

Gerben mit Zucker

Von Karl Flowers (Technical Director, Authenticae Ltd.), Andy Schweizer, Wolfgang Armbruster, Dr. Daniel Gruseck (Forschung und Entwicklung, Schill+Seilacher GmbH)

Geht es um nachhaltige Lederproduktion, müssen die Hersteller von Lederhilfsmitteln bereits während ihrer Produktentwicklung den Prinzipien der „grünen Chemie“¹ folgen und dem Gerber damit gleich zu Beginn chemische Produkte mit besonders geringem ökologischem Abdruck liefern. Möchte man also neue Gerbstoffe und Technologien entwickeln, um den Umwelteinfluss durch Schlüsselprozesse wie die Gerbung selbst zu reduzieren, sollten diese idealerweise auf nachwachsende und biogene Rohstoffe zurückgreifen.

Existieren diese biogenen Rohstoffe bereits als Nebenprodukte anderer Industrien und müssen nicht erst noch generiert werden, sind gleich mehrere Kriterien grüner Chemie erfüllt. Besonders interessant wird es für den Gerber dann, wenn ein solcher Gerbstoff auch noch unkompliziert in der Anwendung ist. Setzt man sich zum Ziel, Leder, dessen Nebenerzeugnisse, aber natürlich auch die Lederwaren zu einem Teil der ökologischen Kreislaufwirtschaft zu machen, bietet einem das Gerben mit Zucker einen interessanten Ansatz.

Die Art des Zuckers

Natürliche Zucker treten als Monosaccharide, Disaccharide oder größere Polysaccharide auf. Die Zuckermomere reichen dabei von einfachen Verbindungen mit drei Kohlenstoffatomen (z.B. Triose, siehe Abb. 1) bis Verbindungen mit sechs (seltener auch bis zu neun) Kohlenstoffatomen (Hexosen), welche häufig in Lebensmitteln vorkommen (z.B. Glucose oder Fructose, die in Verbindung das Disaccharid Saccharose – den Haushaltszucker - bilden).

So vielfältig die Familie der Zucker ist, so vielfältig

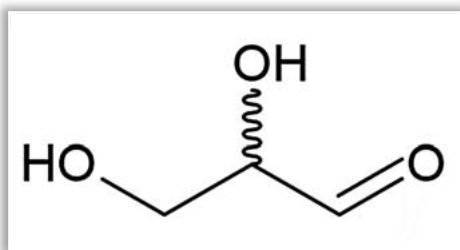


Abbildung 1: Strukturformel von Triose

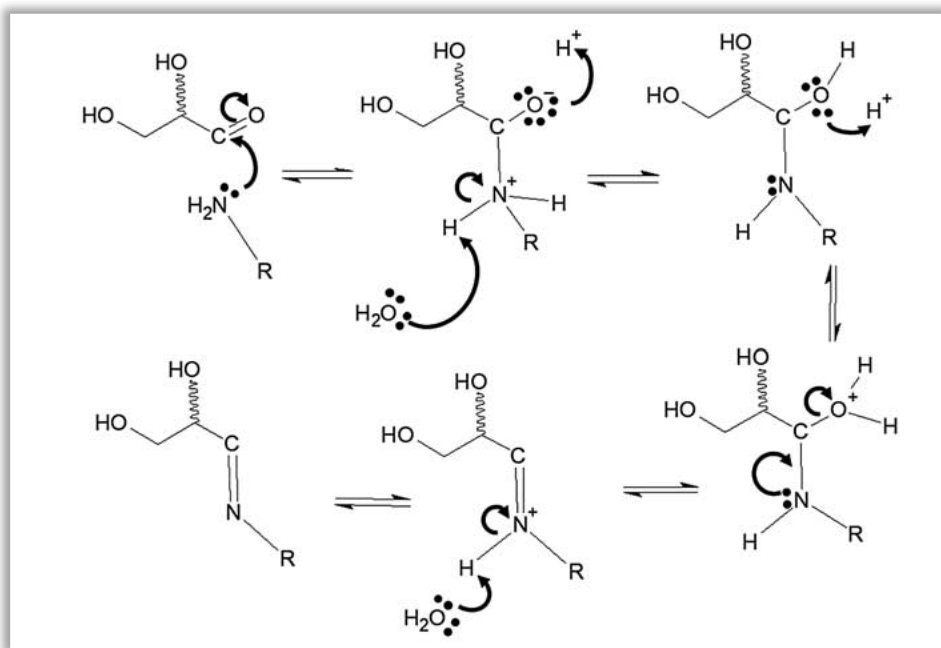


Abbildung 2: Nucleophile Substitution (ϵ -Aminogruppe reagiert mit der Carbonylgruppe der Triose)

gestaltet sich ihr Verwendungs- und Verwertungszweck für den Menschen. Trotz negativer Konnotation ist Zucker elementarer Bestandteil einer ausgeglichenen Ernährung und des damit einhergehenden Stoffwechsels. Im Falle der Triose – als einfachstes Monosaccharid – handelt es sich sogar um ein überlebenswichtiges Ausgangsprodukt für den menschlichen Metabolismus. Die Eigenschaften der Triose bergen aber auch für die Lederherstellung ein großes Potential.

