizzando dipslide a 30°C, incubazione fino a una settimana, che da un lato contengono agar nutriente con TTC utilizzato per la coltivazione generale di microrganismi aerobici (Escherichia coli, batteri coliformi).

Dal lato opposto contengono agar malto che è più selettivo per funghi, muffe e lieviti.

E'importante sottolineare che nelle pelli utilizzate per le prove non era stato usato alcun tipo di conservante.

Le fig. 3, 4 e 5 mostrano i risultati delle prove di seguito riportate:

-Pelle al cromo in crust tinto	Comparsa di muffe e batteri già dopo 48 h
-Pelle wet blue	Nessuna comparsa di microrganismi
-Pelle tannino – zeolite crust tinto	Lieve comparsa di muffe
-Pelle zeolite – titanio crust tinto	Nessuna comparsa di microrganismi
-Pelle wet – white zolite – titanio	Nessuna comparsa di microrganismi
-Pelle al vegetale crust tinto	Comparsa di muffe e batteri già dopo 48 h

Per quanto riguarda le pelli wet blue i test per questa tipologia di pelli non hanno evidenziato lo sviluppo di microrganismi per la presenza di conservanti in questo stadio intermedio di lavorazione della pelle. Tali conservanti vengono poi eliminati dalla pelle nelle fasi successive grazie alla loro solubilità, infatti la stessa pelle finita mostra poi la tendenza a sviluppare microrganismi nelle condizioni di prova.

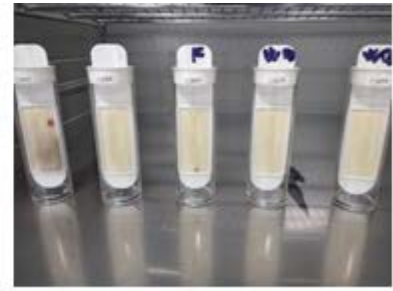


Fig.3 e 4 le foto sono relative alle due tipologie di nutrienti, per entrambe da sinistra pelle al cromo crust tinta, pelle zeolite – titanio, pelle tannino – zeolite crust tinto, pelle wet – white zolite – titanio, pelle wet blue.



Fig. 5 pelle al vegetale, pelle tannino – zeolite