

La lignina come risorsa bio-based per l'industria conciaria: stato dell'arte, prestazioni e prospettive di sviluppo – Parte II

Dal punto di vista delle applicazioni, la lignina trova impiego nelle fasi di concia, riconcia, riempimento e come ausiliario di tintura e di ingrasso. Nella concia e riconcia, una strategia consolidata è l'utilizzo di sistemi ibridi lignina-tannini vegetali, nei quali i lignosolfonati o la lignina modificata sono combinati con estratti di mimosa, quebracho o castagno per migliorare la penetrazione dell'agente conciario, ridurre il dosaggio complessivo di tannini e modulare proprietà quali pienezza, rotondità e compattezza del derma [3]. Numerosi risultati indicano che la sostituzione di una quota dei tannini vegetali con derivati ligninici consente di mantenere o addirittura migliorare le caratteristiche organolettiche del cuoio e di ridurre il costo di formulazione, con un beneficio ambientale dovuto alla maggiore quota di componenti provenienti da sottoprodotti [3]. Parallelamente, sono stati sviluppati sistemi di concia chrome-free e metal-free nei quali i derivati della lignina svolgono il ruolo di componente principale o di coadiuvante chiave; un esempio rilevante è costituito dall'ossidazione del lignosolfonato di sodio, che porta a un agente di concia completamente privo di cromo in grado di conferire al cuoio temperature di contrazione prossime a 89 °C, valori comparabili a quelli ottenuti con concia al cromo nelle applicazioni per calzatura e pelletteria [5]. L'integrazione di lignosolfonati ossidati con sali di metalli leggeri quali alluminio o zirconio permette ulteriormente di modulare la stabilità termica e le proprietà meccaniche, avvicinando le prestazioni a quelle dei cuoi tradizionali al cromo pur riducendone drasticamente il contenuto [1] basati su lignina modificata, che consentono di ottenere cuoi con resistenze meccaniche e stabilità idrotermica adeguate per molte applicazioni finali, ponendosi come soluzioni di grande interesse per i segmenti di mercato più sensibili alle tematiche ambientali [2]. Un altro ambito in cui la lignina svolge un ruolo importante è quello dell'impiego alternativo alle o congiunto alle resine di riconcia: la parziale sostituzione del fenolo nelle resine fenol-formaldeide con lignina industriale consente di ridurre l'impiego di fenoli di origine fossile e, in formulazioni opportune, di diminuire o eliminare la presenza di formaldeide libera, mantenendo o migliorando la pienezza e la fermezza del cuoio [2]. Oltre alla funzione di agente conciario e di componente delle resine, i derivati ligninici possono agire come riempienti del derma, in quanto la loro struttura polimerica e l'affinità per le fibre di collagene permettono di riempire le zone meno compatte della sezione conferendo maggiore pienezza e regolarità al fiore; diversi prodotti commerciali a base di lignosolfonati o lignina parzialmente idrosolubile sono infatti proposti come riempienti o riconcianti "sostenibili" in grado di migliorare la grana, nascondere piccoli difetti e aumentare la consistenza del cuoio finito. Grazie alle loro spiccate proprietà tensioattive, i lignosolfonati sono ampiamente utilizzati anche come disperdenti ed emulsionanti nell'industria chimica, e tali caratteristiche trovano applicazione nelle fasi di tintura e di ingrasso in conceria: essi contribuiscono a disperdere in modo più uniforme i coloranti anionici, favorendo tinte più livellate e profonde, e consentono di stabilizzare emulsioni olio-in-acqua durante il fatliquoring, migliorando la distribuzione dei grassi all'interno della sezione del cuoio e quindi la morbidezza e la mano finale del materiale [3]. Le prestazioni del cuoio ottenuto con sistemi lignin-based sono in

