



LE BIOTECNOLOGIE PER LA PRODUZIONE SOSTENIBILE DEL PROCESSO CONCIARIO



Dott. EurChem **Biagio Naviglio**

Presidente Ordine Regionale dei Chimici e dei Fisici della Campania

3° Workshop «I Chimici per le biotecnologie»

Napoli, 13 - 14 Febbraio 2020



Contenuti presentazione

- Struttura Industria Conciaria Italiana
- Processo produttivo e problematiche ambientali (cenni)
- Impiego di tecnologie enzimatiche nel settore conciario



Industria conciaria italiana

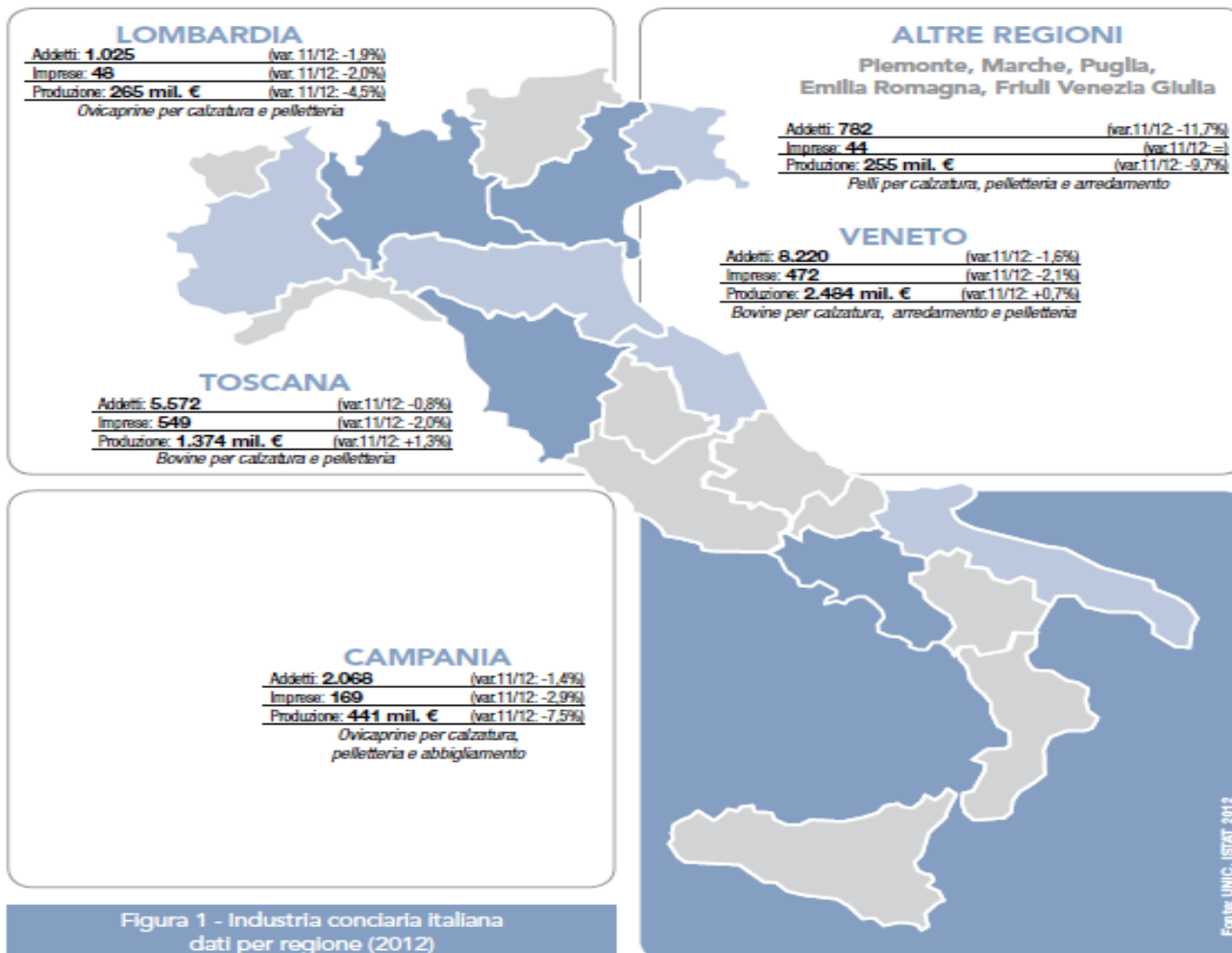
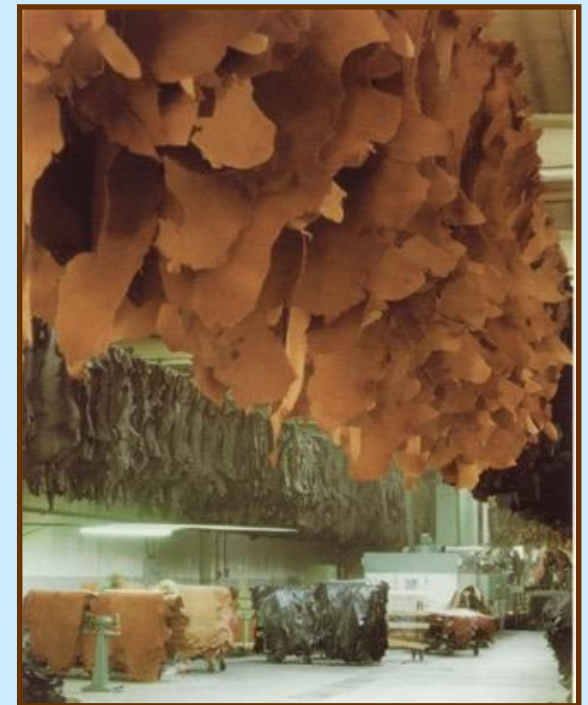
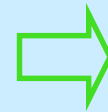


