



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101997900633122
Data Deposito	28/10/1997
Data Pubblicazione	28/04/1999

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	D		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	27	K		

Titolo

PROCESSO E IMPIANTO PER L'ESTRAZIONE E CONCENTRAZIONE DEL TANNINO DA LEGNO
E ALTRI PRODOTTI NATURALI

DESCRIZIONE

della domanda di Brevetto per Invenzione Industriale dal titolo:
"PROCESSO E IMPIANTO PER L'ESTRAZIONE E CONCENTRAZIONE DEL
TANNINO DA LEGNO E ALTRI PRODOTTI NATURALI"

a nome di PRORAS S.r.l. e ADES S.r.l.

entrambe con sede in ROMA

Inventori designati: MUSTACCHI Carlo, MATTURRO Giacomo, DANESI
Paolo, FESTUCCIA Andrea

Depositata il con il n.

* * * * *

Campo dell'invenzione

La presente invenzione è relativa a un processo e all'impianto
per l'estrazione e la concentrazione del tannino da legno e da
altri prodotti naturali solidi che lo contengono.

Arte nota

Con la parola tannino, nella presente descrizione si fa
riferimento a una classe di prodotti, i tannini vegetali,
costituita da prodotti naturali contenuti in varie parti di
alberi e piante (foglie, frutti, corteccia, legno e radici). I
tannini sono composti organici complessi ed è difficile dare una
caratterizzazione particolareggiata dei relativi componenti, essi
si possono comunque definire come una miscela di polifenoli con
pesi molecolari fra 500 e 3000 dalton.

La proprietà fondamentale dei tannini è quella di combinarsi con
il collagene e le altre sostanze di natura proteica delle pelli

animali, trasformandole in cuoio. I tannini trovano impiego, oltre che nell'industria conciaria, fra l'altro anche come mordensanti per l'applicazione di coloranti, nella preparazione di inchiostri da stampa, per usi enologici e farmaceutici.

Le fonti primarie di tannino sono: il legno di castagno, di quebracho, le foglie di sommaco, il legno e la corteccia di alcune querce, il mirabolano.

Il processo di estrazione del tannino dai prodotti vegetali che lo contengono è di tipo tradizionale e si basa su un'estrazione con acqua calda mediante bollitura, la soluzione così ottenuta viene poi concentrata per evaporazione. Questo modo di operare era già noto sin dall'inizio di questo secolo e sostanzialmente nulla si è fatto per modificarlo, salvo sostituire la tradizionale bollitura in vasche con un'estrazione in controcorrente, che in ogni caso non comporta una maggiore efficienza di estrazione, visto che la soluzione tannica finale è sempre poco concentrata (circa fino al 5% in peso).

Secondo la tecnica convenzionale, descritta in M. Giua "Trattato di Chimica Industriale" UTET, 45-49 (1973) il legno, preventivamente sminuzzato, viene caricato in una batteria di autoclavi che lavorano in controcorrente, in modo che l'acqua, come soluzione fresca, incontri il legno quasi esaurito, mentre la soluzione uscente, arricchita in tannino, scioglie il tannino presente in alta concentrazione nel legno fresco in entrata alle autoclavi. Il suddetto trattamento, detto anche lisciviazione, viene

condotto in acqua, in genere ad una temperatura di circa 110-120°C e alla pressione massima di 0,8 bar per circa 6 ore, con un rapporto acqua/legno di circa 2-2,4 in peso. Da questa fase di bollitura in genere si ottiene una soluzione al 4-5% in peso di tannino, con un rendimento di estrazione di circa 60-65% (R. Jullien, Durand Ayme "Le tannage vegetal", Centre Technique de Cuir Ed., pagg. 20-52, (1980)). Dopo chiarificazione per decantazione, la soluzione tannica viene concentrata in evaporatori multipli, sottovuoto per limitare l'ossidazione del tannino, fino alla concentrazione voluta, in genere 40-50% in peso. La soluzione può essere così stoccata, previa aggiunta di additivi stabilizzanti in sè noti, o ulteriormente trattata, ad esempio essiccata a polvere, ad esempio per atomizzazione.

