

## **Prospettive di utilizzo dell'anidride carbonica supercritica in ambito conciario- parte seconda**

Nei processi conciari, la tecnologia con CO<sub>2</sub> supercritica è stata sperimentata per ridurre gli scarti e aumentare l'efficienza dell'assorbimento dei prodotti chimici sulla pelle da trattare. La prima applicazione della CO<sub>2</sub> supercritica è stata segnalata nel 1955 (Carles et al., 1955). Gerard et al. (1996) che hanno trattato pelli con scCO<sub>2</sub> per sgrassarle e impregnarle con sostanze concianti, coloranti e impermeabilizzanti, più tardi anche i cinesi del gruppo di Liao (Liao et al., 1998). Dan et al. (2004) si sono occupati di sviluppare apparecchiature a scCO<sub>2</sub> per il trattamento della pelle dalla riviera alla concia fino alla tintura, riconcia ed ingrasso.

Sono nate nel frattempo aziende specializzate nella progettazione e costruzione di apparecchiature per il trattamento dei tessuti e altri materiali tipo la pelle, come la Sioxmachines in Svezia, soprattutto per il lavaggio senza scarico e utilizzo d'acqua ed ovviamente il recupero della CO<sub>2</sub> per il successivo trattamento.

L'esempio più noto ed interessante di questa tecnologia nel nostro settore è stato studiato per la concia al Cromo da diversi gruppi di ricerca. Il gruppo di lavoro di Renner [1] ha sperimentato la riduzione dei tempi di concia utilizzando anidride carbonica compressa come solvente di processo in scala di laboratorio e in scala pilota (autoclave da 1.700 L, per 700 kg di pelle) dimostrando la fattibilità di un processo di concia praticamente privo di acque reflue.

In scala laboratoriale, partendo da pelli di capra picklate, il materiale è stato trattato con una soluzione di Solfato di Cromo e pressurizzate da 100 a 300 bar e 30 °C, all'interno di un sistema rotante, nella quale è stato flussato la CO<sub>2</sub> supercritica per alcune ore.

I campioni di pelle sono stati dapprima strizzati mediante pressa rotativa per rimuovere una buona parte d'acqua, che viene ripristinata attraverso l'immersione, successiva, in un bagno di solfato di Cromo in modo tale da assorbire una quantità pari a circa 7% in peso, di sostanza conciate, su pelle wet (8,7% di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su peso secco derma ca.) La pressione che ha prodotto campioni di pelle conciata con più elevati valori di temperatura di contrazione (Tg) sono stati quelli con pressioni intorno ai 300 bar per 2,5 ore.

Oltre alla valutazione della qualità delle pelli, soprattutto in funzione appunto della loro Tg (a volte supera quella raggiunta con il metodo in botte), sono stati valutati i "reflui" o residui di lavorazione in termini di Cromo non assorbito nella pelle e che viene raccolta alla fine nella de-pressurizzazione dell'anidride carbonica di riciclo e comunque rilevato solamente in tracce. Al contempo si è verificato che per l'ottenimento di una stessa qualità di pelle conciata, è necessario un ridotto apporto di sostanza conciante, fino al 45% in meno.

La ricerca del gruppo di lavoro di Renner ha dimostrato la possibilità di ridurre il tempo totale di concia fino a 2,5-3 ore, anche se non cita se su questo includa la basifica. Quello che sembra verificato è l'elevata velocità ed efficienza della penetrazione del sale conciante, d'altro canto, la matrice cutanea viene molto probabilmente allargata dalla CO<sub>2</sub>.

Invero, la diffusione del Cromo conciante nelle fibre collageniche sembra essere proporzionale alle dimensioni dei complessi polinucleati di cromo, i quali complessi hanno una dimensione di circa 0,75 nm e 1,29 nm [2]. Secondo Nishad [3], Covington [4] e Braeumer [5], la penetrazione nella sezione del collagene, non è la principale fase limitante, ma quella dedicata alla diffusione all'interno delle microfibrille di collagene [6], dei complessi polinucleati, per raggiungere i siti di legame reattivi [7], laddove si stima che la distanza tra le microfibrille sia di 1,4 nm [8].

