

## Review di metodi fisici per il riutilizzo di scarti solidi conciari

La crescente richiesta di produzioni più sostenibili sta alimentando grandi sfide tecnologiche, particolarmente rispetto al tema della gestione più efficiente dei residui prodotti dalle industrie. Le applicazioni PMW (*Principle of Minimal Wrecking*) e PMS (*Principle of Massive Separation*) sono state proposte come strumenti per ottenere una produzione più sostenibile. Il PMW, infatti, prevede l'impiego dei rifiuti senza alterarne la struttura interna, promuovendo il massimo sfruttamento delle prestazioni del materiale con riduzione della produzione di scarti. Inoltre, in ambito conciario, particolarmente per i residui conciati, una raccolta differenziata estremamente accurata può portare ad un rifiuto così omogeneo da poter essere considerato materia prima per una nuova produzione.

Ad esempio, PMW e PMS sono stati applicati per gestire gli scarti solidi di cuoio provenienti da un'industria per la produzione di soles e tomaie. Il ciclo di lavorazione dà origine a enormi quantità di scarti solidi conciari, costituiti prevalentemente da collagene. Solitamente, soprattutto per quanto riguarda i rifiuti conciati, tali rifiuti vengono conferiti in discarica o inceneriti, aumentando i costi e riducendo i profitti, laddove anche il loro recupero mediante pretrattamenti chimici complessi, potrebbe risultare particolarmente oneroso.

Studi su approcci PMW e PMS, hanno evidenziato che i rifiuti solidi conciari accuratamente suddivisi in categorie così definite, senza pretrattamenti chimici, possono diventare una nuova materia prima per una filiera di produzione. Uno degli approcci consiste nell'estrarre la polvere di cuoio dai rifiuti contenenti cromo e poi riutilizzarla. Con questo metodo [1], gli scarti vengono macinati con sfere di  $Al_2O_3$  (allumina) per ottenere una polvere uniforme. Sulla polvere di collagene prodotta dal processo di ball-milling (macinazione a sfere) si sono condotti diversi studi per analizzare come, inserita in una lega di alluminio, ne aumenti le proprietà meccaniche.

Per lo studio delle dimensioni delle polveri sono stati condotti diversi studi [2]. Differenti metodi per formare le polveri conducono a risultati diversi. Le condizioni, quali tempo di esecuzione, numero di giri per minuto (RPM) e numero di giri trasversali per minuto, sono fondamentali per ottenere una polvere con determinate caratteristiche [3].

In molti studi recenti si è visto come avere una polvere uniforme con dimensioni di nanopolveri abbia portato ad un significativo miglioramento nella produzione di materiale di supporto per le leghe di alluminio e acciaio. In letteratura, infatti, è possibile trovare lavori in cui la polvere di collagene e la ceramica, aventi dimensioni diverse, non legavano con il fuso di alluminio o acciaio, creando due fasi e non migliorando le proprietà meccaniche della lega. Polveri uniformi di ceramica e di collagene [4] vengono invece utilizzate per sviluppare materiali con proprietà migliorate; si è notato infatti come proprietà meccaniche, come trazione e resistenza alla corrosione migliorino utilizzando questo metodo.

I parametri per controllare il processo di macinazione a sfere sono:

- Il rapporto peso sfera/polvere (BPR, *Ball-to-Powder Ratio*);
- La durata della macinazione;
- Il materiale delle sfere di macinazione;
- La velocità di macinazione (RPM) e la velocità di rotazione delle sfere;
- L'atmosfera del processo;
- La dimensione del recipiente di macinazione.

Il parametro più influente per il processo di macinazione a sfere è il tempo di esecuzione. Infatti, con un processo di macinazione a sfere di circa 100 h si può ottenere una polvere con dimensioni di 50 µm [4]. In questo procedimento, il rapporto BPR e la velocità sono stati mantenuti costanti a 5:1 e 200 giri/min. Sono stati prelevati campioni di polveri a: 12,5, 25, 50, 75 e 100 h per misurare la densità di collagene e allumina e calcolare la densità media. La densità della polvere di collagene e dell'allumina è stata rilevata prima della macinazione. La densità delle particelle di allumina era 3,95 g/cm<sup>3</sup>, mentre la densità della polvere di collagene era 3,5 g/cm<sup>3</sup>. La densità media di questi due materiali è risultata essere 3,725 g/cm<sup>3</sup>. Dopo 25 h di macinazione, la densità media di entrambe le polveri è risultata pari a 3,75 g/cm<sup>3</sup>. Osservando questo risultato, è comprensibile che la densità media sia aumentata di circa l'1,22%. Allo stesso modo, quando entrambe le particelle sono state prelevate dopo le 50 h, la densità media era di 3,77 g/cm<sup>3</sup>. Dopo macinazione su entrambe le polveri per 75 h, la densità media è risultata pari a 3,76 g/cm<sup>3</sup>. Ma quando entrambe le polveri sono state prelevate a 100 h, la densità media è arrivata a 3,68 g/cm<sup>3</sup>. La densità media delle particelle di rinforzo è stata ridotta di circa 1,20% dopo la macinazione a sfere fino a 100 h. Dopo le 100 h il processo è diventato indescrivibile, per cui il tempo massimo per ottenere una riduzione della densità media delle particelle è 100 h.