Gli inconvenienti principali, che rendono assolutamente inaccettabile la tecnica sommariamente descritta sopra, sono: i bassi rendimenti di estrazione e i troppi volumi d'acqua impegnati, oltre alla troppa energia consumata per la successiva evaporazione dell'acqua stessa. La presente invenzione si propone di ovviare agli inconvenienti derivanti dai procedimenti dell'arte.

Sommario dell'invenzione.

Costituisce pertanto oggetto dell'invenzione un procedimento per l'estrazione di tannino da prodotti vegetali e successiva concentrazione in cui lo stadio di estrazione è condotto per percolamento e la concentrazione è ottenuta mediante nanofiltrazione.

Altro oggetto dell'invenzione è costituito da un impianto per

l'estrazione e successiva concentrazione del tannino comprendente un estrattore e almeno uno stadio di nanofiltrazione.

Ancora altro oggetto dell'invenzione è l'impiego di membrane da nanofiltrazione per concentrare soluzioni acquose di tannino fino al valore desiderato.

Ulteriori oggetti dell'invenzione risulteranno evidenti dalla descrizione dettagliata dell'invenzione.

Breve descrizione delle figure.

Fig. 1 è uno schema a blocchi di una realizzazione preferita del processo dell'invenzione.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

Nella presente descrizione, con il termine "nanofiltrazione" si intendono le tecniche di filtrazione con membrane; i termini "ultrafiltrazione" e "osmosi inversa" sono qui considerati sinonimi di nanofiltrazione. Tali tecniche consistono in processi di separazione di molecole di natura diversa in soluzione, che fanno ricorso, oltre che ad una separazione meccanica, ad una separazione di tipo chimico-fisico, connessa con la differente affinità chimica e fisica delle molecole da separare nei confronti del materiale di cui è costituita la membrana filtrante.

Il procedimento secondo la presente invenzione si basa sul fatto che il materiale solido da sottoporre a estrazione, sminuzzato secondo tecniche convenzionali, viene sottoposto ad una estrazione per percolamento con acqua e la soluzione così ottenuta viene sottoposta a nanofiltrazione con membrane

particolari, che permettono di ottenere soluzioni con concentrazione anche del 50% in peso di tannino o superiore.

Va fatto presente che la tecnica del percolamento richiede la realizzazione di strutture di impianto più complesse e costose rispetto alla controcorrente, ma le prove effettuate dalle richiedenti hanno permesso di verificare non solo che i maggiori costi iniziali si traducono in un risparmio finale, ma anche che il prodotto ottenuto è migliore, come si dirà in seguito.

Lo stadio di estrazione per percolamento secondo l'invenzione viene condotto in un'unità di estrazione 1, comprendente almeno un estrattore, in cui un flusso d'acqua, preferibilmente demineralizzata, e/o di vapore, investe il materiale solido sottoposto ad estrazione. L'acqua utilizzata ha una temperatura fra 90° e 115°C ed è acida (pH 1,5-6) per aumentare il potere estrattivo, la pressione è mantenuta fra 0 e 3 bar (intesi come relativi). L'acqua estrae il tannino dal materiale solido e la soluzione si raccoglie sul fondo dell'estrattore. Detta estrazione viene condotta preferibilmente in ciclo chiuso, cioè la soluzione tannica che si raccoglie sul fondo dell'estrattore viene ricircolata, almeno una volta, preferibilmente fra 6 e 10 volte ogni ora, in testa all'estrattore stesso, oppure, in caso di più estrattori, in testa all'estrattore successivo.

L'estrattore è un recipiente di capacità variabile a seconda delle potenzialità dell'impianto, in genere costruito in acciaio inox (AISI 304), di forma cilindrica e fondo tronco-conico. Sul

tetto è posizionata una tramoggia di carico e una valvola a ghigliottina per assicurarne la tenuta. All'interno può essere prevista un'apparecchiatura, necessaria per conferire movimento al letto solido, ad es. una coclea. L'acqua e/o vapore per il percolamento sono preferibilmente inviati sul materiale solido in maniera turbolenta, in modo da rendere più efficace l'estrazione. Per fare ciò, sulla parte alta, all'interno, sono posizionati preferibilmente due tubi ad anello muniti di spruzzatori per l'immissione del solvente fresco, eventualmente coadiuvati sul fondo da un altro anello con spruzzatori. Sul fondo è pure posizionata una presa che, collegata ad una pompa di ricircolo, permette di inviare nuovamente la soluzione acqua/tannino dal fondo alla testa all'estrattore in modo da aumentare il potere estrattivo. Sulla flangia del fondo è posizionata una valvola a ghigliottina che permette, una volta svuotato l'estrattore, di scaricare il solido esausto.

