



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base
Tesi di Laurea
in
Ingegneria per l’Ambiente e il Territorio

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale

*Tecniche di rimozione del cromo
da reflui di industrie conciarie*

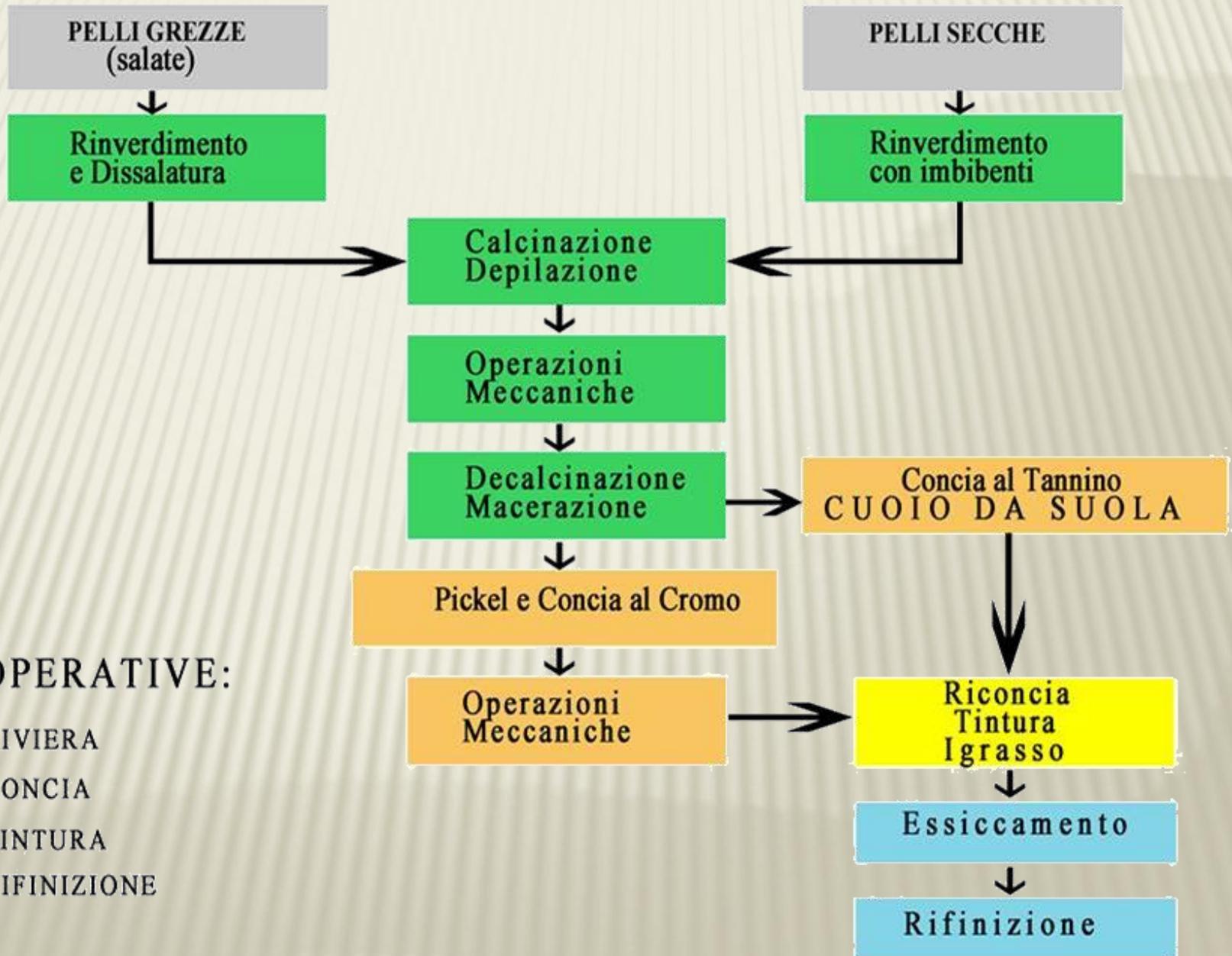
Relatore:
Ch.mo Prof.
Bruno de Gennaro

Candidato:
Salvatore Di Biase
Matr. N49/144

LAVORI DI RIVIERA



PROCESSO PRODUTTIVO DELLE CONCIERIE



FASI OPERATIVE:

RIVIERA

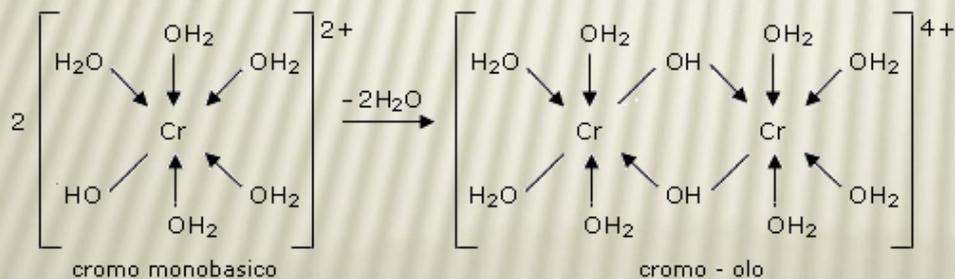
CONCIA

TINTURA

RIFINIZIONE

IL CROMO

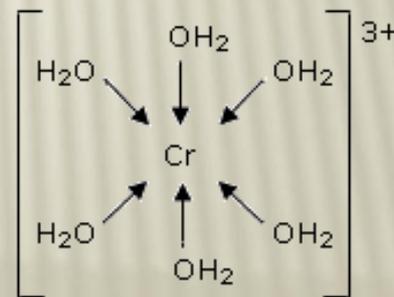
Il cromo allo stato di elemento neutro possiede 24 elettroni, mentre nella forma di ione trivalente ne presenta solo 21: per questo motivo il Cr^{3+} coordina facilmente gruppi elettronici donatori H_2O , OH^- , e i gruppi COO^- del collagene. Quando si è in presenza di una soluzione acida – come nel caso della concia – aumentando opportunamente il pH, le molecole d'acqua presenti nella sfera di coordinazione del cromo verranno gradualmente sostituite da gruppi carbossilici OH^- . Sono proprio questi gruppi OH^- che generano dei ponti di legame tra vari atomi di cromo; tale processo è detto *olazione*.



processo di olazione

IL CROMO NELLA CONCIA

Il cromo che viene utilizzato nella concia è il Cr(III) sotto forma di sali basici; lo ione Cr(III) è instabile e tende a reagire con dei leganti al fine di pervenire ad uno stato di arrangiamento elettronico completo; ciò è reso possibile grazie all'ibridazione dei sei orbitali vuoti ($2d$, $1s$, $3p$) che formano sei orbitali ibridi d_2sp_3 , i quali possono essere riempiti dai doppietti elettronici liberi dei leganti. In soluzione acquosa il Cr(III) è in forma di ione *esaquocromo*, ossia lega coordinatamente sei molecole di acqua che si dispongono ai vertici di un ottaedro di cui l'atomo di Cromo occupa il centro.



ione esaquocromo

PROBLEMI DERIVANTI DAL CROMO

È stato accertato che della quantità di ossido di cromo offerto alla pelle, circa 18-24 g/L di bagno, solo i 2/3 vengono fissati, mentre la parte rimanente si trova nel bagno refluo e comporta i seguenti problemi:

- ▶ Presenza di cromo trivalente non fissato nei bagni di concia esausti
- ▶ Fanghi di depurazione contenenti cromo
- ▶ Residui solidi derivanti dalle operazioni meccaniche



RIMOZIONE CROMO

I Sali di cromo in acqua subiscono un processo di idrolisi con liberazione di ioni idrogeno, che rendono acida la soluzione; si tratta di una *deprotonazione* nella quale vengono espulsi ioni H^+ , mentre quelli OH^- rimangono coordinati al cromo. Si formerà così *l'idrossido di cromo* che precipiterà allontanando il conciante dalla soluzione.

L'*OMS* (*Organizzazione Mondiale della Sanità*) ha imposto delle limitazioni sulla presenza di Cromo nelle acque

<i>Valore guida provvisorio</i>	0,05 mg/l per il cromo totale. Tale valore è definito provvisorio in seguito alle incertezze relative al database tossicologico
<i>Presenza</i>	La concentrazione di cromo nelle acque destinate al consumo umano è di norma inferiore a 2 µg/l sebbene siano noti casi di concentrazioni superiori a 120 µg/l
<i>Base per la definizione del valore guida</i>	Non si dispone di studi sulla tossicità adeguati alla definizione di NOAEL (dose senza effetto avverso osservabile)
<i>Limite di rilevabilità</i>	0,05 – 0,2 µg/l per il cromo totale determinato con Spettrometria di assorbimento atomico
<i>Concentrazione minima raggiungibile mediante trattamento</i>	0,015 mg/l mediante coagulazione

METODI RIMOZIONE CROMO

Per rientrare nei limiti imposti dall'attuale legislazione, i bagni esausti di concia devono essere sottoposti a trattamenti di depurazione al fine di recuperare e riutilizzare il cromo.

