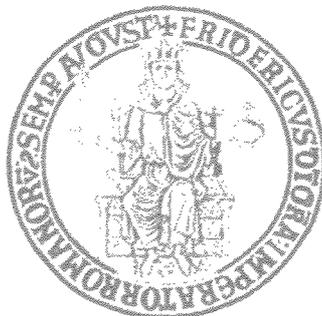


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
“FEDERICO II”



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN
INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

(CLASSE DELLE LAUREE SPECIALISTICHE IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL
TERRITORIO 38/S)

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA IDRAULICA GEOTECNICA ED AMBIENTALE

SINTESI DELLA TESI DI LAUREA

**USO DI MATRICI A BASE POLISACCARIDICA PER LA
DEPURAZIONE E PER IL RICICLO DI REFLUI CONCIARI**

RELATORE

Ch.mo Prof. Francesco Pirozzi

CORRELATORI

Dott. Biagio Naviglio

Dott.ssa Gelsomina Tortora

CANDIDATA

Luisa Pucci

MATR. 324/134

ANNO ACCADEMICO 2008/2009

Sintesi del lavoro di Tesi

Il settore conciario è uno dei settori più importanti per l'economia italiana. Da molti anni, infatti, l'alta moda si serve delle pelli per realizzare capi di abbigliamento, accessori, che hanno collaborato a rendere l'Italia leader internazionale nel settore. La lavorazione della pelle si può dividere in quattro grandi fasi:

1. fase di riviera che serve a predisporre la pelle nelle condizioni opportune per ricevere i prodotti conciati;
2. fase di concia che è la fase centrale della lavorazione della pelle, e consiste in un insieme di operazioni chimiche e meccaniche che servono a rendere la pelle imputrescibile;
3. fase comprendente i processi di:
 - ❖ riviera che serve a dare pienezza ai cuoi ed a migliorare la qualità del prodotto finale;
 - ❖ tintura che consiste nell'applicazione di sostanze coloranti sulla pelle allo scopo di migliorarne l'aspetto ed aumentarne il pregio;
 - ❖ ingrasso che ha lo scopo di impartire ai cuoi morbidezza lubrificando le fibre.
4. fase di rifinitura che migliora l'aspetto del pellame, conferendogli le caratteristiche atte alla vendita.

L'industria conciaria è una particolare tipologia di industria che recupera un sottoprodotto dell'industria della carne e lo trasforma in un prodotto industriale atto ad essere valorizzato per la produzione di articoli in pelle. Inevitabilmente la lavorazione della pelle produce un impatto sull'ambiente per effetto di emissioni in atmosfera da particolato e sostanze organiche volatili, rifiuti solidi consistenti in carniccio (parte grassa e proteica della pelle), scarti di rasatura, ritagli di pelle e fanghi, e scarichi idrici costituiti in prevalenza da cromo, C.O.D., solfuri, azoto ammoniacale, tensioattivi. L'impatto ambientale prodotto da una conceria è particolarmente rilevante infatti, a partire da 1000 kg di pelle bovina grezza, vengono prodotti solo 200 kg di pelle finita, quindi i rimanenti 800 kg vanno a costituire, in parte rifiuti solidi conciati, non conciati e finiti, e la restante parte finisce negli scarichi idrici come C.O.D., B.O.D., solidi sospesi, solfuri azoto ammoniacale e cromo nella forma trivalente. Il cromo, infatti, viene impiegato durante la fase di concia della lavorazione della pelle, allo scopo di stabilizzarne la struttura proteica. Il metallo, però, viene utilizzato in quantità molto maggiori rispetto a quelle strettamente necessarie in quanto la reazione tra pelle e conciante è piuttosto lenta e quindi l'eccesso di cromo si ritrova negli scarichi idrici.

In Italia gli scarichi idrici conciari vengono trattati da impianti di **depurazione consortile** e, pertanto, le industrie conciarie non generano direttamente fanghi, ma acque di scarico collettate al trattamento depurativo attraverso il sistema fognario. Esempi di impianti di depurazione consortile

sono l'impianto Aquarno che riceve le acque del distretto conciario Toscano, l'impianto di Arzignano che riceve i reflui del distretto conciario Veneto e l'impianto di Solofra che tratta le acque del distretto conciario Campano.

