



---

# Concia, Cuoio e sostanze SVHC

**Biagio Naviglio , Gianluigi Calvanese , Daniela Caracciolo**

**Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle Materie  
Concianti Srl**

**Via Poggioreale 39 - Napoli**



## **Contenuti presentazione:**

- **Attività Stazione Sperimentale Industria Pelli (cenni)**
- **Industria conciaria italiana e processo produttivo**
- **Articoli in cuoio e SVHC**
- **Problematica cromo e potenziali sistemi di concia sostitutivi**



## **SSIP- Istituto di Ricerca, Analisi e Consulenza**

- a) attività di ricerca industriale**
- b) attività di certificazione**
- c) analisi e controlli**
- d) consulenza alle imprese, alle pubbliche amministrazioni**
- e) attività di documentazione e formazione**
- f) normazione tecnica**
- g) attività di promozione**
- h) attività ad essa affidate dallo Stato, dalle Regioni e da  
convenzioni internazionali**



## **Valorizzazione del cuoio e garanzia del consumatore**

- **Valutazione delle caratteristiche eco-tossicologiche**
- **Valutazione della genuinità del cuoio**
- **Identificazione del pelo animale in relazione all'origine delle pellicce**
- **Perizie per controversie concernenti le calzature, i capi di abbigliamento, ecc.**
- **Analisi e prove fisico-meccaniche per la valutazione della qualità del cuoio**