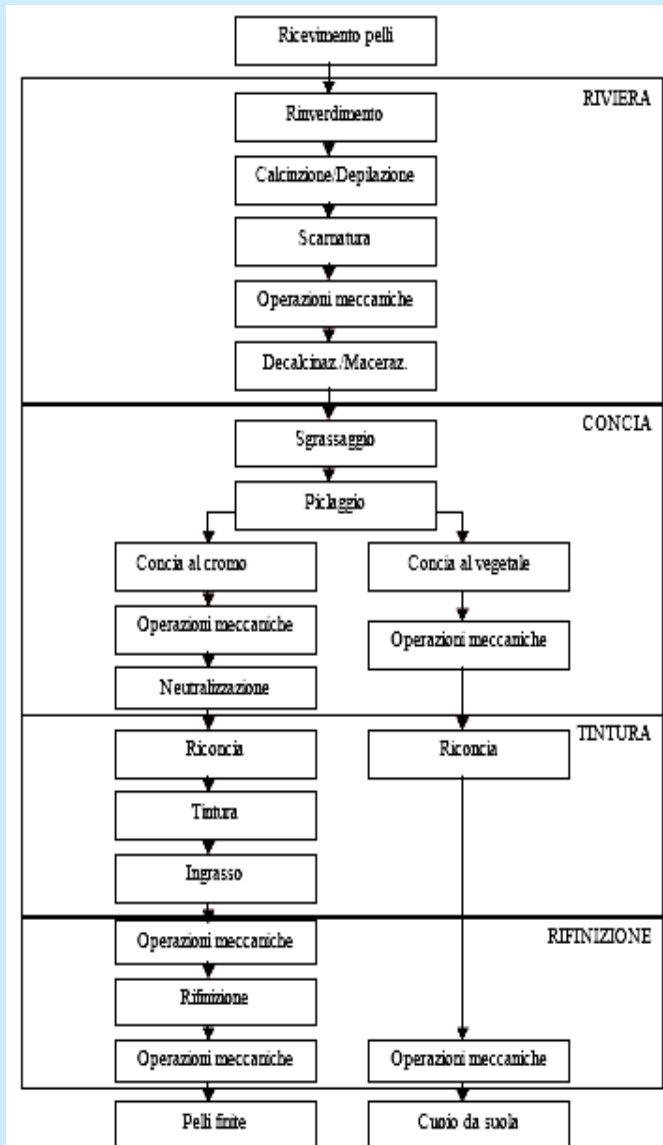
Figura 1 - Industria conciaria italiana
dati per regione (2012)

