

## Tecniche analitiche di differenziazione della pelle bovina da prodotti alternativi di origine petrolchimica – Parte II

Nella precedente trattazione è stata introdotta la spettrometria FT-IR ATR quale strategia analitica applicabile per determinare, tramite una tecnica di complessità non elevata, la “*firma caratteristica*” del collagene, da considerare quale parametro discriminante tra pelle e prodotti simulanti/alternativi.

La metodica non è esente da qualche inconveniente, infatti le fibre di collagene condividono, ad esempio, con il Nylon un massimo centrato a 1631-1632  $\text{cm}^{-1}$  corrispondenti alla banda Amide I, tuttavia un approccio basato su un intervallo spettrale maggiore può rivelarsi efficace.

Con questa tecnica analitica sono stati registrati gli spettri di assorbimento di Collagene tipo I (peso molecolare 250-300 kDa) spettro (a), di polvere di pelle non conciata (spettro b) e di pelle rifinita (campione privato del film di rifinizione per abrasione) (spettro c).

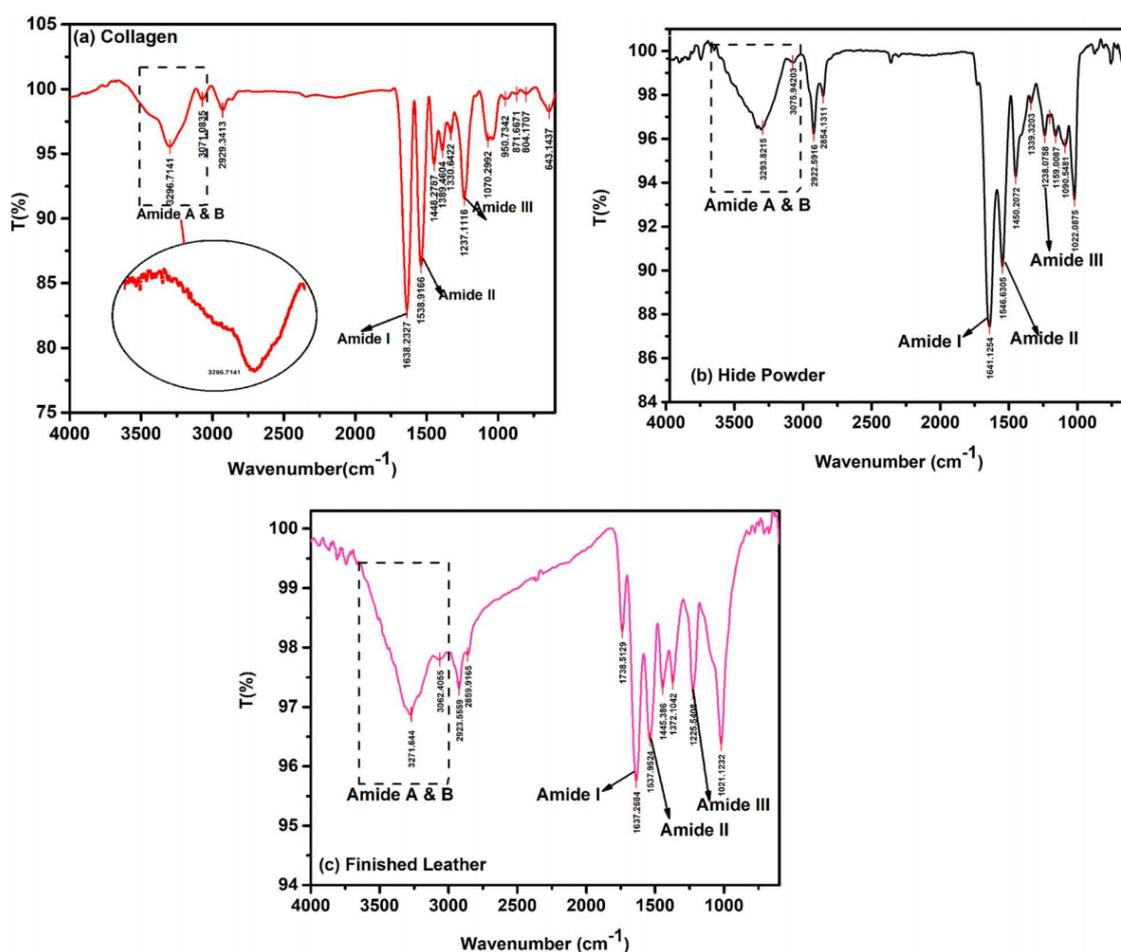


Figura 2 Spettri di assorbimento FTIR di collagene, polvere di pelle, pelle conciata.