Secondo una realizzazione preferita, il flusso del solvente di percolamento corre parallelo all'asse maggiore dell'estrattore, investendo il solido con getti di acqua e/o di vapore dall'alto verso il basso e/o dal basso verso l'alto, aumentando così il tempo di contatto acqua/solido.

Le condizioni operative nell'estrattore 1 sono preferibilmente: $T=90-110^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 4-6$, $p=0-1\text{bar}$, durata ciclo estrazione 3-4 ore.

Lo stadio di estrazione condotto secondo l'invenzione consente di ottenere un'efficienza estrattiva pari al 90-95%.

La soluzione tannica proveniente dall'unità di estrazione 1 poi viene inviata all'unità di flottazione/sedimentazione 2, che opera in modo in sè noto. Detta unità 2 è formata preferibilmente da un bacino atmosferico in cui la soluzione viene fatta decantare e con un deschiumatore vengono eliminate le parti galleggianti e con un raschiatore vengono eliminati i fanghi addensatisi sul fondo. La soluzione passa quindi all'unità di filtrazione 3, anch'essa in sè nota, per eliminare i detriti residui. La filtrazione viene preferibilmente dapprima eseguita con filtri, per esempio a cestello, a foglia o altro (i dispositivi sono in sè noti) per bloccare particelle fino a 10u. Segue poi un eventuale stoccaggio intermedio 4, da dove la soluzione viene prelevata per essere sottoposta alla nanofiltrazione del successivo stadio 5.

La nanofiltrazione viene effettuata mediante membrane che, svolgendo una specifica azione meccanica e avendo affinità chimico-fisica per il tannino, operano in maniera da concentrare la soluzione tannica in entrata, lasciando altresì passare per altra via l'acqua priva di tannino, che viene poi ricircolata nell'impianto, dopo opportuno trattamento, appresso descritto.

E' stato trovato che le membrane migliori da utilizzare sono le membrane da nanofiltrazione con moduli a spirale. Si è infatti trovato che, a causa della complessità del prodotto da separare (la miscela di polifenoli denominata tannino), disposizioni diverse della membrana non garantiscono adeguate prestazioni in

termini di vita utile della stessa. Si è trovato che anche la spaziatura è un parametro che influisce sull'efficienza della nanofiltrazione e si è visto che spaziature adeguate possono essere dell'ordine di 44 mil. Condizioni operative preferite sono: pressione 35-40 bar e temperatura 50-70°C.

La soluzione concentrata in uscita dalle membrane ha tipicamente una concentrazione in tannino del 50% in peso, pH 3-3,5, mentre l'acqua permeata ha pH 5-5,5. Gli stadi di nanofiltrazione possono essere più di uno a seconda delle necessità.

L'acqua in uscita dalle membrane viene ricircolata come solvente all'unità di estrazione 1, previo trattamento noto, sostanzialmente consistente in una neutralizzazione.

Nell'impianto può essere prevista un'unità di stoccaggio acqua 7.

La soluzione tannica finale viene raccolta nell'unità di stoccaggio 6 per essere inviata al confezionamento o ad altri post-trattamenti, come ad esempio essiccamento (filtri a cassetto, atamburo, atomizzazione), per ottenere tannino in polvere.

Un vantaggio del procedimento dell'invenzione deriva dal fatto che il tannino così prodotto, non avendo subito trattamenti termici eccessivi (solo quello iniziale di estrazione, che è pur sempre meno drastico di quelli dell'arte), risulta molto meno degradato (ossidato) dei prodotti ottenuti con i procedimenti tradizionali, quindi ha un'attività più elevata, ad esempio in termini di potere conciante.