L'industria conciaria si occupa della trasformazione di uno scarto dell'industria della carne in un prodotto industriale adatto ad essere valorizzato nella produzione di articoli in pelle.





- Industria conciaria trasforma un rifiuto in un prodotto durevole e ad alto valore aggiunto.
- Il cuoio è quindi una soluzione ambientalmente sostenibile ad un reale problema di smaltimento di elevate quantità di spoglie animali che si originano dall'industria della macellazione.
- La disponibilità di pelli grezze dipende dalla quantità di macellazioni a scopo alimentare; non è influenzata dal fabbisogno dell'industria manifatturiera della pelle.
- Il numero di animali allevati e macellati a fine vita è funzionale ai fabbisogni di altre industrie (carne, latte, lana, ecc.).



OBIETTIVI

Predisporre la pelle nelle condizioni opportune a ricevere le sostanze concianti

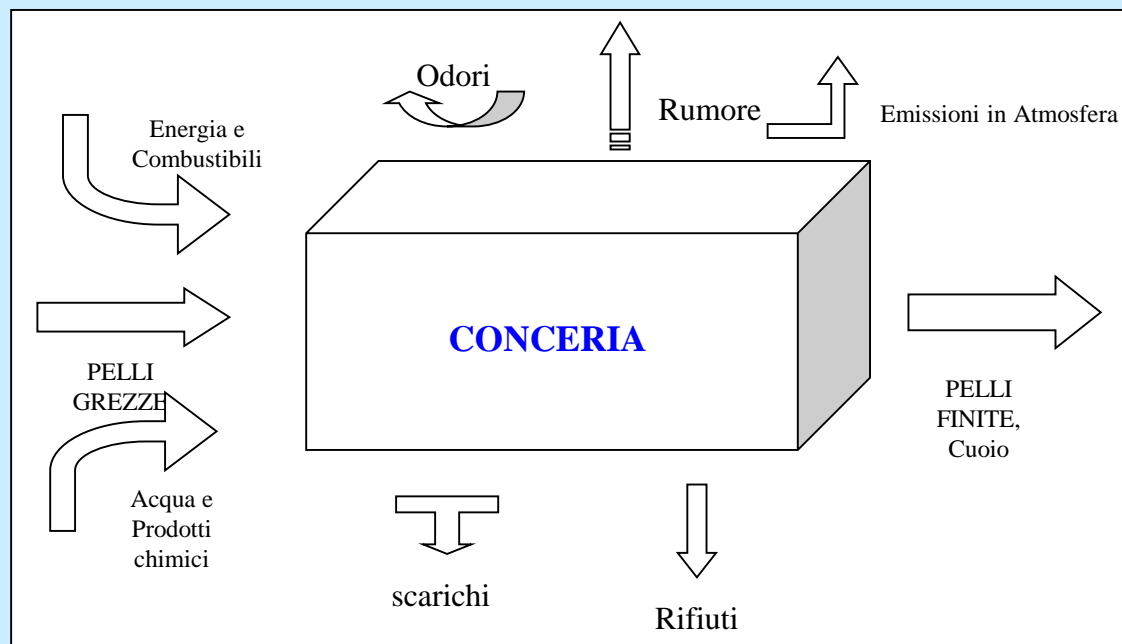
Impedire la putrefazione della pelle e conferirle stabilità idrotermica

