



Fraunhofer Institut
Umwelt-, Sicherheits-,
Energietechnik UMSICHT

Stefan Mattern

Matr.Nr. 108 001 212 877

Pflanzliche Gerbung von Häuten mit- tels verdichtetem Kohlendioxid

BETREUER
DIPL.-ING. MANFRED RENNER

DIPLOMARBEIT
2008

04. Dezember 2008

Diplomarbeit

Vorname, Name	:	Stefan Mattern
Matr.-Nr.	:	108001212877
wiss. Leitung	:	Prof. Dr.-Ing. E. Weidner / Dipl.-Ing. Manfred Renner
Betreuung	:	Dipl.-Ing. Manfred Renner
Zeitmodell	:	ca. 25 Stunden/Woche
Arbeitsbeginn	:	04.08.2008
Abgabetermin	:	04.12.2008

Pflanzliche Gerbung von Häuten mittels verdichtetem Kohlendioxid

Die Diplomarbeit beschäftigt sich mit dem Themengebiet der CO₂-Gerbung. Erste Versuche haben gezeigt, dass eine Reduzierung der Gerbdauer nicht nur für mineralische Gerbstoffe wie Chrom und Aluminium möglich ist, sondern auch für pflanzliche. Die Arbeit soll zeigen, auf welchen Grundlagen eine traditionelle pflanzliche Gerbung beruht und ob diese, durch den Einsatz verdichteten Kohlendioxids beschleunigt werden kann. Eine entscheidende Frage ist hierbei die Beurteilung der Lederqualität. In ersten Versuchen soll gezeigt werden, ob eine Löslichkeit des pflanzlichen Gerbstoffs in Kohlendioxid gegeben ist. Des Weiteren soll in ersten Versuchen abgeschätzt werden, ob eine Zeitbeschleunigung auch durch eine Vorbehandlung tierischer Haut mit CO₂ und anschließender herkömmlicher Verfahrensweise möglich ist.

Aufgabe:

Im Rahmen dieser Arbeit sollen folgende Ziele erreicht werden:

- Intensive Literaturrecherche zum Thema „Pflanzliche Gerbung“ und Identifizierung geeigneter pflanzlicher Gerbstoffe.
- Pflanzliche Gerbung nach herkömmlicher- und CO₂-Verfahrensweise im Labormaßstab in einer Hochdrucksichtzelle (Vorlage Diplomarbeit Renner). Im Vordergrund steht hierbei die Beurteilung der Lederqualität, die nicht wie bei mineralischen Gerbstoffen über die Verwendung der Emissionsspektrometrie analysiert werden kann.
- Versuche im Pilotmaßstab in einer CO₂-Reinigungsanlage. In Kooperation mit einem professionellen Gerber (Herr Geihler) sollen Musterproben zur Beurteilung im Lederinstitut Reutlingen hergestellt werden.
- In einer Hochdrucksichtzelle sollen quantitative Löslichkeitsversuche von pflanzlichen Gerbstoffen in Kohlendioxid zeigen, ob eine Löslichkeit vorhanden ist. Diese Versuche sind als „richtungweisend“ zu verstehen. Ziel ist die Beurteilung der Möglichkeit einer wasserfreien Gerbung.
- In einer ebenfalls als „richtungweisend“ einzuschätzenden Untersuchung soll gezeigt werden, ob eine Vorbehandlung tierischer Haut mit CO₂ (Quellung) und anschließender herkömmlicher Fassgerbung ebenfalls zu einer verkürzten Prozessdauer führt.

(Prof. Dr.-Ing. E. Weidner)

(Unterschrift des Studenten)

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	7
2. ÖKONOMISCHE BEDEUTUNG DER LEDERINDUSTRIE	8
3. GRUNDLAGEN	11
3.1. Gerbung	11
3.2. Schritte der Lederherstellung	12
3.3. Gerbverfahren	14
3.3.1. Gerbung mit mineralischen Gerbstoffen	14
3.3.2. Gerbung mit vegetabilen Gerbstoffen	14
3.3.3. Gerbung mit synthetischen Gerbstoffen	15
4. AUFBAU DER TIERISCHEN HAUT	17
5. CHEMIE DER VEGETABILEN GERBUNG	19
5.1. Vegetabile Gerbstoffe	19
5.2. Einteilung vegetabiler Gerbstoffe nach chemischen Aspekten	20
5.3. Prinzip der vegetabilen Gerbung	24
6. EINGESETZTE SUBSTANZEN, APPARATUREN UND ANALYSEMETHODEN	30
6.1. Kohlendioxid	30
6.2. VE-Wasser	31
6.3. Pickelflotte	31
6.4. Natriumhydrogencarbonat	31
6.5. Natriumsulfit	32
6.6. Picatal Schuppen	33
6.7. Vegetabile Gerbstoffe	33
6.7.1. Tara	33
6.7.2. Mimosa	34
6.7.3. Quebracho	35

6.8. Tierhaut	37
6.9. Eingesetzte Apparaturen	38
6.9.1. Hochdrucksichtzelle	38
6.9.2. CO ₂ -Reinigungsanlage	40
6.10. Eingesetzte Analysemethoden und Nachweisreaktionen	41
6.10.1. TOC-Messungen der Gerbflüssigkeit	42
6.10.2. CSB-Messungen der Gerbflüssigkeit	42
6.10.3. UV/VIS-Spektrometrie der Gerbflüssigkeit	43
7. EXPERIMENTELLER TEIL: HERKÖMMLICHE GERBUNG	45
7.1. Versuchsdurchführung	45
7.2. Versuchsergebnisse	47
7.3. Versuchsdurchführung	51
7.4. Versuchsergebnisse	52
7.5. Versuchsdurchführung	54
7.6. VERSUCHSERGEBNISSE	55
7.6.1. TOC-Messung	55
7.6.2. CSB-Messung	57
7.6.3. UV/VIS-Messung	58
7.7. Versuchsdurchführung mit zentrifugierter Gerbflüssigkeit	61
8. EXPERIMENTELLER TEIL: VEGETABILE GERBUNG UNTER EINFLUSS VON VERDICHTETEM KOHLENDIOXID	65
8.1. Versuchsziel	65
8.2. Versuchsdurchführung	65
8.3. Versuchsergebnisse	67
8.4. CO ₂ -Gerbung mit zentrifugierter Gerbflüssigkeit	69
8.5. Vergleich und Diskussion der Ergebnisse	70
9. EXPERIMENTELLER TEIL: VEGETABILE GERBUNG UNTER EINFLUSS VON VERDICHTETEM KOHLENDIOXID IN DER CO₂-REINIGUNGSANLAGE	73
9.1. Versuchsziel	73

9.2. Versuchsdurchführung	73
9.3. Versuchsergebnisse	75
10. EXPERIMENTELLER TEIL: QUANTITATIVE LÖSLICHKEITSVERSUCHE VON VEGETABILEN GERBSTOFFEN IN VERDICHTETEM KOHLENDIOXID	76
10.1. Versuchsziel	76
10.2. Versuchsdurchführung	76
10.3. Versuchsergebnisse	77
11. ZUSAMMENFASSUNG UND FAZIT	78
12. LITERATURVERZEICHNIS	80

1. Einleitung

Leder ist für die Menschen seit Jahrtausenden ein geschätzter und vielseitig verwendeter Werkstoff, der auch heute, im Zeitalter ständig fortschreitender Technisierung, seine Bedeutung nicht verloren hat.

Die Lederherstellung (Gerbung) ist ein zeitintensiver Prozess, bei dem große Mengen an Abwasser anfallen. Aus diesem Grund werden Untersuchungen durchgeführt, mit denen die Gerbzeit verkürzt und die Umweltbelastung, durch Reduzierung der Abwassermenge, minimiert werden sollen.

Die vorliegende Diplomarbeit befasst sich mit dem Themengebiet der vegetabilen, also pflanzlichen, Gerbung unter Einfluss von verdichtetem Kohlendioxid. Die entscheidende Frage ist dabei, ob auch mit dieser Gerbtechnik eine Gerbzeitverkürzung realisiert werden kann, wie dies bereits durch Renner bei der Chrom- und durch Schröder bei der Aluminiumgerbung nachgewiesen werden konnte.

Zunächst werden Grundlagen der pflanzlichen Gerbung aufgezeigt und geeignete Vegetabilgerbstoffe dieses Gerbverfahrens identifiziert. Im Anschluss werden pflanzliche Gerbungsversuche im Labormaßstab nach herkömmlicher und nach CO₂-Verfahrensweise in einer Hochdrucksichtzelle durchgeführt. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Ermittlung einer geeigneten Analyseverfahrens, um die Qualität des pflanzlich gegerbten Leders beurteilen zu können. Mittels dieser Analyseverfahrens sollen danach die Gerbgeschwindigkeiten der konventionellen und der CO₂-Gerbung gegenübergestellt werden.

Anschließend werden in Pilotversuchen Ledermusterproben in einer CO₂-Reinigungsanlage in Kooperation mit einem professionellen Gerber (Herr Geihlsler) erzeugt. Ziel ist hierbei ebenfalls eine Gerbzeitverkürzung.

Außerdem wird in ersten quantitativen Versuchen im Pilotmaßstab untersucht, ob eine Löslichkeit von pflanzlichen Gerbstoffen in Kohlendioxid vorhanden ist. Ziel ist dabei die Beurteilung einer wasserfreien Gerbung.

2. Ökonomische Bedeutung der Lederindustrie

Die internationale Lederindustrie ist eine Industrie von großer ökonomischer Bedeutung. Die weltweite Produktion beläuft sich auf ca. 13,7 Mrd. m²/Jahr mit einem Warenwert von ca. 40 Mrd. US \$/Jahr. Es sind insgesamt ca. 500.000 Menschen in der Lederindustrie beschäftigt und die Anzahl der Beschäftigten wächst (Gmoll.de). Auf dem internationalen Markt stellt die EU den größten Lederlieferanten, laut einer Statistik aus dem Jahre 2003, dar (Umweltbundesamt, 2003).

In den letzten Jahren war Italien innerhalb der EU der wichtigste Lederproduzent mit einem Marktanteil von ungefähr 86 % (Cotance.com).

Auch im Hinblick auf die Anzahl der Unternehmen und deren Beschäftigten, sowie auf Produktion und Umsatz war Italien im Jahre 2003 mit ca. 15 % der Weltproduktion an Rind- und Kalbsleder das führende Land in der EU (Umweltbundesamt, 2003).

Die darauf folgenden Plätze wurden in den letzten Jahren von Spanien, Deutschland und Frankreich eingenommen, die gemeinsam den größten Teil der restlichen Lederproduktion stellten (Cotance.com).

Zu beobachten ist eine kontinuierliche Abnahme des Marktanteils der EU am globalen Ledermarkt, da sich die Produktion stark in Billiglohnländer in andere Regionen der Welt verlagert. Diese Länder haben bei der Massenproduktion, aufgrund von geringeren Lohn- und Produktionskosten, sowie durch weniger strenge Umweltauflagen, deutliche Kostenvorteile. Zu erwähnen ist hier vor allem der asiatische Kontinent (z. B. China und Indien) (Umweltbundesamt, 2003).

Es gibt ca. 2600 Gerbereien in der EU, wobei es sich dabei zumeist um kleine und mittlere Unternehmen handelt (KMU). Die meisten davon sind Familienbetriebe mit einer langen Tradition mit weniger als 21 Mitarbeitern. Nur ca. 10 dieser lederherstellenden Betriebe beschäftigen mehr als 200 Personen und nur 1 % beschäftigen zwischen 101–200 Personen. Ungefähr 8,5 % haben zwischen 21 und 100 Beschäftigte (Umweltbundesamt, 2003).

Die Ledererzeugung ist ein rohstoffintensiver Industriezweig. Dies wird auch bei Betrachtung der Produktionskosten der Lederherstellung des Jahres 2003 deutlich. Die stärksten Fraktionen sind dabei die Rohstoffkosten mit 50-70 %, sowie die Arbeitslöhne (7-15 %) und die erforderlichen Chemikalien (ca. 10 %).

- 50 % bis 70 % Rohstoffe
- 7 % bis 15 % Arbeitslöhne
- ca. 10 % Chemikalien
- 3 % Energiekosten
- 5 % des Umsatzes Umweltschutzmaßnahmen

In Abbildung 1 sind die wichtigsten Abnehmer für Ledererzeugnisse im Jahr 2003 aufgeführt. Daraus wird ersichtlich, dass die meisten Leder für die Schuhindustrie hergestellt wurden. Die folgenden Plätze belegen die Bekleidungsindustrie (20 %) und die Möbel- und Autopolsterindustrie, dicht gefolgt vom Lederwarenssektor (13 %).

Wichtigste Abnehmer von Gerbereierzeugnissen in der EU im Jahr 2003

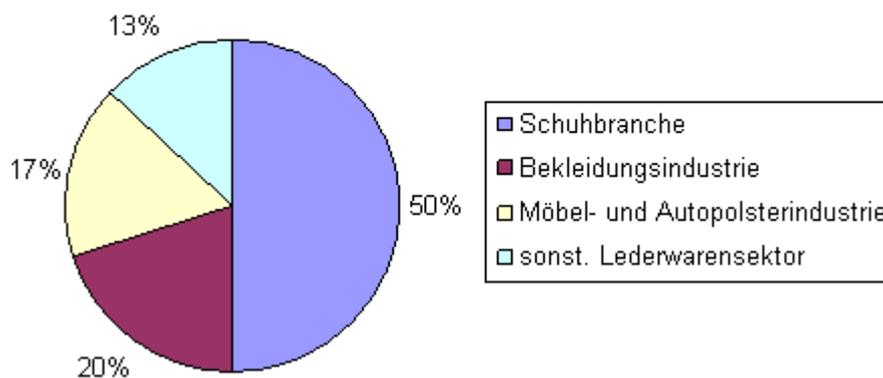


Abbildung 1: Lederabnehmer in der EU (Umweltbundesamt, 2003)

Zurzeit werden ca. 80 bis 90 % aller weltweit industriell erzeugten Leder unter Einsatz von Chromgerbstoffen hergestellt. Die verbleibenden 10 % entfallen auf die Gerbung mit vegetabilen, synthetischen oder auf die Gerbung mit anderen mineralischen Gerbstoffen, wie Aluminium- oder Zirkonsalzen und Eisen sowie Titanium.

Die Vegetabilgerbung stellt also nur ein sehr kleines Marktsegment dar. Sie gewinnt jedoch in den letzten Jahren, nach der Veröffentlichung der EU-Richtlinie über die Entsorgung von Altfahrzeugen, die in Deutschland mittels der Altfahrzeugverordnung, seit dem Jahr 2002, umgesetzt wird wieder stärker an Bedeutung, weil sich die Automobilindustrie darauf eingestellt hat, bei der Polsterung und Innenausstattung ihrer Fahrzeuge chromfrei gegerbte (free of chrome) Leder zu verwenden. Deshalb setzen besonders deutsche Automobilhersteller, wie z.B. Audi, BMW, Mercedes, VW und Porsche, vor dem Hintergrund der Umweltverträglichkeit, bevorzugt vegetabil gegerbtes Leder für ihre Polsterungen und Autoinnenausstattungen ein. Aus diesem Grund gilt die Vegetabillederindustrie als Wachstumsmarkt, dem ein sehr großes Entwicklungspotenzial für die nächsten Jahre zugeschrieben wird.

3. Grundlagen

Im folgenden Kapitel wird zunächst der Begriff der Gerbung näher erläutert, bevor die Schritte des Lederherstellungsprozesses sukzessive aufgezählt und erklärt werden. Darauf folgt eine nähere Betrachtung verschiedener Gerbverfahren.

3.1. Gerbung

Tierhaut fällt in Schlachthöfen als Abfallprodukt an. Dabei wird die Menge der vorhandenen Rohhäute vom Tierbestand und dem Schlachtaufkommen bestimmt, welches in erster Linie mit dem Fleischkonsum zusammenhängt. Ohne direkt anschließende Verarbeitungsschritte ist die Tierhaut im nassen Rohzustand der Zersetzung durch Bakterien unterworfen, was sich in Form von Fäulnis äußert. Wenn die Tierhaut getrocknet wird, verliert sie zwar ihre Fäulnisanfälligkeit, darüber hinaus aber auch ihre Weichheit und Beweglichkeit. Dies geschieht durch hornartiges Austrocknen. In diesem Zustand ist die Haut für die Lederproduktion unbrauchbar. Um die Haut dauerhaft zu konservieren, muss sie komplexen chemischen Reaktionen und mechanischen Bearbeitungsschritten unterzogen werden. Dabei können die Eigenschaften, des erzeugten Werkstoffs Leder, gezielt auf den jeweiligen Verwendungszweck abgestimmt werden, wobei die natürliche Faserstruktur erhalten bleibt. Die beeinflussbaren Ledereigenschaften sind Reiß- und Zugfestigkeit, Dehnbarkeit, Atmungsaktivität und die Wasserverträglichkeit, sowie Oberflächeneigenschaften, wie Härte und Geschmeidigkeit (Togmid, S. 8, 2005). Diese ergeben sich durch Einflussparameter, wie z. B. die Qualität der Rohware und die Art des Gerbverfahrens. Die Lederherstellung umfasst eine Vielzahl von aufeinander folgenden Verfahrensschritten, welche im folgenden Kapitel näher beschrieben werden. Die Gerbung stellt dabei den wichtigsten Teilprozess dar. Unter Gerben versteht man die chemische Verbindung von Hauteiweiß mit einem Gerbstoff, wobei die Eiweißfasern in Lederfasern umgewandelt werden. Die verwendeten Gerbstoffe diffundieren dabei in die rohe Tierhaut hinein, wo sie sich anlagern und binden. Dadurch wird eine Vernetzung der Kollagenmoleküle der Haut bewirkt, was zur Stabilisierung der kettenförmigen Strukturen des Hauteiweißes führt (Faber, S. 21, 1990).

3.2. Schritte der Lederherstellung

Beim Gerben muss grundsätzlich unterschieden werden, ob die Haut zu Leder mit Haaren (Pelzgerbung oder Pelzzurichtung) oder ohne Haare (Ledergerbung) verarbeitet werden soll. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf die üblichen Produktionsprozesse bei der handwerklichen oder industriellen Ledergerbung. Diese können in vier Hauptgruppen unterteilt werden:

- die Lagerung von Häuten
- die Prozesse in der Wasserwerkstatt
- die Gerbung
- die Nachgerbung bei Vegetabilleder und das Zurichten (Umweltbundesamt, 2003)

In Schlachtereibetrieben werden die Häute vom Körper der Tiere abgezogen und anschließend entweder an den Häutehandel oder direkt an Gerbereien weitergegeben. Dabei werden die Häute vor dem Transport durch Salzzugabe oder Kühlung konserviert, um Fäulnis zu verhindern. In der Gerberei werden die Häute sortiert, beschnitten, erneut konserviert und bis zur Verarbeitung in der Wasserwerkstatt gelagert (Umweltbundesamt, 2003).

Die Bearbeitung der Rohhäute in der Wasserwerkstatt einer Gerberei umfasst typischerweise eine Reihe von aufeinander folgenden Schritten. Diese sind: Weichen, Äschern, Enthaaren, Entfleischen, und ggf. Spalten. Beim Weichen werden die rohen Tierhäute in einer mit Wasser gefüllten, bewegten Wanne, einer sog. Gerbhassel, gesäubert und rehydriert. Die gereinigten und nassen Häute werden im Anschluss zum Äschern weitergegeben. Dies geschieht in einer anderen Gerbhassel, welche mit Chemikalien (Schwefelverbindungen und Kalk) gefüllt ist. Durch das Einwirken der Chemikalien werden die Häute größtenteils enthaart und das Hautfasergefüge aufgeschlossen und somit aufgelockert. Außerdem werden hier auch Hautbestandteile entfernt, die für die Lederproduktion ungeeignet sind. Als nächster Bearbeitungsschritt erfolgt dann das mechanische Enthaaren, wobei restliche Haare und die Haarwurzeln entfernt werden. Daran schließt sich die Entfleischung an, bei der Fleisch, sowie Fett- und Unterhautbindegewebe auf mechanischem Wege mit Hilfe von scharfen Messerwalzen entfernt werden. Darauf folgt als letzter Verarbeitungsschritt in der Wasserwerkstatt das Spalten, wobei die Haut horizontal in Narben- und Fleischspalt geteilt wird, um Hautstücke mit einer gleichmäßigen Dicke und Stärke zu erhalten (Togmid, S. 17, 2005; Stather, S. 122, 1969). Nach den Verarbeitungsprozessen in der Wasserwerkstatt erfolgen zwei weitere Vorbereitungsschritte auf

die eigentliche Gerbung, nämlich die Entkalkung und das Pickeln. Beim Entkälken werden die alkalischen Chemikalien, die durch das Äschern der ungegerbten Lederhaut (Blöße) mechanisch eingelagert und chemisch gebunden wurden, neutralisiert und in leicht lösliche Salze umgewandelt, die anschließend ausgewaschen werden. Die Entkalkung findet, genauso wie das Pickeln heutzutage, in um die Längsachse rotierenden Gerbfässern mit einem Volumen von 2000 bis 5200 l (Dose.eu) statt. Durch die Rotationsbewegung wird dabei sichergestellt, dass der Stofftransport auf beiden Seiten der Blöße gleichmäßig erfolgt. Unter Pickeln versteht man die Behandlung der Blöße mit Lösungen aus Säure und Kochsalz (NaCl). Dadurch wird die Struktur der Hautoberfläche aufgeweitet und auf diesem Weg die anschließende Gerbung vorbereitet (Stather, S. 122, 1969). Die Gerbung erfolgt heutzutage ebenfalls in Gerbfässern und stellt die wichtigste Prozessstufe bei der Lederproduktion dar, weil sie dem Leder seine Haltbarkeit und seine wesentlichen Eigenschaften verleiht. Weitere Einzelheiten zur Gerbung werden im folgenden Kapitel genannt und erläutert. Im Anschluss an die eigentliche Gerbung erfolgt das Abwelken, bei dem die gegerbte Haut mechanisch durch Walzenrollen von Gerbflüssigkeitsresten befreit wird. Nach dem Abwelken werden vegetabil-, chrom- und aluminiumgegerbte Häute, aufgrund der gerbstoffspezifischen Färbungen als „wet brown“, „wet blue“ bzw. als „wet white“ bezeichnet (Renner, S. 15, 2006; Togmid, S. 18, 2005). Das Falzen stellt den nächsten Verarbeitungsschritt dar. Dabei wird die Dicke der Hautstücke mechanisch reguliert (Moog, S. 54, 2005). Daran schließt die Spaltung an, bei der ggf. eine horizontale Teilung der gegerbten Hautstücke in Fleisch- und Narbenleder durchgeführt wird. Danach erfolgen die Nachgerbung bei Vegetabilleder und die Nasszurichtung. Beim Nachgerben werden die Ledereigenschaften für den jeweiligen Verwendungszweck eingestellt, bevor die Hautstücke in einem Bad mit Farbstoffen gefärbt und im Anschluss in einem Bad mit Fetten und Ölen behandelt werden. Der letzte Schritt wird durchgeführt, um den gegerbten Hautstücken die gewünschte Weichheit zu verleihen. Daran anschließend wird die Haut durch Ausrecken entwässert und gestreckt, bevor sie getrocknet wird. Danach wird das Leder durch mechanische Bearbeitung erneut weich gemacht. Den abschließenden Produktionsschritt bei der Ledererzeugung stellt das Endzurichten dar. Dabei wird die Oberfläche der Lederstücke unter Verwendung von Farbmitteln, Polydispersionen, Lacken und Griffmitteln behandelt und somit veredelt.

Nachdem die einzelnen Verarbeitungsschritte bei der Ledererzeugung genannt wurden, geht es im nächsten Abschnitt um die verschiedenen Gerbverfahren. Hierbei können die verschiedensten Gerbmittel eingesetzt werden.

3.3. Gerbverfahren

Bei der Gerbung unterscheidet man heutzutage im Wesentlichen zwischen drei Verfahren, welche für die industrielle Herstellung von Leder von Bedeutung sind. Dabei erfolgt die Einordnung anhand der verwendeten Gerbstoffe. Man unterscheidet zwischen mineralischen (anorganischen), vegetabilen (organischen) und synthetischen (organischen) Gerbstoffen.

3.3.1. Gerbung mit mineralischen Gerbstoffen

Bei dieser Gerbmethode werden anorganische, mineralische Metallsalze, die Chrom-, Aluminium-, Zirkon- Titan- oder Eisen enthalten, eingesetzt. Sie haben eine gute Gerbwirkung, da sie mit Eiweißen sehr stabile Verbindungen aufbauen können. Der gerbende Effekt ergibt sich durch die Einlagerung von multivalenten und mehrkernigen Metallsalzkomplexen in die Kollagenstruktur. Dabei werden, zwischen den Metallsalzkomplexen und den anionischen Carboxylgruppen (COO^-) des Kollagens, Vernetzungen über Komplexbindungen gebildet (Togmid, S.18, 2005; Faber, S.22, 1990).

