

La spettroscopia NIR per il controllo della lana pettinata

Antonella Pizzarelli*, Mauro Ferri**

* Pettinatura di Verrone SpA, Strada Trossi, 2 – 13871 Verrone (BI)

** BÜCHI Italia Srl, Palazzo A4 Strada 4 – 20090 Assago (MI)

Introduzione

La lana è un prodotto naturale le cui caratteristiche variano in funzione delle diverse condizioni di crescita degli animali, del clima e della loro alimentazione. La disponibilità di tecniche analitiche che possano definire con obiettività le caratteristiche chimiche e fisiche della materia prima è fondamentale per garantire condizioni eque tra acquirente e fornitore ed ottimizzare le diverse fasi del processo di lavorazione delle lane, allo scopo di raggiungere la migliore qualità del prodotto finito. Tra i diversi parametri considerati l'umidità ed il contenuto di sostanze estraibili con solvente sono le caratteristiche chimiche più importanti da valutare durante le prime fasi di lavorazione.

La Pettinatura di Verrone S.p.A. trasforma lane sucide fini e superfini, sottoponendole nell'ordine ai processi di lavaggio, cardatura e pettinatura, fino ad ottenere dei tops con finezza compresa tra 13 e 18 micron, destinati alla produzione dei tessuti utilizzati dai più prestigiosi marchi internazionali. Presso il laboratorio è stata valutata l'introduzione della spettroscopia NIR in alternativa ai metodi di riferimento per la determinazione di umidità e sostanze estraibili con diclorometano sulla lana pettinata, anche sulla base dei più recenti orientamenti forniti da IWTO (International Wool Textile Organisation). I vantaggi della spettroscopia NIR sono la rapidità dell'analisi, che rende il dato analitico disponibile in tempo reale durante la lavorazione della partita e la riduzione dell'impiego di solventi organici potenzialmente nocivi.

Il primo passaggio del processo di lavorazione della lana è il lavaggio, il cui scopo è quello di eliminare i residui di terra ed il grasso naturale della lana. Le balle di lana sucida provenienti da Australia e Nuova Zelanda ed in misura minore dal Sud Africa, vengono selezionate in base alle caratteristiche fornite dal produttore e ad una valutazione sensoriale effettuata all'interno della pettinatura, a formare partite con caratteristiche le più uniformi possibili. Ogni partita può variare tra 1.000 e 10.000 kg. Il lavaggio consiste nell'immersione della lana in 5 o 6 vasche in sequenza, con l'utilizzo di detergenti e soda. Dopo l'ultima vasca la lana passa all'interno di un essiccatoio ad aria calda forzata, a circa 70°C, che asciuga il prodotto. A questo punto avviene un primo controllo del contenuto di sostanze estraibili, per verificare l'efficacia del lavaggio.



Figura 1: una fase del lavaggio

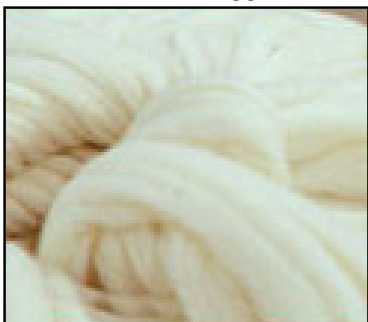


Figura 2: lana pettinata

Il secondo passaggio è la cardatura, con cui si eliminano parte dei residui vegetali e si ha una prima disposizione parallela delle fibre. Il risultato della cardatura è un nastro che subisce tre passaggi di stiratura, fino all'ottenimento di un nastro ancora più uniforme. Al termine del terzo passaggio si effettua un secondo controllo del contenuto di sostanze estraibili, che se troppo elevato potrebbe dare problemi nella fase successiva della lavorazione.