Fornire pienezza al cuoio e migliorare la qualità del prodotto finale

Migliorare l'aspetto della pelle per renderla commercialmente valida

Aspetti Ambientali

Una conceria nell'immaginario collettivo richiama:
acque inquinate, contaminazione del suolo, odori



Individuazione degli aspetti ambientali come ingressi ed uscite a livello dell'intera conceria



Le problematiche ambientali

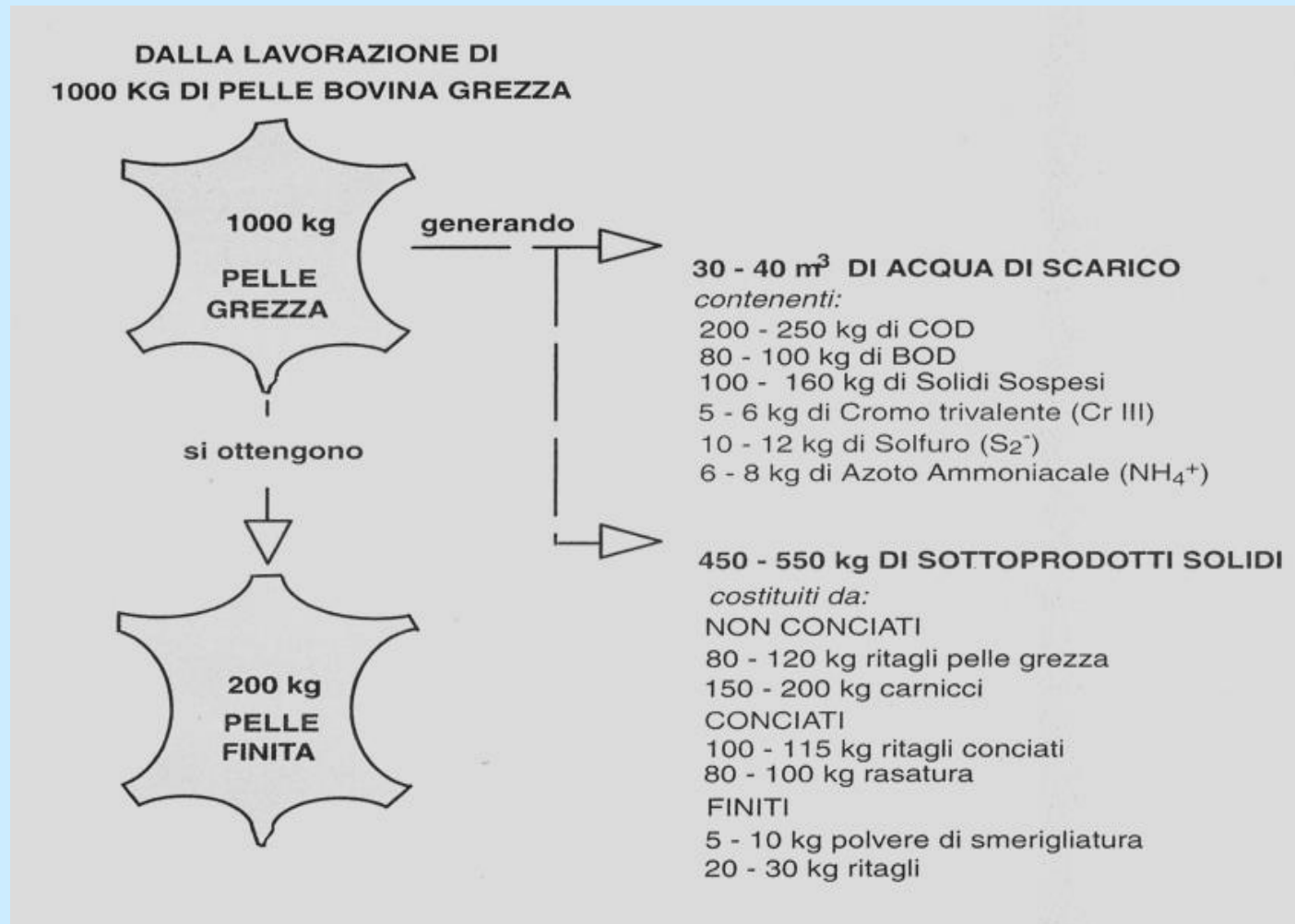
I maggiori problemi ambientali dell'industria conciaria derivano dal fatto che nel processo produttivo **la maggior parte dei prodotti chimici utilizzati resta nei reflui allo stato originario o trasformati in derivati** in quanto le quantità fissate sono quasi sempre inferiori a quelle fornite.