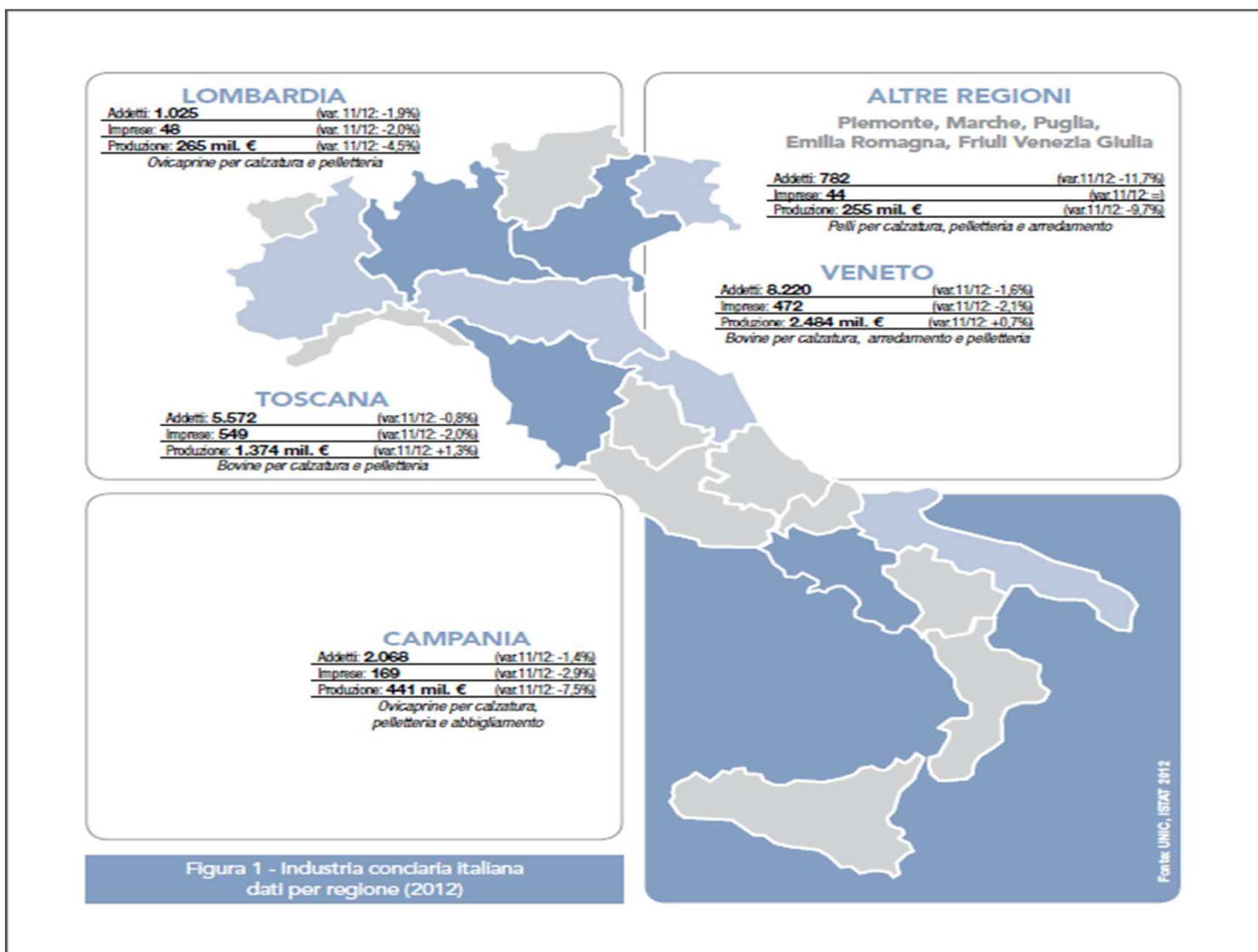


Figura 1 - Industria conciaria italiana dati per regione (2012)



## Il processo conciario

- **Il processo produttivo conciario è costituito da una serie di trattamenti chimici e meccanici che consentono la trasformazione della pelle grezza in cuoio finito.**
- **Tali operazioni (chimiche e meccaniche) sono atte ad eliminare l'epidermide ed il tessuto sottocutaneo dal restante derma che viene convertito in cuoio.**