Die größte wirtschaftliche Bedeutung hat heute das dreiwertige Chromsulfat, also $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, da es aufgrund der beschriebenen guten und stabilen Bindungseigenschaften der wirksamste Gerbstoff ist. Aus der hohen Bindungsfestigkeit resultiert eine relativ kurze Gerbzeit. Deshalb wird er bei ungefähr 90 % aller weltweit gegerbten Leder verwendet. Chromgegerbte Leder weisen aufgrund der stabilen Vernetzung mit den Kollagenfasern eine strapazierfähige Struktur auf. Aus diesem Grund werden sie hauptsächlich für die Produktion von Schuhen, Bekleidung und Möbeln verwendet. Für weitere Details zur Chrom- und zur Aluminiumgerbung sei an dieser Stelle auf die Arbeiten von Renner und Schröder verwiesen.

3.3.2. Gerbung mit vegetabilen Gerbstoffen

Die vegetabile Gerbung erfolgt mit organischen Gerbstoffen auf pflanzlicher Basis und war bis zur Entdeckung der gerbenden Wirkung von Chromsalzen Mitte des 19. Jahrhunderts, die einzige bekannte Möglichkeit der Lederherstellung. Bei dieser Umwandlungsart von Tierhaut in Leder kommen mehr als 40 verschiedene Gerbstoffe pflanzlichen Ursprungs, weltweit zum Einsatz. Die gerbenden Substanzen stammen von unterschiedlichen Pflanzen und Pflanzenteilen z.B. aus Rinden, Hölzern, Früchten oder Wurzeln, die extrahiert und somit für die Gerbung gewonnen werden können. In

Europa sind Kastanie und Eiche bekannte Gerbstoff-Lieferanten, die heutzutage allerdings keine wesentliche ökonomische Bedeutung mehr haben. Die wirtschaftlich relevantesten Vegetabilgerbstoffe sind heute Mimosa, Quebracho und Tara, die allesamt aus Übersee stammen. Weitere Einzelheiten zu diesen Gerbsubstanzen folgen in Kapitel 6.7.

Die Bindung der vegetabilen Gerbstoffe resultiert aus einer Vernetzung über Wasserstoffbrücken, die sich zwischen den phenolischen Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) des Gerbstoffes und den Carbonamidgruppen (-CO-NH-) des Kollagens bilden (Faber, S. 22, 1990). Die einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen haben eine relativ geringe Bindungsfestigkeit, welche bei dieser Art der Gerbung über die große Anzahl der Bindungen kompensiert wird. Aus der Vielzahl der Bindungen, die zur Stabilisierung der Kollagenstruktur erforderlich sind, resultieren relativ lange Gerbzeiten (Faber, S. 24, 1990).

Bei der vegetabilen Gerbung entstehen, aufgrund der chemischen Struktur der verwendeten organischen Substanzen, volle, kompakte und eher harte Leder, die z. B. zu Schuhsohlenleder und zu Automobilleder (Polsterungen und Innenausstattungen) weiterverarbeitet werden (Gimmel, S. 1, 2007).

Da die vegetabile Gerbung Hauptgegenstand dieser Arbeit ist, wird sie im Kapitel 5 ausführlicher betrachtet.

3.3.3. Gerbung mit synthetischen Gerbstoffen

In diese Kategorie sind synthetische Substanzen mit gerbender Wirkung einzuordnen. Diese Gerbstoffart kommt nicht natürlich in der Umwelt vor und wird deshalb durch chemische Synthese hergestellt. Aus chemischer Sicht handelt es sich dabei um aromatische-organische Verbindungen mit Benzolringen als Basiskörper. Beispiele für synthetische Gerbstoffe sind Phenole, Naphtole sowie Formaldehyd, Glutaraldehyd, Harnstoff-Derivate und Acrylate. Meist werden diese Gerbstoffe nicht als Alleingerbstoffe, sondern in Kombination mit Vegetabil- oder Chromgerbstoffen verwendet. Dieses Verfahren wird als kombinierte Gerbung bezeichnet. Dabei können durch die verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten gezielte Ledereigenschaften erzeugt werden. Ein Beispiel hierzu ist die Herstellung von weichen Ledern, die durch Kombination von synthetischer Vorgerbung mit anschließender vegetabiler Gerbung erzeugt werden können (Schröder, S. 7, 2006; Gimmel, S. 1–2, 2007). Bei der synthetischen Gerbung erfolgt die Bindung zwischen Gerbstoff und dem Kollagen ebenfalls über Wasserstoffbrücken, die allerdings hier nicht vernetzend wirken, sondern eher die Hautstruktur auffüllen. Die geringe Bindungsfestigkeit wird auch hier über die Vielzahl der Bindungen ausgeglichen,

was ebenfalls zu relativ langen Gerbzeiten führt (Togmid, S.18, 2005).

4. Aufbau der tierischen Haut

Alle Veränderungen, die beim Umwandlungsprozess von tierischer Haut in Leder erfolgen, sind chemische, physikalische-chemische oder kolloidchemische Vorgänge. Für ihr Verständnis ist es wichtig die Struktur der tierischen Haut und ihrer Einzelbestandteile zu kennen. Aus diesem Grund werden diese Aspekte im folgenden Textverlauf näher betrachtet.

Die Haut von Säugetieren ist aus drei Schichten aufgebaut. Diese sind die Oberhaut (Epidermis), die Lederhaut (Kutis/Dermis) und die Unterhaut (Subkutis). Dieser Aufbau ist in Abbildung 2 grafisch dargestellt. Zur Lederherstellung müssen die Ober- und die Unterhaut mechanisch entfernt werden, da nur die mittlere Schicht (Lederhaut) zu Leder weiterverarbeitet werden kann. Die Lederhaut, die sich wiederum aus zwei Schichten zusammensetzt, nämlich aus der Narben- und der Retikularschicht, besteht zu einem Drittel aus Eiweiß und zu zwei Dritteln aus Wasser (Stather, S. 69, 1969).

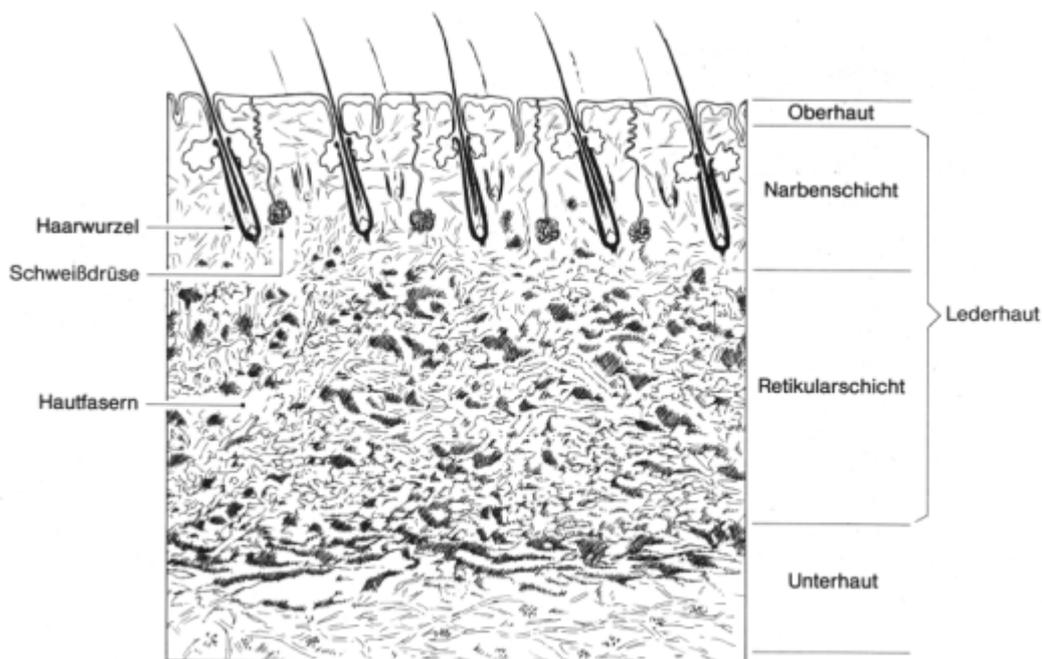


Abbildung 2: Aufbau von tierischer Haut (Ottiger und Reeb, S. 10, 1991)

Säugetierhaut weist eine Faserstruktur auf, die aus makroskopisch sichtbaren Bündeln von Einzelfasern, sog. Faserbündeln, besteht (siehe Nr. 1 in Abbildung 3). Diese haben eine Länge von einigen Millimetern und einen Durchmesser von ca. 0,2 mm. Jede dieser Einzelfasern (siehe Nr. 2 in Abbil-

dung 3) ist wiederum aus 30 bis 300 Elementarfasern mit einem Durchmesser von ca. 4 – 12 μm zusammengesetzt (siehe Nr. 3 in Abbildung 3). Diese Elementarfasern sind aus Fibrillenbündeln aus 200-1000 Fibrillen mit einem Durchmesser von 0,3 – 0,5 μm aufgebaut (siehe Nr. 4 in Abbildung 3). Diese Fibrillen bestehen aus einem Bündel von Mikrofibrillen (Durchmesser: 20 – 40 nm). Diese sind in der Abbildung 3 unter Nr. 5 dargestellt. Sie enthalten ca. 700-800 Tropokollagenmoleküle (siehe Nr. 6 in Abbildung 3), die wiederum aus drei Peptidketten mit insgesamt 3130 Aminosäuren bestehen, welche durch Amidbindungen miteinander verkettet sind. Die drei Peptidketten des Tropokollagenmoleküls sind zu einer Tripelhelix verdrillt, wobei je fünf Tropokollagenmoleküle zu einem Bündel parallel zusammengelagert sind. Diese Tropokollagenmolekülbündel im Inneren der Mikrofibrillen sind der Reaktionsort der Gerbstoffe. Hierhin müssen die Gerbstoffe diffundieren, um gerbend wirksam werden zu können (Faber, S. 21, 1990). Durch die Gerbung werden die Mikrofibrillen von den Gerbstoffen durch Querverbindungen (Heidemann, S. 111, 1993) vernetzt, verfestigt und voneinander isoliert. Dabei werden die instabilen Wasserstoffbrücken durch stabilere Gerbstoffbrücken ersetzt, wodurch verhindert wird, dass die Mikrofibrillen durch die Oberflächenspannung des Wassers verkleben und die gesamte Lederhaut hornartig austrocknet (Renner, S. 18, 2006; Togmid, S. 14, 2005).

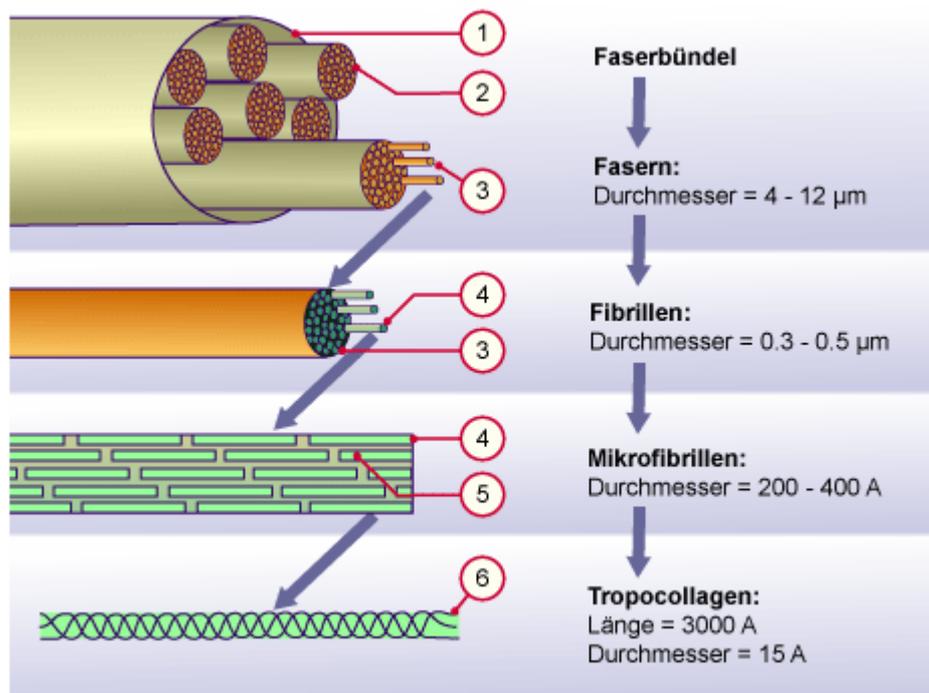


Abbildung 3: Aufbau der kollagenen Faser (Unifr.ch)

5. Chemie der vegetabilen Gerbung

Nachdem im letzten Kapitel eine Beschreibung des Aufbaus der Tierhaut erfolgte, wird im nächsten Kapitel die Chemie der vegetabilen Gerbung näher betrachtet. Dabei werden zunächst vegetabile Gerbstoffe identifiziert, beschrieben und eingruppiert, bevor anschließend das Prinzip der vegetabilen Gerbung aus chemischer Sicht erläutert wird.

5.1. Vegetabile Gerbstoffe

Zentrale Bedeutung bei jedem Gerbprozess, bei dem aus Tierhaut Leder entsteht, haben die Gerbstoffe. Bei der Gerbung bewirken sie eine Vernetzung der Eiweißmoleküle in der Haut, wodurch sie gegen mikrobielle Einflüsse, in Form von Bakterienzersetzung, resistent werden und nicht mehr quellbar sind (Uni-Greifswald.de).

In der Natur gibt es zahlreiche Pflanzen, die Gerbstoffe enthalten. Diese vegetabilen Gerbstoffe kommen in vielen Pflanzenteilen in unterschiedlichen Mengen, z.B. in der Rinde, im Holz, den Früchten, den Blättern, den Wurzeln und in krankhaften Auswüchsen, wie Gallen oder Knoppeln, vor. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Gerbstoffe pflanzlichen Ursprungs entsprechend der gerbstoffreichen Pflanzenteile eingruppiert, aus denen sie gewonnen werden. Die Vegetabilgerbstoffe sind in der Regel nicht gleichmäßig in der jeweiligen Pflanze verteilt, sondern nur in bestimmten Pflanzenteilen angereichert, während andere Teile der Pflanze beinahe gerbstofffrei sind. Darüber hinaus schwankt der Gerbstoffgehalt abhängig vom Alter der Pflanze und abhängig von der Jahreszeit stark (Faber, S. 31, 1990). Die Gerbstoffe werden in den Pflanzen zur Abwehrreaktion gegen z.B. Parasitenbefall, Fressfeinde oder gegen Fäulnis gebildet. Die Pflanze bildet dabei eine Vielzahl von Gerbstoffen, dessen bekannteste Variante das Tannin ist (Ottiger und Reeb, S. 62, 1991). Die Tannine stellen die gerbenden Substanzen bei der Lederherstellung dar.

Tabelle 1: Einteilung von Vegetabilgerbstoffen über gerbstoffreiche Pflanzenteile (Faber, S. 31, 1990)

Rinden	Hölzer	Früchte	Blätter und Auswüchse	Wurzel
Mimosa	Quebracho	Tara	Gallen	Badan
Acasia negra	Kastanie	Algarobilla	Gambir	Canaigre
Avaram	Eiche	Babul	Sumach	Palmett
Birke	Caiechu	Cascalote		
Eiche	Eukalyptus	Divi-Divi		
Eukalyptus	Tizerah	Myrobalanen		
Fichte	Urunday	Trillo		
Goran		Valonea		
Hemlocktanne				
Lärche				
Maletto				
Mangrove				
Ulmo				
Weide				

Tannine werden aus chemischer Sicht als mehrwertige Phenole (sog. Polyphenole) definiert. Phenole bestehen aus einem Benzolring als Grundkörper, an den eine oder mehrere Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) angebunden sind. Eine genauere Einteilung der vegetabilen Gerbstoffe nach chemischen Aspekten erfolgt im nächsten Kapitel.

5.2. Einteilung vegetabiler Gerbstoffe nach chemischen Aspekten

Bei den vegetabilen Gerbstoffen handelt es sich nicht um gleiche oder gleichartige Verbindungen, sondern um kompliziert zusammengesetzte Gemische aus unterschiedlichen Substanzen mit verschiedenen chemischen Konstitutionen (Faber, S. 44, 1990; Stather, S. 276, 1969).

Die pflanzlichen Gerbstoffe setzen sich nicht nur aus gerbenden Substanzen zusammen, sondern beinhalten auch Halbgerbstoffe, sowie Nichtgerbstoffe. Diese nehmen zwar nicht selbst am Gerbprozess teil, beeinflussen aber die gerberischen Eigenschaften des pflanzlichen Gerbstoffs. Unter Nichtgerbstoffen versteht man Substanzen, wie z. B. Zuckerstoffe, niedermolekulare Bausteine oder

Bruchstücke von Gerbstoffmolekülen, Eiweißstoffe, sowie Sulfate, Chloride, Phosphate, Formiate (Faber, S. 44, 1990).

Die vegetabilen Gerbstoffe werden, aus chemischer Sicht, in zwei Gruppen eingeteilt. Man unterscheidet zwischen hydrolysierbaren und nicht hydrolysierbaren Gerbstoffen (Mavlyanov et al., S. 1, 2001; Faber, S. 43–44, 1990; Dharmananda, S. 1, 2003) Letztere werden auch als kondensierte Gerbstoffe bezeichnet.

Die hydrolysierbaren Gerbstoffe bestehen aus einem Phenol- und einem Zuckeranteil (Naturheilkundelexikon.de). Die Moleküle dieser Gerbstoffe lassen sich durch Hydrolyse in Einzelkomponenten zerlegen. Unter Hydrolyse versteht man die Aufspaltung von chemischen Verbindungen durch Reaktion mit Wasser. Aus chemischer Sicht bestehen diese phenolischen Gerbstoffmoleküle aus Benzolkernen, an denen mehrere OH-Gruppen angebunden sind (Stather, S. 278, 1969). Dieser chemische Aufbau ist in Abbildung 4, am Beispiel von Gallussäure dargestellt. Die OH-Gruppen sind dabei die reaktiven Stellen des Gerbstoffmoleküls. Sie verbinden sich beim Gerbprozess mit dem Sauerstoff der Carboxamidgruppen des Kollagens. Die hydrolysierbaren Gerbstoffe können weiter in drei Gruppen unterteilt werden, nämlich in Depside, Gallotannine und Ellagengerbstoffe (Stather, S. 244, 1969). Als Depside bezeichnet man die Ester von Phenolcarbonsäure. Sie werden abhängig von der Zahl der zusammengetretenen Carbonsäuren zwischen Di-, Tri- und Tetradepsiden unterschieden. In der Natur findet man Depside in freier Form in Flechtenstoffen. Die Gallotannine, also Gerbstoffe der Tannin-Klasse, sind Ester von Phenolcarbonsäuren, die mit mehrwertigen Alkoholen und Zucker gebildet werden. Es handelt sich dabei vorwiegend um Gallussäure und Digallussäure oder um Säuren mit mehrwertigen Alkoholen und Zucker, die in genetischer Beziehung zu Gallussäure stehen. Ein Tanninmolekül enthält eine große Anzahl an phenolischen Hydroxylgruppen und verhält sich, wegen des schwach sauren Charakters dieser Gruppen, wie schwache organische Säure. Der Gruppe der Gallotannine sind die Chebulinsäure, der Sumach-, Knoppert-, Teer- und Taragerstoff zuzuordnen (Stather, S. 278, 1969). Die dritte Gruppe der hydrolysierbaren Gerbstoffe beinhaltet schließlich die Ellagengerbstoffe, die auch als Ellagotannine bezeichnet werden. Diese sind Vegetabilgerbstoffe, die bei der Hydrolyse Ellagsäure abscheiden. Bei ihnen ist als Phenolkomponente die Gallussäure bzw. das aus ihr abgeleitete Diphenylderivat, die Ellagsäure vorwiegend vorhanden. Daneben kommt aber auch die Chebulinsäure vor. Besonders ist dies bei Gerbstoffen aus Valonea, Trillo, Dividivi, Algarobilla, Myrobalanen, der Edelkastanie und der Eichenrinde der Fall (Stather, S. 278–280, 1969).

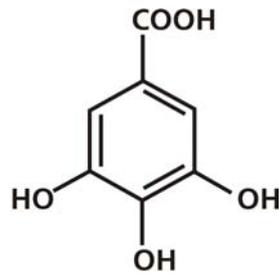


Abbildung 4: Gallussäure, als Beispiel für einen hydrolysierbaren Gerbstoff

Die kondensierten Gerbstoffe können dagegen durch Fermente oder andere einfache hydrolytische Mittel nicht gespalten werden, sondern entstehen durch Kondensation von Catechineinheiten im sauren Milieu des Zellsaftes. Dabei werden kleinere Moleküle, unter Wasserabspaltung, zu einem großen Molekül zusammengelagert (Naturheilkundlexikon.de). Dabei bilden die kondensierten Gerbstoffe unter Einwirkung von oxidierend wirkenden Substanzen oder von Mineralsäuren hochmolekulare, Phlobaphene (Faber, S. 44, 1990). Phlobaphene sind schwerlösliche große Gerbstoffteilchen, die sich in ruhenden Brühen als Schlamm absetzen und dadurch ihre gerbende Wirkung verlieren (Faber, S. 87, 1990). Der chemische Aufbau der Moleküle dieser Gerbstoffklasse ergibt sich durch eine größere Anzahl an mehrwertigen Phenolen (Brenzcatechin, Resorzin, Pyrogallol), die über Kohlenstoffverbindungen zu hochmolekularem Phenol miteinander verknüpft sind (Stather, S. 278, 1969). In Abbildung 5 ist ein Catechinmonomer als Beispiel für einen kondensierten Gerbstoff dargestellt. Die reaktiven Stellen sind analog zu den hydrolysierbaren Gerbstoffen, die OH-Gruppen, die an den Benzolkernen angelagert sind. Diese verbinden sich bei der Gerbung mit dem Sauerstoff der Carbonamidgruppen des Kollagens.

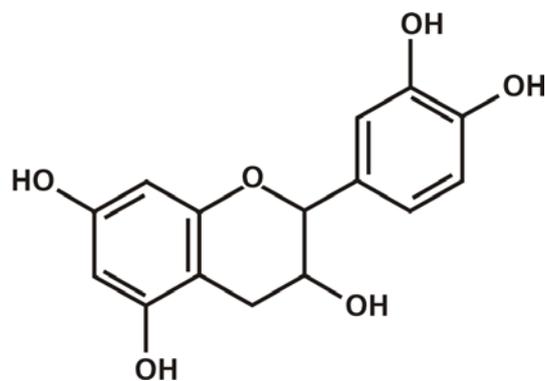


Abbildung 5: Catechinmonomer, als Beispiel für einen kondensierten Gerbstoff

Zur Gruppe der kondensierten Gerbstoffe sind die wichtigen Gerbstoffe des Quebracho-, Urunday- und Catechu-Holzes, sowie Eichen-, Mimosa-, Malett-, Birken- und Weichenrinde zu zählen (Stather, S. 279, 1969). Analog zur Unterteilung bei den hydrolysierbaren Gerbstoffen können auch die kondensierten Gerbstoffe in drei Klassen unterteilt werden, nämlich in Catechin-, Flavandiol- und Hydroxystilbengerbstoffe (Stather, S. 244/283, 1969). Natürliche Catechingerbstoffe entstehen primär durch dehydrierende Verknüpfung von Catechinmolekülen, welche sich vor allem unter dem Einfluss von Feuchtigkeit und Säuren bilden können. Neben diesen Catechinen, die auch als Flavanole bezeichnet werden, stellen die Flavandiolgerbstoffe die zweite Prototypgruppe der kondensierten Gerbstoffe dar. Dieser Gruppe gehören auch die Hydroxyflavandiole an, die analog zu den Catechinen keine Gerbwirkung besitzen und welche leicht mit verdünnter Säure, zunächst in amorphe lösliche, dann unlösliche Kondensationsprodukte überführt werden können. Die dritte Unterteilungsgruppe bei den kondensierten Vegetabilgerbstoffen bilden die Hydroxystilbengerbstoffe. Dabei handelt es sich um einen Typ von kondensierten Hydroxyphenolen, der in Fichtenrinde in Form eines Stilbenpolyphenols vorhanden ist (Stather, S. 283–285, 1969).

