I DEEP EUTECTIC SOLVENTS (DES) ED IL LORO POSSIBILE IMPIEGO NELLE FASI DI RIVIERA DEL PROCESSO CONCIARIO

PARTE 2

I Deep Eutectic Solvents (DES) sono miscele eutettiche composte tipicamente da un sale di ammonio quaternario e un donatore di legami a idrogeno, che formano un liquido a temperature significativamente più basse rispetto ai loro componenti solidi. Vengono considerati i "liquidi ionici di nuova generazione" grazie alla bassa volatilità e all'elevato potere solvente, ma con il vantaggio di essere più economici, facili da preparare e altamente biodegradabili. Queste proprietà chimico-fisiche uniche rendono i DES candidati ideali per ridisegnare processi chimici con l'obiettivo di minimizzare l'impatto ambientale e il consumo idrico.

L'applicazione dei DES nella riviera non è una semplice sostituzione di solvente, ma una reingegnerizzazione del processo basata su meccanismi d'azione unici.

1. Applicazione finalizzata al rigonfiamento controllato e disgregazione della matrice extracellulare

La calce nel processo tradizionale induce un rigonfiamento osmotico intenso e difficilmente controllabile. I DES, invece, agiscono con un meccanismo più sofisticato. Grazie alla loro capacità di formare legami a idrogeno, possono interagire e interrompere il reticolo di legami a idrogeno nativo che stabilizza la struttura del collagene e, soprattutto, dei glicosaminoglicani (GAGs) e dei proteoglicani. Queste macromolecole costituiscono la matrice che cementa le fibre di collagene. I DES sono in grado di solubilizzare selettivamente questi componenti, "aprendo" la struttura fibrosa del derma in modo molto più delicato e uniforme rispetto alla calce. Questo facilita la successiva rimozione di altre impurità e prepara la pelle alla concia in modo ottimale.

2. Azione sinergica con gli enzimi

Questo è l'aspetto più innovativo. L'ambiente acquoso tradizionale non è sempre ideale per l'attività enzimatica. I DES possono agire come un mezzo di reazione superiore:

- **Aumento della stabilità enzimatica:** è stato dimostrato che alcuni DES possono stabilizzare la struttura tridimensionale degli enzimi, mantenendoli attivi a temperature più elevate e per tempi più lunghi.
- **Miglioramento dell'Accessibilità al Substrato:** pre-trattando la pelle con un DES, la struttura del follicolo pilifero viene rigonfiata e resa più permeabile. Questo permette alla cheratinasi di raggiungere il suo sito d'azione (la base del pelo) in modo molto più rapido ed efficiente. L'effetto si può tradurre in una depilazione più veloce, più completa e che richiede una minore quantità di enzima.

3. Azione Depilante Diretta

Alcuni DES, in particolare quelli a base di urea o tiourea, hanno mostrato di possedere una capacità intrinseca di indebolire la base del pelo, agendo essi stessi come agenti "hair-loosening". Questo potrebbe portare a processi in cui l'uso di enzimi è drasticamente ridotto o, in alcuni casi, eliminato, semplificando ulteriormente il processo.

Dati Quantitativi e Tabelle Comparative

L'efficacia dei sistemi DES è stata validata da numerosi studi scientifici di cui si riportano i dati.

Tabella 1: confronto meccanicistico e ambientale dei sistemi di riviera

Parametro	Sistema Tradizionale (Solfuro/Calce)	Sistema Enzimatico (in Acqua)	Sistema Ibrido DES-Enzima
Agente di Rigonfiamento	Calce	Acqua/Alcali deboli	DES (Rottura legami H)
Agente Depilante	Sodio Solfuro	Cheratinasi	Cheratinasi + DES
pH di Processo	12.0 - 13.0	8.0 - 11.0	7.0 - 9.0
Solfuri nel Refluo	Elevati (>2000 mg/L)	Assenti	Assenti
COD del Refluo	Molto Elevato	Ridotto del 40-50%	Ridotto del 60-70%
Consumo Acqua	Elevato	Elevato	Drasticamente Ridotto (il DES è il solvente)
Recupero Sottoprodotti	Nessuno (pelo distrutto)	Pelo/Cheratina	Pelo/Cheratina + Recupero e Riciclo del DES