genere valutate attraverso parametri quali la temperatura di contrazione, la resistenza alla trazione e alla lacerazione, l'allungamento a rottura, la pienezza e la rotondità, nonché la regolarità della grana e l'uniformità della tintura; i dati di letteratura indicano che i cuoi trattati con lignosolfonati ossidati e, in alcuni casi, con sistemi lignina–metalli leggeri raggiungono temperature di contrazione comprese tra circa 80 e 90 °C, valori molto vicini a quelli dei cuoi conciati con sistemi più usuali, con resistenze meccaniche spesso comparabili o solo leggermente inferiori, a fronte di una significativa riduzione dell'impatto ambientale [1], [2], [5]. Le analisi economiche mostrano che la lignina è un sottoprodotto ampiamente disponibile e generalmente a basso costo per tonnellata rispetto a molti agenti concianti tradizionali, e che l'utilizzo di lignosolfonati o lignina modificata in sostituzione parziale di tannini vegetali o sintetici può tradursi in un risparmio sensibile sui costi di formulazione, specie in contesti dove esistono bioraffinerie o industrie della cellulosa in prossimità dei distretti conciari [2]. Dal punto di vista ambientale, diversi studi di valutazione del ciclo di vita indicano che le tecnologie di concia basate su lignina possono ridurre in modo significativo l'impatto complessivo rispetto ai sistemi tradizionali al cromo, in particolare per quanto riguarda il potenziale di eutrofizzazione, la tossicità ecologica e la gestione dei fanghi contenenti metalli, oltre a contribuire alla valorizzazione di flussi di rifiuto altrimenti destinati alla combustione o allo smaltimento [1], [2]. L'impiego della lignina nell'industria conciaria non è tuttavia esente da criticità: la principale riguarda la marcata variabilità della materia prima, poiché la composizione e la struttura della lignina dipendono dalla specie vegetale di origine, dal processo di estrazione e dalle condizioni operative, determinando variazioni nella distribuzione di peso molecolare, nel contenuto di gruppi funzionali e nella solubilità che possono riflettersi sulla omogeneità di qualità dei prodotti concianti ottenuti [2]. Inoltre la lignina grezza è spesso poco solubile e dotata di reattività inferiore rispetto ai tannini tradizionali, per cui è necessario ricorrere a modifiche chimiche – solfonazione, ossidazione, frammentazione controllata – che aumentano la complessità del processo e, in alcuni casi, i costi di produzione [2]. Un'ulteriore sfida riguarda la robustezza del processo conciario su scala industriale: affinché i sistemi lignin-based possano essere adottati in modo diffuso, è indispensabile che garantiscano risultati ripetibili su lotti di pelli diversi, in condizioni operative variabili e su linee di produzione esistenti, senza compromettere le caratteristiche estetiche e prestazionali richieste dai marchi più esigenti [1]. Infine, l'accettazione di mercato e normativa richiede una piena dimostrazione delle prestazioni e dell'innocuità dei nuovi sistemi, con particolare attenzione a possibili residui indesiderati, emissioni di odori e compatibilità con i successivi trattamenti di rifinitura. Nonostante queste sfide, le prospettive future per l'impiego della lignina in conceria sono molto favorevoli: lo sviluppo di formulazioni completamente metal-free basate su lignina combinata con altri biopolimeri, quali polisaccaridi e proteine, e l'ottenimento di lignina “su misura” tramite frazionamento controllato o bioraffinerie avanzate possono consentire di progettare agenti concianti con distribuzione di peso molecolare e funzionalità ottimizzate per le specifiche esigenze applicative [2]. In parallelo, l'integrazione della produzione di chimica per conceria all'interno di schemi di bioraffineria nei quali i sottoprodotti di processi cartari, agroalimentari o energetici – come i residui olivicoli – vengono trasformati in agenti di concia e riconcia lignin-based consente di

chiudere i cicli di materia in un'ottica di economia circolare [2]. Nel complesso, la lignina e i suoi derivati possono essere considerati una delle linee più promettenti della chimica verde applicata al cuoio: essi permettono di ridurre l'uso di cromo, fenoli e tannini sintetici di origine fossile, di valorizzare sottoprodotti esistenti e di ottenere cuoi con proprietà fisico-meccaniche e organolettiche competitive, contribuendo in modo significativo alla transizione verso un'industria conciaria più sostenibile sotto il profilo ambientale, economico e sociale [1], [2].

Bibliografia

- [1] M. M. Hassan, J. Harris, J. J. C. Busfield, e E. Bilotti, «A review of the green chemistry approaches to leather tanning in imparting sustainable leather manufacturing», *Green Chem.*, vol. 25, fasc. 19, pp. 7441–7469, 2023, doi: 10.1039/D3GC02948D.
- [2] P. S. Jiju, R. R. Singhanian, N. S. Shruthy, S. Shalu, C.-D. Dong, e A. K. Patel, «Lignin-derived biomaterials for environmental application, advancements in sustainable leather and bioplastic production: A review», *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 322, p. 146887, set. 2025, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2025.146887.
- [3] O. Suparno, A. D. Covington, e C. S. Evans, «Kraft lignin degradation products for tanning and dyeing of leather», *J of Chemical Tech & Biotech*, vol. 80, fasc. 1, pp. 44–49, gen. 2005, doi: 10.1002/jctb.1150.
- [4] M. A. El Shaer, M. A. Abd-Elraheem, G. S. Alfawal, W. Abd-Elhamed, M. S. Ghaly, e A. I. Nasr, «Possible Application of Using Modified Black Liquor from Rice Straw in Leather Tanning», *J. Ecol. Eng.*, vol. 24, fasc. 11, pp. 197–206, nov. 2023, doi: 10.12911/22998993/171403.
- [5] P. Xue, Y. Yu, H. Wang, Y. Cao, B. Shi, e Y. Wang, «Oxidized sodium lignosulfonate: A biobased chrome-free tanning agent for sustainable eco-leather manufacture», *Industrial Crops and Products*, vol. 208, p. 117916, feb. 2024, doi: 10.1016/j.indcrop.2023.117916.