Die Einteilung aller wirtschaftlich relevanten vegetabilen Gerbstoffe, gemäß ihrem chemischen Aufbau, ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Einteilung pflanzlicher Gerbstoffe (Faber, S. 44, 1990)

Hydrolysierbare Gerbstoffe	Kondensierte Gerbstoffe
Tara	Mimosa
Kastanie	Quebracho
Eiche	Mangrove
Valonea	Myrtan
Myrobalanen	Acasia negra
Sumach	Fichte
Algarobilla	Hemlock
Divi-Divi	Birke
Gallengerbstoff	

5.3. Prinzip der vegetabilen Gerbung

Die vegetabile Gerbung erfolgt, trotz der gerade beschriebenen Vielzahl an unterschiedlichen Gerbstoffen, stets in der gleichen Art und Weise. Die Vegetabilgerbstoffe diffundieren über das Medium Wasser in die Haut (Ottiger und Reeb, S. 64, 1991). Die Gerbflüssigkeit besteht dabei aus einem komplizierten polydispersen Gemisch, von in Wasser gelösten und unlöslichen, pflanzlichen Gerbstoffen. Beim Kontakt der Blöße mit der Gerblösung diffundieren die Gerbstoffteilchen, abhängig von ihrer Partikelgröße, ins Innere der Mikrokollagenfibrillen (siehe Kapitel 4), wo sie sich anlagern und gebunden werden. Triebkraft für das Diffusionsbestreben der Gerbstoffteilchen in die Haut ist der Konzentrationsgradient zwischen der Gerblösung und der Haut. Die Diffusion erfolgt so lange, bis ein Gleichgewichtszustand zwischen den Gerbstoffkonzentrationen der Gerblösung und der Haut erreicht ist. Das Diffusionsverhalten von pflanzlichen Gerbstoffen in wässrigen Gerblösungen steht in direkter Abhängigkeit zur Teilchengröße der Gerbstoffe. Dies wird in Abbildung 6 dargestellt. Nichtgerbstoffe haben eine Teilchengröße von 0,1-1,0 nm und werden als moleküldisperse Teilchen bezeichnet. Die Gerbstoffe (kolloiddisperse Teilchen) weisen dagegen eine Partikelgröße von 1 – 500 nm auf. Sowohl moleküldisperse als auch kolloiddisperse Teilchen sind klein genug, um über die Hautoberfläche in die Eindringstellen, die einen maximalen Durchmesser von 500 nm haben, diffundieren zu können. Die grobdispersen Teilchen (> 500 nm) können dagegen, aufgrund ihrer Größe, nicht in die Hautstruktur eindringen. Sie lagern sich auf der Hautoberfläche ab und verstopfen die Diffusionswege, da sie im Vergleich zu den Eindringstellen einen größeren Durchmesser haben (Moog, S. 86, 2005; Renner, S. 33, 2006; Stather, S. 7–8, 1960). Dadurch sinkt die Diffusionsgeschwindigkeit oder es kommt zur sog. „Totgerbung“, wobei die Diffusion durch die verstopften Eindringstellen vollständig zum Stillstand kommt (Stather, S. 7–8, 1960).

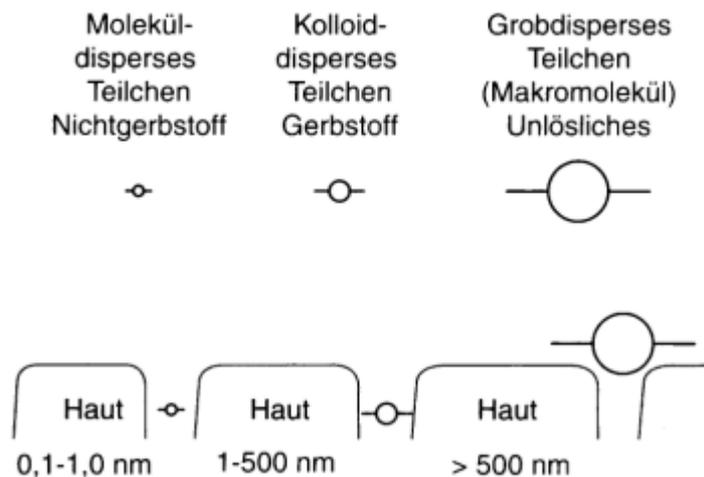


Abbildung 6: Größen von Gerbstoffteilchen (Moog, S. 87, 2005)

Das Eintreten dieses Gleichgewichtszustands ist darüber hinaus von weiteren Einflussparametern abhängig. In diesem Zusammenhang sind die Adstringenz des verwendeten Gerbstoffes und der pH-Wert der Gerblösung zu nennen. Die Adstringenz bezeichnet die Affinität des Gerbstoffes zum Hautprotein, also die Bindungsneigung an die Hautsubstanz (Moog, S. 69, 2005). Sie ist für jeden Gerbstoff verschieden und hängt von der Teilchengröße der gelösten Gerbstoffe und ihrer chemischen Konstitution ab. Darüber hinaus ist die Adstringenz maßgeblich vom pH-Wert der Gerblösung abhängig. Der pH-Wert einer pflanzlichen Gerblösung sollte zwischen 3 und 4,5 eingestellt werden. In diesem Bereich liegt die Adstringenz zwischen 95 und 80 % (Moog, S. 70, 2005). Wenn der pH-Wert höher eingestellt wird, nimmt die Adstringenz stark ab. Deshalb ist bei einem pH-Wert von 6 nur noch eine Adstringenz von ca. 40 % zu erwarten. Der pH-Wert der Blöße sollte dagegen bei ca. 3 liegen, um eine vorzeitige Bindungsreaktion der Gerbstoffe zu verhindern. Darüber hinaus haben auch die Prozesstemperatur und die Art des Gerbsystems Einfluss auf die Gerbdauer und auf die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften des erzeugten Leders (Stather, S. 305, 1969).

Die Temperatur bei der Gerbung ist in einem Bereich zu wählen, in dem die thermische Stabilität des Kollagens gewährleistet ist. Hier sollte eine maximale Prozesstemperatur von 40 °C nicht überschritten werden. Die Art des Gerbsystems ist maßgeblich für die erforderliche Gerbdauer verantwortlich. Hier wurde früher stationär, d.h. in Gruben oder Wannen gegerbt, was bis zu 24 Monate dauerte.

Diese Technik ist heutzutage weitestgehend durch dynamische Gerbverfahren ersetzt worden. Dabei werden, um die Längsachse rotierende, Gerbfässer aus Holz oder Edelstahl eingesetzt, die bis zur Hälfte mit Gerbflüssigkeit, sowie mit Rohhäuten gefüllt sind. An der Innenwand des Fasses sind schräg angeordnete Bretter und Zapfen angebracht, welche die Häute bei der Rotationsbewegung kurzzeitig aus der Gerbflüssigkeit hinaus befördern und dann wieder zurück in die Flüssigkeit fallen lassen (Moog, S. 153, 2005). Bei dieser Art der Gerbung kann Leder innerhalb von wenigen Tagen erzeugt werden. Dies ist in Abbildung 7 dargestellt.



Abbildung 7: Gerbfass (Moog, S. 153, 2005)

Durch die mechanische Rotationsbewegung des Gerbfasses erfolgt kontinuierliche Durchmischung, durch welche Konzentrationsgradienten in der Gerblösung bzgl. des Gerbstoffgehaltes vermieden werden.

Der pflanzliche Gerbprozess erfolgt in drei Phasen und wird durch die Diffusion der Gerbstoffpartikel in die Hautblöße eingeleitet. Die zweite Phase stellt die Gerbstoffaufnahme und die dritte schließlich die Gerbstoffbindung in der Haut dar. Diffusion, Aufnahme und Bindung können nicht scharf voneinander abgetrennt werden, da sie simultan ablaufen. Das heißt, dass das Hineinwandern der gerbenden Substanzen in die Blöße gleichzeitig mit der Gerbstoffaufnahme im Inneren der Kollagenfibrillen und der Bindung an die Hautsubstanz erfolgt (Stather, S. 6, 1960). Die Triebkraft ist dabei das Konzentrationsgefälle zwischen der Gerblösung und der Blöße, welches durch das Gleichgewichtsbestreben des Gesamtsystems den Stofftransport auslöst.

Das Diffusionsvermögen der Gerbstoffe in die Haut, also die Eindringtiefe der Gerbstoffpartikel in das Innere der Haut nimmt bei allen Vegetabilgerbstoffen mit ansteigender Gerbdauer und Gerblösungskonzentration zu. Dies geschieht gemäß Gleichung (1) (Stather, S. 7, 1960).

$$Eindringtiefe = D_{GS} \cdot \sqrt{t \cdot c}$$

Gleichung (1)

Dabei steht D_{GS} für den spezifischen Diffusionskoeffizienten des Gerbstoffes, t für die Gerbzeit und c für die Gerbstoffkonzentration der Gerbflüssigkeit.

Nachdem die Gerbstoffteilchen in das Innere der Kollagenfibrillen diffundiert sind, werden sie dort aufgenommen und chemisch gebunden. Die Bindungsmechanismen sind von der Art des verwendeten Gerbstoffes abhängig. Die verschiedenen Bindungsmechanismen werden schematisch in Abbildung 8 gezeigt. Sämtliche Gerbverfahren haben zum Ziel, eine möglichst feste Bindung zwischen Gerbstoff und Kollagen herzustellen, dies geschieht über eine Vernetzung bzw. Verkettung der Kollagenmolekülbündel durch den Gerbstoff, die dann stabilisierend auf die Hautstruktur wirkt. Im folgenden Textverlauf werden nur die Bindungsmechanismen bei der Vegetabilgerbung beschrieben, weil dieses Gerbverfahren Hauptgegenstand der Arbeit ist. Der Vernetzungsmechanismus von vegetabilen bzw. synthetischen Gerbstoffen auf Phenolbasis wird in Abbildung 8 und in der dritten Spalte von Abbildung 9 schematisch dargestellt. Er gilt in gleicher Art und Weise für hydrolysierbare, sowie für kondensierte Pflanzengerbstoffe. In Abbildung 8 stehen die gezackten Geraden links und rechts, für zwei Kollagenmolekülketten, während in der Mitte ein pflanzliches Gerbstoffmolekül dargestellt ist. Dieses Gerbstoffmolekül besteht hier schematisch aus zwei, miteinander verbundenen, Benzolringen, die in der Darstellung unten mit zwei und oben mit einer phenolischen OH-Gruppe verkettet sind. Beim pflanzlichen Gerbprozess verbinden sich die H-Atome der OH-Gruppe mit den O-Atomen der Kollagenmolekülketten über Wasserstoffbrücken. Die entstehenden Bindungen sind hier durch gestrichelte Linie gekennzeichnet.

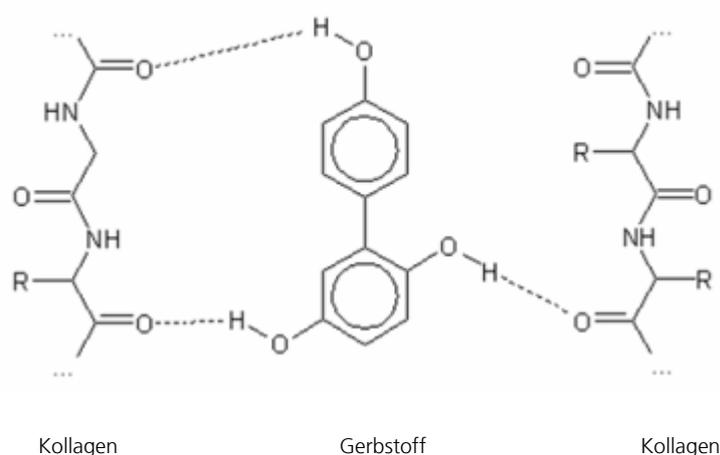


Abbildung 8: Bindungsmechanismus bei vegetabiler Gerbung (Uni-Regensburg)

Der Bindungsmechanismus wird auch in der dritten Spalte von Abbildung 9 beschrieben. Die langen schwarzen Striche stehen dort für die Kollagenmolekülketten und die regelmäßig angeordneten kurzen Striche für die Seitenketten der Aminosäuren. Die fettgedruckten Punkte kennzeichnen dagegen die Carbonamidgruppen (Peptidgruppen -CO-NH-) der Kollagenmolekülketten. Die Bindung der Vegetabilgerbstoffe resultiert aus einer Quervernetzung über Wasserstoffbrücken, die zwischen den phenolischen OH-Gruppen des Gerbstoffes und dem Sauerstoff der Carbonamidgruppen (Peptidgruppen -CO-NH-) der Kollagenmolekülketten gebildet werden (Faber, S. 22, 1990). Die Wasserstoffbrückenbindungen haben eine relativ geringe Bindungsfestigkeit, so dass die Stabilisierung der Kollagenstruktur bei dieser Gerbtechnik über eine Vielzahl von Bindungen kompensiert werden muss. Ein Maß für die Festigkeit, der bei der Gerbung entstandenen Bindungen im Leder, ist die Schrumpfungstemperatur T_s (Togmid, S. 13, 2005). Zur Bestimmung der Schrumpfungstemperatur wird vor dem Gerbprozess ein Hautstück von der Rohhaut abgeschnitten, dessen Kontur anschließend mit einem Stift auf einem Papierblatt umrandet wird. Dieses Hautstück wird dann gegerbt und im Anschluss auf seine hydrothermische Beständigkeit (dT_s) untersucht. Dies geschieht in einem heißen Wasserbad, das je nach Gerbart, eine Temperatur von 65–80 °C aufweist. In dieses wird das gegerbte Hautstück gegeben, danach wieder entnommen und zum optischen Größenvergleich auf das Papierblatt mit der aufgezeichneten Kontur gelegt. Wenn das Hautstück beim Kontakt mit dem heißen Wasser zusammengeschrumpft ist, stellt das ein eindeutiges Indiz dar, dass die Bindungsfestigkeit, der bei der Gerbung gebildeten Kollagenstrukturvernetzungen, nicht stabil ist. Die Bindungsfestigkeit bei vegetabilgegerbtem Leder ist bei weitem nicht so groß, wie bei chromgegerbtem. Dies ist aus der Erhöhung der Schrumpfungstemperatur T_s beim Vergleich zwischen dem vegetabilgegerbten (siehe Spalte 3, Abbildung 9) und dem ungegerbtem Kollagen (siehe Spalte 1, Abbildung 9) ersichtlich.

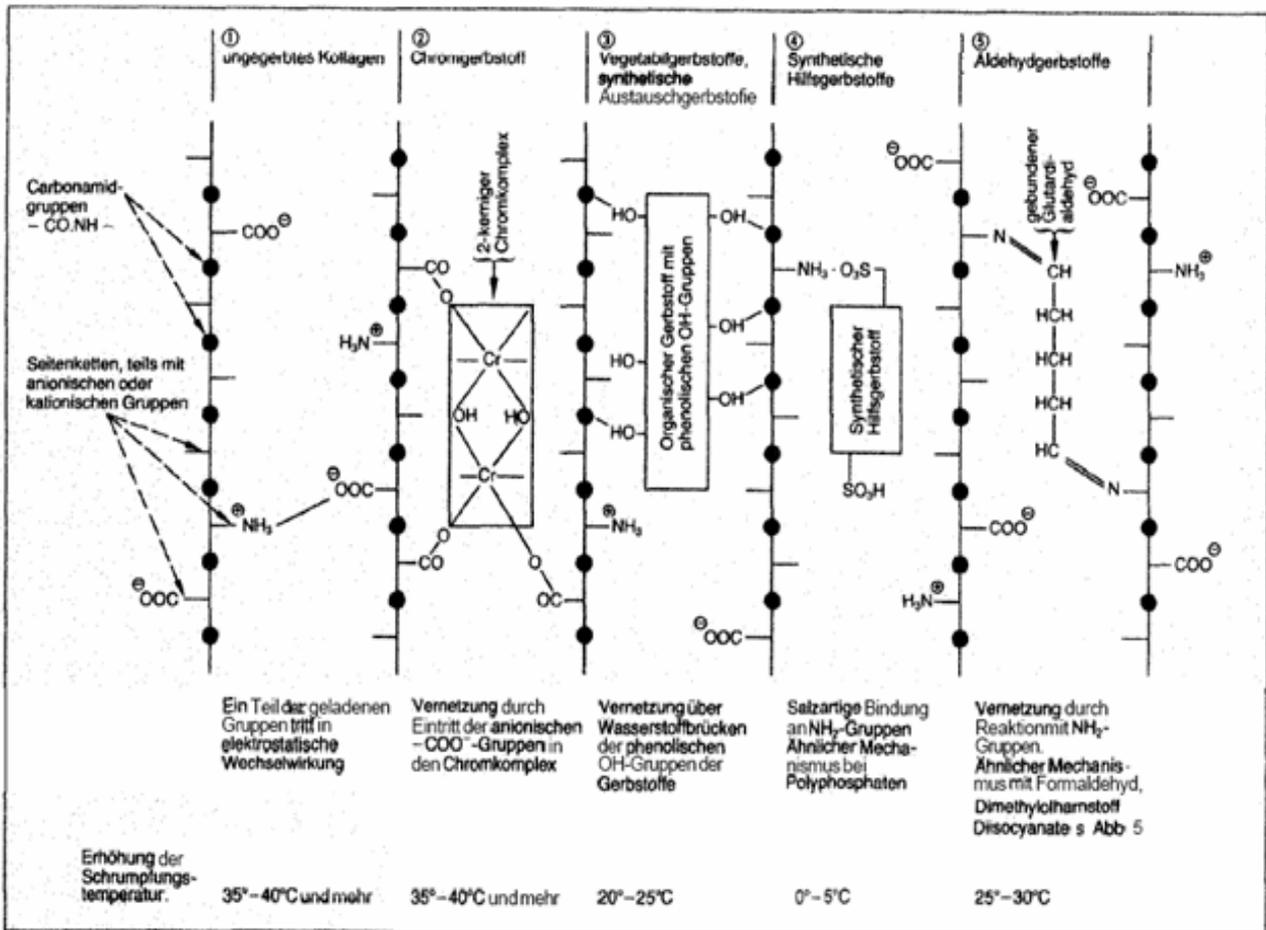


Abbildung 9: Bindungsmechanismen verschiedener Gerbstoffklassen (Faber, S. 22, 1990)

Bei der vegetabilen bzw. bei der synthetischen Gerbung erfolgt eine Erhöhung der Schrumpfungstemperatur um 20 bis 25 °C, während sie bei der Chromgerbung 35-40 °C beträgt (Faber, S. 22–24, 1990). Die Unterschiede bei der Erhöhung der Schrumpfungstemperatur zwischen diesen beiden Gerbverfahren resultiert aus der Ineffektivität der gebildeten Wasserstoffverknüpfungen bei der Vegetabilgerbung. Aus diesem Grund ist die Gerbzeit bei der pflanzlichen Gerbung auch erheblich länger als bei der Chromgerbung.

6. Eingesetzte Substanzen, Apparaturen und Analysemethoden

6.1. Kohlendioxid

CO₂ ist bei Umgebungsbedingungen ein farbloses, geruchsloses und nicht brennbares Gas, dessen Dichte ca. 1,5-mal so hoch ist, wie die von Luft (Mortimer, S. 456, 2001). Das CO₂ ist ein lipophiles Lösungsmittel, welches eine hohe Selektivität für unpolare Stoffe aufweist. Außerdem besitzt es ein schnelles Massentransportverhalten, das im überkritischen Zustand aus der Kombination der Eigenschaften resultiert, die sowohl einem Gas als auch einer Flüssigkeit entsprechen. Aufgrund seiner niedrigen gasähnlichen Viskosität und dem damit verbunden besseren Eindringverhalten, als das anderer organischer Lösungsmittel wird es häufig als Medium bei der Hochdruckextraktion von Naturstoffen (z.B. Kaffee oder Pharmazeutika) und auch als Imprägnierungsmittel z.B. für Polymere (Muth, S. 34, 1999) eingesetzt. Kohlendioxid ist ein Inertgas, dadurch kann eine oxidative Schädigung der behandelten Stoffe ausgeschlossen werden. Des Weiteren ist es keimfrei und bakterio-statisch, wirkt aber in zu hohen Konzentrationen tödlich. Ansonsten ist es jedoch physiologisch unbedenklich. CO₂ ist ein Endprodukt des menschlichen Stoffwechsels und wird beispielsweise in kohlesäurehaltigen Getränken verwendet. Weiterhin ist das geringe Gefahrenpotential gegenüber anderen organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton, bei seiner Verwendung vorteilhaft. Kohlendioxid wird technisch entweder aus natürlichen Quellen oder als Produkt aus Verbrennungsprozessen gewonnen, wobei in beiden Fällen eine Reinigung durch Adsorption und Aufkonzentrierung nachgeschaltet sein muss (Deierling, S. 7, 2006). Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Vegetabilgerbungsversuche erfolgten unter Verwendung von verdichtetem CO₂.

Weitere wichtige Stoffdaten von Kohlendioxid sind in Tabelle 3 abgebildet:

Tabelle 3: Stoffdaten von Kohlendioxid (Fa. Linde AG)

Summenformel:	CO ₂
Molekulargewicht:	44,01 g/mol
Kritischer Druck:	73,83 bar
Kritische Temperatur:	304,21 K (31,06 °C)
Kritische Dichte:	0,466 g/cm ³
Tripelpunkt:	5,18 bar
Relative Dichte (15 °C, 1 bar):	1,528 g/mol
Siedetemperatur bei 1,013 bar:	194,65 K (-78,5 °C)

6.2. VE-Wasser

Im Rahmen der letzten zwei Versuchsreihen wurde vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) als Basis zur Herstellung der Gerbflüssigkeit verwendet. Zur Herstellung von VE-Wasser wird Leitungswasser in kationischen und anionischen Ionenaustauschern und in nachgeschalteten Aktivkohlefiltern gereinigt, wobei Mineralien, in Form von Salzen und Ionen entfernt werden. Wasser ist im Reinzustand eine klare, farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, die weder giftig noch brennbar ist. Weitere wichtige Stoffdaten von Wasser sind in Tabelle 4 aufgeführt:

Tabelle 4: Stoffdaten von Wasser (BIA Gestis)

Summenformel:	H ₂ O
Molekulargewicht:	18,0152 g/mol
Dichte:	1 g/cm ³
Schmelztemperatur bei 1,013 bar:	273,15 K (0 °C)
Siedetemperatur bei 1,013 bar:	373,15 K (100 °C)
Kritischer Druck:	22,05 bar
Kritische Temperatur:	647,13 K (373,98 °C)

6.3. Pickelflotte

Die Pickelflotte, welche auch als Pickellösung bezeichnet wird, diente in den ersten vier Versuchsreihen als Basisflüssigkeit zur Herstellung der Gerbflüssigkeit und wurde vom Gerbereiinstitut Reutlingen bezogen. Es handelt sich dabei um eine milchig-trübe Flüssigkeit, welche zu 85 Gew.-% aus Wasser besteht. Die restlichen Bestandteile der Lösung sind Ameisen- (Verdünnung: 1/5) und Schwefelsäure (Verdünnung: 1/10) sowie Kochsalz (NaCl). Der pH-Wert der Lösung liegt im sauren Bereich bei 2,5. Mit Hilfe der Pickellösung werden die Hautporen der Rohhaut erweitert, so dass ein tieferes Eindringen der Gerblösung, beim anschließenden Gerbprozess, in die Hautstruktur begünstigt wird.

6.4. Natriumhydrogencarbonat

Um die Gerbflüssigkeit der ersten vier Versuchsreihen auf einen pH-Wert zwischen 3,8 und 4,2 einzustellen, der für die Gerbung erforderlich ist, wurde Natriumhydrogencarbonat verwendet. Natriumhydrogencarbonat ist ein geruchloses, weißes, feinkörniges, kristallines Pulver mit basischer Wirkung

(pH-Wert=ca. 8,6). Diese wird bei der Zugabe zur relativ saueren Gerbflüssigkeit (pH-Wert=ca. 3) ausgenutzt. Natriumhydrogencarbonat wird zur pH-Wert Neutralisation bei Gerbflüssigkeiten verwendet, die mit Pickelflotte als Basisflüssigkeit angesetzt wurden. Außerdem hat es eine stark quellungsreduzierende Wirkung bei Gerbungen, die mit nicht vorgegerbter Tierhaut durchgeführt werden. Weitere Stoffdaten von Natriumhydrogencarbonat sind Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5: Stoffdaten von Natriumhydrogencarbonat (BIA Gestis)

Summenformel:	NaHCO ₃
Molekulargewicht:	84,01 g/mol
Dichte:	2,22 g/cm ³
Schmelztemperatur bei 1,013 bar:	543,15 K (270 °C)
Wasserlöslichkeit:	95,5 g/l

6.5. Natriumsulfit

Da die Gerbflüssigkeit für die letzten zwei Versuchsreihen mit VE-Wasser, anstelle der Pickelflotte, angesetzt wurde und zusätzlich vorgegerbte Haut zur Gerbung verwendet wurde, konnte hier kein Natriumhydrogencarbonat zur Neutralisation der Gerbflüssigkeit eingesetzt werden. Bei vorgegerbter Haut sind die Hautporen für die anschließende Hauptgerbung bereits erweitert. Durch die Verwendung von Natriumhydrogencarbonat würden sich die Hautporen zusetzen und es könnte kein Gerbstoff mehr in die Haut diffundieren. Aus diesem Grund wurde hier Natriumsulfit zum Einstellen des pH-Wertes benutzt. Natriumsulfit ist ebenfalls ein weißes, feinkörniges, kristallines Pulver mit einem basischen pH-Wert von 8,8-10. In Tabelle 6 sind weitere wichtige Stoffdaten von Natriumsulfit aufgeführt.