METODI TRADIZIONALI

Storicamente i metodi più utilizzati a tale scopo sono:

- ▶ Precipitazione
- ▶ Adsorbimento su carboni attivi
- ▶ Processi a membrana

METODI INNOVATIVI

I metodi su cui negli ultimi anni si sta concentrando la sperimentazione sono:

- ▶ Resine a scambio ionico
- ▶ Tecnologie pulite nelle singole fasi
- ▶ La concia al ferro

PRECIPITAZIONE

Il più tradizionale metodo utilizzato per il recupero del cromo è quello basato sulla precipitazione diretta del cromo come idrossido a pH compreso tra 8-8.5, e successiva trasformazione in solfato basico mediante acidificazione con acido solforico. Il processo consta delle seguenti fasi:

- ▶ *Grigliatura*: separazione fisica del liquido dai residui grossolani
- ▶ *Omogeneizzazione*: si fissa il valore del pH di tutti i liquidi presenti nella vasca a 3.5
- ▶ *Neutralizzazione*: si aggiunge soda al 50% per portare il pH a valori più alti (8-9)
- ▶ *Flocculazione*: il cromo si separa dal resto dei liquidi
- ▶ *Filtrazione*: attraverso due filtri pressa il pannello di cromo si separa dal liquido residuo
- ▶ *Dissoluzione*: al pannello di cromo si aggiunge H_2SO_4 in modo da ottenere solfato basico. Segue grigliatura secondaria
- ▶ *Brillantatura*: abbatte i valori di oli e impurezze tramite aggiunta di farina fossile
- ▶ *Stoccaggio*: sul prodotto stoccato si eseguono analisi chimiche per verificare la qualità del prodotto

Il CRC di Santa Croce, oltre a realizzare a scala industriale la rimozione del cromo tramite precipitazione tradizionale, ha studiato anche altri metodi per il riutilizzo del cromo, come ad esempio l'utilizzo di Ossido o Idrossido di Magnesio in soluzione alcalina:



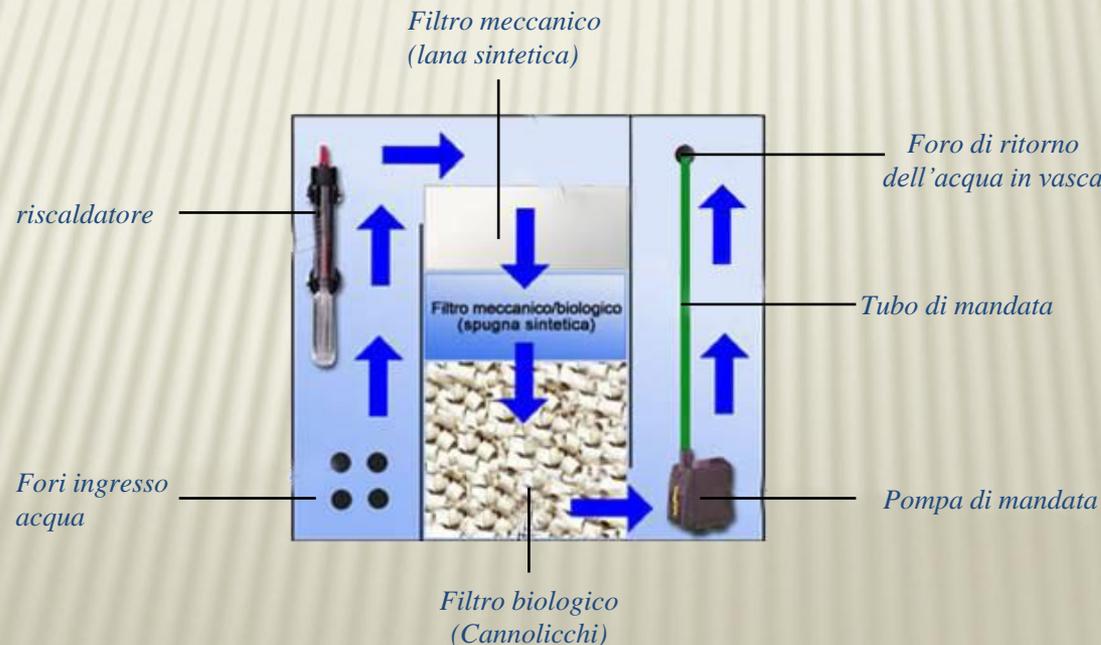
il Consorzio Rimozione Cromo di Santa Croce