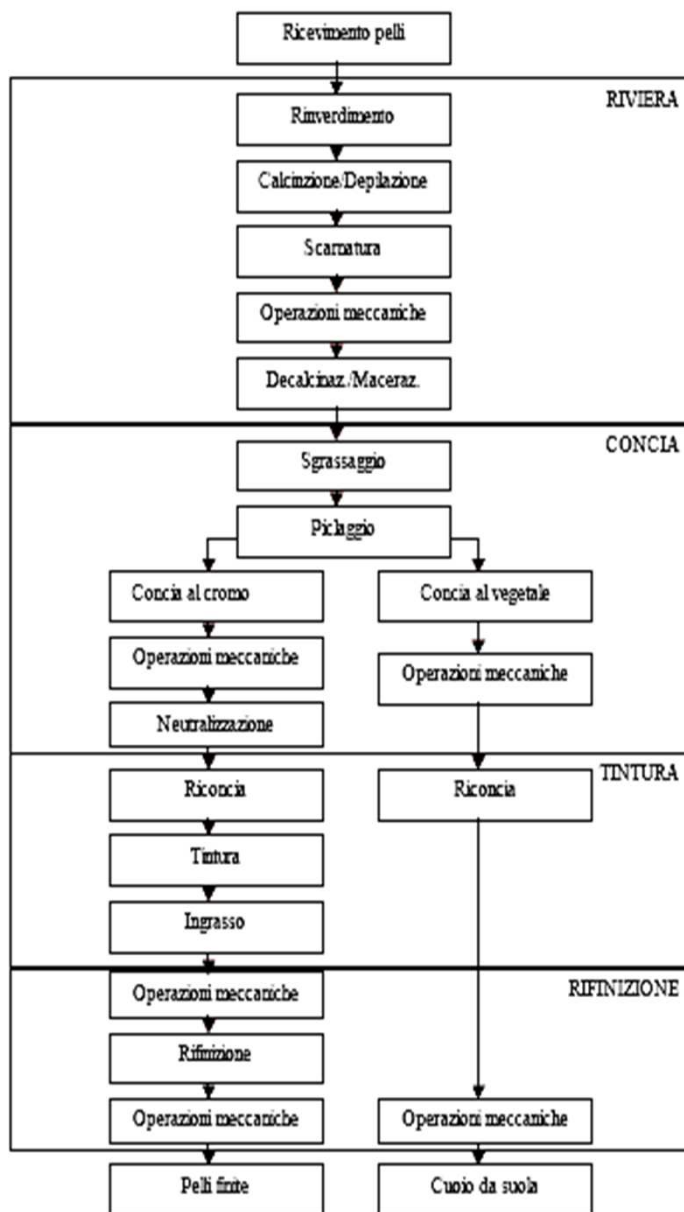
## OBIETTIVI

Predisporre la pelle nelle condizioni opportune a ricevere le sostanze concianti

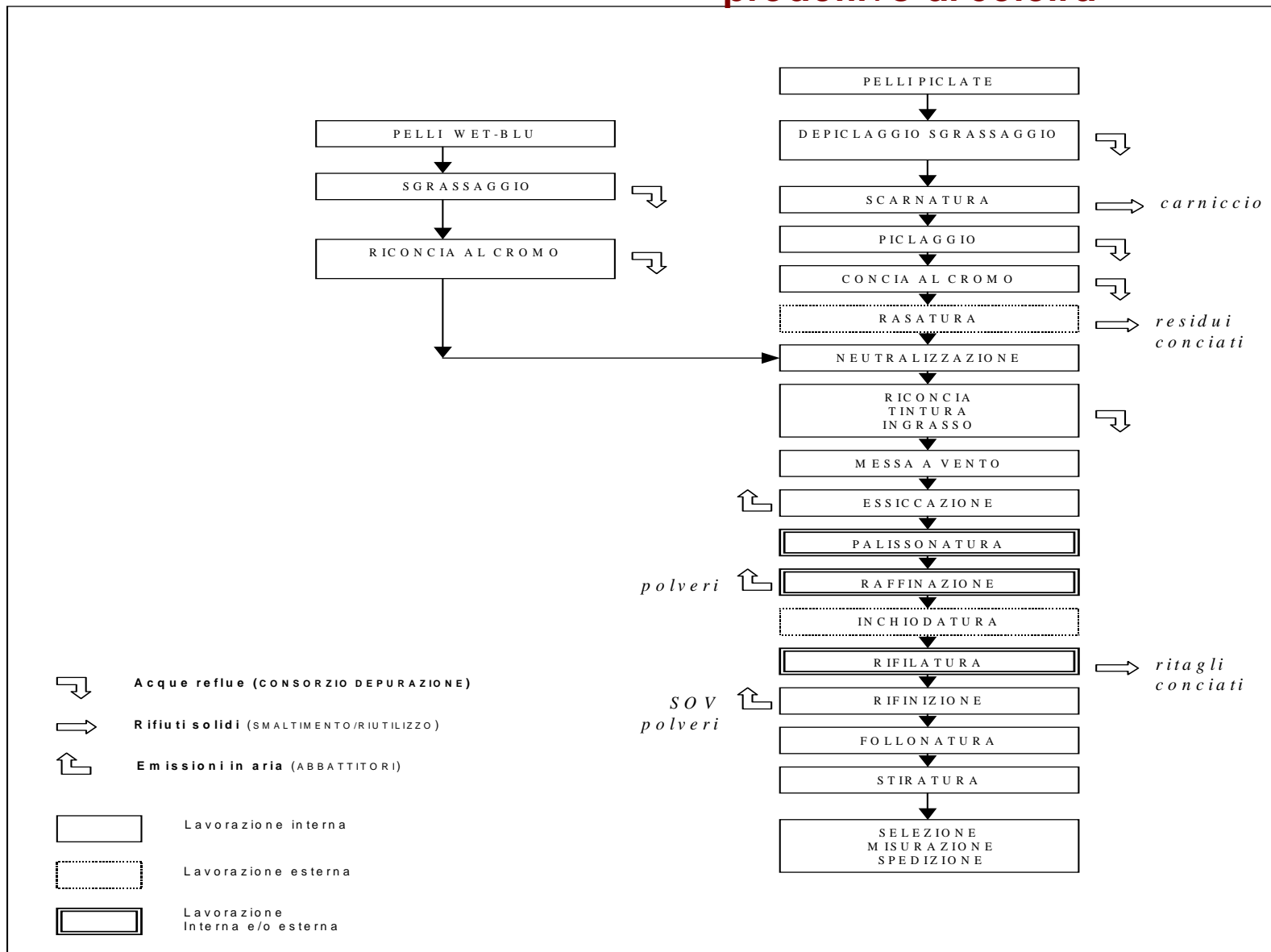
Impedire la putrefazione della pelle e conferirle stabilità idrotermica