Nel caso ad esempio della concia al cromo convenzionale, il rendimento di fissazione non supera quasi mai il 70%. Ciò comporta da un lato **elevati consumi e sprechi delle materie prime**, dall'altro la presenza di **elevate quantità di prodotti chimici** negli scarichi con conseguente **necessità di trattamenti depurativi**.

Inoltre è da tener presente che da una tonnellata di pelli grezze si producono circa 200 Kg di cuoio e circa 600 Kg di residui solidi e liquidi e sottoprodotti con una grande quantità di residui di prodotti chimici di composizione non ben definita, che viene indicata dai valori del COD e BOD₅ nell'effluente finale.



Rifiuti





Gli enzimi nel settore conciario

L'uso degli enzimi, anche se inconsapevolmente, nel settore conciario, risale a tempi remoti;

Gli antichi romani usavano lo sterco di piccione per la depilazione delle pelli come è riportato da Plinio;

In anni più recenti, è stato usato lo sterco di cane per la macerazione delle pelli;

Questi processi sono di difficile controllo, e spesso possono provocare danni irreversibili al fiore della pelle.

Sturney Wood, nel 1899, dimostrò che gli effetti osservati nella macerazione con sterco erano provocati da enzimi batterici



Gli enzimi nel settore conciario

Fasi processo produttivo

- Rinverdimento
- Calcinazione – Depilazione (Calcinaio)
- Macerazione
- Sgrassaggio

Trattamento dei residui solidi

- Trattamento enzimatico del carniccio
- Trattamento enzimatico della rasatura



Gli enzimi nel settore conciario (Rinverdimento)

- Eliminare il sale eventualmente presente sulla pelle;
- Reidratare le fibre, facendo riacquistare alla pelle il grado di morbidezza e pieghevolezza originario;
- Solubilizzare le proteine idrosolubili;
- Eliminare il sudiciume superficiale (terriccio, sangue, sterco ecc...);
- **Prodotti chimici impiegati: tensioattivi, sali**



Gli enzimi nel settore conciario (Rinverdimento enzimatico: proteasi,amilasi)

- L'attività enzimatica è espletata nei confronti di mucoidi, albumine e globuline ed in genere delle proteine interfibrillari;
- L'attività enzimatica facilita così l'apertura della struttura fibrosa consentendo una più rapida penetrazione dei prodotti chimici, in particolare quelli preposti alla fase successiva di depilazione-calcinazione
- L'attività enzimatica, però, non deve dare luogo ad alcuna azione idrolitica nei confronti del collagene e dello strato ialino, per evitare quello che viene in genere definito come «basso di fiore», difetto che deprezza il valore commerciale delle pelli finite



Gli enzimi nel settore conciario (Rinverdimento enzimatico)

Vantaggi sul prodotto

Accelera la sbagnatura delle pelli (riduzione dei tempi di lavorazione)

Riduce la formazione di grinze sul fiore della pelle

Le pelli risultano essere più «cascanti»