L'ultimo passaggio del ciclo produttivo è la pettinatura, che ha lo scopo di distendere le fibre perfettamente parallele, eliminare i residui vegetali ed eliminare le fibre corte naturali o risultato delle rotture durante la lavorazione, nonché l'eliminazione di fibre

aggrovigliate (dette “bottoni”) create in fase di cardatura e annodate in maniera irreversibile durante il processo di stiratura. Al termine della pettinatura la lana, in forma di nastro, viene confezionata nel formato richiesto dal cliente. Prima del confezionamento e sul prodotto finito si controllano ancora il contenuto di sostanze estraibili e l’umidità della partita e si effettuano anche altre prove fisiche, tra cui la determinazione della finezza e della lunghezza media delle fibre, la ricerca di residui vegetali o bottoni.

Materiali e metodi

Con lo spettrometro FT-NIR NIRLab N-200 della BÜCHI Labortechnik AG di Flawil (Svizzera) sono stati acquisiti gli spettri di campioni di lana pettinata, al termine del processo di lavorazione. Il campione è stato presentato alla finestra di lettura utilizzando un accessorio, il Compression Device, sviluppato appositamente per l’applicazione su campioni comprimibili, in base ai risultati ottenuti in una prima fase della sperimentazione. In questa prima fase si è cercato di costruire una calibrazione per il contenuto di sostanze estraibili e per la finezza delle fibre sfruttando un set di campioni di cashmere disponibili in archivio. Le calibrazioni sviluppate non hanno fornito risultati soddisfacenti, tuttavia sono state utilizzate per verificare l’influenza della pressione del campione sulla ripetibilità della lettura. Un campione di cashmere è stato analizzato per 5 volte, ogni volta è stato tolto dal bicchiere portacampione e riposizionato ed ogni volta sono stati acquisiti 3 spettri, per un totale di 15 spettri dello stesso campione. Per la prima serie di 5 determinazioni il campione è stato pressato con un peso di circa 500g, poi lasciato sul campione ed analizzato. Per una seconda serie di 5 determinazioni il campione è stato pressato quanto più possibile e la pressione è stata mantenuta anche durante l’analisi. In entrambi i casi la superficie del campione presentata alla finestra di lettura risultava uniforme ed anche gli spettri acquisiti non dimostravano evidenti differenze. Tuttavia l’analisi delle ripetibilità dei 15 risultati ottenuti ha evidenziato chiaramente che esercitando una pressione quanto più elevata possibile, le condizioni dell’analisi migliorano sensibilmente. Il miglioramento, quantificabile in un dimezzamento della deviazione standard, è stato evidente con tutte le calibrazioni utilizzate, cioè quella per la finezza delle fibre e le due per le sostanze estraibili.

Tabella 1: variazione della ripetibilità delle analisi in funzione della pressione esercitata sul campione

	Calibrazione 1		Calibrazione 2		Calibrazione 3	
Peso applicato	500g	Max	500g	Max	500g	Max
Errore Standard	0.052	0.019	0.009	0.005	0.012	0.006
Deviazione Standard	0.201	0.072	0.033	0.018	0.048	0.024



**Figura 3:
Compression Device**

In base a questi risultati è stato sviluppato un accessorio con il quale, grazie ad un pistone mobile, è possibile comprimere il campione sul fondo del bicchiere, utilizzato per la presentazione del campione alla finestra di lettura del NIRLab N-200.

Nella seconda fase della sperimentazione gli spettri di nuovi campioni di lana pettinata sono stati acquisiti con il Compression Device, sulla finestra di lettura rotante dello spettrometro. Si sono utilizzati circa 15g di lana pettinata, proveniente dal normale ciclo produttivo. Ogni campione è stato analizzato in triplo e successivamente i tre spettri sono stati mediati. Ogni spettro rappresenta la media di 64 scansioni tra 4.000 e 10.000 cm^{-1} .

Per la calibrazione delle sostanze estraibili 10g dello stesso campione analizzato con il NIRLab sono stati utilizzati per l’analisi di riferimento. Il campione è stato essiccato in stufa ad aria forzata per circa 12/15 min.

quindi sottoposto ad estrazione con diclorometano in un apparecchio Soxhlet, secondo il metodo IWTO-10.

Per la calibrazione dell'umidità 15g di campione sono stati analizzati con il Compression Device. Allo stesso campione si sono aggiunti altri 185g della stessa partita in modo da raggiungere un peso di circa 200g totali, come richiesto dal metodo per la determinazione dell'umidità IWTO-33. Secondo il metodo il campione è stato essiccato in stufa ad aria forzata a 105°C per 10/20 minuti, fino a peso costante.