filtropressa

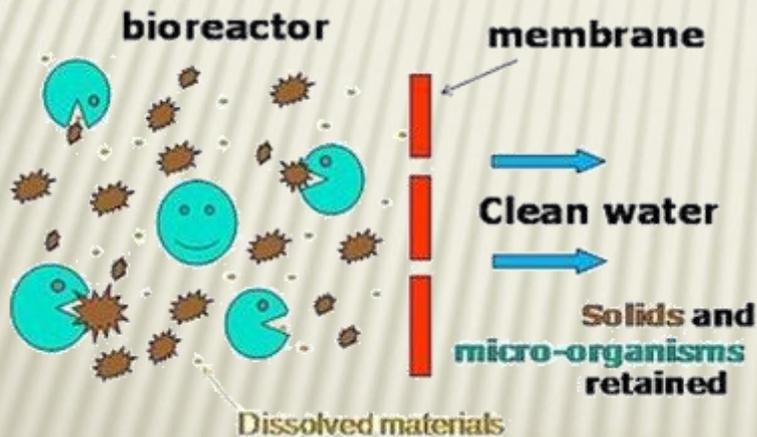
ADSORBIMENTO SU CARBONI ATTIVI

- ▶ *Adsorbimento*: processo chimico-fisico che consente il trasferimento di uno o più composti da una fase liquida a una fase solida a causa di forza di attrazione che si generano sulla superficie di interfaccio liquido/solido
- ▶ *Carbone attivo*: materiale adsorbente prodotto da diverse sostanze (legno, ossa, noci) a seguito di processi di disidratazione e attivazione
- ▶ *Processo di attivazione*: permette di garantire al prodotto la caratteristica di porosità

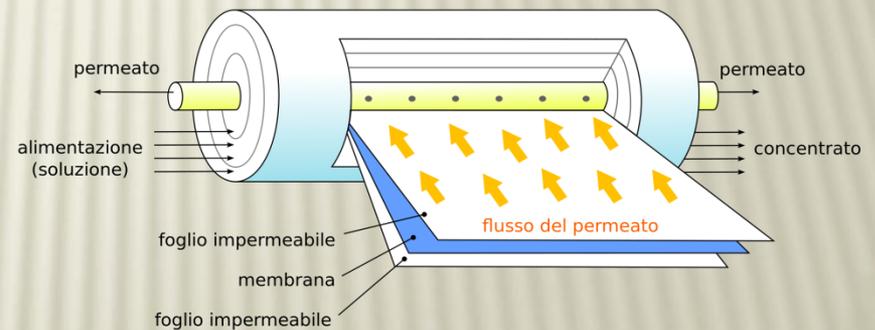


PROCESSI A MEMBRANA

Si possono classificare all'interno dei processi di filtrazione. I filtri si distinguono a seconda della direzione della ritenzione, del materiale e della porosità. I **MBR** (*Membrane Biological Reactor*) portano vantaggi notevoli alla depurazione dei reflui liquidi, sia volumetrici che economici che di resa. I reflui conciarari vengono trattati con processi di micro-nano-ultra filtrazione e osmosi inversa, ossia processi in cui la forza motrice di separazione è quella transmembranica.



funzionamento bioreattori



modulo ad avvolgimento a spirale

RESINE A SCAMBIO IONICO

Le resine a scambio ionico trattengono i sali disciolti e permettono la depurazione parziale o totale di effluenti diluiti o concentrati. Gli scambiatori di ioni sono costituiti da resine che si presentano in forma di piccole sfere provviste di gruppi funzionali attivi; tali resine hanno la capacità di scambiare i loro ioni mobili con ioni della stessa carica contenuti nelle soluzioni con cui entrano in contatto. Gli studi per il recupero del Cromo (III) dai bagni di concia mediante resine si sono sviluppati in due direzioni diverse.