Tabella 2: esempi di DES studiati per applicazioni conciarie

Accettore HBA	Donatore HBD	Rapporto Molare	Proprietà e Applicazioni Chiave
Cloruro di Colina (ChCl)	Urea	1:2	Eccellente per il rigonfiamento del collagene e la depilazione. Il più studiato e a basso costo.
Cloruro di Colina (ChCl)	Glicerolo	1:2	Meno viscoso, buona compatibilità con enzimi, efficace per la rimozione dei grassi (sgrassaggio).
Cloruro di Colina (ChCl)	Acido Lattico	1:2	DES acido, studiato per processi di piclaggio e concia "pickle-free".
Betaina	Urea	1:3	Elevata biodegradabilità, buone performance di depilazione.

Sfide Tecnologiche e Prospettive Future

Nonostante l'enorme potenziale, l'adozione industriale dei DES su larga scala richiede il superamento di alcune sfide significative:

- *costo e produzione su larga scala*: sebbene i componenti base (es. colina, urea) siano economici, il costo complessivo di un DES purificato può essere superiore a quello dei prodotti chimici di base.
- *viscosità*: molti DES sono significativamente più viscosi dell'acqua, il che può rallentare la penetrazione nella pelle e richiedere modifiche ingegneristiche ai bottali per garantire un'azione meccanica efficace.
- *recupero e riciclo***:** questa è la sfida più critica e, al contempo, la più grande opportunità. Per essere economicamente e ambientalmente sostenibile, il DES deve essere recuperato dalla pelle e dai bagni esausti e riciclato. Le tecniche studiate includono la distillazione sottovuoto (per rimuovere l'acqua assorbita), la precipitazione con anti-solvente o la nanofiltrazione. Un ciclo chiuso efficiente renderebbe il processo estremamente vantaggioso.

Prospettive Future:

- *processi integrati*: sviluppo di un processo "one-pot" in cui sgrassaggio, depilazione e addirittura la prima fase di concia avvengono nello stesso bagno a base di DES, semplicemente modificando la temperatura o aggiungendo un reagente.
- *DES multifunzionali*: progettazione di DES in cui il componente HBD ha anche una funzione conciante (es. acidi dicarbossilici), portando a processi di concia "all-in-one" senza acqua e senza sali.
- *estrazione di valore*: utilizzo dei DES esausti, carichi di grassi e proteine, come materia prima per estrarre composti di valore (es. acido ialuronico, collagene) prima del riciclo del solvente.

Conclusioni

I Deep Eutectic Solvents non sono semplicemente un'alternativa "più verde" ai solventi tradizionali; rappresentano un cambio di paradigma che permette di re-immaginare la chimica della riviera. Sfruttando meccanismi di interazione molecolare controllati invece della reattività chimica aggressiva, i DES offrono la possibilità concreta di un processo conciario a ciclo quasi chiuso, con un consumo d'acqua prossimo allo zero, senza solfuri e calce.

Riferimenti Bibliografici

1. Zhao, W., Li, Y., Pu, S., Wang, Y., & Li, H. (2020). *An integrated clean process for unhairing and fiber opening using a deep eutectic solvent and an enzyme.* Journal of Cleaner Production, 243, 118629.
2. Sivagnanam, S. P., Vankaylapati, S., & Sekaran, G. (2021). *Deep eutectic solvent as a green solution for the valorization of tannery solid waste into protein hydrolysate.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 9(1), 387-397.
3. Bai, W., Li, Y., Zhang, Y., Wang, Y., & Li, H. (2022). *A sustainable and efficient unhairing process using a recyclable deep eutectic solvent.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 10(25), 8146–8155.
4. Long, J., Liu, X., Chen, J., & Shi, B. (2023). *Deep Eutectic Solvent-Based Aqueous Two-Phase System for Simultaneous Unhairing and Degreasing of Raw Hides.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 62(1), 369–379.
5. A.P. Abbott, Omaymah Alaysuy, A. Paula M. Antunes, Andrew C. Douglas, Jeffry Guthrie-Strachan, William R. Wise (2015). *Processing of Leather Using Deep Eutectic Solvents*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Vol 3, Issue 6

12/11/2025

Dott. L. Esposito