Ulteriori vantaggi del procedimento e dell'impianto descritti

sono di natura soprattutto ecologica ed economica. I vantaggi ecologici derivano dal fatto che i volumi d'acqua consumata nell'impianto innovativo sono anche 4 volte inferiori rispetto agli impianti tradizionali. Inoltre, non dovendo far evaporare eccessive masse d'acqua, le quantità di combustibile bruciate sono enormemente inferiori rispetto a quelle necessarie con le tecnologie convenzionali. Utilizzando poi la tecnica della nanofiltrazione, le possibilità che i tannini vengano trascinati nell'atmosfera con l'acqua evaporata si riducono a zero.

I vantaggi economici sono da ascrivere principalmente sia all'abbattimento dei costi di esercizio, pari fino a un terzo dei corrispondenti costi di impianti tradizionali grazie al ridotto quantitativo di combustibile impiegato, sia ai ridotti costi di investimento di un concentratore meccanico a nanofiltrazione rispetto ad un corrispondente evaporatore tradizionale.

Gli esempi seguenti vengono forniti a scopo illustrativo e non sono da considerare limitativi della portata dell'invenzione.

ESEMPIO 1

Estrazione

L'unità di estrazione comprendeva tre estrattori collegati in parallelo della capacità di 2000 litri ciascuno. La carica era costituita da 350 kg di legno di castagno sminuzzato per ciascun estrattore.

Temperatura di estrazione: 110°C - pressione: 0,8 bar -
ricircoli: 10 ogni ora - durata del ciclo di estrazione: 4 ore -

rapporto acqua legno: 1:1 in peso.

Il prodotto in uscita alla fine del trattamento aveva una concentrazione di tannino pari all'8% in peso, con una resa di estrazione del 95%.

Concentrazione per nanofiltrazione

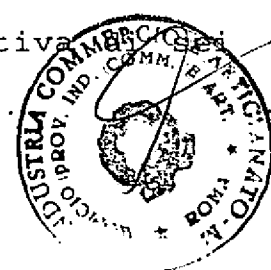
Per condurre questa prova è stata utilizzata una membrana polieterosolfonica denominata NFPES10^R, prodotta dalla Hoechst Separation Products, con spaziatore da 44 mil e moduli a spirale. Condizioni operative: p=40bar; T=45°C; soluzione permeata pH=5,5. La soluzione proveniente dall'estrazione, dopo opportuna chiarificazione, è stata concentrata fino ad ottenere una soluzione tannica al 50% in peso, con permeazioni medie di 20l/m²h di soluzione permeata.

Il successivo controlavaggio della membrana con soluzioni di acqua e soda non ha evidenziato inconvenienti e la membrana è stata rigenerata velocemente, nè si sono riscontrati danneggiamenti.

ESEMPIO 2 (di confronto)

Sono state ripetute le stesse modalità di concentrazione dell'esempio 1, sostituendo la membrana spiralata con una membrana tubolare AFC99 di natura poliammidica, prodotta dalla PCI Membrane Systems Ltd. la permeazione media era 5l/m²h.

Il successivo controlavaggio della membrana risultava sin dall'inizio difficoltoso e, dopo una vita operativa di sette settimane, la membrana risultava non più utilizzabile.



1313PTIT

Notarbartolo & Gervasi S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per l'estrazione e la concentrazione di tannino da prodotti naturali solidi che lo contengono caratterizzato dal fatto che il materiale solido viene sottoposto ad una estrazione per percolamento con solvente acqua e/o vapore e la soluzione tannica ottenuta viene poi sottoposta a nanofiltrazione.
2. Processo secondo la riv. 1 in cui l'estrazione è condotta con acqua alla temperatura fra 90° e 115°C e ad una pressione fra 0 e 3 bar, il pH dell'acqua essendo compreso fra 1,5 e 6.
3. Processo secondo la riv. 1 o 2 in cui l'estrazione è condotta in ciclo chiuso con l'ausilio di almeno un estrattore, per cui la soluzione tannica che si raccoglie sul fondo dell'estrattore viene ricircolata, almeno una volta, in testa all'estrattore stesso oppure, in caso di più estrattori, in testa al successivo.
4. Processo secondo la riv. 3 in cui la soluzione tannica viene ricircolata fra 6 e 10 volte ogni ora.
5. Processo secondo la riv. 3 o 4 in cui il flusso del solvente di percolamento corre parallelo all'asse maggiore dell'estrattore, investendo il solido con getti di acqua e/o di vapore dall'alto verso il basso e/o dal basso verso l'alto.
6. Processo secondo una qualsiasi delle riv. 1-5 in cui la durata di un ciclo di estrazione è 3-4 ore.
7. Processo secondo una qualsiasi delle riv. precedenti in cui il solvente è movimentato attraverso il solido con moto turbolento.
8. Processo secondo una qualsiasi delle riv. precedenti che