Fornire pienezza al cuoio e migliorare la qualità del prodotto finale

Migliorare l'aspetto della pelle per renderla commercialmente valida



## Processo caratteristico delle realtà produttive di Solofra





## Ruolo della conciaria in ambito REACH

- **Utilizzatore a valle**

(utilizza prodotti chimici per la conversione della pelle grezza in cuoio finito)

- **Importatore di articoli**

(acquista le pelli semilavorate da Paesi extra UE)

- **Produttore di articoli**

(produttore di pelli finite/cuoio)



**REACH**

# REACH

## Sostanze

Sostanze (in quanto tali)

Sostanze (componenti preparato)

Sostanze (contenute negli articoli)

## Attori/Soggetti coinvolti

produttori e importatori di sostanze in quanto tali

produttori e importatori di preparati  
produttori e importatori di articoli contenenti sostanze destinate ad essere rilasciate

produttori e importatori di articoli contenenti sostanze “estremamente preoccupanti”

“utilizzatori a valle” di sostanze, preparati e articoli

### **Articoli a rilascio intenzionale di sostanze (Sostanze destinate ad essere rilasciate in un uso normale e prevedibile)**

**“Oggetti con una funzione propria a cui il rilascio di una sostanza o preparato conferisce una funzione accessoria o un valore aggiunto”**

**es. oggetti profumati**



**Registrazione classica  
( quantità  $\geq$  1 t/anno)**

## **Articoli a rilascio non intenzionale di sostanze**

**“Oggetti che non sono stati costruiti per rilasciare sostanze o preparati, ma che possono rilasciare sostanze durante il loro ciclo di vita (costruzione, uso, manutenzione, smaltimento)”**

**esempi: minuteria metallica, oggetti in plastica, abbigliamento, ecc.**

**Gli adempimenti riguardano solo un elenco di sostanze ritenute particolarmente pericolose o estremamente preoccupanti (Substance of Very High Concern – SVHC)**



**Sostanze CMR (1 o 2 categoria)**

**Sostanze PBT**

**Sostanze vPvB**

**Sostanze DE**

- **Obbligo di notifica (produttori o importatori) se**
  - La sostanza SVHC è contenuta nell'articolo in quantità > 1 t/anno
  - È contenuta in tali articoli in concentrazione > 0,1%

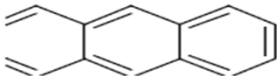
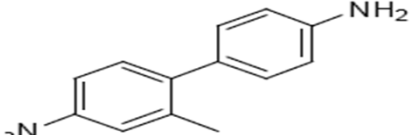
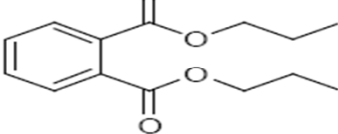
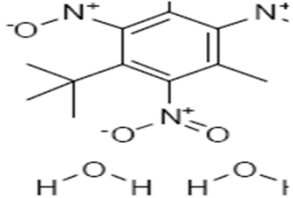
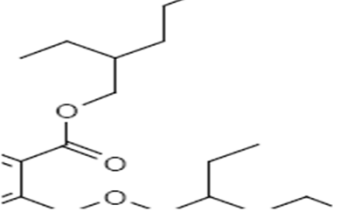
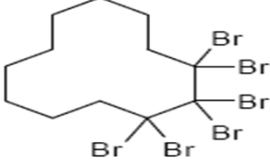
**Obbligo attivo da: 01/06/2011**

- **Obbligo di informazioni**

**Il fornitore di un articolo ha l'obbligo di comunicare al destinatario dell'articolo la presenza di una sostanza SVHC in concentrazione superiore allo 0,1%**