Tabelle 6: Stoffdaten von Natriumsulfit (BIA Gestis)

Summenformel:	Na ₂ SO ₃
Molekulargewicht:	126,04 g/mol
Dichte:	2,63 g/cm ³
Schmelztemperatur bei 1,013 bar:	773,15 K (500 °C)
Wasserlöslichkeit:	220 g/l

6.6. Picatal Schuppen

Picatal Schuppen sind ein gängiger chemischer Hilfsstoff bei der Ledergerbung. Es handelt sich dabei um ein Gemisch von aromatischen Sulfonsäuren mit einem pH-Wert von ca. 3,2. Sie sind zum Pickeln aller Blößenarten (z. B. Ziege und Rind) geeignet und werden dabei als schwellungshemmender Salzersatz in salzarmen Pickelsystemen eingesetzt. Die Picatal Schuppen, die in den Gerbungsversuchen im Rahmen dieser Diplomarbeit verwendet wurden, stammen von der BASF Aktiengesellschaft (BASF 1987).

6.7. Vegetabile Gerbstoffe

Die Gerbversuche, die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführt wurden, erfolgten mit dem vegetabilen Gerbstoff Tara. Bei den Löslichkeitsversuchen, die in der Hochdrucksichtzelle stattfanden, wurden neben Tara, auch die vegetabilen Gerbstoffe Mimosa und Quebracho eingesetzt. Aus diesem Grund werden diese Gerbstoffe pflanzlichen Ursprungs im Folgenden genauer beschrieben und charakterisiert.

6.7.1. Tara

Tara ist die Bezeichnung für einen hydrolysierbaren Vegetabilgerbstoff (siehe Tabelle 2), der in pulveriger Form durch Mahlen der Fruchtschoten (s. Abbildung 10) und der Hülsen des kleinwüchsigen Tarabaumes gewonnen wird. Der Tarabaum trägt den botanischen Namen *Caesalpinia spinosa* und wächst bei mildem Klima vorwiegend in Peru und Indien. Die Taraschote enthält Inhaltsstoffe, die hauptsächlich zur Ledergerbung, aber auch als Grundstoff zur Farbherstellung, sowie als Reduktionsmittel in der chemischen Industrie und als Abklärmittel in der Sprituosenproduktion verwendet werden können. Leder, welches mit Tarapulver gegerbt wurde, hat eine helle bräunliche Färbung und ist sehr lichtbeständig. Die Taragerbung kann entweder allein oder in Verbindung mit anderen natürlichen oder mineralischen Gerbstoffen wie Aluminium erfolgen. Da es sich bei Tarapulver um eine pflanzliche Substanz handelt, ist ihr Einsatz unter umwelt- und gesundheitstechnischen Aspekten unbedenklich.



Abbildung 10: Tara-Fruchtschoten (Planet-diversity.org)

Nähere Produktspezifikationen des Tarapulvers sind Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7: Produkt-Spezifikationen von Tarapulver (Fa. Ziegler&Co.)

Gerbstoffgehalt:	61,0 Gew.-%
Unlösliche Stoffe:	2,5 Gew.-%
Feuchtigkeit:	3,5 Gew.-%
Nicht-Gerbstoffe:	21,3 Gew.-%
pH-Wert:	3,4

6.7.2. Mimosa

Mimosa ist ein kondensierter Gerbstoff (siehe Tabelle 2), welcher aus der Rinde der schwarzen Akazie (siehe Abbildung 11) gewonnen wird. Diese Akazienart trägt den botanischen Namen *Acacia negra* und wird in Australien und Afrika auf Plantagen angebaut. Mimosarinde zeichnet sich durch einen sehr hohen Gerbstoffgehalt aus (siehe Tabelle 8) und wird daher weltweit zur Lederherstellung verwendet (Faber, S. 32, 1990), wobei er mit einer Reihe von anderen Gerbstoffen in der Nachgerbung gemischt werden kann. Bei der Gerbung mit pulverigem Mimosaeextrakt entstehen Leder mit einer hellen Braunfärbung, durch welche auch Fehler in der Haut kompensiert werden, so dass die Gesamtqualität des Leders und damit verbunden ihr Marktwert erhöht wird. Die Gerbung mit Mimosaeextrakt ermöglicht eine schnelle Durchgerbung und Fixierung der Gerbstoffe im Leder. Besonders bei der Nachgerbung von chrom gegerbten Ledern können Ledereigenschaften, wie eine gute Fülle,

Polierfähigkeit, Bestempelbarkeit und Bedruckbarkeit eingestellt werden, die die Qualität des fertigen Lederproduktes erhöhen (Otto-Dille.de). Weitere Eigenschaften des Mimosaextraktes sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Produkt-Spezifikationen von Mimosaextrakt (Fa. Ziegler&Co.)

Gerbstoffgehalt:	72,5 Gew.-%
Unlösliche Stoffe:	1 Gew.-%
Nicht-Gerbstoffe:	27 Gew.-%
Eisen:	50 ppm
pH-Wert:	4,4 – 4,8



Abbildung 11: Mimosa-Baum (Hiltonpond.org)

6.7.3. Quebracho

Quebracho ist ein Wort spanischen Ursprungs und bedeutet zu Deutsch Axtbrecher. Es handelt sich dabei um einen kondensierten Gerbstoff (siehe Tabelle 2), der aus dem inneren, harten roten Kernholz des Quebrachostammes durch Extraktion hergestellt wird. Der Quebrachobaum (siehe Abbildung 12) trägt den botanischen Namen *Schinopsis lorantzii* (Faber, S. 38, 1990) und wächst in den Ebenen Südamerikas, hauptsächlich in Argentinien, Paraguay, Brasilien und Bolivien bei mittleren Tagestemperaturen von ca. 24–28 °C. Der pulverige Quebrachoextrakt zeichnet sich durch einen sehr hohen Gerbstoff- und relativ niedrigen Nichtgerbstoffgehalt (siehe Tabelle 9) aus und wird deshalb

weltweit zur Erzeugung von Leder verwendet. Die Gerbung mit Quebrachoextrakt liefert rötlich, braune feste Leder. Er gilt als sehr ergiebiger Gerbstoff, der in Kombinationsgerbungen in allen Mischungsverhältnissen mit sämtlichen anderen vegetabilen Gerbextrakten, sowie mit synthetischen Gerbstoffen eingesetzt werden kann. Darüber hinaus ist es auch möglich chrom gegerbte Leder mit Quebrachoextrakt nachzugerben (Otto-Dille.de). Weitere Details bzgl. der Eigenschaften des Quebrachoextraktes sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Produkt-Spezifikationen von Quebrachoextrakt (Fa. Ziegler&Co.)

Gerbstoffgehalt:	72 Gew.-%
Unlösliche Stoffe:	0,3 Gew.-%
Nicht-Gerbstoffe:	3,6 Gew.-%
Feuchtigkeit:	8 Gew.-%
pH-Wert:	4,4 – 4,8



Abbildung 12: Quebracho-Baum (Gov.ar)

6.8. Tierhaut

Tierhaut ist ein natürlicher Stoff, der bzgl. seiner Struktur von Tierart zu Tierart verschieden ist. Aus diesem Grund sind die Gerbfähigkeit, sowie die zu verwendenden Gerbchemikalien und die erforderliche Gerbdauer stark vom verwendeten Hauttyp abhängig (Schröder, S. 27, 2006). Die Gerbungsversuche, die nach herkömmlicher Technik und nach CO₂-Verfahrensweise im Rahmen dieser Diplomarbeit erfolgten, wurden mit Ziegenhaut durchgeführt, die vom Gerbereiinstitut Reutlingen bezogen wurde. Bei den ersten vier Versuchsreihen wurde eine ungegerbte Haut verwendet. Die letzten beiden Versuchsreihen wurden mit einer vorgegerbten Haut durchgeführt, die mit synthetischem Gerbstoff vorbehandelt wurde. Dadurch waren die Hautporen für anschließende die Vegetabilgerbung bereits geöffnet, wodurch die Diffusion der gerbenden Substanzen pflanzlichen Ursprungs begünstigt wurde. Die Hautstückchen wurden eng nebeneinander aus dem Croupenteil (siehe Abbildung 13) der Ziegenhaut ausgestanzt, so dass naturbedingte Einflussparameter auf die Diffusionsvorgänge bei der Gerbung (z.B. Hautdicke und Porenweite), bei allen Versuchen möglichst gleich waren. Der Croupon (Kernstück) weist eine feinere, regelmäßige Struktur, als die anderen Hautpartien (Halsstück, Flanken) auf. Aus diesem Grund ist er am besten für die Gerbversuche im Labormaßstab geeignet. In einem Vorversuch wurde der Feuchtigkeitsgehalt der Ziegenhaut bestimmt. Er liegt zwischen 55 und 64 Gew.-%.

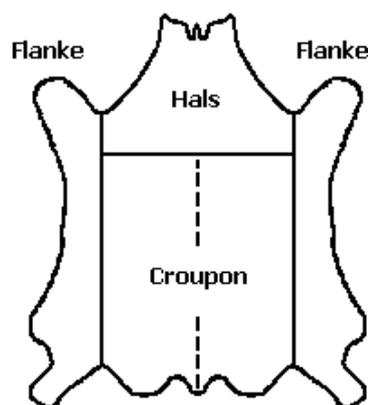


Abbildung 13: Aufteilung einer Rohhaut (Lederfabrik-Garnier.de)

Bei den Gerbungsversuchen, die im Pilotmaßstab in der CO₂-Reinigungsanlage erfolgten, wurden dagegen frisch gepickelte Rinderhäute verwendet, die von der Firma Heinen zur Verfügung gestellt wurden. Die Rinderhaut hat im Vergleich zur Ziegenhaut eine größere Hautdicke und damit verbunden eine größere Festigkeit (Ottiger und Reeb, S. 16, 1991).

6.9. Eingesetzte Apparaturen

6.9.1. Hochdrucksichtzelle

Die pflanzlichen Gerbungen, die im Labormaßstab unter CO₂-Einfluss durchgeführt wurden, erfolgten in einer Hochdrucksichtzelle. Diese ist in den Abbildungen 14 und 15 zu sehen. Die Sichtzelle besteht aus einem waagrecht liegenden Edelstahlzylinder, der mit Hilfe eines Flanschdeckels und durch acht Schrauben verschlossen wird. Die Sichtzelle hat ein Volumen von 63 ml bei einem maximalen Betriebsdruck von 350 bar und einer maximalen Betriebstemperatur von 190 °C. An der Sichtzelle kann sowohl das Phasenverhalten von verschiedenen Stoffen unter Hochdruck untersucht werden, als auch deren Löslichkeit gemessen werden. Die CO₂-Zufuhr in der Zelle wird manuell über den Kugelhahn K 2 und das Einlassventil V 1 geregelt. Der CO₂-Druck, der sich im Inneren der Zelle einstellt, kann sowohl an einem analogen, als auch an einem digitalen Manometer abgelesen werden. Die Temperaturregelung der Sichtzelle erfolgt über zwei Heizpatronen, die über ein Thermoelement (siehe TIC in Abbildung 15), an einen Thermostaten angeschlossen sind.

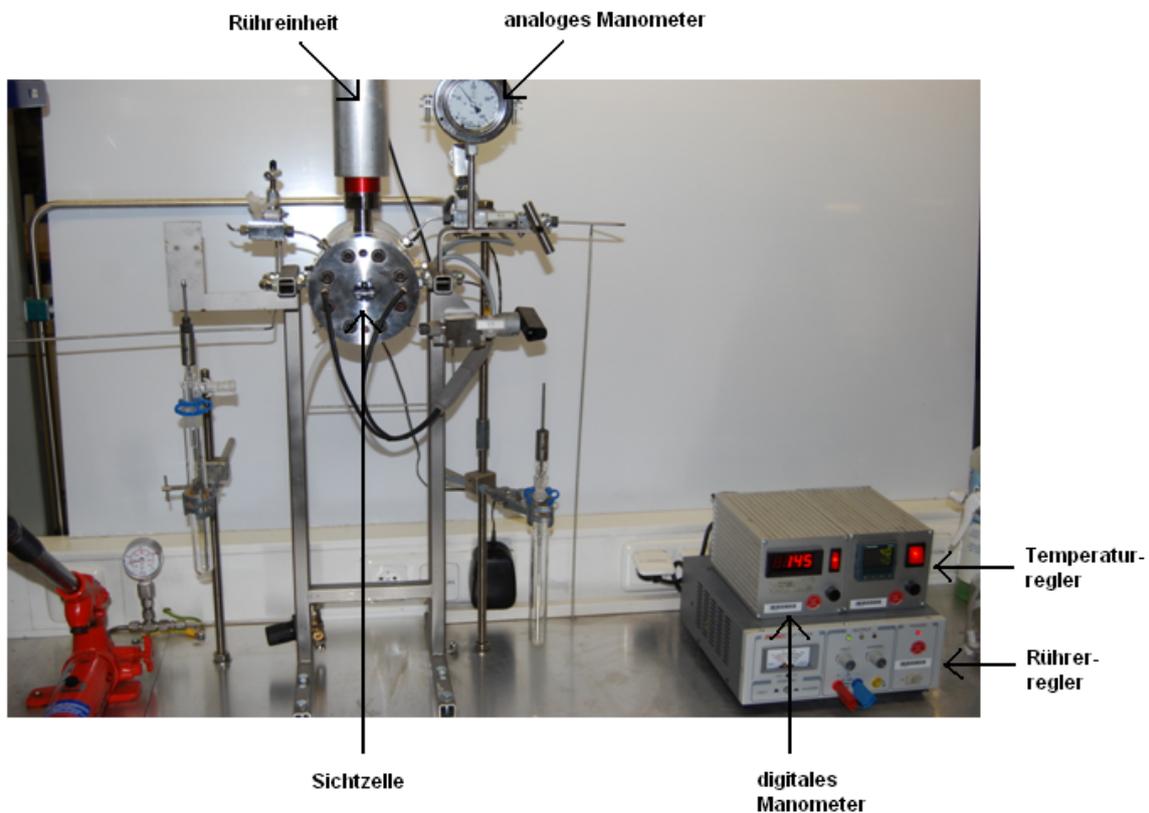


Abbildung 14: Hochdrucksichtzelle

Diese beiden Heizpatronen haben eine Nennleistung von 250 W, sowie eine Nennspannung von 230 V. Im Zelleninneren ist eine Rührereinheit eingebracht, die durch einen Motor angetrieben wird. Der Motor ist im Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild (Abbildung 15) durch ein M gekennzeichnet. Die Rührleistung wird ebenfalls mittels eines Reglers eingestellt. Der Rührer sorgt im Inneren der Zelle für Durchmischung und somit für ein möglichst schnelles Erreichen eines Phasengleichgewichtes. Das Phasenverhalten kann über ein Sichtfenster, das im Verschlussflansch auf der Vorderseite eingebaut ist und mittels einer Lampe von der Rückseite aus beleuchtet wird, beobachtet werden. Nach Ablauf der Versuchszeit wird die Zelle über das Auslassventil V 2 auf Umgebungsdruck entspannt.

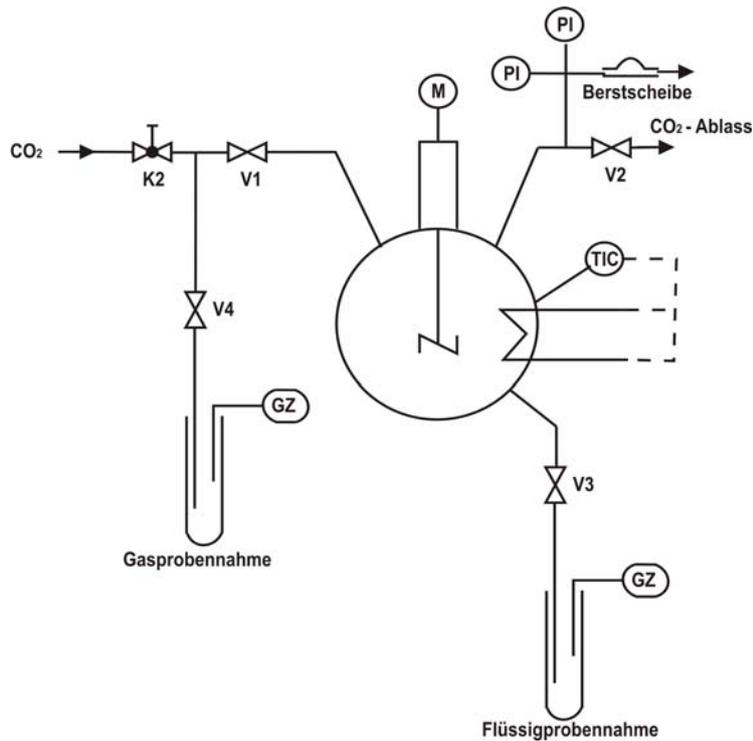


Abbildung 15: RI-Fließbild der Hochdrucksichtzelle

6.9.2. CO₂-Reinigungsanlage

Die Kohlendioxid-Reinigungsanlage stellt eine Übertragung des Anlagenkonzeptes der Hochdrucksichtzelle vom Labor- auf den Pilotmaßstab dar. Herzstück der Anlage ist ein Hochdruckautoklav (siehe Abbildung 16) mit einem Volumen von 20 l. In diesen Autoklaven können über einen drehbaren, motorgesteuerten Korb, Bearbeitungsgüter eingebracht werden, die dann mit verdichtetem CO₂ beaufschlagt werden. Anwendungsmöglichkeiten dieser Anlage sind das Gerben von Leder, die Imprägnierung von Kunststoffteilen und die Extraktion von Wert- als auch von Abfallstoffen. Die CO₂-Reinigungsanlage hat einen Betriebsbereich mit einem Maximaldruck von 320 bar bei Temperaturen von 20-70 °C. Eine Besonderheit der Anlage ist die **speicherprogrammierte Steuerung** (SPS-Steuerung), über welche sowohl die Regelung, als auch die Steuerung der Anlage erfolgen kann.

Mit der CO₂-Reinigungsanlage konnte bei der Chromgerbung von Leder in verdichteter Kohlendioxidatmosphäre eine Gerbzeitverkürzung von herkömmlichen 30 h auf 4-5 h erreicht werden.



Abbildung 16: CO₂-Reinigungsanlage

6.10. Eingesetzte Analysemethoden und Nachweisreaktionen

Die quantitative Ermittlung des Gerbstoffgehaltes einer vegetabilen Gerblösung ist relativ schwierig und problematisch, da es sich bei allen pflanzlichen Gerbstoffen um komplizierte, organische Multi-komponentengemische von ähnlich aufgebauten chemischen Substanzen handelt (Faber, S. 41, 1990).

Zum Nachweis der Stoffübertragungsprozesse bei den Gerbversuchen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, konnte nicht die Emmisionsspektrometrie (ICPOES) eingesetzt werden, die in den Arbeiten von Renner und Schröder zur Bestimmung der Chrom- bzw. Aluminiumkonzentration in der Gerblösung verwendet wurde. Dies resultiert aus den unterschiedlichen Eigenschaften der Gerblösung, die sich durch die Auswahl der Gerbstoffe ergaben. Während Renner und Schröder mit Metallsalzen arbeiteten, die mit Wasser eine Lösung ergeben, handelt es sich, bei den in dieser Arbeit verwendeten vegetabilen Gerblösungen um schlecht wasserlösliche, inhomogene Dispersionen. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit drei verschiedene quantitative Analysemethoden bzw. Nachweisreaktionen ausgewählt. Diese sind der TOC, der CSB und die UVVIS-Spektroskopie. Der TOC

und der CSB sind ursprünglich Summenparameter in der Wasser- und Abwasseranalytik, welche die Belastung des Wassers mit organischen Stoffen widerspiegeln. Da die vegetabile Gerblösung eine stark kohlenstoffhaltige Dispersion darstellt, ist die Ermittlung dieser beiden Parameter auch hier sinnvoll.

6.10.1. TOC-Messungen der Gerbflüssigkeit

TOC ist eine Abkürzung für den angelsächsischen Ausdruck **t**otally **o**rganic **c**arbon, der zu Deutsch, den organischen Gesamtkohlenstoffgehalt bezeichnet. An dem Messgerät können sowohl Feststoff-, als auch Flüssigkeitsproben bzgl. ihres organischen Kohlenstoffgehaltes untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Gerbflüssigkeitsproben analysiert. Vor dem Beginn der Messungen müssen die Flüssigkeitsproben vorbereitet werden, indem sie nach definierten Faktoren verdünnt werden. Die Verdünnungsfaktoren (z.B. 1:100, 1:250, 1:500, 1:1000) sind dabei vom Schwebeteilchenanteil abhängig. Außerdem müssen die verdünnten Flüssigkeitsproben vor der Messung durchmischt und somit homogenisiert werden, um ergebnisverfälschende Sedimentationen in den Probegefäßen zu verhindern. Dies kann optional über einen Rührer erfolgen. Über eine Probeneinspritzung wird vollautomatisch die erforderliche Flüssigkeitsprobenmenge (0,4 bis 4 ml) eingesaugt und in einen Ofen mit zwei variablen Temperaturzonen eingespritzt. Dort erfolgt, bei Temperaturen von bis zu 1100 °C, eine thermisch-katalytische Hochtemperaturoxidation der kohlenstoffhaltigen Wasserinhaltsstoffe zu CO₂. Diese werden im Anschluss über die, bei der Verbrennung, entstandene Kohlendioxidmenge quantitativ mittels Infrarotspektroskopie detektiert. Die Analysewerte werden auf einen Steuerungs-PC übertragen, wo sie zur Datenverarbeitung genutzt werden können (Elementar.de). Die Konzentration an organisch gebundenem Kohlenstoff wird dabei als Maß für die Konzentration an organischer Substanz in der wässrigen Lösung verwendet. Da der TOC einen Summenparameter darstellt, wird dabei, sowohl der gelöste, als auch der partikulär vorliegende organische Kohlenstoff erfasst und aufsummiert. Die Angabe des TOC erfolgt entweder in mg/l oder in % (Stetter-KG.de).

6.10.2. CSB-Messungen der Gerbflüssigkeit

Neben dem TOC ist auch der CSB ein gängiger Bewertungsparameter für die Belastung von Gewässern und wässrigen Lösungen mit organischen Stoffen. Dabei steht die Abkürzung CSB für den **c**hemischen **S**auerstoff**b**edarf. Der CSB-Wert steht als Maß für die Summe aller organischen Verbindun-

gen im Wasser, wobei auch die schwer abbaubaren miterfasst werden. Der CSB kennzeichnet die Menge an Sauerstoff, die zur Oxidation aller im Wasser enthaltenen organischen Stoffe verbraucht würde, wenn Sauerstoff das Oxidationsmittel wäre. Als chemisches Oxidationsmittel wird in der Regel Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) eingesetzt. Zur Bestimmung des CSB wird eine Wasserprobe mit H_2SO_4 angesäuert und mit einer definierten Menge $K_2Cr_2O_7$ unter Zusatz von Silbersulfat als Katalysator erhitzt. Dabei zersetzt das $K_2Cr_2O_7$ die biologisch leicht und schwer abbaubaren, aber auch die biologisch nicht abbaubaren organischen Stoffe zu Kohlendioxid. Die Menge an verbrauchtem $K_2Cr_2O_7$ wird über die Menge des verbliebenen Dichromats bestimmt und daraus die äquivalente Menge an Sauerstoff errechnet. Die Angabe des CSB erfolgt in mg/l oder in g/m^3 (Wasser-Wissen.de).

6.10.3. UV/VIS-Spektrometrie der Gerbflüssigkeit

Die UV/VIS-Spektrometrie ist ein fotometrisches Messverfahren, bei dem die elektromagnetischen Wellen des ultravioletten (UV) und des sichtbaren Lichtes (VIS=visible, engl. für sichtbar) genutzt werden. Das eingesetzte UV/VIS-Analysegerät ist ein Zweistrahl-Spektrometer mit zweifach-Monochromator und einem nutzbaren Wellenlängenbereich von 190 bis 800 nm. An diesem Messgerät, welches mit einem Steuerungs-PC verbunden ist, können ausschließlich Konzentrationen von Flüssigkeitsproben bestimmt werden. Dazu wird eine, mit Analyselösung gefüllte, Quarzglasküvette von einem Lichtstrahl im oben angegebenen Wellenlängenbereich bestrahlt. Das Prinzip der UV/VIS-Messung basiert auf dem Gesetz von Beer-Lambert, welches in den Gleichungen (2) und (3) dargestellt ist.