Adsorbimento di Cromo (III)

Con il metodo IERECHROM si prevede di portare la resina – cationica – in forma sodica per poter trattenere gli ioni cromo. Una volta realizzato questo adsorbimento, è necessario estrarre gli ioni dalla resina. Ciò avviene secondo la reazione:



Dove: R = Resina; Me = Cromo

Adsorbimento di Cromo (VI)

Questo metodo utilizza una resina anionica capace di recuperare il Cr(III) dai bagni concia dopo averlo trasformato tramite ossidazione in Cr(VI). Nella fase di adsorbimento la resina riesce a trattenere due ioni Cr(VI) e rilasciare ioni solfato. Dopodichè si procede alla riduzione del dicromato a Cr(III) tramite perossido di idrogeno.



TECNOLOGIE PULITE NELLE SINGOLE FASI

Progetto LIFE: Conceria NUTI IVO

La Conceria NUTI IVO – Santa Croce sull’Arno – ha messo a punto un nuovo sistema produttivo, basato sulla compatibilità di tecnologie innovative impiegate nelle singole operazioni del processo conciario.

È stato possibile quantificare l’impatto ambientale delle singole fasi e razionalizzare e ottimizzare le tecnologie in un ciclo produttivo completo, dalla materia prima fino al prodotto finito, permettendo da un lato la salvaguardia dell’ambiente, dall’altro di ottenere prodotti di alto livello commerciale con *tempistiche ridotte e costi contenuti*.

	Concia tradizionale Kg inquin./tonn. pelli lavorate	Concia ecologica Kg inquin./tonn. pelli lavorate
COD tal quale	179,0	124,7
COD filtrato	115,9	92,6
SS	72,7	43,6
Solfuri	3,9	1,6 ⁽¹⁾ 0,4 ⁽²⁾
Cloruri	91,7	62,4
Solfati	30,8	25,5
Ammoniaca	8,5	2,3
Cromo	6,5 ⁽³⁾ 1,2 ⁽⁴⁾	1,3 ⁽⁵⁾

(1) Senza ricircolo del bagno di calcinaio

(2) Con ricircolo del bagno di calcinaio

(3) Senza recupero del cromo

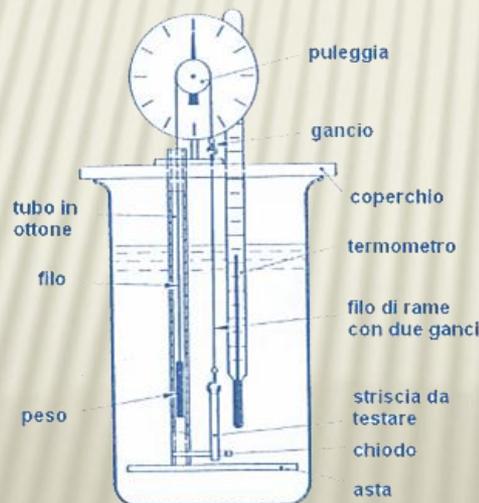
(4) Con recupero del cromo

(5) Senza recupero del cromo ma con concia a d alto esaurimento

ALTERNATIVE SPERIMENTALI AL CROMO

Considerate le similitudini chimiche in fase acquosa, i sali di Fe(III) vengono spesso considerati una potenziale alternativa ai sali di cromo, anche se la concia al ferro presenta ancora alcuni svantaggi rispetto a quella al cromo. In uno studio condotto dal **CLRI** – *Central Leather Research Institute*, Adyar, India – si è tentato di far fronte ai problemi associati alla concia al ferro per la produzione di pelle e cuoio come abbigliamento. È stato quindi messo a punto, *standardizzato*, un nuovo metodo di concia al ferro che conferisce la giusta morbidezza e lavorabilità alle pelli e, soprattutto, riesce ad ottenere valori di esaurimento del ferro e del cromo fino a valori del 96%.

La *prova a contrazione manuale*, ha evidenziato che le pelli conciate al ferro sono in grado di sostenere la prova all'ebollizione con *temperatura di contrazione* $T_s > 100^\circ\text{C}$.



La sperimentazione è stata seguita con delle continue analisi al *microscopio elettronico a scansione* per valutare gli effetti sulle caratteristiche strutturali della pelle ottenuta. I risultati di tali analisi sono stati poi confrontati con quelli della pelle concia al cromo.



**GRAZIE
PER
L'ATTENZIONE**