**Obbligo attivo da: 28/11/2008**

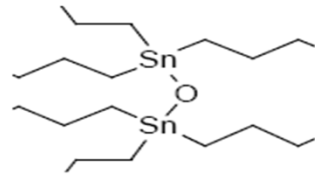
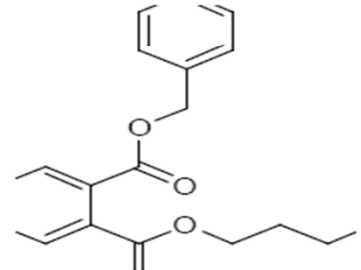
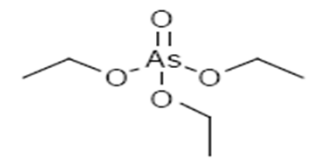
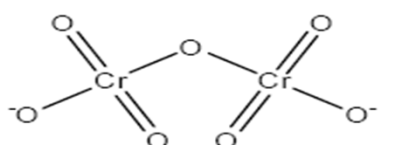
## Esempi di sostanze SVHC

Nome	CAS	Formula/struttura
Antracene	120-12-7	
4,4'-Diamminodifenilmetano	101-77-9	
Dibutilftalato	84-74-2	
5-tert-butil-2,4,6-trinitro-m-xilene (musk xylene)	81-15-2	
Bis (2-etil(esil))-ftalato (DEHP)	117-81-7	
Esabromociclododecano (HBCDD)	25637-99-4	

(continua)



## Esempi di sostanze SVHC

Nome	CAS	Formula/struttura
Cloroalcani a catena corta, C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> (SCCP)	85535-84-8	C <sub>x</sub> H <sub>2x-y+2</sub> Cl <sub>y</sub> dove x = 10-13 e y = 1-13
Tri-n-butilstagno ossido	56-35-9	
Benzil-butil ftalato	85-68-7	
Cobalto dicloruro	7646-79-9	CoCl <sub>2</sub>
Pentossido di diarsenico	1303-28-2	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Triossido di diarsenico	1327-53-3	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Idrogenoarsenato di piombo	7784-40-9	AsHO <sub>4</sub> ·Pb
Trietilarsenato	15606-95-8	
Dicromato sodico	7789-12-0	Na <sup>+</sup>  Na <sup>+</sup>



## Altre sostanze SVHC

- **Trichloroethylene** (EC 201-167-4, CAS 79-01-6)

Cancerogeno cat. 2

- **Boric acid** (EC 233-139-2/234-343-4, CAS 10043-35-3 / 11113-50-1)

Tossico per riproduzione cat. 2

- **Disodium tetraborate, anhydrous** (EC 215-540-4, CAS 1330-43-4/12179-04-3/1303-96-4);

Tossico per riproduzione cat. 2

- **Tetraboron disodium heptaoxide, hydrate** (EC 235-541-3, CAS 12267-73-1)

Tossico per riproduzione cat. 2

- **Sodium chromate** (EC 231-889-5, CAS 7775-11-3)

Cancerogeno cat. 2 Mutageno cat.2, Tossico per riproduzione cat. 2

- **Potassium chromate** (EC 232-140-5, CAS 7789-00-6)

Cancerogeno cat. 2 Mutageno cat.2, Tossico per riproduzione cat. 2

- **Ammonium dichromate** (EC 232-143-1, CAS 7789-09-5)

Cancerogeno cat. 2 Mutageno cat.2, Tossico per riproduzione cat. 2

- **Potassium dichromate** (EC 231-906-6, CAS 7778-50-9)

Cancerogeno cat. 2 Mutageno cat.2, Tossico per riproduzione cat. 2



**Adesso: si possono utilizzare.**

**In futuro: si potranno utilizzare solo se autorizzate.**

**Cosa fare in caso di utilizzo (anche sotto lo 0,1%):**

**Tenere traccia dell'utilizzo nelle ricette di produzione in modo da conoscere la concentrazione finale nell'articolo e poter dimostrare, in caso di ispezione, l'eventuale non obbligo di comunicazione al fornitore (concentrazione finale < 0,1%). Conservare la documentazione per 10 anni.**