Produce un aumento della resa della superficie del cuoio finito

Vantaggi sull'ambiente

Riduzione carico inquinante : COD, TKN (Total Kjeldahl Nitrogen)

Riduzione del consumo di acqua



Gli enzimi nel settore conciario (Depilazione-Calcinazione)

- Liberare la pelle dai prodotti epidermici (epidermide, peli) per avere un fiore liscio e che assorba il conciante in modo uniforme
- Eliminare parte del grasso
- Completare l'eliminazione delle proteine idrolizzabili
- Aprire l'intreccio fibroso, rigonfiare il collagene
- Ridurre il lato carne in condizioni fisiche tali da poter essere facilmente liberato dal *carniccio*
- **Prodotti chimici impiegati: calce, solfuro di sodio**



Gli enzimi nel settore conciario (Depilazione assistita dall'enzima)

- Impiego congiunto di solfuro-calce ed enzima proteolitico (proteasi batterica da *Bacillus subtilis*);
- Depilazione completa ed adeguata apertura della struttura fibrosa della pelle in meno di 6 h, invece che in 18-24 h;
- La breve durata del trattamento è dovuta al fatto che l'enzima accelera la scissione dell'involucro proteico dei proteoglicani favorendo l'attacco del solfuro ai ponti cistinici delle cheratine;
- Riduzione del carico inquinante: 60% di solfuro di sodio; 50% di COD; 10-20% di consumo d'acqua



Gli enzimi nel settore conciario (Macerazione)

- **La macerazione è la fase di lavorazione del cuoio nella quale più antico è l'uso di enzimi ad azione prevalentemente proteolitica (proteasi).**
- Impartire alle pelli una ulteriore apertura delle fibre del collagene per meglio predisporlo alla concia
- Rimuovere completamente i residui di cheratina del pelo e dell'epidermide
- Pulire la pelle da pigmenti naturali e residui di sporco
- Rendere il fiore liscio, pulito ed elastico

- **Nel complesso lo scopo della fase è di conferire flessibilità e morbidezza alle pelli**



Gli enzimi nel settore conciario (Macerazione)

I preparati maceranti contengono

- Enzimi pancreatici o combinazioni di enzimi pancreatici e fungini e/o di origine batterica;
- Segatura o caolino usati come riempienti/inerti;
- Sali di ammonio o Sali acidi atti alla decalcinazione