Die chemische Reaktion

Der Reaktionsprozess zwischen Zucker und Proteinen nennt sich Glykation. Dabei reagiert die Aminogruppe des Proteins (Nucleophil) mit der Carbonylgruppe des Zuckers (siehe Abb. 2). Der Gerber kann sich genau diese Reaktion zunutze machen, um das Kollagengefüge der Haut mit Zucker dauerhaft zu verändern und zu stabilisieren.

Aber nicht jeder Zucker eignet sich zum Gerben. Versuche mit Polysacchariden wie reaktiver Stärke oder modifizierter Cellulose², aber auch mit Pflanzcopolymeren auf Polysaccharidbasis oder modifizierten Kohlenhydraten, sowie Stärke-Polyacrylamiden^{3,4} ergeben zwar keine Praxistauglichkeit für den Gerber - da die Moleküle zu groß

sind, um auch die innersten Schichten der Haut zu gerben – aber das Potential hochgradig biologisch abbaubarer Polymere wird daraus ersichtlich. Weitere Veröffentlichungen über die Verwendung von Polysacchariden zum Gerben^{5,6} liefern aber auch Überlegungen, wie sich mit kleiner strukturierten Molekülen eine effektivere Wet-White Gerbung realisieren lässt. Ein kleineres Molekül, wie zum Beispiel Triose, kann demnach bei milderem Reaktionsverlauf leichter bis in die innersten Schichten der Blöße durchdringen. Das Kollagen wird dadurch zwar langsamer, aber auch gleichmäßiger modifiziert.

Die Herstellung

Die Gewinnung von Fettsäuren aus Pflanzenölen liefert große Mengen Glycerin an Neben- aber auch Abfallprodukt. Sich diesen Ausgangsstoff für die Herstellung eines Gerbstoffes zunutze zu machen, birgt gleich mehrere Vorteile, von denen einer der biogene Charakter des Produktes selbst ist. Auch wird Glycerin nicht der Nahrungsmittelproduktion vorenthalten. Immer mehr Marken, Lederwarenproduzenten und letztendlich Gerbereien achten darauf, den Anteil an fossilem Kohlenstoff im Leder zu reduzieren. Triose, welche aus pflanzlich basiertem Glycerin gewonnen wird,

zeigt nach ASTM D-6866-22 und ISO 16620-2 einen hohen Wert an natürlichem Kohlenstoff. Von vornherein ist damit bei der Rohstoffselektion das *End-Of-Life* des Lederartikels berücksichtigt. Die Umwandlung von Glycerin zu Triose ist nicht sehr komplex und bedarf auch keiner hohen Energiezufuhr. Ersten Berechnungen zufolge, ist der CO₂ Abdruck eines Gerbstoffs auf Triose-Basis sowohl durch die energiearme Herstellung, als auch durch die Klassifizierung von Glycerin als Abfall- oder Nebenprodukt geringer als bei herkömmlichen Gerbmitteln. Bei der unkomplizierten und schnell ablaufenden Oxidation der Hydroxygruppe des Glycerins zur Carbonylgruppe der Triose entstehen keine störenden und daher aufwendig zu entfernenden Nebenprodukte. Dies spart kosten- und energieintensive Reinigungsschritte ein.

Die Anwendung

In flüssiger Form kann ein Triose-Gerbstoff direkt der Pickelflotte zugegeben werden. Nach wenigen Stunden Laufzeit – je nach Stärke und Beschaffenheit der Rohware – kann dann mit Natriumsalzen der zur Fixierung erforderliche pH-Wert eingestellt werden. Dabei bleibt in der Gerbflotte nur wenig ungebundener Gerbstoff übrig, der darüber hinaus leicht durch die Bakterien der biologischen Klärung abgebaut werden kann. Ob nun als Monomer oder Teil eines Polymers, die Triose bietet Bakterien eine ideale Nährstoffquelle. Zudem kann ein Triose-Gerbstoff den Bedarf an Säuren in der Gerberei reduzieren, da ein niedriger pH für die Gerbung nicht notwendig ist. Ein so hergestelltes Wet-White kann am Ende eine Schrumpfungstemperatur von über 70°C erreichen. Auch die Aufnahme und Auszehrung von Fettungsmitteln, Nachgerbstoffen, aber besonders Farbstoffen wird durch die Gerbung mit Triose begünstigt. Es lassen sich tiefe und brillante Farbtöne erzeugen, was wohl auf die Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder auf die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den polaren hydroxygruppenreichen Seitenketten (entstehen aus der Reaktion zwischen Triose und Kollagen) und Farbstoff zurückzuführen ist⁷. Darüber hinaus erhöhen die zusätzlich eingebrachten OH-Gruppen des Triose-Gerbstoffs die Polarität des Wet-White. Dies begünstigt ebenfalls die Aufnahme von Fettungsmitteln, Nachgerb- und Farbstoffen.