Nello specifico, le bande a confronto tra i tre spettri sono

S.No	Material	Wavenumber( $\text{cm}^{-1}$ )				
		Amide-I	Amide-II	Amide-III	Amide-A	Amide-B
I	Collagen	1638.2	1538.9	1237.1	3296.7	3071.0
II	Hide powder	1641.1	1546.6	1238.0	3293.8	3075.9
III	Finished leather	1637.2	1537.9	1225.5	3271.6	3062.4

Va osservato che la riduzione in assorbimento della pelle conciata, rispetto agli altri due campioni è attribuibile alla presenza degli agenti concianti.

Passando ai materiali simulanti, l'insieme dei polimeri utilizzati in genere è costituita da polipropilene, polietilene, etilene vinil acetato (EVA), poliuretano (PU), polivinilcloruro (PVC), poliestere.

Nella figura seguente si riportano gli spettri dei polimeri e la fasce di posizionamento delle bande Amide caratterizzanti la pelle e si può pertanto verificare che vi sia una completa assenza di assorbimenti nell'intervallo Amide A, B e Amide I.

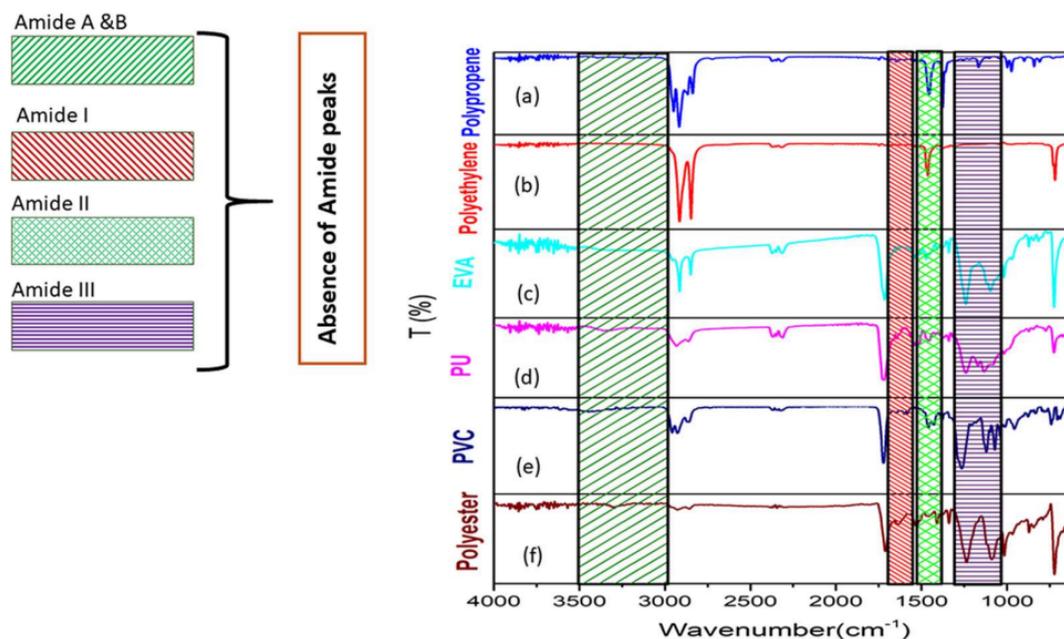


Figura 3 Sovrapposizione di spettri di film polimerici e intervalli delle bande Amide A,B,I, II, III

Oltre alla generale discordanza che questi spettri offrono, rispetto alle fasce di posizionamento, va considerato che determinati polimeri mostrano i loro tipici assorbimenti (es. i picchi a 2950, 2870; 2920, 2840  $\text{cm}^{-1}$ , oltre a 1455 e 1358  $\text{cm}^{-1}$  per il polipropilene). Il polietilene, oltre a diverse bande con numeri d'onda che cadono negli intervalli della polimero olefinico precedente, mostrano un caratteristico picco a 720  $\text{cm}^{-1}$ , notoriamente dovuto a vibrazioni di *rocking* dei gruppi C-CH<sub>2</sub>.

Nell'etilene vinil acetato, spicca tra gli altri l'assorbimento del carbonile (C=O) che si registra ad un valore di numero d'onda maggiore (a maggior energia) della banda Amide I del collagene.