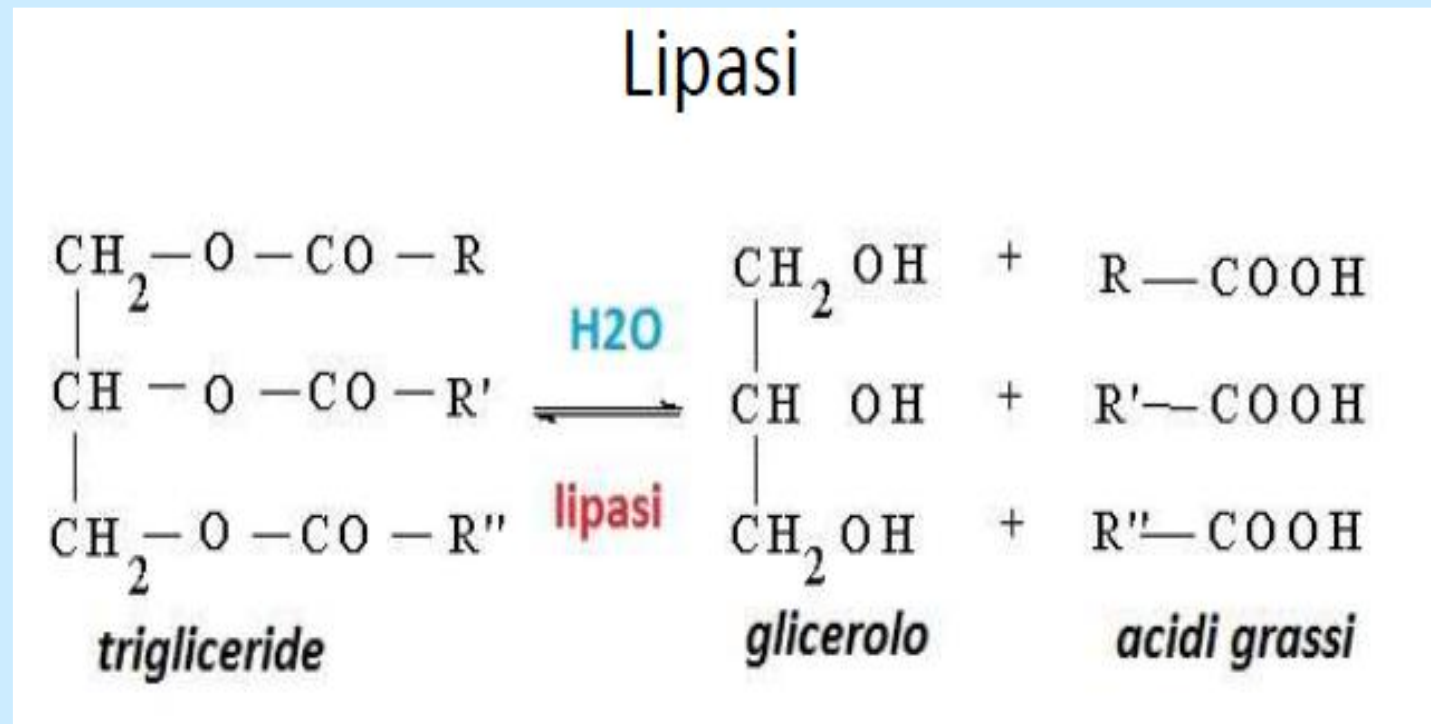


Gli enzimi nel settore conciario (Sgrassaggio acquoso)

- Eliminare gran parte dei grassi naturali
- Distribuire più uniformemente i grassi che restano
- Se non effettuato si otterrebbe:
 - ❖ tendenza a comparsa di efflorescenze di grasso sul finito
 - ❖ difficoltà di penetrazione di acqua nelle successive fasi a umido
 - ❖ irregolarità di penetrazione di prodotti chimici
 - ❖ possibilità di comparsa di macchie diffuse sul cuoio finito
 - ❖ tatto untuoso, aspetto e *mano* sgradevoli
- Prodotti chimici utilizzati: tensioattivi non ionici



Gli enzimi nel settore conciario (Sgrassaggio enzimatico)





Gli enzimi nel settore conciario (Sgrassaggio enzimatico)

Vantaggi sul prodotto

Elevata specificità di reazione della lipasi

Non reattività della lipasi verso il collagene

Le pelli risultano sgrassate più omogeneamente e spesso con una resistenza allo strappo maggiore;

Le tinture delle pelli risultano migliori e più uniformi

Nella produzione di pelli per automotive si osserva un miglioramento della prova «fogging test»

Vantaggi sull'ambiente

Maggiore assorbimento dei prodotti chimici da parte della pelle

Riduzione dell'impiego di prodotti chimici con conseguente diminuzione del carico inquinante : COD meno recalcitrante, maggiore biodegradabilità dei reflui



Gli enzimi nel settore conciario (Trattamento degli scarti solidi)

Scarti solidi di conceria

- **Residui solidi non conciati** : residui in pelo e calcinati (contenenti collagene nativo; es. carniccio costituito da proteine e grassi);
- **Residui solidi conciati e finiti**: rasatura, polvere smerigliatura, ritagli (contenenti collagene denaturato – reticolato).