Die Biologische Abbaubarkeit

Die Triose polymerisiert im Kollagen nicht zu größeren Strukturen und auch die Peptidbindungen zwischen den Aminosäuren bleiben unberührt,

wodurch diese sich durch Peptidasen leichter spalten lassen. Kurze Dipeptide oder Aminosäuren mit glykierter Seitenkette können von Bakterien und Pilzen zersetzt und verstoffwechselt werden, was zu einer höheren biologischen Abbaubarkeit führt, als es bei Chrom- oder Vegetabilledern der Fall wäre. Erste Tests mit Triose gegerbtem Wet-White ergeben eine biologische Abbaubarkeit von 69% innerhalb von 28 Tagen (ISO 20136). Nach ISO 20200 kann eine vollständige Zersetzung innerhalb von 20 Tagen ermittelt werden (siehe Abb. 3).



Abbildung 3: Zersetzungszustand von mit Triose gegerbtem Wet-White nach Tag 11 (ISO 20200).

Die Geschwindigkeit und der hohe Grad der Zersetzung sind auch auf die Tatsache zurückzuführen, dass der mit Triose-Leder versetzte Kompost keine Toxizität aufweist, was durch erste Pflanzenwachstums- und Ansprechverhaltenstests dargestellt wird. Aus mit Triose gegerbtem Leder und dessen festen Abfällen lässt sich also theoretisch wertvoller Kompost generieren. Am Ende des Produktlebens kann diese Art von Leder also problemlos und rapide von abiotischen und biotischen Einflüssen abgebaut werden. Dies kann allerdings stark durch die Wahl der Nachgerbstoffe, Fettungsmittel und Zurichtung beeinflusst werden. Durch sorgfältige Auswahl kann der Gerber aber dazu beitragen, die biologische Abbaubarkeit und Kompostierbarkeit des Leders zu steigern.

Fazit

Das Gerben mit Triose stellt einen praxisorientierten Ansatz zur wirklich nachhaltigen Lederproduktion dar. Nicht nur die einfache Anwendung ist für den Gerber von Interesse, sondern auch die Tatsache, dass ein solcher Gerbstoff auf keiner Liste eingeschränkter Stoffe aufgeführt ist und dies voraussichtlich auch nicht wird. Immer strenger werdende Umweltregularien und Kundenansprüche, vor allem bezüglich Herstellung

und Entsorgung von chrom- oder glutardialdehyd-haltigen Ledern, erfordern eine echte Alternative, ein Wet-White 2.0, das aufgrund seines hohen biogenen Charakters Teil einer modernen Kreislaufwirtschaft sein kann.

Literaturangabe

- 1) Kreuder, A. D., House-Knight, T., Whitford, J., Ponnusamy, E., Miller, P., Jesse, N., Rodenborn, Sayag, S., Gebel, M., Aped, I., Sharfstein, I., Manaster, E., Ergaz, I., Harris, A., and Grice, L. N. (2017) A method for assessing greener alternatives between chemical products following the 12 principles of green chemistry. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5: 2927-2935.
- 2) Ozkan, C. K. and Ozgunay, H. (2016) Usage of starch in leather making. *Proceedings of the 6th International Conference on Advanced materials and Systems (Icams)*. (DOI:10.24264/icams-2016.IV.10)
- 3) Liu, G, Lv, S., and Ma, Y. (2009) Synthesis and leather-tanning properties of a starch-polyacrylamide graft copolymer by means of HRP, (available online: <http://www.aaqtic.org.ar/congresos/china2009/download/2-4/2-122.pdf> (accessed 7 September 2022)
- 4) Lu, S., Liang, G., Ren, H., Wang, J., and Yang, Q. (2005) Synthesis and application of graft copolymer retannage of degraded starch and vinyl monomers. *J. Soc. Leath. Tech.Ch.* 89: 63-66.
- 5) Xiaosheng, D., Hui, C., Rui, D. and Zhihua, S. (2012) Preparation and application of denatured starches. *J. Soc. Leath. Tech.Ch.* 96: 189-194.
- 6) Zhen, J. and Ma, J. (2000) Modification of starch and its application in leather making. *J. Soc. Leath. Tech.Ch.* 86: 93-95.
- 7) Bienkiewicz, K. (1983) *Physical chemistry of leather making*. Robert E. Krieger Publishing Company, Florida, USA. p. 454-455.

Istanbul wird Gastgeber des World Footwear Congress

Die siebte Ausgabe des World Footwear Congress wird vom **9. bis 11. Mai 2023** in Istanbul stattfinden. Dies wurde auf der Vorstandssitzung des **Europäischen Schuhindustrieverbands CEC** anlässlich der Micam in Mailand beschlossen. Der World Footwear Congress wurde 2003 von der CEC ins Leben gerufen. Der Kongress zielt darauf ab, alle Schuhakteure auf der ganzen Welt zusammenzubringen, um die internationale Zusammenarbeit zu verstärken.