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot d \cdot c(X) \quad \text{Gleichung (2)}$$

Dabei bezeichnete A_λ die Absorbance (Extinktion) einer halb-transparenten Probe; die einen Analyten beinhaltet, der UV oder sichtbares Licht absorbiert. Sie verhält sich über den molaren Extinktionsfaktor ε_λ proportional zur Konzentration des Analyten $c(X)$ und zur Dicke d der durchstrahlten Schicht (Küvetten Dicke). Die Extinktion A_λ stellt das analytische Signal bei der UV/VIS-Spektrometrie dar. Sie gilt nur bei einer bestimmten Wellenlänge λ und ist definiert als Logarithmus des Verhältnisses, der in der Probe eintretenden (I_0) und aus der Probe austretenden Strahlung (I) mit der Wellenlänge λ . Dies ist in Gleichung (3) gezeigt.

$$A_{\lambda} = \log \frac{I_0}{I}$$

Gleichung (3)

Um die Konzentration einer Analyselösung bestimmen zu können, muss zunächst die charakteristische Wellenlänge λ ermittelt werden (Schwedt, S. 1, 1995).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch an dieser Apparatur Gerbflüssigkeitsproben analysiert. Vor dem Messbeginn muss zunächst, die zu untersuchende Gerbflüssigkeitsprobe mit VE-Wasser verdünnt werden, um eine transparente Lösung für die Analyse zu erhalten. Eine transparente Analyselösung ist Grundvoraussetzung für diese Analyseverfahren, weil die Intensität der austretenden Strahlung sonst nicht stark genug ist, um ein detektierbares Signal zu erzeugen. Daher sind bei der Analyse der Gerbflüssigkeit, aufgrund des hohen Schwebstoffanteils, starke Verdünnungen notwendig.

7. Experimenteller Teil: Herkömmliche Gerbung

Zunächst erfolgten im ersten experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit pflanzliche Gerbungen nach herkömmlicher Gerbtechnik. Das Versuchsziel war dabei Referenzergebnisse für die anschließende Gerbung unter Einfluss von verdichtetem CO₂, siehe Kap. 8, zu erhalten. Diese sollten danach einen Vergleich der beiden verschiedenen Gerbverfahren ermöglichen. Des Weiteren sollten diese ersten Versuche zeigen, wie lang die erforderliche Gerbzeit gewählt werden muss, um die Tierhaut unter Verwendung von Vegetabilgerbstoffen in Leder umzuwandeln. Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu den Chrom- und Aluminiumgerbungen, die in den Arbeiten von Renner und Schröer beschrieben werden. Im Anschluss sollen weitere Untersuchungen zeigen, ob auch mit dieser Gerbtechnik eine Gerbzeitverkürzung, unter Verwendung von verdichtetem CO₂, realisiert werden kann, wie dies bereits für die Gerbungen mit den mineralischen Gerbstoffen Chrom und Aluminium durch Renner und Schröer nachgewiesen werden konnte. Auf der Beurteilung der Gerbzeitverkürzung liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit.

7.1. Versuchsdurchführung

Vor Beginn der ersten Versuchsreihe erfolgte das Ansetzen der Gerbflüssigkeit in einem verschraubbaren Becherglas (Volumen: 500 ml) nach folgender Rezeptur:

- 200 ml Pickelflotte (90,7 Gew.-%)
- 20 g Tara-Gerbstoff (9,07 Gew.-%)
- 0,5 g Picatalschuppen (0,23 Gew.-%)

Im Anschluss wurde der pH-Wert der Flüssigkeit von anfänglich 3 durch Hinzugeben von Natriumhydrogencarbonat auf 4 eingestellt. Danach wurde ein ca. 3 cm langer Rührfisch in das, mit Gerbflüssigkeit gefüllte, Becherglas gegeben, welches kurz darauf unter Verwendung von Parafilm fest gegen oxidative Einflüsse verschlossen wurde. Das befüllte Becherglas wurde danach für 48 h bei 300 Umdrehungen pro Minute (U/min) auf eine Magnetrührplatte gestellt. Nach 48 h wurde die Gerbflüssigkeit betrachtet. Dabei fiel auf, dass die Flüssigkeit, aufgrund des hohen Schwebepartikelanteils, stark inhomogen war.

Die Gerbungen, die zu Beginn dieser Arbeit durchgeführt wurden, erfolgten mit nicht vorgegebter

Ziegenhaut (Siehe Kap. 6.8.) und dem vegetabilen Gerbstoff Tara (siehe Kap. 6.7.1.). In der ersten Versuchsreihe wurden 5 Gerbungen mit den Gerbzeiten 4 Stunden, 8 Stunden, 16 Stunden, 24 Stunden und 30 Stunden angesetzt. Wichtig für den Gerbprozess ist, dass das komplette Ziegenhautstück über die gesamte Versuchszeit mit Gerbflüssigkeit benetzt ist, um permanente Diffusion über die gesamte Hautoberfläche zu gewährleisten. Bei allen Versuchen wurde ein Flottenverhältnis von 1:10 eingestellt. Das Flottenverhältnis bezeichnet das Verhältnis von der Haut- zur Gerbflüssigkeitsmasse. Neben dem fest gewählten Flottenverhältnis wurden auch andere maßgebliche Parameter der Gerbflüssigkeit, wie der pH-Wert, die Temperatur und die Zusammensetzung konstant gehalten. Der einzig variierende Parameter, bei den Gerbexperimenten, war somit die Versuchszeit. Zu Beginn jedes Versuches wurde mit Hilfe eines Lochsaisens ein rundes Hautstück mit einem Durchmesser von 20 mm aus dem Croupon der Ziegenhaut ausgestanzt. Im Anschluss wurde die Hautmasse mittels einer Laborfeinwaage (Genauigkeit: $\pm 0,0001$ g) ermittelt und über das Hautgewicht für jeden Versuch die spezifische Menge an Gerbflüssigkeit bestimmt. Kurz danach wurde das ausgestanzte Hautstück, unter Verwendung einer Pinzette mit der Fleischseite nach unten, in ein Becherglas (Volumen: 100 ml) gegeben, da diese Hautseite, im Vergleich zur Narbenseite, ein feineres Kapillarsystem aufweist. Dieses begünstigt den Diffusionsvorgang bei der Gerbung. Darauf folgend wurde die zuvor berechnete Menge an Gerbflüssigkeit mittels einer Einwegpipette zusammen mit einem Rührfisch in das selbe Becherglas eingefüllt. Im Anschluss daran wurde das Becherglas für die entsprechende Versuchszeit auf eine magnetische Mehrfachrührplatte gestellt. Der Rührfisch sorgt durch permanente Bewegungen im Becherglas, sowohl für stetige Benetzung der Haut mit Gerbflüssigkeit, als auch für ständige Durchmischung. Auf diese Weise wurden Konzentrationsgradienten in der Gerbflüssigkeit vermieden. Das Becherglas wurde gegen Verdunstung fest verschlossen und der Deckel mit Parafilm umwickelt. Als Startzeitpunkt für die einzelnen Gerbversuche diente der Zeitpunkt des ersten Kontaktes zwischen Gerbflüssigkeit und der Haut. Nach Ablauf der jeweiligen Gerbdauer wurde das, während der Versuchszeit durch Verdunstung entstandene, Kondenswasser durch Drehen des Becherglases wieder in die Gerbflüssigkeit aufgenommen, um Massenverluste zu verhindern. Daraufhin wurde das gegerbte Hautstück, unter Verwendung einer Pinzette, aus der Gerbflüssigkeit herausgenommen und am Rand des Becherglases abgeschlagen, um überschüssige Gerbflüssigkeit abzutrennen, bevor es in ein Schnappdeckelglas gegeben wurde, dessen Deckel mit Parafilm verschlossen wurde. Danach wurde die Restgerbflüssigkeit aus dem Becherglas in ein Schnappdeckelglas umgefüllt, dessen Deckel ebenfalls mit Parafilm verschlossen wurde. Das Schnappdeckelglas wurde anschließend mit Aluminiumfolie umwickelt, um Schädigungen durch einstrahlendes UV-Licht auszuschließen. Die Restgerbflüssigkeit wurde in dieser Art und Weise bis zu den, darauf folgenden, Analysen aufbewahrt.

7.2. Versuchsergebnisse

Mit den Restgerbflüssigkeiten der ersten Versuchsreihe erfolgte eine TOC-Referenzmessung. Mit den Messergebnissen sollte abgeschätzt werden, ob die Ermittlung des TOC-Wertes eine geeignete Analysemethode zur Beurteilung der Stoffübertragungsprozesse bei den Gerbungsversuchen darstellt. Aus diesem Grund wurden nur drei Restgerbflüssigkeiten, nämlich die 8, die 24 und die 30 Stunden Proben, zusammen mit einer Probe der Rohgerbflüssigkeit bzgl. ihres TOC-Gehaltes untersucht. Die Messergebnisse sind in Abbildung 18 dargestellt. Im diesem Diagramm ist die zeitliche, prozentuale Änderung des organischen Gesamtkohlenstoffgehaltes der verschiedenen Gerbflüssigkeiten, bezogen auf die Gerbdauer aufgetragen.

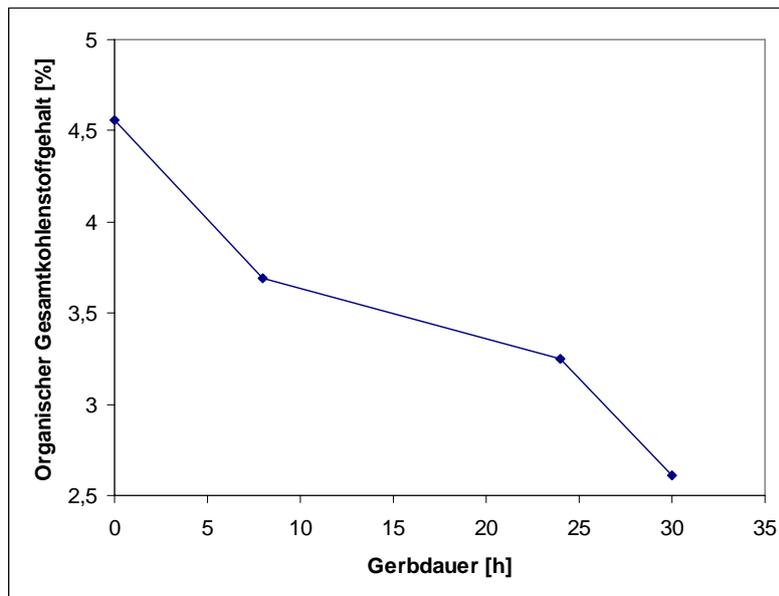


Abbildung 17: Organischer Gesamtkohlenstoffgehalt der Restgerbflüssigkeiten in Abhängigkeit der Gerbdauer

Die Ausgangsgerbflüssigkeit (0 h) weist einen Gehalt von 4,56 % an organischem Gesamtkohlenstoff auf. Über den betrachteten Zeitraum nimmt der prozentuale, organische Gesamtkohlenstoffgehalt von 3,69 % nach 8 h, über 3,25 % nach 24 h schließlich auf 2,61 % nach 30 h ab. Die stetige Abnahme des organischen Gesamtkohlenstoffgehaltes über die Gerbdauer war im Vorfeld so erwartet worden und identifizierte die TOC-Bestimmung, nach dieser Referenzmessung, als geeignete Analy-

semethode.

Die Abnahme des organischen Gesamtkohlenstoffgehaltes kann mit dem Ansteigen des organischen Gesamtkohlenstoffgehaltes im Leder gleich gesetzt werden, da der organische Gerbstoff während der Gerbung, von der Gerbflüssigkeit in das Leder diffundiert. Die Bestimmung der eingelagerten Masse, an organischen Gesamtkohlenstoff, im Leder erfolgt durch Umrechnung über Gleichung 4.

$$K_x = K_A - K_t \quad \text{Gleichung (4)}$$

In Gleichung (4) steht K_x für die Menge an, im Leder gebundenem organischem Kohlenstoff; K_A für den organischen Gesamtkohlenstoffgehalt der Ausgangsflüssigkeit, also der Rohgerbflüssigkeit und K_t für den organischen Kohlenstoffgehalt der Restgerbflüssigkeiten nach der jeweiligen Gerbzeit t .

Der, im Leder gebundene, organische Kohlenstoffgehalt bezogen auf die jeweilige Gerbzeit, ist in Abbildung 18 dargestellt.

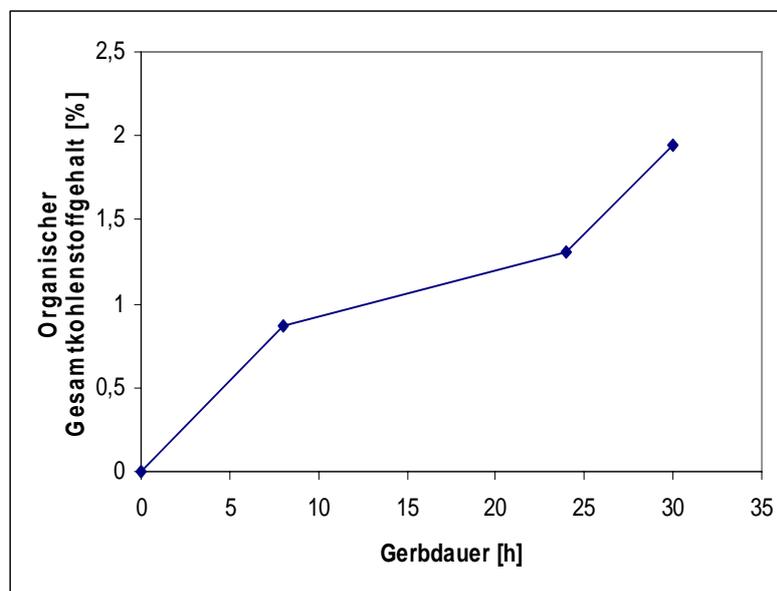


Abbildung 18: Organischer Gesamtkohlenstoffgehalt im Leder in Abhängigkeit der Gerbdauer

Hier muss zunächst erwähnt werden, dass der organische Kohlenstoffgehalt aus der Hautzusammensetzung bei sämtlichen Betrachtungen des TOC des Leders unberücksichtigt bleibt. Der Anfangsgehalt (0 h) an organischem Kohlenstoff in der Haut liegt deshalb immer bei 0 %. Nach 8 h beträgt er

0,87 % und nimmt danach stetig weiter über 1,31 % nach 24 h, auf schließlich 1,95 % nach 30 h zu.

Nachdem sich die Erwartungen, bzgl. des Verlaufes der TOC-Messkurve, bestätigten, wurde eine zweite Versuchsreihe in analoger Art und Weise zur ersten durchgeführt. Diesmal wurden sieben Proben zwischen 4 und 28 h im Vierstundentakt (4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 h) angesetzt und die Restgerbflüssigkeiten zusammen mit einer Probe der Rohgerbflüssigkeit bzgl. des TOC-Gehaltes untersucht. Diesmal wurde die Messung doppelt durchgeführt, um Standardabweichungen der Messwerte bestimmen zu können. Diese wurden über Gleichung (5) berechnet. Das Messergebnis der zweiten Versuchsreihe ist in Abbildung 19 grafisch aufgetragen. Dabei sind die jeweiligen Standardabweichungen als Fehlerbalken eingezeichnet.

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Gleichung (5)}$$

In Gleichung (5) steht n für die Anzahl der Messwerte, x_i für den i -ten Messwert und \bar{x} für das arithmetische Mittel. Dieses wird über Gleichung (6) berechnet.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{Gleichung (6)}$$

Der Anfangsgehalt an organischem Gesamtkohlenstoff (Rohgerbflüssigkeit 0 h) betrug nur noch 4,1 %, im Vergleich zu 4,56 % bei der ersten Versuchsreihe. Nach 4 und 8 h war zunächst noch eine leichte Abnahme der TOC-Messwerte zu verzeichnen (4 h, 3,7 %; 8 h, 3,6 %), bevor er nach 12 h auf 4,2 % anstieg. Nach 16 h fiel der TOC auf 3,6 % ab, bevor er über die restliche Versuchszeit (20 h – 28 h) konstant 3,7 % aufwies. Somit konnte mit der TOC-Messkurve der zweiten Versuchsreihe der Verlauf der Ersten nicht bestätigt werden.

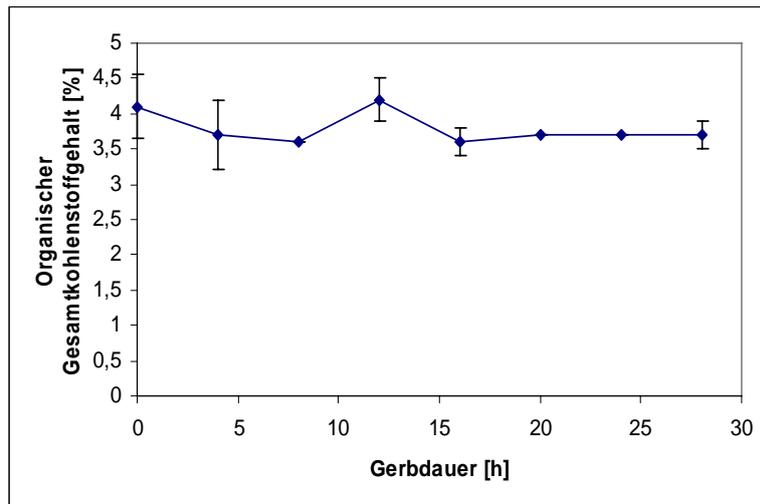


Abbildung 19: Organischer Gesamtkohlenstoffgehalt der Restgerbflüssigkeiten in Abhängigkeit der Gerbdauer

Die Umrechnung dieser Messwerte auf den, im Leder gebundenen, organischen Kohlenstoffgehalt bestätigte logischerweise die Tendenz aus Abbildung 19. Die zeitliche Änderung des im Leder gebundenen organischen Kohlenstoffs ist in Abbildung 20 dargestellt. Der Anfangsgehalt (0 h) stieg nach vier Stunden auf 0,4 %. Nach acht Stunden wurden 0,5 % erreicht, bevor der TOC im Leder nach 12 h -0,1 % aufwies. Dieser negative Wert ergibt sich dadurch, dass der TOC-Wert der Restgerblösung dieser Gerbzeit unter dem TOC-Gehalt der Ausgangsflüssigkeit liegt. Nach 16 h stieg der TOC wieder auf 0,5 %, bevor er über die restliche Gerbzeit (0 h – 28 h) konstant auf 0,4 % blieb.

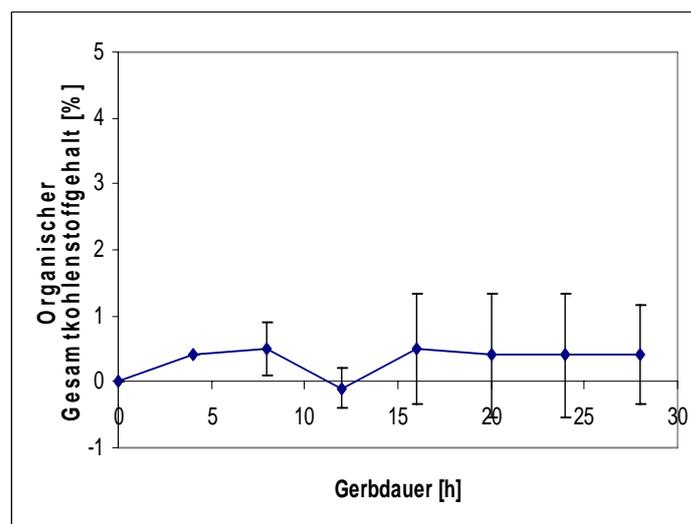


Abbildung 20: Organischer Gesamtkohlenstoffgehalt im Leder in Abhängigkeit der Gerbdauer

7.3. Versuchsdurchführung

Da die zweite Versuchsreihe das TOC-Ergebnis der ersten nicht bestätigen konnte, wurde die Versuchsmethodik hinterfragt. Dabei stellte sich heraus, dass entweder der hohe Anteil an grobdispersen Schwebeteilchen in der Gerbflüssigkeit, die Versuchsergebnisse verfälscht haben könnte, oder dass die Gerbflüssigkeit durch UV-Einstrahlung chemisch verändert sein könnte. Aus diesem Grund wurde die Versuchsdurchführung bei der dritten Versuchsreihe leicht modifiziert.

Zunächst wurde eine neue Gerbflüssigkeit angesetzt, die bewusst einen geringeren Gerbstoffanteil beinhaltet, um eine homogenere Mischung herzustellen. Außerdem wurde diese Gerbflüssigkeit in einem UV-Licht geschützten Becherglas aufbewahrt.

Die Gerbflüssigkeit wurde nach folgender Rezeptur angesetzt:

- 487,5 ml Pickelfotte (97,5 Gew.-%)
- 12,5 g Tara-Gerbstoff (2,5 Gew.-%)

Im Anschluss wurde der pH-Wert der Gerbflüssigkeit von anfänglich 2,8 durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat auf 4 eingestellt. Die Gerbflüssigkeit wurde wieder für 48 h, unter Verwendung eines Rührfisches auf die Magnetrührplatte gestellt, um gute Durchmischung zu gewährleisten.

Des Weiteren wurden die Gerbungsversuche diesmal in verschraubbaren Erlenmeyerkolben (Volumen: 100 ml) durchgeführt. Diese haben, im Vergleich zu den zuvor verwendeten Bechergläsern, den Vorteil eines ebenen Bodens bei größerer Grundfläche. Außerdem wurde diesmal nicht auf der Mehrfachrührplatte, unter Verwendung von Rührfischen, gegerbt. Die Gerbungsversuche erfolgten diesmal stattdessen auf einer Schüttelmaschine, die durch permanente Kreisbewegungen für eine stetige Benetzung der Haut mit Gerbflüssigkeit und für ständige Durchmischung der Gerbflüssigkeit im Versuchskolben sorgt. Die verwendete Schüttelmaschine ist in Abbildung 21 dargestellt. Ein weiterer Vorteil dieser Versuchsanordnung war, dass aufgrund der größeren Grundfläche der Erlenmeyerkolben größere Hautstücke, mit einer entsprechend größeren Hautmasse verwendet werden konnten, was über das Flottenverhältnis (Massenverhältnis von Haut zu Gerbflüssigkeit) von 1:10 auch zu einer größeren Gerbflüssigkeitsmenge führte. Durch die Verwendung größerer Haut- und Gerbflüssigkeitsmassen werden Fehlerquellen minimiert.



Abbildung 21: Schüttelmaschine

Zu Beginn der dritten Versuchsreihe wurden mit einem Loch Eisen Hautstücke mit einem Durchmesser von 40 mm ausgestanzt. Ansonsten erfolgte die Versuchsdurchführung analog zu den ersten beiden Versuchsreihen (siehe Kapitel 7.1). Zusätzlich muss noch erwähnt werden, dass der befüllte Erlenmeyerkolben bei 115 U/min, für die jeweilige Versuchszeit, auf die Schüttelmaschine gestellt wurde, wobei erneut sieben Proben zwischen 4 und 28 Stunden im Vierstundentakt angesetzt wurden.

7.4. Versuchsergebnisse

Das TOC-Ergebnis der dritten Versuchsreihe ist in Abbildung 22 dargestellt. Die Messungen wurden erneut doppelt durchgeführt, so dass in Abbildung 22 erneut die Fehlerbalken als grafische Darstellung der Standardabweichung angegeben sind. Da die Standardabweichungen auch hier relativ gering sind, kann die TOC-Bestimmung als passende Analysemethode gesehen werden. Die Tendenz stetig abfallender TOC-Werte aus der ersten Versuchsreihe konnte jedoch auch mit dieser Versuchsreihe nicht nachgewiesen werden. So lag der Anfangsgehalt an organischem Kohlenstoff bei dieser Gerbflüssigkeit mit 1,4 %, aufgrund der geänderten Mischungsrezeptur wesentlich niedriger. Bei dem 4 (1,1 %) und dem 8 h-Wert (0,66 %) ist wieder eine zeitliche Abnahme des TOC zu beobachten. Allerdings steigt der TOC beim 12 h- (0,8 %), beim 16 h- (1,4 %) und beim 20 h-Wert (1,3 %)

erneut an, bevor er beim 24 h-Wert konstante 1,3 % annimmt. Beim letzten Messwert (28 h) ist dann noch mal ein Abnehmen auf 0,67 % zu verzeichnen.

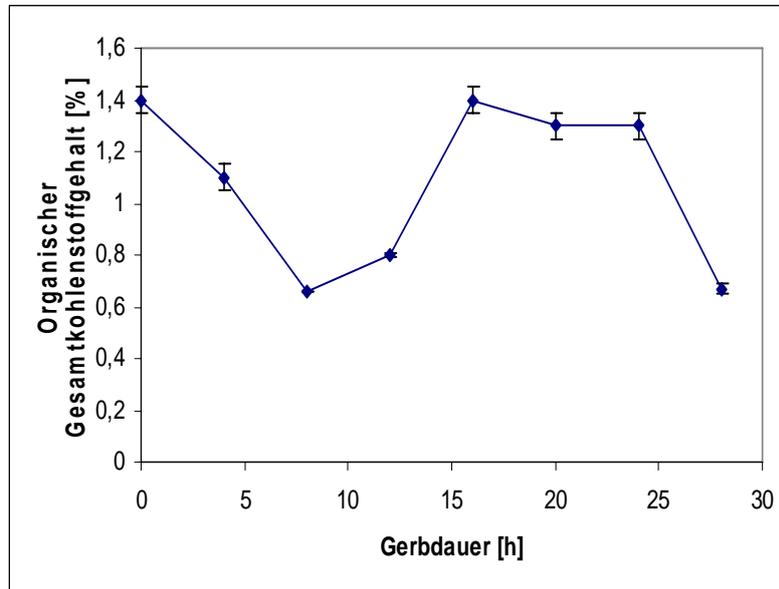


Abbildung 22: Organischer Gesamtkohlenstoffgehalt der Restgerbflüssigkeiten in Abhängigkeit der Gerbdauer

Unter Verwendung von Gleichung (4) wurde aus dem organischen Gesamtkohlenstoffgehalt der Restgerbflüssigkeiten auf den organischen Gesamtkohlenstoffgehalt in der gegerbten Haut umgerechnet. Die, daraus resultierenden, Werte sind mit Fehlerbalken in Abbildung 23 dargestellt. Nach einem kontinuierlichen Ansteigen der TOC-Werte zwischen 0 und 8 h, fällt der TOC nach 12 bzw. 16 h wieder ab, bevor er nach 20, 24 und 28 h wieder ansteigt. Man sieht also, dass auch die geänderte Gerbflüssigkeitsrezeptur nicht zu einer stetig abfallenden TOC-Kurve der Restgerbflüssigkeit bzw. zu einer stetig ansteigenden TOC-Kurve im Leder geführt hat.