La densità delle particelle miste inizialmente (fino a 25 h) è risultata aumentare perché le interazioni di Van der Waals tra le particelle di ceramica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e la polvere di collagene sono aumentate. Tuttavia, un ulteriore incremento del tempo di macinazione (oltre 25 h) ha ridotto la densità delle particelle miste a 3,68 g/cm<sup>3</sup>.

In seguito alla formazione delle polveri di collagene e allumina, in letteratura si trovano diversi metodi di colata per aumentare le proprietà delle leghe di alluminio o acciaio. Nello studio [4] è possibile vedere come le proprietà meccaniche, come la resistenza alla trazione e la durezza, siano aumentate di circa il 37,50% e del 53,38% quando alla lega di alluminio sono state aggiunte particelle di collagene al 5% e allumina al 5% macinate a sfere.

Un altro metodo interessante è quello di trasformare i residui provenienti dall'industria conciaria in pannelli, cartoni o materiale di imballaggio. Questo processo di trasformazione sfrutta solo operazioni meccaniche, senza l'uso di altri materiali chimici, e pertanto non comporta ulteriori inquinanti.

La prima considerazione da fare è che i residui di pelle sono suscettibili all'attacco batterico, che penetra nei rifiuti tramite la superficie esposta e può provocare complesse reazioni di putrefazione [6], nonostante lo scarto sia stabilizzato dalla concia al cromo, per cui è stato utile sottoporlo a un ulteriore trattamento di stabilizzazione.

Per il riutilizzo degli scarti nella produzione di cartoni, come riportato nel lavoro [5], una volta stabilizzato, il materiale stoccato è stato immerso in un bagno per 24 h e successivamente defibrato. In seguito, le fibre sono state suddivise in base alla loro lunghezza in *Leather Waste-A* e *Leather Waste-B*. Sia A che B sono stati opportunamente miscelati meccanicamente con carta straccia, costituita da quotidiani (NP, *Newspaper*) e carta mista (MP, *Mixed Paper*). Il manufatto è stato poi ottenuto mediante una pressa meccanica a maglia con filature di bronzo. Il prodotto finale è stato successivamente mantenuto a 23°C con il 50% di umidità. Il materiale ottenuto costituisce un materiale da imballaggio senza adesivi, con una matrice fibrosa mista.

Sui materiali ottenuti sono state condotte diverse prove meccaniche (confrontate con un campione preparato esclusivamente con carta da macero) [5], tra cui:

- Spessore e grammatura,
- Rigidità,
- Misura del drenaggio,

- Analisi morfologica.

Le misurazioni della densità e le indagini al SEM (*Scanning Electron Microscope*) hanno mostrato che le fibre lunghe di collagene si integrano molto meglio con la cellulosa rispetto alle fibre corte. Inoltre, le prove meccaniche hanno dimostrato che il sistema (MP, NP, B) con una composizione percentuale (15%, 70%, 15%) presenta caratteristiche paragonabili a quelle del campione di riferimento. Tutte le prove eseguite, in particolare quelle relative alla grammatura, condotte su cartone ottenuto dal processo industriale, hanno rivelato che la qualità del materiale è prossima a quella attualmente utilizzata per la fabbricazione di scatole o imballaggi.

## **BIBLIOGRAFIA**

1. [Shashi P. D, Ambuj S, Shubham S, Effect of ball-milling process parameters on mechanical properties of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/collagen powder composite using statistical approach. Journal of Materials Research and Technology 2021.](#)
2. [Matyja E, Prusik K, Zubko M, Dercz G, Glowka K. Structure of the Ni-Co-Mn-In alloy obtained by mechanical alloying and sintering. J Alloys Compd 2019.](#)
3. [Dwivedi, S. P., & Srivastava, A. K. . Utilization of chrome containing leather waste in development of aluminium based green composite material. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology 2020.](#)
4. [Shashi P, Ambuj S, Extraction of collagen powder from chrome containing leather waste and its composites with alumina employing different casting techniques. Materials Chemistry and Physics. 2002.](#)
5. [Bufalo G, Florio C, Cinelli G, Lopez F, Cuomo F, Amprosone L. Principles of minimal wrecking and maximum separation of solid waste to innovate tanning industries and reduce their environmental impact: The case of paperboard manufacture. Journal of Cleaner Production. 2017. 324-332](#)
6. [Bufalo G, Ambrosone L., Method for determining the activation energy distribution function of complex reactions by sieving and thermogravimetric measurements. Journal of Physical Chemistry. 2016. 244-249](#)