**In caso di concentrazione superiore allo 0,1%, inviare ai clienti la comunicazione conseguente e conservarne copia per 10 anni.**

**Quando saranno incluse nella lista delle sostanze autorizzate, controllare che il proprio fornitore sia autorizzato, controllare le condizioni di utilizzo e attenersi strettamente a quelle.**



## **Ruolo della Conceria: Produttore di articoli a rilascio non intenzionale**

**Azioni e adempimenti da intraprendere:**

**Verificare l'eventuale presenza di sostanze SVHC e, in caso di conc. > 0,1%, comunicarlo all'azienda cliente**

**Effettuare una notifica all'ECHA se la concentrazione nell'articolo supera lo 0,1% p/p e se la quantità complessiva della sostanza nell'articolo prodotto è > 1 ton/anno**

**Verificare la presenza di sostanze soggette ad ulteriori restrizioni (norme, marchi ecologici, capitolati del cliente, etc.)**



**Il controllo sugli articoli finiti (cuoio), deve essere mirato essenzialmente alla valutazione delle seguenti sostanze pericolose:**

- **Nonilfenoli e nonilfenoli etossilati**
- **Cloroalcani a catena corta ( SCCP C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>)**
- **Ftalati**
- **Azocoloranti che liberano ammine aromatiche vietate**
- **Screening sostanze volatili (solventi, es. N-metilpirrolidone)**
- **Cromo esavalente**
- **Screening metalli (boro, cobalto, piombo, etc.)**



## CONSUMO ECO-COMPATIBILE



## QUALIFICAZIONE DEI PRODOTTI

IDONEITA' ALL'USO

CARATTERISTICHE  
AMBIENTALI

CUOIO

*ECOLABEL  
PER CALZATURE*

*MARCHIO  
TEDESCO SG*

*ÖKO - TEX  
STANDARD*

*NORME UNI  
DI SETTORE*

MARCHI E/O ETICHETTE ECOLOGICHE



TIPO VOLONTARIO

## Norma UNI 10594: requisiti ecotossicologici

Caratteristica del cuoio	Metodi di prova	Requisiti
Coloranti azoici	UNI EN ISO 17234-1	Assenti <b>1)</b>
Cromo VI	UNI EN ISO 17075	≤ 3 mg/kg
Formaldeide libera	UNI EN ISO 17226 Parte 1 e Parte 2	≤ 150 mg/kg  Calzature da bambino ≤ 75 mg/kg
Pentaclorofenolo	UNI EN ISO 17070	≤ 1 mg/kg
Tetraclorofenolo	UNI EN ISO 17070	≤ 1 mg/kg
<p>1) il requisito relativo al contenuto di ogni singola ammina indicata nella Direttiva 2002/CE (2) è convenzionalmente espresso come "Assente" quando il contenuto è ≤ 30 mg/kg</p>		

## **Capitolati aziende (Requisiti di ecosicurezza)**

- **Azocoloranti**
- **Formaldeide libera**
- **Cromo esavalente**
- **Fenoli clorurati (PCP, TeCP, TCP)**
- **Metalli pesanti (totali ed estraibili)**
- **Ftalati (DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP)**
- **Dimetilfumarato (DMF)**
- **Alchilfenolietossilati (APEO)**
- **Composti organostannici (es. DBT, TBT)**
- **Paraffine clorurate (C<sub>10</sub> – C<sub>13</sub>)**
- **Perfluoroottanosolfonati (PFOS e PFOA)**
- **Ritardanti di fiamma (PBB, HBCDD)**
- **OPP e TCMTB**
- **pH**



### ALLEGATO

Nell'allegato XVII del regolamento (CE) n. 1907/2006, colonna 2, voce 47, sono aggiunti i seguenti paragrafi 5, 6 e 7:

- |   |
|---|
| <p>«5. Gli articoli in cuoio che vengono a contatto con la cute non possono essere immessi sul mercato se contengono cromo VI in concentrazioni pari o superiori a 3 mg/kg (0,0003 % in peso) sul peso totale secco del cuoio.</p> <p>6. Gli articoli con parti in cuoio che vengono a contatto con la cute non possono essere immessi sul mercato qualora una di queste parti in cuoio contenga cromo VI in concentrazioni pari o superiori a 3 mg/kg (0,0003 % in peso) sul peso totale secco di tale parte in cuoio.</p> <p>7. I paragrafi 5 e 6 non si applicano all'immissione sul mercato di articoli usati già nella fase di uso finale nell'Unione prima del 1° maggio 2015».</p> |
|---|



## Restrizione Cr(VI)- cuoio

- I composti del Cr(VI) sono noti per la relativa classificazione come cancerogeni
- La restrizione imposta dal regolamento UE 301/14 riguarda il rischio di sensibilizzazione cutanea indotto dal contatto della cute con articoli in cuoio
- La restrizione è scaturita su proposta della Danimarca che ha presentato, nel 2012, una indagine in cui si evidenziava che circa il 30% degli articoli in cuoio testati contenevano Cr(VI) in quantità superiore a 3 ppm
- L'aumento dei casi di allergia, trattati in Danimarca, possono derivare dal contatto della cute con gli articoli in cuoio





## Restrizione Cr(VI)- cuoio

- Cr(VI) non viene intenzionalmente utilizzato nel processo conciario
- Cr(VI) si può formare a seguito dell'ossidazione del Cr(III) impiegato per la concia e/o riconcia delle pelli

I principali fattori che possono influenzare la formazione del Cr(VI) nelle pelli sono :

- Presenza di radicali liberi (es. da sostanze grasse)
- Effetto del pH ( valori crescenti di pH)



### Indicazioni per la prevenzione in conceria (Progetto Chrom6less):

- Terminare la fase ad umido in condizioni di pH acido (3,5-4,0)
- Usare, nella fase di riconcia, 1-3% di tannini naturali (antiossidanti)
- Evitare l'uso di ammoniaca prima della fase di tintura
- Usare agenti ingrassanti con limitato grado di insaturazione
- Usare degli antiossidanti (es. acido ascorbico) in alternativa ai tannini vegetali