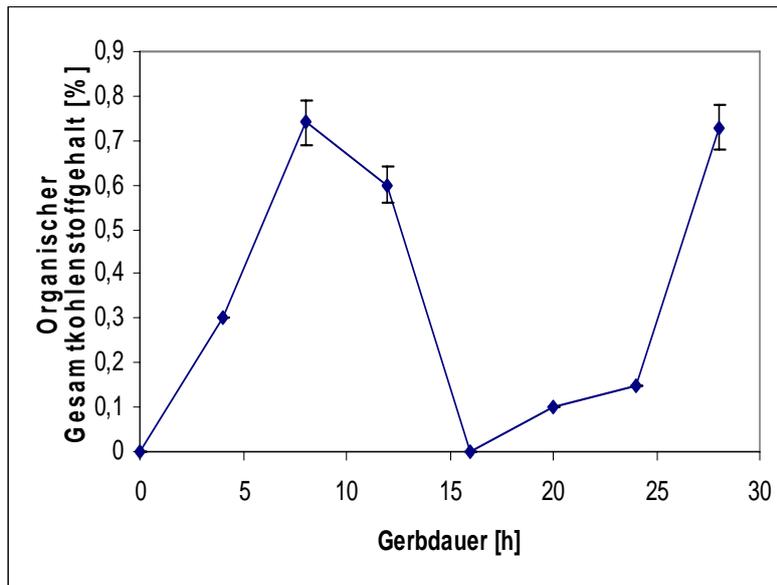


Abbildung 23: Organischer Gesamtkohlenstoffgehalt im Leder in Abhängigkeit der Gerbdauer

Aus diesem Grund wurden Gespräche mit Hr. Banaszak vom Lederinstitut Reutlingen geführt. Dieser schlug vor, dass die Gerbung diesmal mit synthetisch vorgegebter Ziegenhaut erfolgen sollte. Bei dieser sind die Hautporen durch die Vorgerbung geweitet, was die Diffusion der Gerbstoffpartikel bei der Vegetabilgerbung begünstigt. Dabei sollte, anstatt des Natriumhydrogencarbonats, Natriumsulfit zur Einstellung des pH-Wertes verwendet werden, denn durch die Verwendung von Natriumhydrogencarbonat würden sich die Hautporen zusetzen, und es könnte kein Gerbstoff mehr in die Haut diffundieren. Außerdem sollte die Gerbflüssigkeit wegen der Verwendung der vorgegebten Haut mit VE-Wasser, anstatt der Pickelflotte angesetzt werden, weil das Salz aus der Flotte ebenfalls zur Schließung der Hautporen führen würde. Der pH-Wert sollte darüber hinaus diesmal bis auf 4,8 angehoben werden.

7.5. Versuchsdurchführung

Es war also erforderlich, erneut eine Gerbflüssigkeit anzusetzen. Dies erfolgte nach folgender Rezeptur:

- 800 ml Wasser (80 Gew.-%)
- 200 g Tara-Gerbstoff (20 Gew.-%)

Anschließend wurde der pH-Wert der Gerbflüssigkeit von anfänglichen 2,2 durch Zugabe von Natriumsulfit auf 4,8 eingestellt. Zur Gerbflüssigkeit wurde wieder ein Rührfisch hinzu gegeben. Das Becherglas wurde analog zum vorherigen Ansetzen der Gerbflüssigkeit für 48 h auf die Magnetrührplatte gestellt, um sie zu homogenisieren.

Danach erfolgte die vierte Versuchsreihe, die analog zur Dritten (siehe Kapitel 7.3.) durchgeführt wurde. Es wurden also wieder sieben Proben im Vierstundentakt angesetzt. Allerdings wurden diesmal grobe Schwebeteilchen aus der Gerbflüssigkeit, durch Verwendung eines Teesiebes (Maschenweite: 0,33 mm), vor dem Einfüllen in den Erlenmeyerkolben entfernt. Von den Restgerbflüssigkeiten, sowie von der Anfangsgerbflüssigkeit wurde erneut eine TOC-Analyse durchgeführt. Diese erfolgte jedoch diesmal bei verschiedenen Verdünnungen (1:100, 1:250, 1:500, 1:1000) erneut als Doppelbestimmung. Aus den Doppelbestimmungen wurden nach Gleichung (6) Mittelwerte der Verschiedenen Verdünnungen berechnet, die diesmal alle in einem Diagramm eingezeichnet wurden. Die TOC-Kurven der Mittelwerte der verschiedenen Verdünnung wurden diesmal, zum Vergleich, alle in ein Diagramm eingetragen. Dies ist in Abbildung 24 dargestellt. Darüber hinaus wurden bei dieser Versuchsreihe auch CSB- und UVVIS-Messungen zur Konzentrationsbestimmung der Restgerbflüssigkeiten durchgeführt. Die Versuchsergebnisse folgen im nächsten Kapitel.

7.6. Versuchsergebnisse

7.6.1. TOC-Messung

Der Anfangsgehalt an organischem Gesamtkohlenstoff der Verdünnungen 1:100, 1:250, 1:500 und 1:1000 der Restgerbflüssigkeit liegt zwischen 7,65 und 8,16 %.

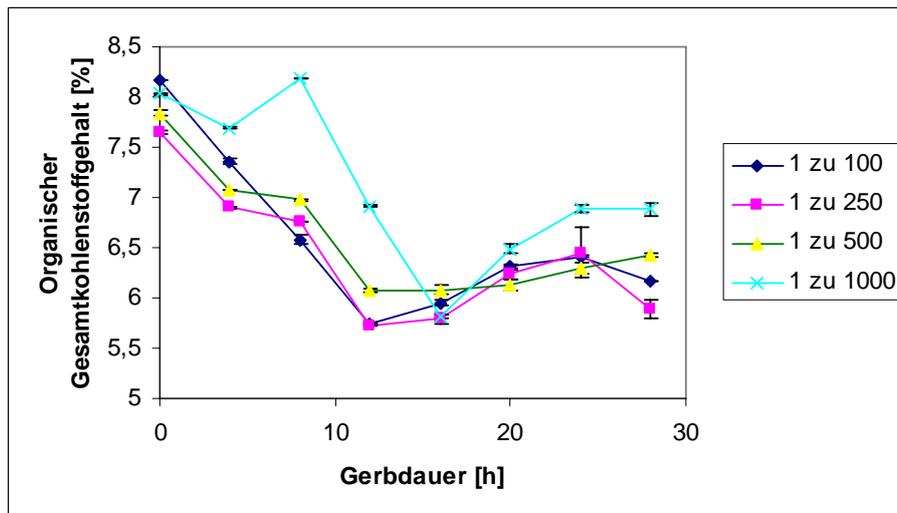


Abbildung 24: Organischer Gesamtkohlenstoffgehalt der Restgerbflüssigkeiten in Abhängigkeit der Gerbdauer

Alle 4 Verdünnungskurven weisen in den ersten 4 Versuchsstunden einen abnehmenden organischen Gesamtkohlenstoffgehalt auf. Die TOC-Kurven der Verdünnungen 1:100, 1:250 und 1:500 zeigen auch über die nächsten 4 Stunden der Gerbdauer einen qualitativ ähnlichen Kurvenverlauf. Der Gehalt an organischen Gesamtkohlenstoff nimmt nach dieser Versuchszeit weiter ab. Lediglich die 1:1000 Verdünnung steigt nach 8 Stunden auf einen Wert von 8,18 % an. Nach 12 Stunden Gerbdauer nimmt der TOC-Wert aller Verdünnungen wieder ab, während er nach 16 Stunden Gerbzeit bei den Verdünnungen 1:100, 1:250 und 1:500 wieder ansteigt. Nur der TOC-Wert der 1:1000 Verdünnung nimmt nach dieser Versuchszeit immer noch ab. In den nächsten 8 Stunden Gerbdauer (16 bis 24 Stunden) nimmt der Gehalt an organischen Gesamtkohlenstoff bei allen Verdünnungen zu. Nach 28 Stunden Gerbzeit fallen die TOC-Werte der 1:100, 1:250 und 1:1000 Verdünnungen ab, während die 1:500 Verdünnung ansteigt. Da die TOC-Analyse, auch bei der vierten Versuchsreihe, nicht interpretierbare Ergebnisse lieferte, wurde bei dieser Versuchsreihe auch noch eine CSB-Bestimmung (vgl. Kapitel 6.10.2.), bei einer Verdünnung von 1:100 durchgeführt.

7.6.2. CSB-Messung

Die grafische Darstellung der CSB-Messwerte bei einer Verdünnung von 1:100 ist in Abbildung 25 aufgeführt. Erwartet wurde auch hier eine stetige Abnahme des CSB über die gesamte Gerbdauer.



Abbildung 25: Chemischer Sauerstoffbedarf der Restgerbflüssigkeiten in Abhängigkeit der Gerbdauer

Die CSB-Messung ergab einen Startwert der Rohgerbflüssigkeit von 193 g/l. Bei den folgenden 4 Versuchszeiten (4, 8, 12, 16 h) zeigte sich ein kontinuierlich, abfallender Trend. So lag der CSB nach 4 h bei 175,6 g/l, nach 8 h bei 160,8 g/l, nach 12 h bei 159 g/l und nach 16 h bei 137,4 g/l. Zwischen den Gerbzeiten 20, 24 und 28 h nehmen die CSB-Messwerte jedoch wieder zu. Nach 20 h lag der CSB bei 166,2 g/l, nach 24 h bei 150 g/l und nach 28 h schließlich bei 157,2 g/l. Folglich konnte auch mit dieser Analyseverfahren der Trend einer stetig abnehmenden CSB-Messwertkurve in Abhängigkeit der Gerbdauer nicht bestätigt werden.

Aus den ermittelten CSB-Messwerten wurde, analog zum Vorgehen beim TOC (vgl. Kap. 7.2.) auf die zeitliche Änderung des chemischen Sauerstoffbedarfs im Leder umgerechnet. Die grafische Darstellung dieser Werte ist in Abbildung 26 zu sehen. Nach dem Startwert ergeben sich bei den Gerbzeiten 4, 8, 12 und 16 Stunden stetig ansteigende CSB-Werte. So liegt der CSB im Leder nach 4 Stunden bei 17,4 g/l, nach 8 h bei 32,2 g/l, nach 12 h bei 34 g/l und nach 16 h bei 55,6 g/l. Nach 20 Stunden

Gerbzeit fällt der CSB im Leder auf 26,8 g/l und steigt nach 24 Stunden wieder auf 43 g/l, bevor er nach 28 Stunden schließlich auf 35,8 g/l abnimmt.

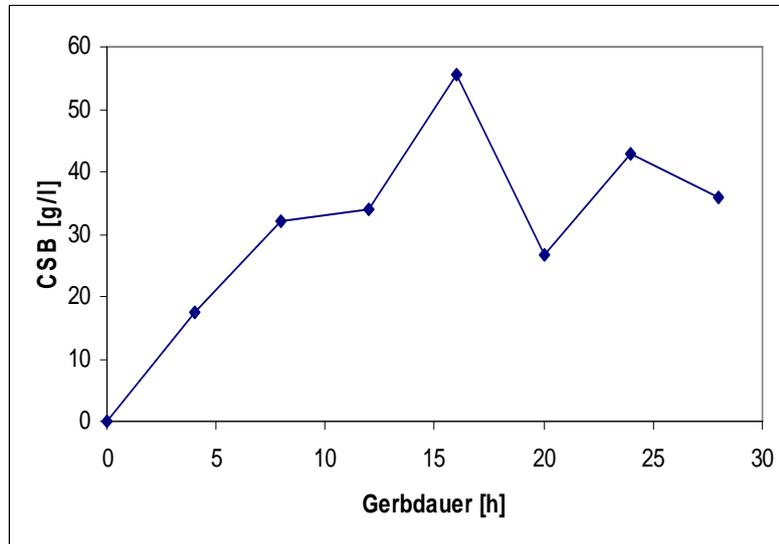


Abbildung 26: Chemischer Sauerstoffbedarf im Leder in Abhängigkeit der Gerbdauer bei Verdünnung 1:100

Da auch diese CSB-Messung, genauso wie die TOC-Messungen, nicht belast- und interpretierbare Ergebnisse lieferte, wurden hier die Restgerbflüssigkeiten auch noch mit einer weiteren Analyse- methode im Bezug auf die zeitliche Konzentrationsänderung untersucht. Dies geschah durch eine UV/VIS-Analyse, die im folgenden Textverlauf näher betrachtet wird.

7.6.3. UV/VIS-Messung

Die Grundlagen zur UV/VIS- Spektroskopie wurden in Kapitel 6.10.3. genannt. Um aus der Gerbflüs- sigkeit, die mit einer Vielzahl von grobdispersen Schwebeteilchen versetzt war, eine homogene trans- parente Analyseflüssigkeit für die UV/VIS-Messung zu erzeugen, musste eine Konzentrationsverdün- nungen von 1:200 vorgenommen werden. Die Verdünnung erfolgte mit VE-Wasser. Von dieser ver- dünnten Gerbflüssigkeit wurden mittels einer Pipette 3 ml entnommen und in eine Quarzglasküvette umgefüllt, die als Messbehältnis diente. Im Anschluss wurde eine zweite Küvette mit VE-Wasser als Referenzsubstanz gefüllt. Die beiden befüllten Küvetten werden danach in die Analyse- kammer des

UV/VIS-Spektrometers gestellt. Um die Konzentration der Gerbflüssigkeit messen zu können, muss zunächst eine charakteristische Wellenlänge ermittelt werden. Dazu wird das Spektrum der Gerbflüssigkeit gegen das Spektrum des VE-Wassers gemessen. Dies geschah unter Verwendung des Computerprogramms *Scan* im Absorptionsmodus. Die beiden ermittelten Spektren waren bei den Wellenlängen zwischen 800 und 272 nm gleich. In diesem Bereich absorbierten in beiden Flüssigkeiten nur die Inhaltsstoffe des VE-Wassers. Bei einer Wellenlänge von 271 nm war jedoch bei der Gerbflüssigkeit ein Absorptionsmaximum zu sehen, welches im Absorptionsspektrum des VE-Wassers nicht vorhanden war. Bei diesem sog. charakteristischen Peak absorbierte eine Substanz, die nur in der Gerbflüssigkeit enthalten war. Aus diesem Grund wurde anschließend, im Computerprogramm *Concentration* bei dieser Wellenlänge versucht eine Kalibrierungsgerade der Gerbflüssigkeit mit verschiedenen Verdünnungen zu erstellen. Diese Kalibrierungsgerade sollte dann als Referenz, bei der Bestimmung der Konzentration der Gerbflüssigkeiten, dienen. Neben der bereits vorhandenen 1:200 Verdünnung wurden deshalb auch noch weitere Verdünnungen (1:400, 1:800, 1:250 und 1:500) unter Verwendung von VE-Wasser angesetzt. Von diesen Verdünnungen wurden anschließend die Absorptionmesswerte ermittelt. Diese sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: UV/VIS-Absorptionmesswerte

Verdünnungsfaktor:	Absorption:
0,005 (1:200)	0,1585
0,0025 (1:400)	0,1062
0,00125 (1:800)	0,089
0,004 (1:250)	0,114
0,002 (1:500)	0,068

Die grafische Darstellung der Messwerte aus Tabelle 10 ist in Abbildung 27 zu sehen. Dabei ist auch die Gleichung der Kalibriergeraden ($y=20,552x+0,0453$), sowie die Varianz angegeben, die mit R^2 bezeichnet ist. Die Varianz bezeichnet die Streuung der Messwerte um die Kalibriergerade. Sie weist einen relativ geringen Wert von ca. 82 % auf. Um eine geeignete Kalibrierungsgerade zu erstellen, sollte sie einen Wert zwischen 95 und 99 % annehmen.

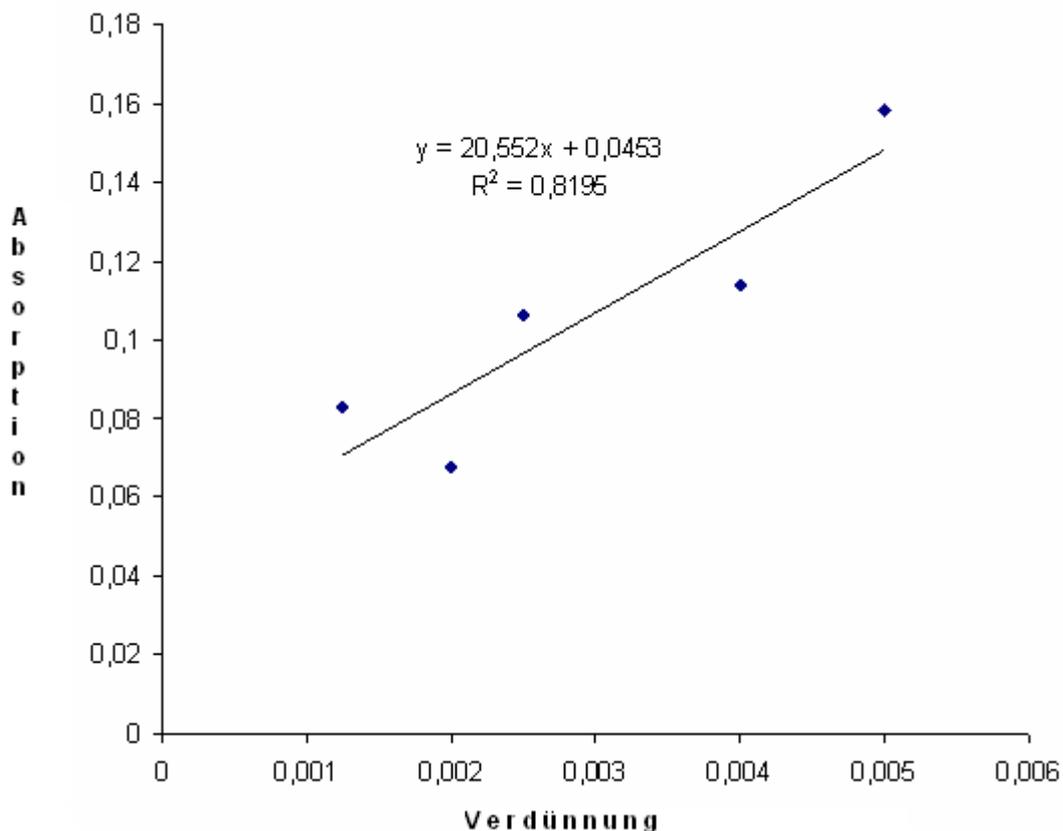


Abbildung 27: Kalibriergerade

Des Weiteren war auch noch auffällig, dass die ermittelten Absorptionsmesswerte aus Tabelle 10 sehr niedrig sind. Sie liegen zwischen 0,068 und 0,1585. Hier waren eigentlich Werte zwischen 0,5 und 1,8 erwartet worden. Die geringen gemessenen Absorptionen können darauf zurück zu führen sein, dass das VE-Wasser kein geeignetes Lösungsmittel für die Gerbflüssigkeit darstellt. Deshalb wurde anschließend versucht, die Gerbflüssigkeit in verschiedene Alkohole und in Aceton einzulösen. Dazu wurden Mischungen mit 1,2-Propandiol ($C_3H_8O_2$), 1-Butanol ($C_4H_{10}O$), 1-Nonanol ($C_9H_{20}O$), 1-Decanol ($C_{10}H_{22}O$), Ethanol (C_2H_6O), Methanol (CH_3OH) und Aceton (CH_6O) bei einer Verdünnung von 1:10 angesetzt. Leider war die Konzentration der Gerbflüssigkeit aber so hoch, dass in keinem der verwendeten Lösungsmittel eine Löslichkeit beobachtet werden konnte.

Somit konnte auch mit der UV/VIS-Spektroskopie kein wissenschaftlicher Beweis für die Stoffübertragungsvorgänge bei der Vegetabilgerbung erbracht werden. Die Begründung dafür könnte auch hier im hohen Anteil an grobdispersen Schwebstoffen in der Gerbflüssigkeit liegen.

Deshalb erfolgte anschließend noch eine fünfte Gerbungsversuchsreihe, bei welcher die dispersen Schwebeteilchen aus der Rohgerbflüssigkeit vor Beginn der Gerbungsversuche durch Zentrifugieren und anschließende Membranfiltration abgetrennt wurden. Dies wird im folgenden Kapitel beschrieben.

7.7. Versuchsdurchführung mit zentrifugierter Gerbflüssigkeit

Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zur dritten Versuchsreihe (siehe Kapitel 7.3.), außer dass diesmal vor Versuchsbeginn ein Großteil der dispersen Schwebeteilchen aus der Rohgerbflüssigkeit entfernt wurde. Dies geschah zunächst durch 60 minütiges Zentrifugieren bei 20000 U/min und einer Temperatur von 18 °C sowie durch anschließende Membranfiltration. Beim Zentrifugieren werden die dispersen Schwebeteilchen aufgrund ihrer Partikelgröße und ihres Eigengewichtes und den daraus resultierenden Fliehkräften aus der Gerbflüssigkeit herausgeschleudert. Die zentrifugierte Rohgerbflüssigkeit wurde im Anschluss mit einer Spritze aufgezogen, die danach mit einem Membranfilteraufsatz der Maschenweite 45 µm versehen wurde. Durch diesen Membranfilteraufsatz wurde die Rohgerbflüssigkeit danach hindurchgepresst, so dass alle restlichen Teilchen mit einer Partikelgröße bis zu 45 µm ebenfalls abgetrennt wurden. Ein Vergleich, der ungefilterten Rohgerbflüssigkeit der vierten Versuchsreihe mit der zentrifugierten und membrangefilterten Rohgerbflüssigkeit, ist in Abbildung 28 zu sehen.

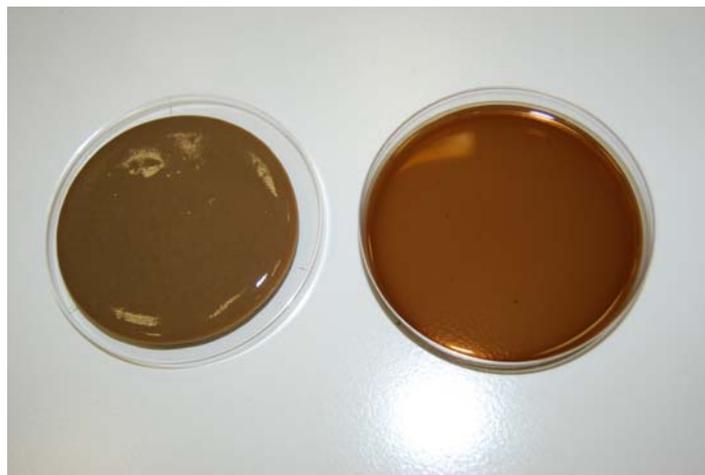


Abbildung 28: Vergleich Rohgerbflüssigkeit (links) und zentrifugierte und membrangefilterte Rohflüssigkeit (rechts)

In Abbildung 28 ist auf der linken Seite die Rohgerbflüssigkeit, der ersten vier Versuchsreihen, dargestellt. Diese ist, aufgrund des hohen Anteils an Schwebstoffen, dickflüssig und stark inhomogen. Durch das Abtrennen der Schwebeteilchen mittels Zentrifugieren und Membranfiltern konnte aus dieser Rohgerbflüssigkeit eine klare homogene Lösung erzeugt werden. Diese ist auf der rechten Seite von Abbildung 28 zu sehen.

Mit dieser Gerblösung (pH-Wert=4,25) erfolgte dann die fünfte Versuchsreihe, die die letzte Möglichkeit darstellte, im Rahmen der Diplomarbeit belastbare Ergebnisse zu erhalten. Allerdings konnten bei dieser Art der Versuchsdurchführung, aus zeitlichen Gründen, nur noch 3 Gerbungen (8, 16, 24 h) angesetzt werden, deren Restgerblösungen, zusammen mit der Rohgerblösung, erneut zur TOC-Analyse weitergegeben wurden. Der TOC wurde hier mit zwei verschiedene Konzentrationsverdünnungen (1:100; 1:1000) bestimmt. Die grafische Darstellung der TOC-Messwerte der 1:100 Verdünnung und der 1:1000 Verdünnung ist in Abbildung 29 dargestellt.