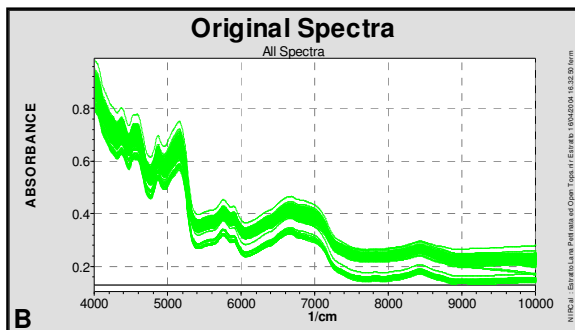


Figura 4: spettri originali di lana pettinata

Sono stati acquisiti 165 campioni per la calibrazione delle sostanze estraibili, comprendenti campioni di lana pettinata ed open tops, cioè campioni che hanno subito l'intero processo produttivo fino alla pettinatura, ma che non si presentano disposti in nastri, bensì in fiocchi. Per la calibrazione dell'umidità sono stati acquisiti 665 campioni solo di lana pettinata, provenienti da due diversi impianti produttivi ed i cui spettri sono stati acquisiti con due spettrometri diversi. I dati sono stati elaborati con il software chemometrico NIRCal 4.21, della BÜCHI

Labortechnik AG, sfruttando inizialmente la funzione Wizard di calibrazione automatica, per l'ottimizzazione delle scelte di pretrattamenti, lunghezze d'onda e fattori di calibrazione.

Risultati e discussione

Per la calibrazione delle sostanze estraibili con diclorometano agli spettri sono stati applicati in sequenza i seguenti pretrattamenti: derivata prima BCAP e normalizzazione by Closure. Si è utilizzata la Partial Least Square Regression sfruttando tutto il campo spettrale tra 4.000 e 10.000 cm^{-1} .

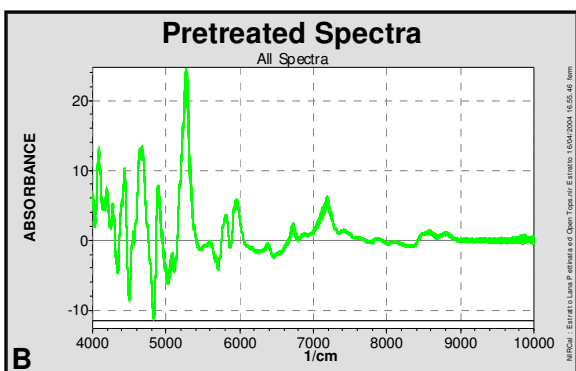


Figura 5: spettri pretrattati con derivata prima BCAP e normalizzazione by Closure

Di tutti i campioni 110 sono stati utilizzati nel set di calibrazione e 55 nel set di validazione. Il coefficiente di regressione ottenuto per il set di calibrazione è stato pari a 0.99, con un errore standard di 0.041, in un range compreso tra 0.38 e 1.73. Il coefficiente di regressione del set di validazione è risultato pari a 0.99, con un errore standard di predizione pari a 0.048.

Anche per la calibrazione dell'umidità agli spettri sono stati applicati in sequenza i pretrattamenti derivata prima BCAP e normalizzazione by Closure. Si è utilizzata la Partial Least Square Regression escludendo le regioni comprese tra 4.000 e 5.000 cm^{-1} e tra 7.150 e 7.400 cm^{-1} .

447 campioni sono stati utilizzati nel set di calibrazione e 218 nel set di validazione. Il coefficiente di regressione ottenuto per il set di calibrazione è stato pari a 0.97, con un errore standard di 0.35, in un range compreso tra 7.51 e 18.67. Il coefficiente di regressione del set di validazione è risultato pari a 0.97, con un errore standard di predizione pari a 0.35.