comprende ulteriormente: una fase di flottazione/sedimentazione, una filtrazione, un eventuale stoccaggio intermedio da dove la soluzione tannica viene prelevata per essere sottoposta ad almeno uno stadio di nanofiltrazione.

9. Processo secondo la riv. 8 in cui la filtrazione è condotta con filtri a cestello e/o a foglia.

10. Processo secondo le riv. precedenti in cui la nanofiltrazione viene effettuata mediante membrane con moduli a spirale.

11. Processo secondo la riv. 10 in cui i moduli a spirale hanno spaziatore dell'ordine di 44 mil.

12. Processo secondo le riv. precedenti in cui la nanofiltrazione viene effettuata mediante membrane di natura polieterosolfonica.

13. Processo secondo le riv. precedenti in cui la nanofiltrazione viene effettuata a pressione di 35-40 bar e temperatura 50-70°C.

14. Processo secondo le riv. precedenti in cui l'acqua in uscita dalla nanofiltrazione viene ricircolata come solvente all'unità di estrazione.

15. Processo secondo le riv. precedenti in cui la soluzione tannica finale viene sottoposta ad essiccamento.

16. Processo per estrarre tannino da prodotti naturali solidi che lo contengono caratterizzato dal fatto che il materiale solido viene sottoposto ad una estrazione per percolamento con acqua.

17. Processo per concentrare soluzioni acquose di tannino caratterizzato dal fatto che dette soluzioni vengono sottoposte a nanofiltrazione.

18. Impianto per l'estrazione e la concentrazione di tannino da prodotti naturali solidi che lo contengono caratterizzato dal comprendere un'unità di estrazione 1 in cui il materiale solido viene sottoposto ad una estrazione per percolamento con acqua e/o vapore e la soluzione tannica ottenuta viene poi sottoposta a nanofiltrazione.

19. Impianto secondo la riv. 18 in cui l'estrazione è condotta in ciclo chiuso con l'ausilio di almeno un estrattore, per cui la soluzione tannica che si raccoglie sul fondo dell'estrattore viene ricircolata almeno una volta in testa all'estrattore stesso oppure, in caso di più estrattori, in testa al successivo.

20. Impianto secondo la riv. 18 e 19 in cui l'estrattore è un recipiente di forma cilindrica e fondo tronco-conico in cima al quale sono posizionate una tramoggia di carico e una valvola a ghigliottina; all'interno è alloggiata un'apparecchiatura di movimentazione del solido; l'acqua e/o vapore per il percolamento sono inviati sul solido in maniera turbolenta, mediante almeno un dispositivo munito di spruzzatori, eventualmente coadiuvato sul fondo da un altro dispositivo a spruzzo; sul fondo sono pure posizionate una presa che, collegata ad una pompa di ricircolo, permette di inviare la soluzione acqua/tannino dal fondo alla testa del medesimo estrattore o del successivo e una valvola a ghigliottina che permette, una volta svuotato l'estrattore, di scaricare il solido esausto.

21. Impianto secondo una qualsiasi delle riv. 18-20 comprendente

ulteriormente e in relazione di cooperazione: un'unità di flottazione/sedimentazione, un'unità di filtrazione, un'eventuale unità di stoccaggio intermedio da dove la soluzione tannica viene prelevata per essere inviata ad un'unità di nanofiltrazione.

22. Impianto secondo la riv. 21 in cui l'unità di filtrazione comprende filtri a cestello e/o a foglia.

23. Impianto secondo le riv. 18-22 in cui l'unità di nanofiltrazione comprende almeno una membrana con moduli a spirale e spaziatore dell'ordine di 44 mil.