I polimeri poliuretani costituiscono un notevole porzione dei materiali simulanti, e costituzionalmente mostrano una sequenza ripetuta di unità (R-NH-COO)<sub>n</sub>, che non è così dissimile dai materiali polipeptidici, ciononostante anche in tal caso l'assorbimento carbonilico cade ad una maggiore energia (1734  $\text{cm}^{-1}$ ) rispetto alla banda Amide I. Inoltre per i PU è possibile anche la discriminazione tra i PU a base polietera e quelli poliestere.

Nei composti PVC, oltre alla totale assenza di bande in fascia Amide I, compare un segnale diagnostico a 850  $\text{cm}^{-1}$ , che è relativo al segnale di assorbimento dovuto allo stretching del legame C-Cl. Va considerata anche la presenza di segnale carbonilico a 1735  $\text{cm}^{-1}$  relativo alla presenza dei plastificanti, costituenti i *plastisol* di spalmatura.

Per quanto concerne i prodotti in similpelle a base poliestere, anche in tal caso, oltre all'assenza di bande oltre i  $3000\text{ cm}^{-1}$ , il segnale del C=O carbonilico cade ad un numero d'onda elevato rispetto alla banda del collagene. In sostanza, per tutti i materiali visti finora, si configura l'assenza di segnali attribuibili alle bande Amide I, II e III.

Spesso i materiali simulanti contengono aliquote di Nylon che, in quanto polimero poliammidico, mostra le tre bande Amide.

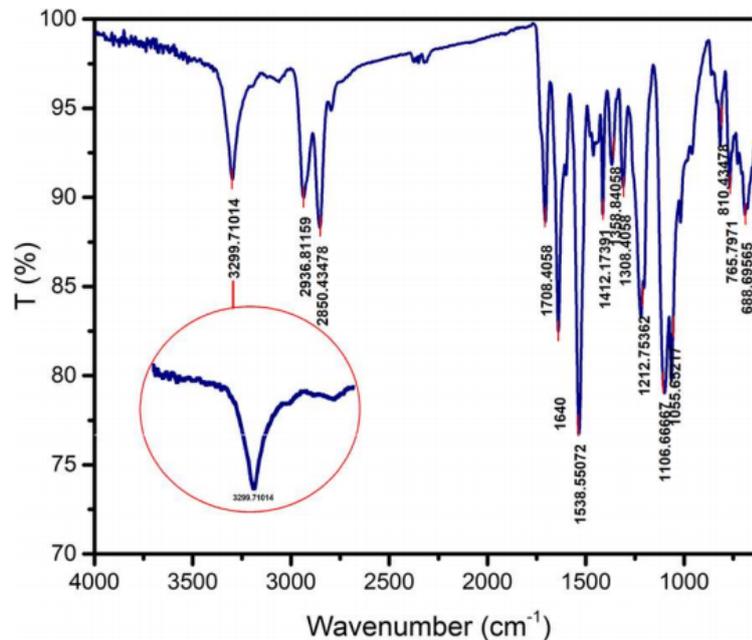


Figura 4 Spettro FTIR fibra poliammidica (PA 6)

La distinzione tra collagene e il polimero poliammidico richiede un'osservazione spettrale più accurata. Il polimero è privo dell'ampia banda di stretching O-H, mentre un picco stretto a  $3299,7\text{ cm}^{-1}$ , dovuto a stretching N-H. La pelle mostra invece in corrispondenza un picco allargato a seguito dell'instaurarsi di legami ad idrogeno con gli NH peptidici dovuti alla presenza di acqua. Il polimero, rispetto al collagene, mostra anche picchi più "affilati" [7].

Le indagini analitiche volte alla distinzione del prodotto in pelle naturale dai prodotti simulanti si avvale di diverse tecniche, che si differenziano per metodologia e complessità. La tecnica spettroscopica FTIR con sistemi di campionamento in riflettanza può consentire di ottenere informazioni sulla struttura chimica in modo affidabile e senza richiedere complesse preparazioni del campione. Questa tecnica analitica intende offrire un valido e ulteriore strumento applicativo nel settore commerciale, della difesa del consumatore e della prevenzione delle frodi.

#### Bibliografia

[6] K. Belbachir; R. Noreen; G. Gouspillou; C. Petibois "Collagen types analysis and differentiation by FTIR spectroscopy" *Anal. Bional. Chem.* 2009;395(3):829-37

[7] de Campos VB; Mello MLS "Collagen type I amide I band infrared spectroscopy" *Micron* 2011;42(3):283-9