La tecnologia con  $scCO_2$  è stata applicata anche per trattamenti d'ingrasso (soprattutto per ingrassi particolarmente idrofobici, come la lanolina o altri grassi neutri) e nella tintura, in particolar modo dal gruppo di ricerca di Liao [9], per esempio. Per la tintura è stato aggiunto un ausiliario di tintura per migliorare la solubilità del colorante in  $scCO_2$ , inoltre, i campioni sono stati fissati con acido formico in soluzione acquosa, per cui non è ben chiaro se è stata inserita, alla fine, una seconda fase di processo in modalità tradizionale, venendo così meno la convenienza di evitare l'uso dell'acqua e della depurazione del suo refluo.

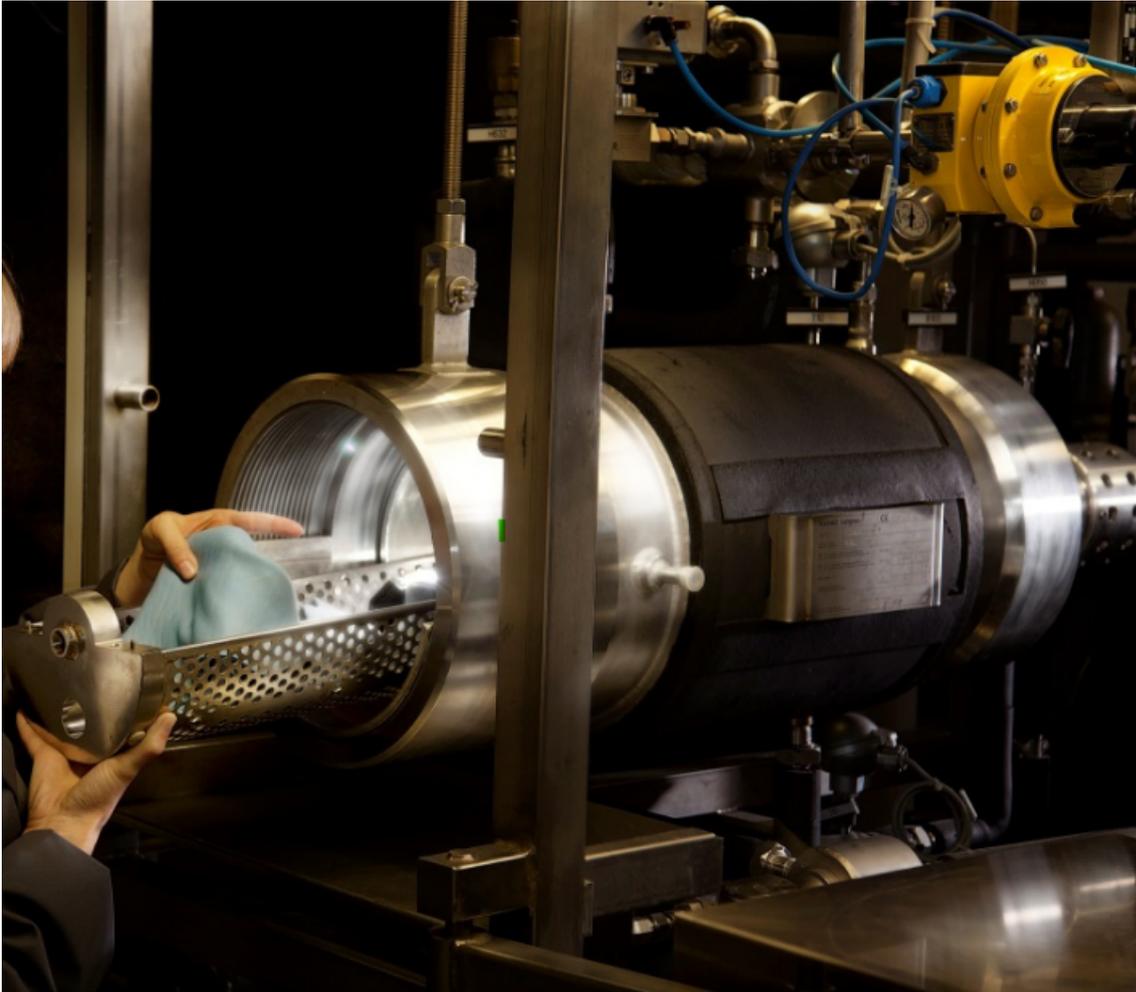
Ad ogni modo, la tecnologia risulta essere interessante se vi fosse un aumento della sostenibilità ambientale e soprattutto economica del processo, rispetto a quello tradizionale considerato.