L'impianto di depurazione di Solofra riceve reflui conciarci misti a reflui civili. Dopo il trattamento depurativo condotto a Solofra, i reflui vengono collettati all'impianto di depurazione di Mercato San Severino dove subiscono ulteriori trattamenti. L'impianto di depurazione di Solofra dispone di una linea liquami e di una linea fanghi. Per quanto concerne la linea liquami, dopo le prime fasi di grigliatura, dissabbiatura e il passaggio nella vasca di equalizzazione, i reflui vengono sottoposti ad un trattamento chimico - fisico che facilita l'aggregazione di solidi sospesi in particelle di dimensioni maggiori in modo da facilitarne la sedimentazione. Durante il trattamento chimico-fisico vengono impiegati dei flocculanti quali PAC (polialluminio cloruro), calce, ed un ausiliario della flocculazione ovvero un polielettrolita anionico. Al trattamento chimico-fisico segue un trattamento biologico (consistente in denitrificazione, e ossidazione-nitrificazione), la sedimentazione secondaria e un flottatore finale. La linea fanghi tratta l'80% di fanghi provenienti dal trattamento chimico - fisico, ed il 20% di fanghi proveniente dal trattamento biologico. I fanghi vengono ispessiti, disidratati ed infine vengono sottoposti ad essiccamento termico, processo realizzato da pochi anni, allo scopo di ridurre i volumi di fango inviati in discarica. Gli scarichi conciarci, trattati negli impianti di depurazione, sono scarichi di natura complessa a causa dell'elevato contenuto di solidi sospesi, C.O.D., azoto, solfati e solfuri, sali disciolti e cromo e, quindi, il loro trattamento depurativo è difficile e costoso; per questa ragione, negli ultimi anni, si sta tentando di individuare delle soluzioni innovative in grado di condurre ai massimi rendimenti depurativi, con i minimi costi e difficoltà operative.

A tal proposito, con l'attività sperimentale svolta presso la Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle Materie Concianti di Napoli, è stata individuata una soluzione innovativa consistente nell'impiego di gusci di gamberi, ovvero prodotti di scarto delle industrie ittiche a matrice polissacaridica che, precedenti studi sperimentali, hanno dimostrato possedere capacità precipitanti e adsorbenti nei confronti del cromo. I gusci di gamberi, provenienti da un'industria conserviera in provincia di Trapani e la cui caratterizzazione è riportata in tabella 1, sono stati lavati, essiccati e triturati finemente ed impiegati per due diversi obiettivi:

1. depurare un reflu conciarco (la cui caratterizzazione è riportata in tabella 2), prelevato dopo la fase di grigliatura dell'impianto di depurazione di Solofra;
2. recuperare cromo da un bagno esausto di concia (la cui caratterizzazione è riportata in tabella 3), e riutilizzarlo per conciare delle pelli.

Parametri	Riferito al secco (%)
Umidità e sostanze volatili a 102°C	0
Residuo secco a 102°C	100
Sostanze minerali	50,6
Sostanze organiche	49,3
Contenuto polisaccaridico (chitina)	4,33
Contenuto proteico	44,9
CaCO ₃	37,5

Tabella 1 - Caratterizzazione dei gusci di gamberi

Parametri	Unità di misura	Valori
pH	U. pH	4,13
Volume sedimentato dopo 24 ore	ml/l	6,7
Cloruri	mg/l	2.127
C.O.D.	mg/l	6.828
Cr	mg/l	99,8
Al	mg/l	35,5
Fe	mg/l	5,5

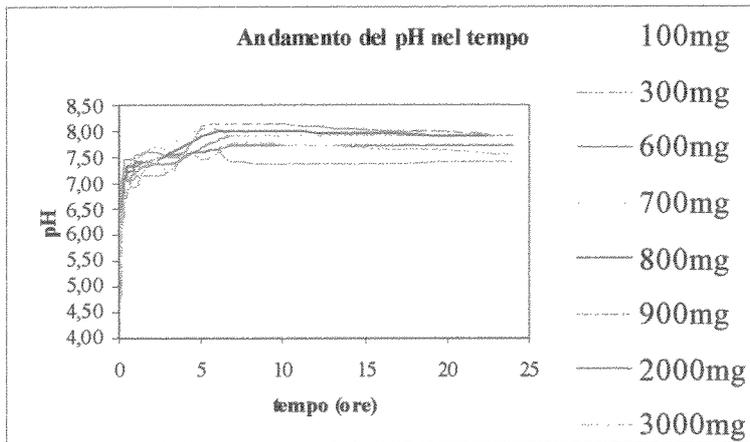
Tabella 2 - Caratterizzazione del refluo