Als Anfangswert (0 h) wurde bei der 1:100 Verdünnung ein organischer Gesamtkohlenstoffgehalt von 6,85 % bestimmt. Im Vergleich zum Anfangswert der Rohgerbflüssigkeit von Versuchsreihe 4 (8,16 %), bei gleichem Verdünnungsfaktor hatten das Zentrifugieren, sowie das Membranfiltrieren einen Unterschied von 1,31% zur Folge. Dieser Unterschied ist in Anbetracht der großen Menge an entfernten grobdispersen Schwebeteilchen erstaunlich gering. Daraus wird ersichtlich, dass der Einfluss der grobdispersen Partikel auf die TOC-Ergebnisse nicht so groß ist, wie dies bei den ersten Versuchsreihen und nach Gesprächen mit dem Gerbereiinstitut Reutlingen angenommen wurde. Nach dem oben erwähnten Anfangsgehalt (0 h; 6,85 %) nahmen die darauf folgenden TOC-Messwerte der 1:100 Verdünnung wieder stetig über die Zeit ab. Nach einer Gerbdauer von 8 Stunden lag der prozentuale organische Gesamtkohlenstoffgehalt bei 6,13 %. Nach 16 Stunden Gerbzeit bei 5,78 und schließlich nach 24 Stunden bei 5,58 %. Die 1:1000 Verdünnung zeigt nach einem höheren Startwert (8,03 %) ebenfalls eine stetige, zeitliche Abnahme des organischen Gesamtkohlenstoffgehaltes (8 h, 5,87 %; 16 h, 5,57 %, 24 h, 5,38 %). Bemerkenswert ist hier auch der geringe Konzentrationsunterschied im Vergleich zum Startwert der vierten Versuchsreihe, bei gleicher Verdünnung (8,03 %). Der Unterschied beträgt gerade einmal 0,17 %. Auch hier bestätigt sich die davor getätigte Vermutung, dass der Einfluss der grobdispersen Partikel auf die TOC-Ergebnisse nicht so groß ist, wie anfangs erwartet worden war.

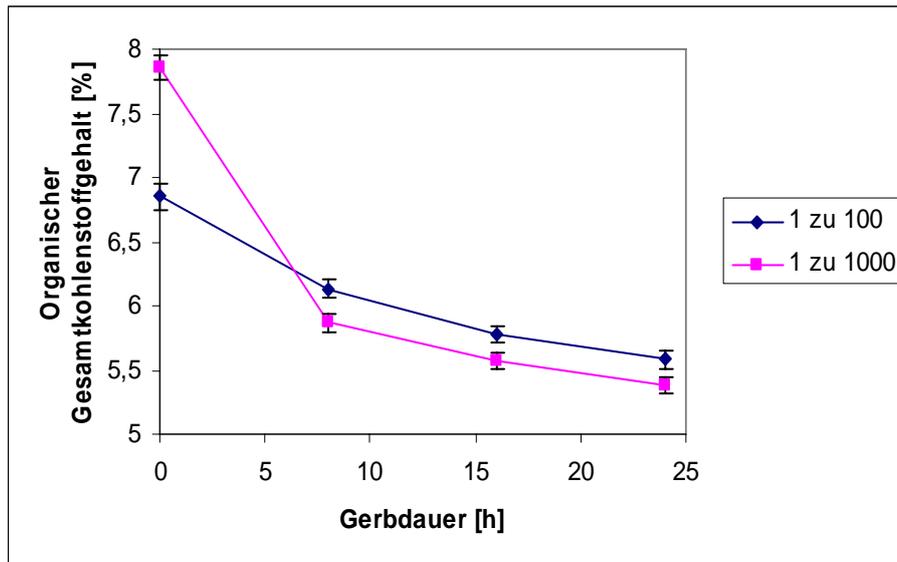


Abbildung 29: Organische Gesamtkohlenstoffgehalte der Restgerblösungen in Abhängigkeit der Gerbdauer

Im Anschluss wurde anhand der organischen Kohlenstoffgehalte der Restgerblösung auf die zeitliche Änderung des Kohlenstoffgehaltes im Leder (siehe Abbildung 30) umgerechnet. Dabei ergaben sich bei der 1:100 Verdünnung, im Anschluss an den Startwert (0 h, 0 %), nach 8 Stunden 0,72 %, nach 16 Stunden 1,07 % und nach 24 Stunden 1,27 %. Bei dieser Versuchsreihe bleibt festzuhalten, dass hier eine stetige TOC-Zunahme im Leder, in Abhängigkeit der Gerbdauer zu beobachten war. Die zeitliche Änderung des organischen Kohlenstoffgehaltes, bei Verdünnung 1:100 ist jedoch relativ gering.

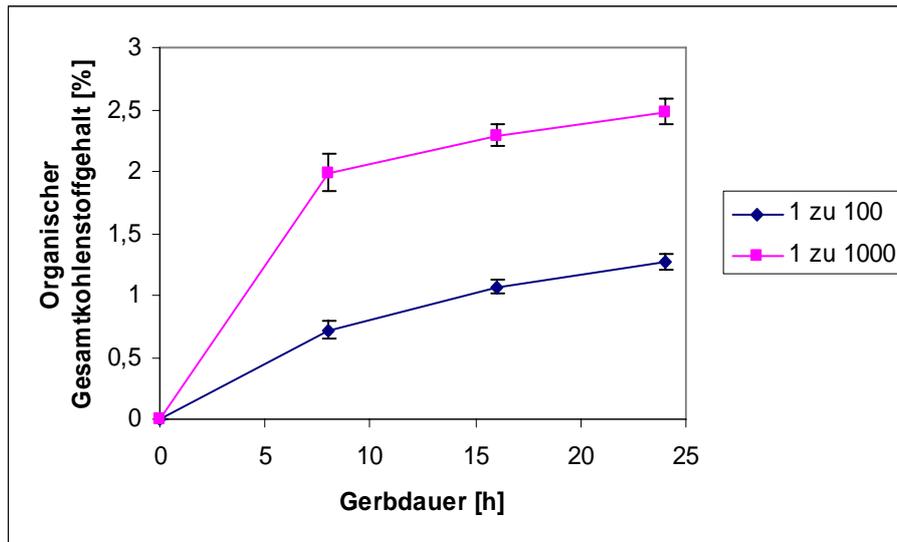


Abbildung 30: Organische Gesamtkohlenstoffgehalte im Leder

Bei der 1:1000 Verdünnung wurde nach dem Startwert (0 h, 0 %) nach 8 Stunden 1,99 %, nach 16 Stunden 2,29 % und nach 24 Stunden schließlich 2,48 % bestimmt. Bei dieser Verdünnung ist die zeitliche Änderung des Kohlenstoffgehaltes im Leder wesentlich höher, als bei der 1:100 Verdünnung. Die Abweichungen zwischen den beiden Verdünnungen sind auch aus der Größe der Fehlerbalken ersichtlich.

8. Experimenteller Teil: Vegetabile Gerbung unter Einfluss von verdichtetem Kohlendioxid

8.1. Versuchsziel

Im zweiten experimentellen Teil der Arbeit erfolgten pflanzliche Gerbungsversuche im Labormaßstab nach CO₂-Verfahrensweise. Die Versuchsreihe wurde in der Hochdrucksichtzelle durchgeführt, die in Kapitel 6.9.1 vorgestellt wurde. Ziel dieser vegetabilen Gerbungsversuche unter Einfluss von verdichtetem CO₂ ist die Untersuchung der Gerbdauer, verbunden mit der Fragestellung, ob auch bei dieser Gerbtechnik eine Gerbzeitverkürzung realisiert werden kann, wie sie bereits in den Arbeiten von Renner bzw. Schröder bei der Chrom- bzw. Aluminiumgerbung erreicht werden konnte. Die Ergebnisse aus den Gerbungsversuchen nach herkömmlicher Gerbtechnik (siehe Kapitel 7) bilden hierbei die Grundlage für die Beurteilung der Gerbzeitverkürzung.

8.2. Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung bei den Vegetabilgerbungen unter CO₂-Einfluss erfolgte analog zu den Chrom- und Aluminiumgerbungen, die in den Arbeiten von Renner und Schröder beschrieben werden. Die Gerbflüssigkeit, die für die Versuche in der Hochdrucksichtzelle verwendet wurde, weist die gleiche chemische Zusammensetzung auf, wie die Gerbflüssigkeit, mit welcher die vierte Versuchsreihe nach herkömmlicher Gerbtechnik (siehe Kapitel 7.5) durchgeführt wurde. Daneben wurde auch die gleiche vorgegegerbte Ziegenhaut verwendet. Aus dem Croupon dieser Haut wurden Stücke mit einem Durchmesser von 20 mm ausgestanzt. Da die Bodenfläche der Sichtzelle kleiner ist, als die des Erlenmeyerkolbens, können hier keine größeren Hautstücke eingelegt werden. Nach Austanzen des Hautstückes wurde die Hautmasse unter Verwendung der gleichen Laborwaage bestimmt. Im Anschluss wurde nach analogem Flottenverhältnis von 1:10, die erforderliche Menge an Gerbflüssigkeit berechnet, eingewogen und mittels einer Pipette in ein Schnappdeckelglas abgefüllt.

Darauf folgend wurde die Hochdrucksichtzelle durch Entfernen des Verschlussflansches geöffnet und das ausgestanzte Ziegenhautstück, unter Verwendung einer Pinzette, in den Sichtzelleninnenraum eingelegt. Danach wurde die Sichtzelle wieder verschlossen, bevor die abgewogene Menge an Gerbflüssigkeit, mit Hilfe einer Glasspritze, über eine geöffnete Schraubverbindung in den Sichtzelleninnenraum eingebracht wurde. Als Startzeit für die Gerbungsversuche wurde der Kontaktzeitpunkt der

Gerbflüssigkeit mit der Ziegenhaut notiert. Im Anschluss wurde über das manuell regelbare Einlassventil der CO₂-Innenraumdruck eingestellt, nachdem die Sichtzelle auf die gewünschte Temperatur erwärmt wurde.

Die vegetabilen Gerbungsversuche fanden bei den folgenden Prozessparametern statt:

- CO₂-Druckniveau: p=150 bar
- Zellentemperatur: T=40 °C

Ein Bild des Sichtzelleninnenraumes, während der CO₂-Gerbung, ist in Abbildung 31 zu sehen.

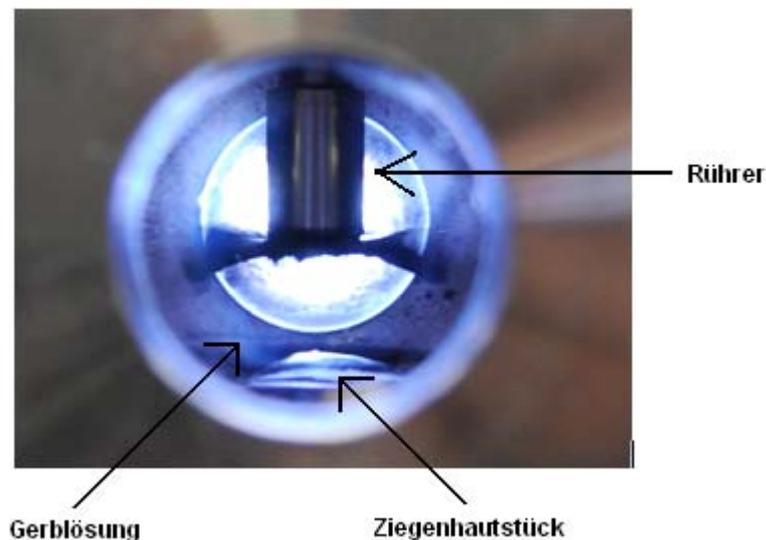


Abbildung 31: Innenraum der Hochdrucksichtzelle

Das CO₂ dient bei dieser Versuchsdurchführung als diffusionsbegünstigendes Schleppmittel, mit dem der Zeitaufwand bei der Gerbung reduziert werden soll. Insgesamt wurden nach dieser Gerbtechnik sieben Versuche im Einstundentakt (1, 2, 3, 4, 5, 6, und 7 h) durchgeführt. Die Entspannung des Sichtzelleninnenraumes vom eingestellten Druckniveau auf den Umgebungsdruck begann fünf Minuten vor dem jeweiligen Versuchsende, durch langsames Öffnen des Auslassventils. Dadurch wurde sichergestellt, dass die O-Ring Dichtungen im Sichtzelleninneren durch das expandierende CO₂ nicht zerstört wurden. Nach Erreichen des Umgebungsdruckes kann der Verschlussflansch geöffnet wer-

den, bevor die Restgerbflüssigkeit in einem Schnappdeckelglas für die nachfolgende Analyse aufgefangen wurde. Das Hautstück wurde zur späteren Anschauung in eine Petrischale gegeben. Die Versuchsergebnisse dieser Versuchsreihe werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

8.3. Versuchsergebnisse

Von den Restgerbflüssigkeiten der jeweiligen Gerbzeiten erfolgte erneut eine TOC-Bestimmung. Diese wurde bei zwei verschiedenen Konzentrationsverdünnungen, nämlich bei 1:100 und 1:1000, durchgeführt. Die Messwerte wurden im Anschluss wieder grafisch über die Gerbdauer aufgetragen. Dies ist in Abbildung 32 zu sehen.

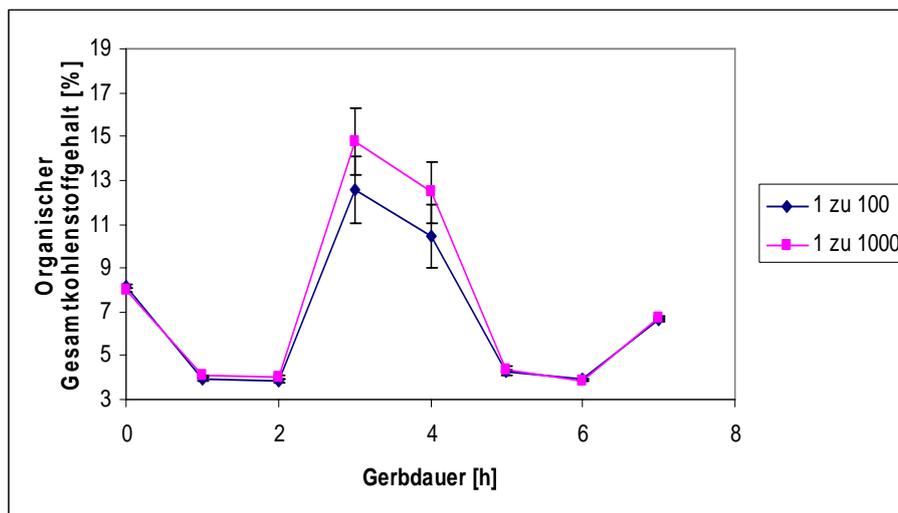


Abbildung 32: Organische Gesamtkohlenstoffgehalte der Restgerbflüssigkeit (150 bar und 40 C)

Es fällt auf, dass die Messkurven der beiden Verdünnungen beim Startwert (0 h) und bei den Gerbzeiten 1, 2, 5, 6 und 7 h qualitativ den gleichen Verlauf haben. Daher sind die Standardabweichungen bei diesen Messwerten sehr gering. Nur der 3 und der 4 h Wert sind unterschiedlich. Dies ist auch aus den relativ großen Fehlerbalken bei diesen Gerbzeiten ersichtlich. Bei Betrachtung der beiden Kurvenverläufe ist fällt auf, dass die angestrebte, stetige Abnahme des organischen Gesamtkohlenstoffgehaltes über die Gerbdauer nicht erreicht werden konnte. Nachdem der TOC zwischen dem Startwert und dem Wert nach einer Stunde noch abnimmt, bleibt er nach 2 h Gerbzeit konstant. Nach 3 h

steigt er wieder an, um nach 4, 5 und 6 Versuchszeit wieder abzufallen. Nach 7 h ist dann noch mal eine TOC-Zunahme zu verzeichnen.

Anhand der gerade beschriebenen Analysewerte wurde, unter Nutzung von Gleichung (4) auf den organischen Kohlenstoffgehalt in der gegerbten Haut, bei den Verdünnungen 1:100 und 1:1000 umgerechnet. Die grafische Darstellung der Werte ist in Abbildung 33 zu sehen. Die Werte zeigen einen inversen Verlauf, im Vergleich zu denen, in Abbildung 32. Da diese Werte auch nicht interpretierbar sind, wird hier auf eine genauere Beschreibung verzichtet.

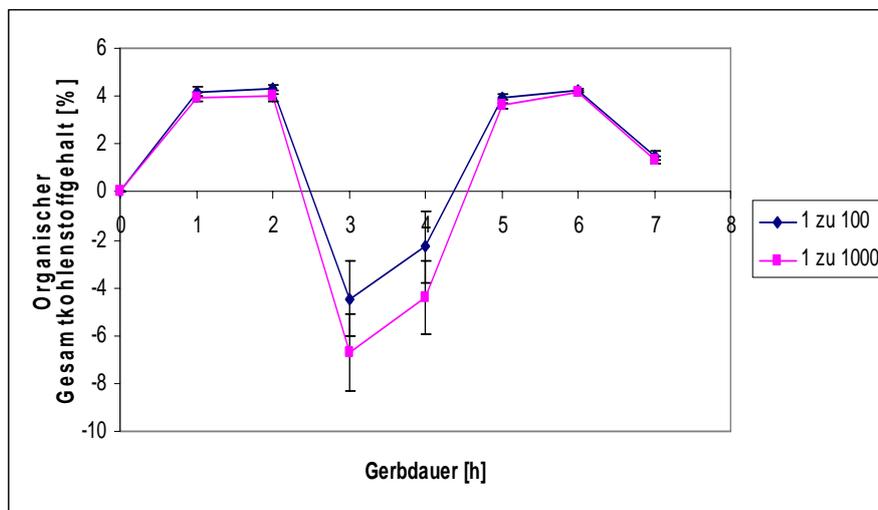


Abbildung 33: Organische Gesamtkohlenstoffgehalte im Leder (150 bar und 40 C)

Die beschriebenen TOC-Werte der CO₂-Gerbung besitzen keine Aussagekraft. Deshalb wurde noch eine zweite Versuchsreihe zur vegetabilen Gerbung unter CO₂-Einfluss durchgeführt. Dabei wurde die zentrifugierte und membrangefilterte Rohgerblösung aus der fünften Versuchsreihe verwendet. Allerdings konnten auch hier, aus zeitlichen Gründen, nur noch 4 Gerbungsversuche (1, 3, 5 und 7 h) erfolgen. Die daraus resultierenden Ergebnisse werden im nächsten Kapitel beschrieben.

8.4. CO₂-Gerbung mit zentrifugierter Gerbflüssigkeit

Die Versuchsdurchführung bei diesen abschließenden vegetabilen Gerbungsversuchen unter CO₂-Einfluss erfolgte in gleicher Art und Weise wie, die in Kapitel 8.2 beschriebene. Unterschiede bestanden nur in der verwendeten, Gerblösung und darin, dass die Rührereinheit im Sichtzelleninnenraum diesmal auf 120 U/min eingestellt wurde, um die Gerblösungsoberfläche durch erzwungene Konvektion in Bewegung zu versetzen. Dadurch findet eine stetige Benetzung des Ziegenhaustückes mit Gerblösung statt, was den Diffusionsprozess im Sichtzelleninneren verstärkt. Das Eintauchen des Rührers in die Gerblösung war nicht möglich, weil sonst die Gefahr bestand, das Hautstück an eine der Sichtzellenaußenwände zu schleudern, was zum direkten Versuchsabbruch geführt hätte. Nach grafischer Auswertung der TOC-Messwerte bei Konzentrationsverdünnungen von 1:100 und 1:1000, ergab sich, das in Abbildung 34 dargestellte Diagramm. Aus ihm ist ersichtlich, dass die Messkurven der beiden Verdünnungen nach unterschiedlichen Startwerten (0 h), nach einer, drei, fünf und sieben Stunden Versuchszeit annähernd gleiche, organische Gesamtkohlenstoffgehalte aufweisen. Dies ist auch aus den geringen Standardabweichungen ersichtlich. Dennoch konnte auch bei dieser abschließenden CO₂-Gerbung mit zentrifugierter und membrangefilterter Gerbflüssigkeit der Trend stetig abfallender TOC-Werte in Abhängigkeit der Gerbdauer nicht nachgewiesen werden.

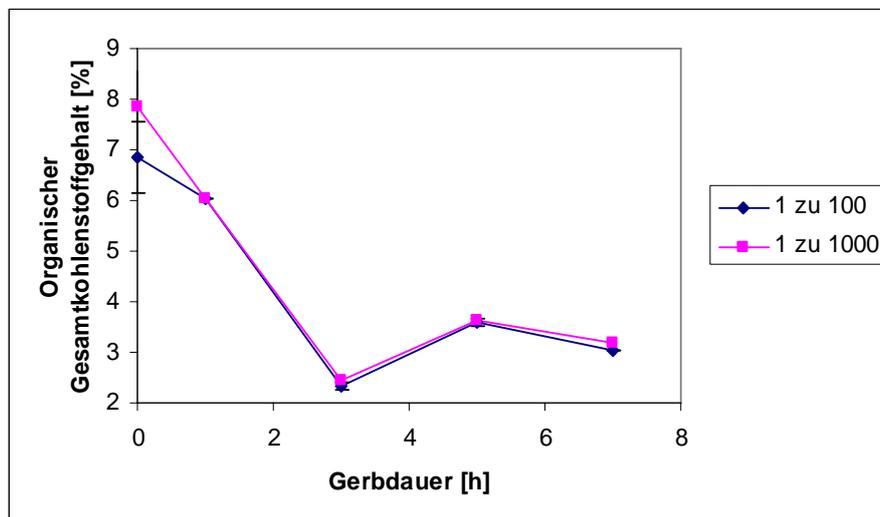


Abbildung 34: Organische Gesamtkohlenstoffgehalte der Restgerblösungen (150 bar und 40 C)

Ausgehend von den gerade beschriebenen Messwerten wurde auch hier, durch Umrechnung, der

organische Kohlenstoffgehalt im Leder bestimmt. Die grafische Darstellung der berechneten Kohlenstoffgehalte der beiden Konzentrationsverdünnungen (1:100, 1:1000), aufgetragen über die Zeit, ist in Abbildung 35 zu sehen. Beide Kurven haben einen ähnlichen qualitativen Verlauf. Nach dem Startwert (0 h) steigen die TOC-Werte im Leder nach einer und drei Stunden Gerbdauer an, bevor sie nach fünf und sieben Stunden wieder abfallen.

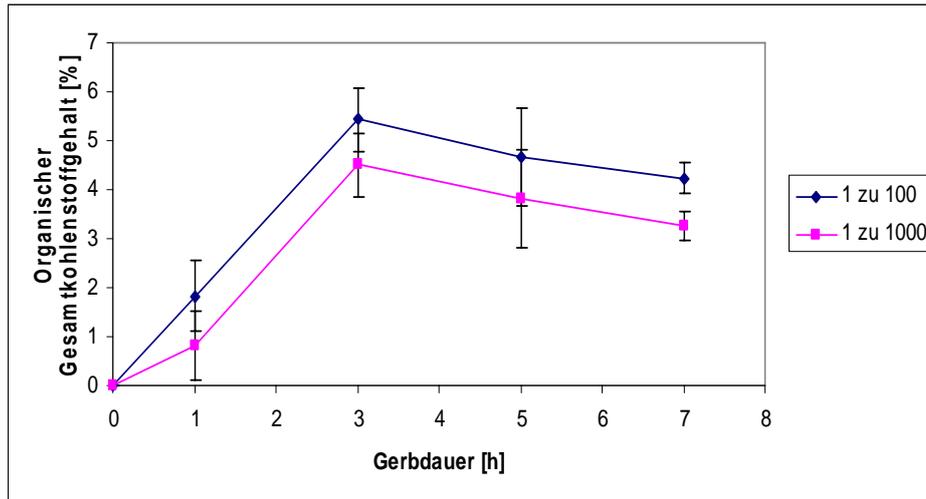


Abbildung 35: Organischer Gesamtkohlenstoffgehalt im Leder (150 bar und 40 C)

Im folgenden Kapitel werden die TOC-Ergebnisse der herkömmlichen und der CO₂-Gerbung vergleichend gegenübergestellt und diskutiert. Dabei wird eine Auswahl der besten Ergebnisse aufgezeigt, die im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurden. Sie sind jedoch nicht repräsentativ.

8.5. Vergleich und Diskussion der Ergebnisse

Um das Ziel, der vorliegenden Diplomarbeit, nochmals zu illustrieren, ist in Abbildung 36 eine exemplarische Musterkurve aufgetragen. Diese zeigt vergleichend den idealen Kurvenverlauf der prozentualen, organischen Gesamtkohlenstoffgehalte der konventionellen und der CO₂-Gerbung in Abhängigkeit der Gerbdauer. Diese stetig abnehmenden Kurvenverläufe wären erforderlich gewesen, um eine Gerbzeitverkürzung bei der Vegetabilgerbung unter Einsatz von verdichtetem CO₂- nachzuweisen.