A questo proposito i benefit di questa si riconducono maggiormente nell'evitare lo spreco idrico e soprattutto l'impegno della depurazione del refluo conciario, che tanto impatta sull'intero processo, oltre al minor utilizzo di chemicals, a parità di prodotto finale ottenuto.

Dato che l'anidride carbonica viene recuperata, la parte sfavorevole riguarda perciò il costo energetico e l'investimento dell'impianto dedicato.

Tenuto conto di tutti i valori dei costi e dei benefici, il guadagno economico, per esempio della concia al cromo, è considerato 1,5 volte superiore rispetto a quello tradizionale in botte [10].

I progressi delle tecnologie basate sull'anidride carbonica supercritica in altri settori, come ad esempio nelle polimerizzazioni e nelle estrazioni di principi attivi, potrebbero essere sfruttati anche per la preparazione di prodotti chimici per il settore conciario, e nel complesso, l'anidride carbonica supercritica potrebbe esprimere il suo potenziale nei prossimi anni per una produzione ancora più ecologica e pulita.



*Figura 1 Impianto pilota per la concia di 20 L, 320 bar utilizzato dal gruppo di ricerca di Renner*

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Renner, M., Weidner, E., Jochems, B., Geihlsler, H., 2012. Free of water tanning using CO<sub>2</sub> as process additive-An overview on the process development. *J. Supercrit. Fluids* 66, 291-296.
- [2] T. Ramasami, Approach towards a unified theory for tanning, *JALCA* 96, p. 290, 2000.
- [3] N.F. Nishad, A. Dhathathreyan, T. Ramasami, Influence of crosslinking agents on the pore structure of skin colloids and surfaces, *Biointerfaces* 57, 118-123, 2007.
- [4] A.D. Covington, Theory and mechanism of tanning: present thinking and future implications for industry, *Journal of the society of leather technologists and chemists* 85, pp. 24-34, 2000.
- [5] K. Bräumer, Das Faserprotein Kollagen, *Die angewandte makromolekulare Chemie* 40/41,

pp. 485-492, 1974.

[6] J.W. Smith, Molecular pattern in native collagen, *Nature* 219, p. 157, 1968.

[7] A.J. Bailey, N.D. Light, E.D.T. Atkins, Chemical cross-linking restrictions on models for the molecular organization of the collagen fiber, *Nature* 288, p. 408, 1980.

[8] P. Fratzl, Biologische Materialien– dem Bauplan natürlicher Hochleistungswerkstoffe auf der Spur, *Physik in unserer Zeit* 5, 196-200, 1999.

[9] Li, Z., Liao, L., Feng, Y., 2005. Method for Leather-making with CO<sub>2</sub> Supercritical Fluid as Medium. China Patent No. CN1673394.

[10] Review: Application of supercritical carbon dioxide for leather processing  
Jing Hu a, Weijun Deng - *Journal of Cleaner Production* 113 (2016) 931-946