Parametri	Tal quale (%)	Riferito al secco (%)
Umidità e sostanze volatili a 102°C	90,5	
Residuo secco a 102°C	9,5	100
Ceneri a 550°C	7,7	80,6
Ceneri a 800°C	7,3	76,5
Sostanze organiche	1,8	19,4
Azoto totale	0,1	1,1
Solfati totali	2,9	30,4
Ossido di cromo	0,9	9,8
Basicità	38	-
C.O.D. (mg/l di O ₂)	34600	
Na	-	13,1
Ca	-	0,8
Mg	-	1,4
Al	-	0,0087

Tabella 3 - Caratterizzazione bagno esausto di concia

I parte del lavoro sperimentale: Depurare un refluo conciario

Per la prima parte del lavoro sperimentale, è stato monitorato il pH in un tempo compreso tra 15 minuti e 24 ore, per 8 campioni di 50 ml di refluo, a cui sono stati aggiunti quantitativi crescenti (100 mg - 3000 mg) di gusci di gamberi triturati finemente. L'aggiunta di gusci al refluo ha prodotto un incremento del pH secondo un andamento crescente e poi tendente a stabilizzarsi nel tempo (figura 1).

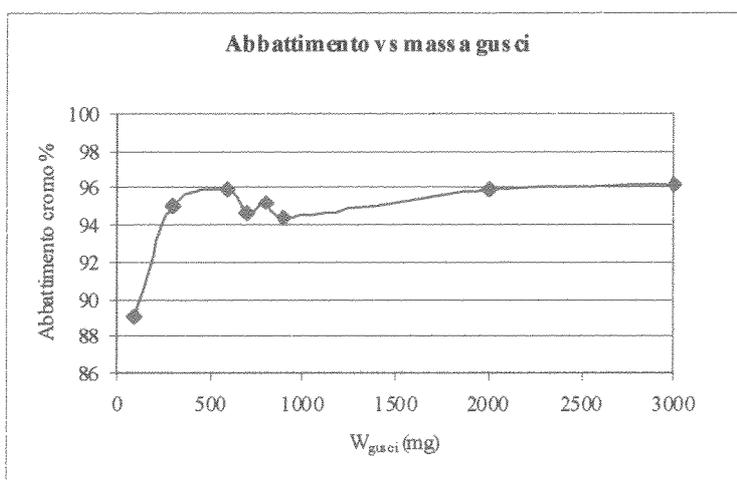


Da un confronto dei valori di pH rilevati dopo 24 ore, si è potuto constatare un aumento di pH dal valore 4,13 per refluo tal quale, a pH 7,9 dopo trattamento con i quantitativi 600 mg - 900 mg di gusci.

Figura 1

Monitorando la concentrazione di cromo residuo nel refluo dopo 24 ore di reazione con gusci, si è potuto rilevare che, a partire da un impiego di 600mg, si raggiunge il massimo valore di pH (7,9) e di abbattimento di cromo (96% circa). L'impiego di quantitativi di gusci di gamberi molto maggiori, rende più difficile la dispersione dei gusci nel refluo, infatti, per essi, si rileva un incremento di pH leggermente inferiore rispetto al precedente (pH =7,54) ma uno stesso valore percentuale di abbattimento di cromo. La rimozione del cromo nel refluo è, quindi, dovuta all'effetto sinergico di più meccanismi:

- ❖ *precipitazione*: la precipitazione del cromo avviene con l'innalzamento del pH fino a valori che garantiscono la formazione di $\text{Cr}(\text{OH})_3$;
- ❖ *adsorbimento*: maggiore è il quantitativo di gusci impiegato, tanto più i metalli presenti nel refluo sono a contatto con la matrice adsorbente (gusci).



L'individuazione della “condizione ottimale”, ricade su un quantitativo di gusci di gamberi pari a 600 mg in quanto, a partire da tale condizione, si rileva una diminuzione del gradiente di miglioramento dell'efficienza di abbattimento del cromo (figura 2).

Figura 2

Successivamente è stato determinato il C.O.D. dopo trattamento del refluo con il quantitativo ottimale di gusci. Oltre alla capacità di rimozione del cromo è, infatti, necessario valutare se

l'impiego di una matrice organica, come i gusci di gamberi, comporti un incremento del valore di C.O.D. I risultati sperimentali hanno dimostrato che l'utilizzo di gusci di gamberi non comporta un incremento di C.O.D., ma al contrario un abbattimento importante. Sebbene, infatti, il lavaggio dei gusci determini un rilascio di C.O.D., tale valore è compensato dalla quantità rimossa dal refluo nel corso del trattamento con i gusci, pari al 77% per effetto della capacità adsorbente dei gusci nei confronti dei metalli e in particolare del cromo, ma anche del C.O.D.