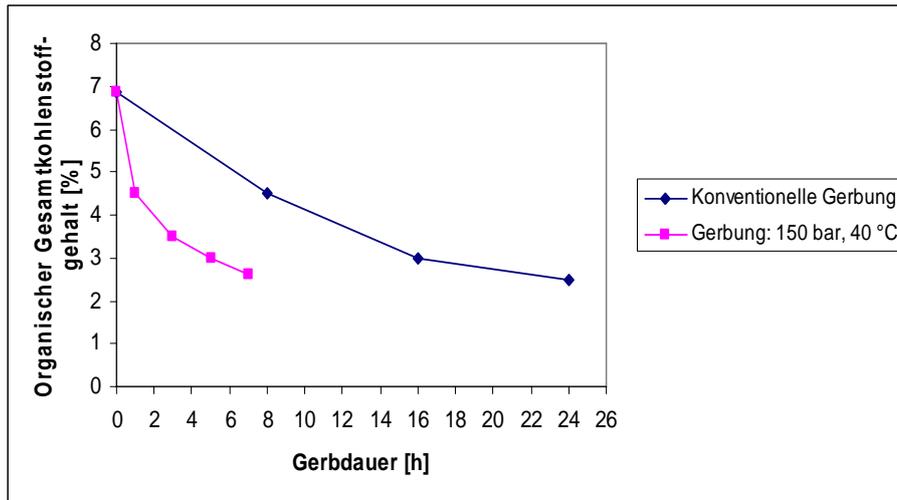


Abbildung 36: Idealkurve

In Abbildung 37 ist der organische Gesamtkohlenstoffgehalt der zentrifugierten und membrangefilterten Restgerblösungen der herkömmlichen und der CO₂-Gerbung bei Konzentrationsverdünnungen von 1:100 und 1:1000 in einem Diagramm gegenüber gestellt. Dieses Diagramm ist das einzige, welches in diesem Zusammenhang vergleichend aufgeführt werden kann, da bei der ersten Versuchsreihe in der Hochdrucksichtzelle nicht interpretierbare, organische Gesamtkohlenstoffgehalte der Restgerbflüssigkeit ermittelt wurden.

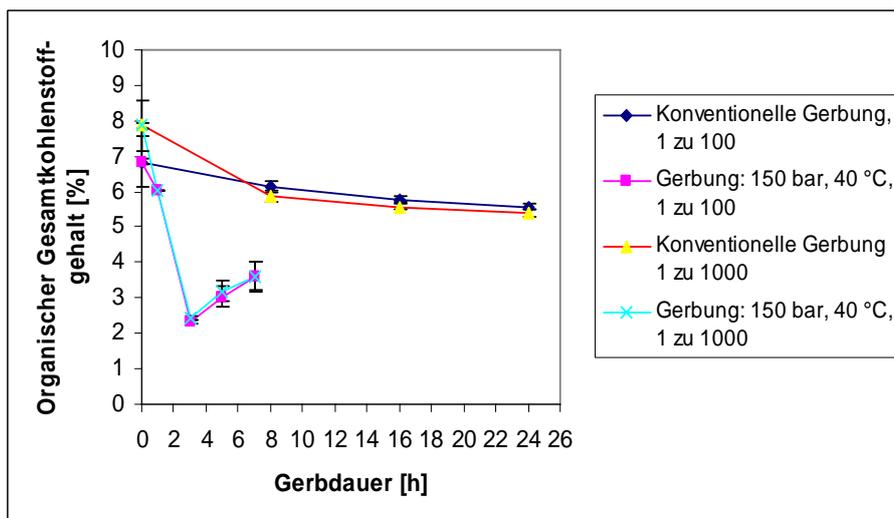


Abbildung 37: Vergleich der organischen Gesamtkohlenstoffgehalte der Restgerbflüssigkeiten

Bei Betrachtung von Abbildung 37, lässt sich zusammenfassend sagen, dass nur bei der Gerbungsvorversuchen nach herkömmlicher Gerbtechnik mit zentrifugierter und membrangefilterter Gerbflüssigkeit die Tendenz stetig abnehmender, prozentualer organischer Gesamtkohlenstoffgehalte über die Gerbdauer gezeigt werden konnte. Allerdings bestand die zugehörige Analysenreihe nur aus vier Messwerten. Die gerade beschriebene Tendenz konnte bei den Sichtzellenversuchen in verdichteter CO₂-Atmosphäre nicht bestätigt werden konnte. Somit bleibt festzuhalten, dass trotz erheblichen Aufwands keine Gerbzeitverkürzung bei der Vegetabilgerbung unter CO₂-Einfluss im Labormaßstab nachgewiesen werden konnte.

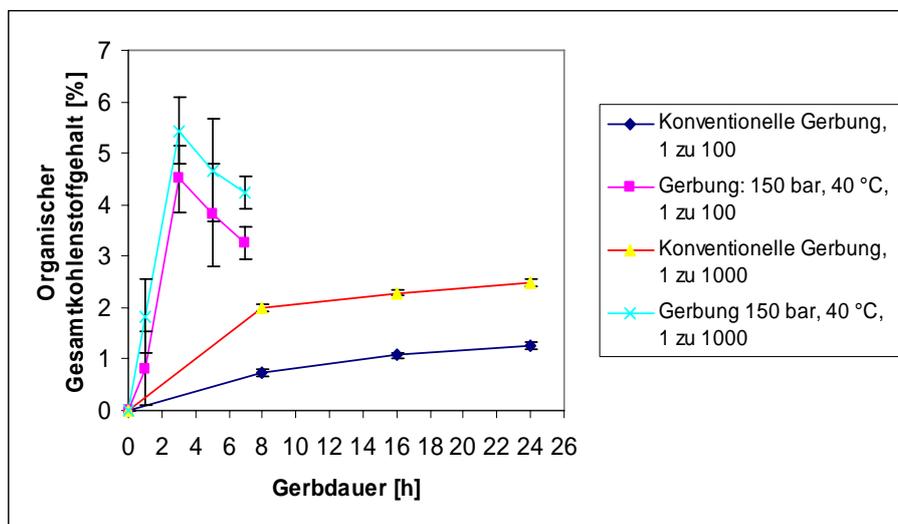


Abbildung 38: Vergleich der organischen Gesamtkohlenstoffgehalte im Leder

Abschließend werden in Abbildung 38 die organischen Gesamtkohlenstoffgehalte im Leder gegenübergestellt, die durch Umrechnung aus den TOC-Werten der Abbildung 37 hervorgehen. Bei Betrachtung des Diagramms (Abbildung 38) wird deutlich, dass durch die Gerbung mittels verdichtetem CO₂ keine kontinuierliche Zunahme des organischen Gesamtkohlenstoffgehaltes nachgewiesen werden konnte.

9. Experimenteller Teil: Vegetabile Gerbung unter Einfluss von verdichtetem Kohlendioxid in der CO₂-Reinigungsanlage

9.1. Versuchsziel

Diese Versuchsreihe erfolgte mit dem Ziel im Pilotmaßstab unter Einfluss von verdichtetem CO₂ vegetabil zu Gerben. Die Versuche, bei denen pflanzlich gegerbte Ledermusterproben erzeugt werden sollten, erfolgten in der CO₂-Reinigungsanlage (siehe Kapitel 6.9.2) in Kooperation mit einem professionellen Gerber (Hr. Geihler). Das CO₂ diente bei dieser Versuchsdurchführung, analog zu den Vegetabilgerbversuchen im Labormaßstab in der Hochdrucksichtzelle, als diffusionsbegünstigendes Schleppmittel, durch dessen Anwesenheit der Zeitaufwand bei der Gerbung reduziert werden sollte.

9.2. Versuchsdurchführung

Zum Erreichen des Versuchsziels wurden einige Gerbungsversuche in der CO₂-Reinigungsanlage durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass aus dem hohen Anteil an grobdispersen Schwebeteilchen der vegetabilen Gerbflüssigkeit zahlreiche Anlagenprobleme resultierten. Diese Anlagenprobleme äußerten sich in der Form, dass Rohrleitungen, Magnetventile oder der Pumpenkopf durch die Schwebeteilchen aus der pflanzlichen Gerbflüssigkeit zugesetzt wurden. Dies führte zu erheblichen Ausfallzeiten der Anlage. Dennoch konnte zumindest zwei erfolgreiche Vegetabilgerbungsversuche unter Verwendung von verdichtetem CO₂ durchgeführt werden. Bei einem dieser Versuch wurde ein Rinderhautstück mit einer Masse von 1200 g in den Hochdruckautoklaven der CO₂-Reinigungsanlage eingebracht. Das Rinderhautstück (Länge: 100 cm, Breite: 40 cm), welches von der Firma Heinen stammt, wurde vor Versuchsbeginn aus einer Tiefkühltruhe entnommen und bei Umgebungstemperatur auftauen gelassen. Das Flottenverhältnis (Massenverhältnis von Haut zu Gerbflüssigkeit) betrug 1:5.

Die Gerbflüssigkeit wurde nach folgender Rezeptur angesetzt:

- 6,5 l VE-Wasser
- 0,195 kg Tara-Gerbstoff (15 Gew.-% bezogen auf das Hautgewicht)
- 0,0325 kg Picatal Schuppen (2,5 Gew.-% bezogen auf das Hautgewicht)
- 0,003 kg Natriumhydrogencarbonat

Mittels der zugegebenen Menge an Natriumhydrogencarbonat wurde der pH-Wert auf 5,0 eingestellt.

Die vegetabilen Gerbungsversuche fanden bei folgenden Prozessparametern statt:

- CO₂-Druckniveau: p=200 bar
- Zelltemperatur: T=40 °C
- Versuchszeit: t=5,5 h

Die Motordrehzahl des Korbes im Hochdruckautoklaven betrug 10 U/min. Nach Beendigung der Versuchszeit wurde der Hochdruckautoklav langsam auf Umgebungsdruck entspannt und das Rinderhautstück entnommen. Zur Qualitätsbeurteilung, der vegetabil gegerbten Haut wurde im Anschluss von Herr Geihlsler ein Schrumpfungstest bei 75 °C durchgeführt. Dieser war erfolgreich. Darüber hinaus wurde auch der pH-Wert der gegerbten Haut gemessen. Er lag bei 4 und erfüllte somit die Anforderungen. Der Versuch kann deshalb als erfolgreich gesehen werden. Das vegetabil gegerbte Rinderhautstück ist in Abbildung 39 zu sehen. Zum Größenvergleich wurde eine 9 V Blockbatterie hinzugelegt.



Abbildung 39: Vegetabil gegerbte Rinderhaut mit 9 V Blockbatterie zum Größenvergleich

9.3. Versuchsergebnisse

Mit dem beschriebenen Versuch konnte eine Gerbzeitverkürzung bei der Vegetabilgerbung mit Tara, unter Einfluss von verdichtetem CO₂ in der Reinigungsanlage realisiert werden. Die Gerbzeitverkürzung ist darauf zurückzuführen, dass die Diffusion des Vegetabilgerbstoffes Tara in die Hautstruktur durch die Gegenwart von CO₂ erheblich beschleunigt wird. Dennoch bleibt festzuhalten, dass die CO₂-Reinigungsanlage nicht für Gerbungen mit pflanzlichen Gerbflüssigkeiten, die grobdisperse Schwebeteilchen enthalten, geeignet ist, weil sonst Anlagenteile, wie die Rohrleitungen, die Magnetventile oder der Pumpenkopf durch die Schwebeteilchen zugesetzt werden.

10. Experimenteller Teil: Quantitative Löslichkeitsversuche von vegetabilen Gerbstoffen in verdichtetem Kohlendioxid

10.1. Versuchsziel

Ein gravierendes Problem bei der Lederherstellung ist die Umweltbelastung, die sich vor allem durch eine Abwasserbelastung von annähernd 25 m³ Wasser pro gewonnene Tonne Leder darstellt (Nelles, 2001). Daraus ergibt sich, dass für die Herstellung von einem Kilo Leder bis zu 25 l Wasser nötig sind, die beim Gerbprozess als stark verunreinigtes Abwasser anfallen. Aus diesem Grund sollte in quantitativen Löslichkeitsversuchen eine wasserfreie Gerbung untersucht und beurteilt werden. Aufgrund dieser Ausgangssituation wurde die folgende Versuchsreihe durchgeführt, deren Ziel eine Löslichkeitsuntersuchung von vegetabilen Gerbstoffen in verdichtetem CO₂ war.

10.2. Versuchsdurchführung

Um beurteilen zu können, ob eine Löslichkeit von vegetabilen Gerbstoffen in verdichtetem CO₂ vorhanden ist, wurden quantitative Löslichkeitsversuche mit drei verschiedenen pflanzlichen Gerbstoffen in der Hochdrucksichtzelle (siehe Kap. 6.9.1) durchgeführt. Dazu wurde jeweils 1 Gramm pflanzlicher Gerbstoff in die geöffnete Sichtzelle eingefüllt, bevor sie wieder verschlossen und mit CO₂ geflutet wurde. Die drei untersuchten Vegetabilgerbstoffe waren Tara (siehe Kapitel 6.7.1), Mimosa (siehe Kapitel 6.7.2) und Quebracho (siehe Kapitel 6.7.3). Die Versuchsdurchführung erfolgte bei allen Versuchen in analoger Art und Weise.

Die vegetabilen Löslichkeitsversuche fanden bei folgenden Prozessparametern statt:

- CO₂-Druckniveau: p=100 bar
- Zelltemperatur: T=40 °C
- Versuchszeit: t=60 min

Das Rührorgan im Innern der Sichtzelle wurde auf 50 U/min eingestellt, um einen intensiven Kontakt zwischen der verdichteten CO₂-Phase und der festen Vegetabilgerbstoffphase herzustellen. Während

der Versuchszeit wurde das Geschehen im Zelleninneren über das Sichtfenster auf der Vorderseite beobachtet. Nach Beendigung der jeweiligen Versuchszeiten wurde die Sichtzelle langsam auf Umgebungsdruck entspannt, geöffnet und die Vegetabilgerbstoffe entnommen.

10.3. Versuchsergebnisse

Bei allen drei Gerbstoffen blieb der Zelleninhalt zweiphasig, mit der pflanzlichen Gerbstoffphase (Feststoffphase) am Boden der Zelle und der verdichteten CO₂-Phase im oberen Bereich der Zelle. Demzufolge konnte keine Löslichkeit von den verwendeten pflanzlichen Gerbstoffen in CO₂ festgestellt bzw. nachgewiesen werden. Somit ergibt sich als Fazit, dass unter Verwendung der Vegetabilgerbstoffe Tara, Mimosa und Quebracho in verdichtetem CO₂ keine wasserfreie Gerbung realisiert werden kann.

11. Zusammenfassung und Fazit

Die Aufgabe der vorliegenden Diplomarbeit war die Herstellung von pflanzlich-gegerbtem Leder (Vegetabilleder) unter Einfluss von hoch verdichtetem Kohlendioxid. Die entscheidende Frage war dabei, ob auch mit dieser Gerbtechnik eine Gerbzeitverkürzung realisiert werden kann.

Zur Untersuchung erfolgten zunächst Gerbungsversuche im Labormaßstab mit dem vegetabilen Gerbstoff Tara. Dabei sollten Referenzwerte bestimmt werden, die hinterher einen Vergleich der herkömmlichen mit der CO₂-Gerbung ermöglichen sollten. Um die Qualität der erzeugten Leder beurteilen zu können, musste zunächst eine geeignete Analysemethode identifiziert werden. In einem ersten Referenzversuch mit vier Proben konnte über die TOC-Messung eine stetige, zeitliche Abnahme des organischen Gesamtkohlenstoffgehaltes der Restgerbflüssigkeiten festgestellt werden. Da die organischen Vegetabilgerbstoffe während der Gerbung von der Gerbflüssigkeit in die Haut diffundiert, konnte über die zeitliche Änderung der organischen Gesamtkohlenstoffgehalte der Restgerbflüssigkeiten auf die zeitliche Änderung des, im Leder gebundenen, organischen Gesamtkohlenstoffgehaltes umgerechnet werden.

Im Anschluss an die erste Versuchsreihe erfolgte eine zweite mit sieben Proben bei analoger Versuchsdurchführung. Dabei konnte die zeitliche Abnahme des organischen Gesamtkohlenstoffgehaltes der Restgerbflüssigkeiten aus der ersten Versuchsreihe allerdings nicht bestätigt werden. Darauf hin wurde eine andere Gerbflüssigkeitsrezeptur ausprobiert, bei welchem der Anteil an grobdispersen Schwebeteilchen bewusst reduziert wurde. Außerdem wurde auch die Versuchsdurchführung modifiziert, indem diesmal Hautstücke, mit einem größeren Durchmesser, gegerbt wurden. Durch die Verwendung von größeren Hautmassen und der, damit verbundenen, größeren Gerbflüssigkeitsmassen sollten dabei die Fehler minimiert werden. Aber auch diese Veränderungen brachten nicht den gewünschten Erfolg, in Form eines stetig abnehmenden organischen Gesamtkohlenstoffgehaltes der Restgerbflüssigkeit in Abhängigkeit der Gerbdauer, mit sich. Als der TOC auch bei der vierten Versuchsreihe, nach erneut geänderter Gerbflüssigkeitsrezeptur den Trend der ersten Versuchsreihe nicht bestätigen konnte, wurden zusätzlich CSB und UV/VIS-Messungen der Restgerbflüssigkeit durchgeführt. Da auch mit diesen Analysemethoden, aufgrund des hohen Anteils an grobdispersen Schwebeteilchen, keine zeitliche Konzentrationsabnahme der Restgerbflüssigkeit nachgewiesen werden konnte, wurden Bemühungen unternommen den Gehalt an Schwebeteilchen in der Gerbflüssigkeit durch Zentrifugieren und anschließende Membranfiltration zu minimieren. Mit dieser homogenen Gerblösung wurde eine weitere Versuchsreihe angesetzt, welche die letzte Möglichkeit darstellte, belastbare

Ergebnisse zu erzielen. Durch die anschließende TOC-Analyse konnte eine stetige, zeitliche Abnahme des organischen Gesamtkohlenstoffgehaltes bewiesen werden. Daraufhin wurde mit der selben zentrifugierten und membrangefilterten Gerblösung eine Versuchsreihe in der Hochdrucksichtzelle unter CO₂-Einfluss durchgeführt. Die dabei ermittelten TOC-Ergebnisse konnten jedoch nicht den Trend der herkömmlichen Gerbung mit dieser Gerbflüssigkeit bestätigen.

Daran anschließend wurden in dieser Arbeit Vegetabilgerbungen unter CO₂-Einfluss im Pilotmaßstab in der CO₂-Reinigungsanlage durchgeführt. Dabei konnte ein Rinderhautstück (Länge: 100 cm, Breite: 40 cm) mit dem pflanzlichen Gerbstoff Tara in 5,5 h gegerbt werden. Anschließend ist die Qualität des Leders von Herrn Geihlsler über einen Schrumpfungstest bei 75 °C und über pH-Wert Bestimmung der gegerbten Haut überprüft worden. Dabei ergab sich, dass die Anforderungen erfüllt wurden, so dass der Versuch als erfolgreich gewertet werden kann.

Somit ist das Fazit, dass auch die vegetabile Gerbung unter CO₂-Einfluss beschleunigt werden kann. Es konnte jedoch in dieser Arbeit, trotz erheblichen Aufwands, kein wissenschaftlicher Beweis für die Gerbzeitverkürzung erbracht werden.

Außerdem wurde in weiteren Pilotversuchen die Löslichkeit der vegetabilen Gerbstoffe Tara, Mimosa und Quebracho in verdichtetem CO₂ untersucht, wobei das Ziel die Beurteilung einer wasserfreien Gerbung war. Es konnte jedoch keine Löslichkeit dieser drei pflanzlichen Gerbstoffe in verdichtetem CO₂ festgestellt werden. Somit lässt sich abschließend sagen, dass unter Verwendung der Vegetabilgerbstoffe Tara, Mimosa und Quebracho in verdichtetem CO₂ keine wasserfreie Gerbung realisiert werden kann.

12. Literaturverzeichnis

- (BASF 1987) BASF Aktiengesellschaft 1987, Textil- und Lederchemie, Produktdatenblatt Picatal Schuppen
- (Cotance.com) official site of the European Leather Industry
- (Deierling 2006) Deierling A., Hochdruckextraktion von Haselnüssen und Kokosflocken mit verdichtetem Kohlendioxid, 2006, Studienarbeit
- (Dharmananda 2003) Dharmananda S., Gallnuts and the Uses of Tannins in Chinese Medicine, 2003, Institute for Traditional Medicine, Portland, Oregon
- (Dose.eu) Leather Processing System
- (Elementar.de) Elementar Analysesysteme
http://www.elementar.de/cms/vario_el_spec10.html?&L=0
- (Faber 1990) Faber K., Bibliothek des Leders Band 3, Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung, 1990, Umschau Verlag Frankfurt am Main; 2. Auflage, ISBN: 3-524-82006-9
- (Fa. Linde AG) Produktdatenblatt Kohlendioxid
- (Fa. Ziegler & Co.) Internationaler Handelspartner für industrielle Rohstoffe
- (Gestis Stoffdatenbank) BIA Gestis Stoffdatenbank
- (Gimmel 2007) Gimmel M., Gerbung von Leder aus ökologischer Sicht, 2007, Gerberei Gimmel AG, Arbon, Schweiz
- (Gmoll.de) Performance Chemicals, www.stefangmoll.de
- (Gov.ar) <http://www.jjcastelli.gov.ar/Imagenes/completas/quebracho2.jpg>

- (Heidemann 1993) Heidemann E., Fundamentals of Leather Manufacturing, 1993, Eduard Roether Verlag, Darmstadt
- (Hiltonpond.org) <http://www.hiltonpond.org/images/MimosaTree01.jpg>
- (Lederfabrik-Garnier.de) <http://www.lederfabrik-garnier.de/html/wissen.html>
- (Lederzentrum.de) http://www.lederzentrum.de/wiki/index.php/Altgegerbtes_Leder
- (Mavlyanov et al. 2001) Mavlyanov S. et al., Vegetable Tanning Agents, Chemistry of Natural Compounds, 2001, VI.37, No.1
- (Moog 2005) Moog G.E., Der Gerber, Handbuch für die Lederherstellung, 2005, Eugen Ulmer Verlag
- (Mortimer 2001) Mortimer C.E., Basiswissen der Chemie, 2001, Thieme Verlag, 7. Auflage
- (Muth 1999) Muth O., Quellung, Imprägnierung von Polymeren in überkritischem Kohlendioxid; 1999, Schriftenreihe des Instituts für chemische Technologie, Fraunhofer-IRB-Verlag, Stuttgart; ISBN: 3-8167-5235-7
- (Naturheilkundelexikon.de) www.naturheilkundelexikon.de
- (Nelles 2001) Nelles J., Leder: Struktur, Eigenschaften und Herstellung, 2001, MC-Seminarvortrag
- (Ottiger und Reeb 1991) Ottiger H., Reeb U., Gerben; 1991, Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart; ISBN: 3-8001-7241-0
- (Otto-Dille.de) Otto Dille, Trading Chemicals
- (Planet-diversity.org) http://www.planet-diversity.org/uploads/RTEmagicC_tara_baum.jpg.jpg

- (Renner 2006) Renner M., Herstellung von Leder unter dem Einfluss von verdichtetem Kohlendioxid; 2006, Diplomarbeit
- (Schröer 2006) Schröer M., Aluminiumgerbung von Häuten mittels verdichtetem Kohlendioxid, 2006, Studienarbeit
- (Schwedt 1995) Schwedt G., Analytische Chemie / Grundlagen, Methoden und Praxis, 1995, Thieme Verlag, Stuttgart
- (Stather 1960) Stather F., Zur Charakteristik pflanzlicher und synthetischer Gerbstoffe und deren kombinierter Verwendung bei der Gerbung, 1960, Akademie Verlag, Berlin
- (Stather 1969) Stather F., Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, 1969, 4.Auflage
- (Stetter-KG.de) Stetter KG, Mess- und Regeltechnik
- (Togmid 2005) Togmid T., Über die Wirkung und das Wesen der Schwefelgerbung von Hautkollagen, 2005, Dissertation, TU Dresden
- (Umweltbundesamt) Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU), 2003, Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken für die Lederindustrie, Zusammenfassung in deutscher Übersetzung
- (Unifr.ch) Departement de Médecine, Division d'Histologie de l'Université de Fribourg
- (Uni-Greifswald.de) Institut für Pharmazie, Universität Greifswald
pharm1.pharmazie.uni-greifswald.de

(Uni-Regensburg)

Institut für organische Chemie, Prof. Dr. O. Reiser

<http://www-oc.chemie.uni-regensburg.de/Reiser/ChemieAlltag/Leder.pdf>

(Wasser-Wissen.de)

www.wasser-wissen.de/abwasserlexikon/c/csb.htm