Trattamento del carniccio

Recupero Grassi e Proteine Idrolisi chimica di carniccio

- Idrolisi acida con H_2SO_4 (separazione e recupero grassi)
- Idrolisi alcalina del surnatante (frazione proteica) con $Ca(OH)_2$ a $pH > 11$
- Trattamento termico in pressione dell'idrolizzato proteico a $T > 80^\circ C$ per 3h



Trattamento del carniccio

Recupero Grassi e Proteine Idrolisi enzimatica di carniccio

- Enzimi proteolitici (proteasi): catalizzano la degradazione dei legami peptidici e promuovono la rottura della membrana proteica, racchiudente il grasso, e ne permettono la rimozione;
- Prodotto enzimatico: papaina 2000 Unità L.V. 1%
- pH = 8
- T= 55 °C
- Resa = 90%
- Idrolizzato proteico : presenza di frazioni peptidiche di diversa polarità e peso molecolare, per la maggior parte compresi tra 1 e 5 KDa



Residui solidi concitati

- ***Recupero cromo e proteine:*** Idrolisi chimica, idrolisi enzimatica
- ***Idrolizzato proteico:*** uso agricolo, modificazione chimica (riconcianti, agenti di rifinizione, ecc.)



Trattamento della rasatura

Recupero proteine e separazione cromo Idrolisi chimica

- Idrolisi alcalina con Ca(OH)_2 (solubilizzazione del collagene e precipitazione di Cr(OH)_3)
- Trattamento della sospensione proteica con CO_2 per eliminare il calcio sottoforma di CaCO_3
- Concentrazione della soluzione proteica ed ottenimento dell'idrolizzato proteico con titolo di azoto organico pari al 9%
- Atomizzazione dell'idrolizzato proteico concentrato con ottenimento del prodotto in polvere con un titolo di azoto organico pari al 15%



Trattamento della rasatura

Recupero proteine e separazione cromo

Idrolisi enzimatica (vantaggi: minor impatto ambientale; svantaggi: minore efficienza di estrazione)

- Rasatura (residuo conciato): substrato difficile per l'attacco proteolitico;
- Proteasi : degrada adeguatamente la rasatura con una significativa attività enzimatica residua;
- Idrolizzato proteico: peptidi con PM tra 1 e 7 Kda
- Durata del trattamento enzimatico = 3 h
- pH = 11
- T = 60 °C



Gli enzimi nel settore conciario

Conclusioni

- l'innovazione tecnologica nell'industria conciaria deve mirare ad una nuova visione della produzione industriale che sfrutti tecnologie innovative poco inquinanti, con l'impiego di prodotti ad alta specificità: le biotecnologie possono rappresentare una di queste strade.
- Oltre che il tradizionale uso in macerazione, è abbastanza comune l'impiego di prodotti enzimatici nel rinverdimento mentre non molto diffuso risulta nello sgrassaggio e nella depilazione.
- In questo ultimo caso (depilazione) l'impiego degli enzimi risulta opportuno anche se la tecnica attuale prevede ugualmente l'uso del solfuro seppure in quantità ridotte.



Gli enzimi nel settore conciario

Conclusioni

- Tuttavia è proprio per la depilazione che sarebbe auspicabile un impiego più ampio di enzimi perché è questa la fase più inquinante del processo tecnologico conciario.
- Inoltre in questa fase dovrebbero essere utilizzati enzimi che attaccano in maniera specifica i ponti disolfuro; in tal modo potrebbero essere eliminati molti dei rischi e perplessità sull'impiego della tecnologia enzimatica e cioè il rischio diffuso di attacco del fiore con conseguente deprezzamento della qualità delle pelli.
- Nel campo degli scarti solidi di conceria si prevede un adeguato sviluppo della tecnologia enzimatica in grado di separare la frazione proteica e quella di natura grassa per la produzione di ingrassanti, riconcianti, ecc., in ottica di **economia circolare**.



Grazie per l'attenzione



Dott. EurChem **Biagio Naviglio**

Presidente

Ordine Regionale dei Chimici e dei Fisici
della Campania