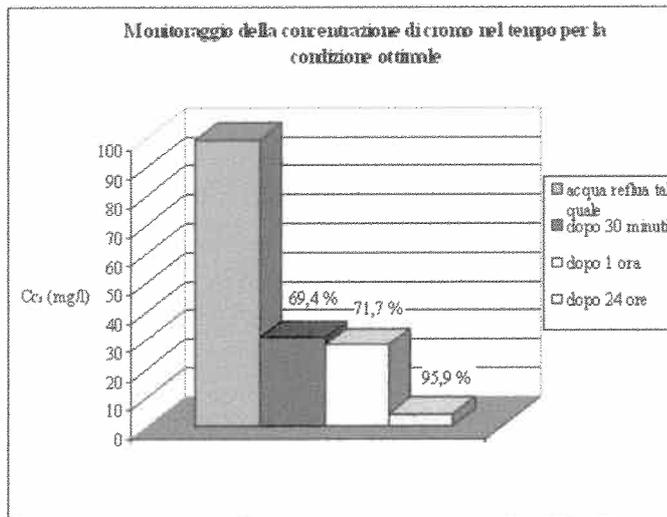


Figura 3

Poiché i meccanismi alla base della produzione di un materiale fangoso, che rimuove il cromo dalla

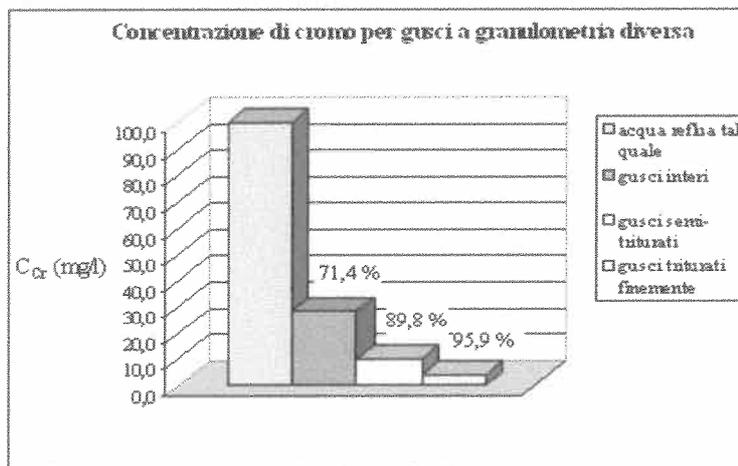


Figura 4

soluzione, sono adsorbimento e precipitazione, per poter appurare quali tra i due meccanismi sia quello maggiormente incidente, è stata effettuata la caratterizzazione di due volumi di refluo (50 ml) contenenti 600 mg di gusci a diversa granulometria: per un campione sono stati adoperati gusci tritati in scaglie, mentre per l'altro gusci interi.

Visti gli interessanti risultati ottenuti dalle prove compiute, è stato **ottimizzato il processo di precipitazione** realizzato con 600 mg di gusci in 50 ml di refluo, monitorando la variazione di concentrazione di cromo dopo 30 minuti, 1 ora e 24 ore.

Come si può osservare in figura 3, il massimo abbattimento di cromo, pari al $\approx 96\%$, viene raggiunto solo dopo 24 ore, ma è sufficiente un breve tempo di reazione (30 minuti) per garantire un abbattimento del 70% circa.

nell'acqua reflua e quindi consentire ai gusci di esercitare al meglio il loro effetto adsorbente sul cromo contenuto nel refluo. E' da ricordare, infatti, che l'adsorbimento è quel fenomeno fisico - chimico che consente ad una matrice solida di trattenere sulla sua superficie molecole, gruppi ionici o corpi colloidali contenuti nelle soluzioni che con essa vengono a contatto. Risulta quindi chiaro che per l'abbattimento del cromo da parte dei gusci di gamberi, l'adsorbimento prevale sul fenomeno di precipitazione.

In base ai risultati finora mostrati, è evidente l'efficacia dei gusci di gamberi nella rimozione del cromo. Per verificare la convenienza del loro impiego, è stato effettuato un confronto tra i risultati ottenuti dopo trattamento con gusci e quelli conseguiti dopo trattamento di 50 ml di refluo con i prodotti flocculanti che normalmente vengono impiegati nell'impianto di depurazione di Solofra.