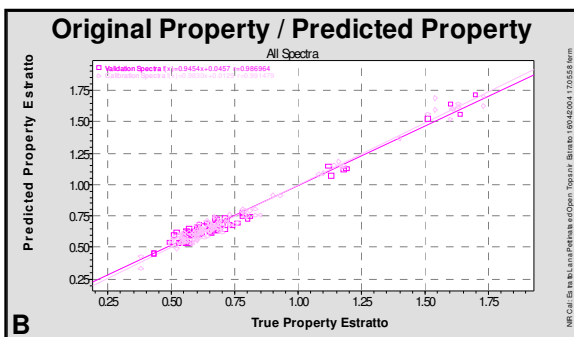


Figura 6: retta della regressione per il parametro sostanze estraibili con diclorometano

I risultati ottenuti sono da considerarsi molto buoni, soprattutto se confrontati con l'errore dei metodi di riferimento e con quelli ottenuti in lavori analoghi. Occorre considerare la ridotta variabilità dei campioni, rispetto ad altri lavori, che tuttavia ha rappresentato un problema nella copertura di un range il più ampio possibile, soprattutto per il valore delle sostanze estraibili.

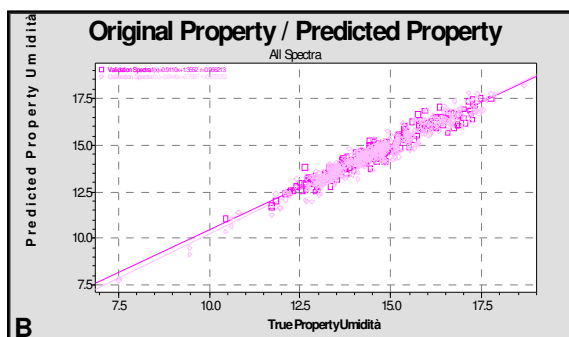
Di primaria importanza è stata l'accuratezza delle analisi di riferimento, effettuate all'interno del laboratorio della Pettinatura di Verrone e l'acquisizione dello spettro dello stesso campione poi sottoposto all'analisi. L'utilizzo del Compression Device e della finestra rotante per l'acquisizione dello spettro ha garantito la migliore ripetibilità ed omogeneità nella presentazione del campione, generando uno spettro effettivamente rappresentativo delle caratteristiche del campione. La funzione automatica di calibrazione Wizard del software chemometrico NIRCal ha permesso una veloce scelta delle migliori condizioni per le calibrazioni, con un notevole risparmio di tempo.

La spettroscopia NIR si conferma una valida alternativa ai metodi di riferimento per la determinazione di umidità e sostanze estraibili, comportando tutti i vantaggi propri della tecnologia. Al momento si prevede l'applicazione della spettroscopia NIR ad altre fibre, in particolare il Cashmere, ad altri livelli del ciclo produttivo ed eventualmente, sfruttando la trasferibilità delle calibrazioni, ad altri impianti produttivi.

Bibliografia

- S. Muche, D.G. Knowles, A Preliminary Investigation into the Application of NIR Technology for the Prediction of Moisture Content of Commercially Scoured Wool, *IWTO Istanbul meeting*, Report n. RWG02, (2003)
- Bernoth, L.D., Marler, J.W., Prediction of DCM Extractable Matter by NIR Technology, *IWTO Nice meeting*, Report STG01, (2002)
- R. Innocenti, M. Zoccola, Near infrared reflectance spectroscopy as a tool for the determination of dichloromethane extractable matter and moisture content in combed wool slivers, *J. Near Infrared Spectrosc.* 11, 333-340 (2003).
- R. Innocenti, M. Zoccola, Determinazione del contenuto in umidità su nastro pettinato di lana mediante spettrofotometria NIR, *Industria laniera Tessile Abbigliamento* 1/2002, 34-47
- R. Innocenti, M. Zoccola, O. Ribas Ricart, Determinazione del contenuto di sostanze grasse su nastro pettinato di lana mediante spettrofotometria NIR, *Industria laniera Tessile Abbigliamento* 6/1999, 503-515
- Standard Test Method IWTO-10, Determination of dichloromethane extractable matter

Figura 7: retta della regressione per il parametro umidità



- Standard Test Method IWTO-33, Determination of moisture content