24. Impianto secondo le riv. 18-23 in cui l'unità di nanofiltrazione comprende almeno una membrana polieterosolfonica.

25. Impiego della tecnica di percolamento per estrarre tannino da prodotti naturali solidi che lo contengono.

26. Impiego della tecnica di nanofiltrazione per concentrare soluzioni tanniche.

27. Impiego di membrane spiralate nella tecnica di nanofiltrazione per concentrare soluzioni tanniche.

28. Impiego di membrane di natura polieterosolfonica nella tecnica di nanofiltrazione per concentrare soluzioni tanniche.

Roma, **27 OTT. 1997**

/PV

Per PRORAS S.r.l. e ADES S.r.l.

il mandatario

Maria Vittoria Primiceri
Dr.ssa Maria Vittoria Primiceri

della NOTARBARTOLO & GERVASI SPA



RM 97 A 000653

NOTAR BARTOLO & GERVASI S.p.A.

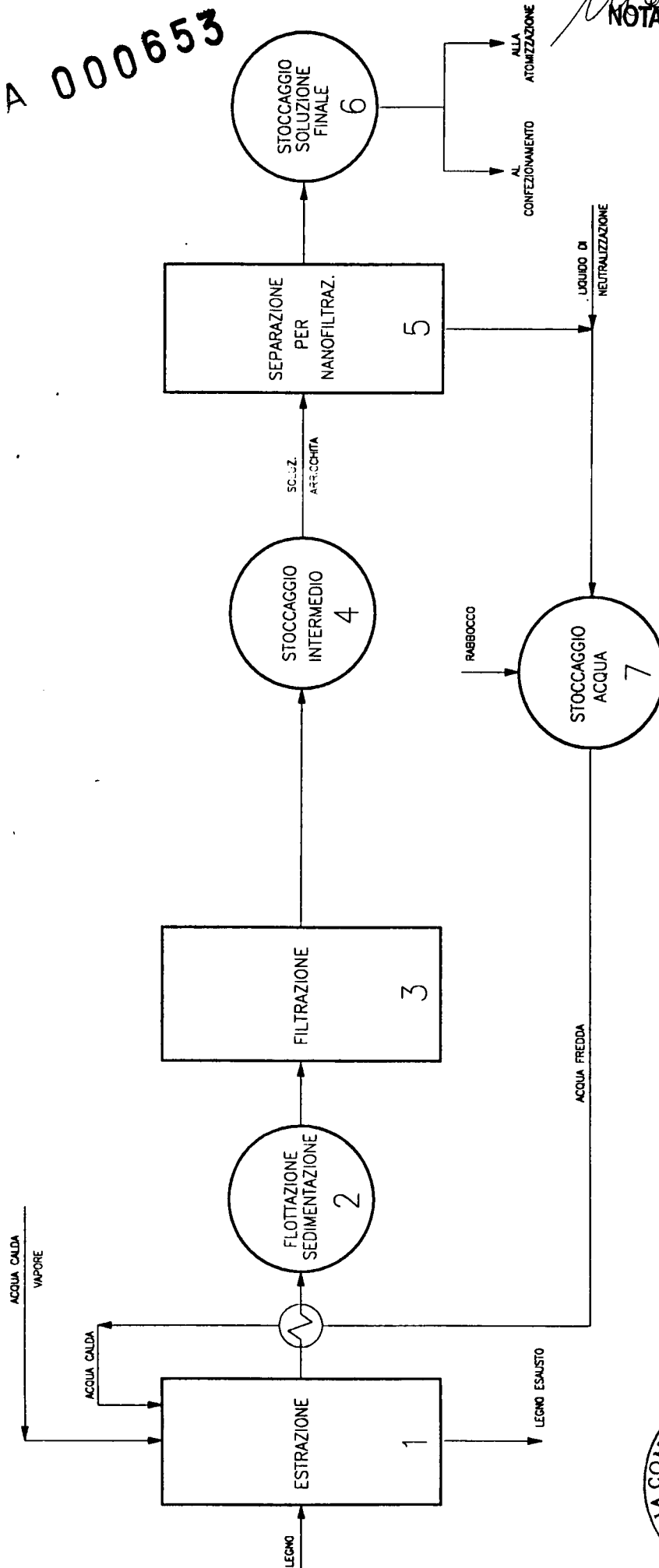


FIG.1