I risultati ottenuti (tabella 4) con l'impiego di gusci sono particolarmente positivi, in quanto si produce minore quantitativo di fango, maggiore abbattimento di C.O.D. ed un abbattimento di cromo confrontabile con quello prodotto con l'impiego di flocculanti.

Parametri	Unità di misura	Effluente iniziale	Acqua dopo tratt. con gusci	Acqua dopo tratt. con flocculanti tradizionali
Fango	g/l		95,7	140
C.O.D.	mg/l	6.828	1.560	2.520
Cromo	mg/l	99,8	4,1	2,2

Tabella 4

I gusci di gamberi, quindi, potrebbero risultare un' ottima alternativa ai prodotti flocculanti, non solo per i risultati particolarmente positivi ottenuti, ma anche perché sono prodotti di scarto e quindi di costo praticamente nullo.

II parte del lavoro sperimentale: Recupero di cromo da un bagno esausto e suo riutilizzo per la concia delle pelli

Per la II parte del lavoro sperimentale, sono stati aggiunti 18 g di gusci di gamberi finemente triturati, in 800 ml di bagno esausto di concia. Il bagno esausto di concia impiegato è un'acqua di scarico derivante dalla fase di concia della lavorazione della pelle, proveniente dal polo conciario di S. Croce sull'Arno in Toscana. L'aggiunta dei gusci al bagno ha prodotto un abbattimento rilevante di cromo pari al 98,7% che si ritrova legato ai gusci sottoforma di precipitato. Il precipitato cromo-gusci opportunamente modificato, è stato utilizzato per conciare due pelli ovine piclate, ovvero pelli che hanno subito le fasi di lavorazione delle pelli precedenti alla concia.

La prima prova di concia è stata effettuata utilizzando come conciante una *soluzione acquosa con precipitato cromo-gusci a pH controllato (pH=3,10)*. Il pH della soluzione è stato corretto con

acido solforico in quanto l'impiego del precipitato tal quale avrebbe causato una reazione con la parte superficiale della pelle per effetto del suo elevato valore di pH ($\approx 6,0$) in confronto a quello della pelle piclata ($\approx 3,0$), impedendo al conciante di diffondersi in sezione. La seconda prova di concia è stata effettuata utilizzando come conciante una *soluzione basificata di cromo scompiessato*: e' stato recuperato il cromo dal precipitato utilizzando una soluzione di acido solforico e acqua. La soluzione è stata successivamente basificata con carbonato di sodio per conferirle potere conciante. Dopo la concia le pelli sono state tinte ed ingrassate fino ad ottenere cuoi ad uno stato semi-finito a cui manca solo la fase di rifinitura. Sulle pelli sono state condotte alcune determinazioni, ed in particolare è stata determinata la temperatura di contrazione T_c , ovvero la temperatura a partire dalla quale la pelle comincia a denaturarsi. La pelle che ha mostrato le caratteristiche migliori è la pelle conciata con precipitato cromo-gusci. Su tale pelle è stata inoltre effettuata un'analisi al microscopio elettronico dalla quale si è evinto che il cromo è riuscito a diffondersi in maniera piuttosto omogenea lungo la sezione della pelle; la migrazione del metallo è risultata maggiore alle estremità della sezione analizzata (lato fiore e lato carne), perché tali parti sono più esposte all'azione del conciante.

In **conclusione**, quindi, l'impiego di gusci di gamberi al refluo in ingresso all'impianto di depurazione di Solofra ha prodotto:

1. abbattimento di cromo rilevante, pari al 96%;
2. abbattimento del C.O.D. del refluo del 77%;
3. minore quantitativo di fango rispetto a quello prodotto dai consueti flocculanti utilizzati negli impianti di depurazione;
4. minore inquinamento rispetto ai prodotti chimici della flocculazione, in quanto i gusci di gamberi sono prodotti di natura organica e quindi biodegradabili;
5. nobilitazione di un prodotto di scarto.

Nell'ottica di una futura applicazione industriale dei gusci di gamberi, potrebbe risultare interessante individuare il più appropriato sistema di separazione dei gusci dal refluo.

L'impiego di gusci di gamberi al bagno esausto di concia ha permesso di:

1. nobilitare due materiali di scarto (gusci di gamberi e bagno esausto di concia);
2. recuperare efficacemente il cromo dal bagno per riutilizzarlo ai fini di una nuova concia della pelle.

Le prove di concia eseguite, non escludono la possibilità di ottimizzare il riutilizzo del precipitato prodotto dal trattamento con gusci per nuove prove di concia e migliorarne il processo di basificazione del cromo recuperato dal bagno esausto.