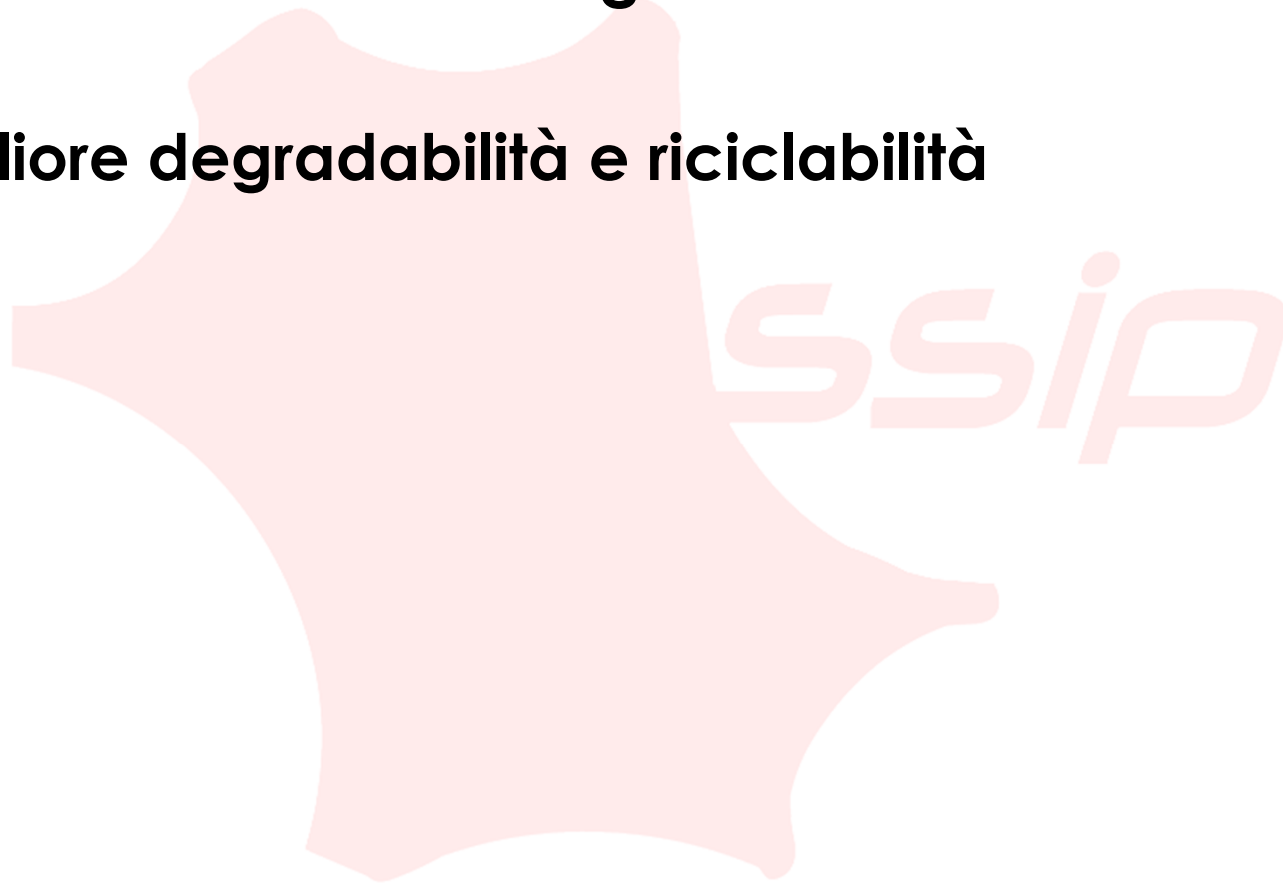
- **Potenziale mobilità e trasformazione del cromo (III) nei residui solidi conciati e nei fanghi**
- **Potenziale ossidazione del cromo (III) a cromo (VI) nelle pelli finite**
- **Smaltimento residui solidi conciati e fanghi (l'eventuale incenerimento può provocare l'ossidazione del Cromo trivalente a Cromo esavalente) (discarica : biodegradabilità)**
- **Uso : fenomeni di allergia e irritazioni cutanee**



---

**Concia organica (metal free)**

- **Assenza fenomeni allergici**
- **Migliore degradabilità e riciclabilità**





## **Conce organiche**

- 1. Concia naturale : tannini vegetali**
- 2. Concia sintetica : tannini sintetici, aldeidi, ossazolidine, sali di fosfonio, resine/sali di fosfonio, derivati triazinici, polycarbamoilsolfonati, ecc.**
- 3. Concia nat/sint : mimosa/ossazolidine; glutaraldeide/vegetale; glutaraldeide/tannini sintetici**



- **Concia convenzionale al cromo**
- **Concia wet-white con glutaraldeide e tannini sintetici**
- **Concia mista glutaraldeide e cromo**
- **Concia vegetale (mimosa)**

*SSIP*



- **Concia al cromo: da preferire**  
**Svantaggio (cromo nei fanghi: difficoltà di smaltimento)**
- **Conce alternative : maggiore inquinamento scarichi idrici**
- **Concia vegetale : “più inquinante”**  
**Vantaggio : assenza metalli nel cuoio e nei fanghi**

## Conclusioni

**Applicazione regolamento REACH**



**Riduzione del rischio della presenza di sostanze pericolose nel cuoio**



**Garanzia di sicurezza del cuoio per le diverse destinazioni d'uso (calzatura, abbigliamento, pelletteria, etc.)**





**La valorizzazione del cuoio italiano in termini di sostenibilità ambientale è, quindi, garantita anche dal:**

- **Rispetto del Regolamento REACH e controllo delle sostanze SVHC sul prodotto finito**

**Circa la problematica del cromo :**

- **La Ricerca Scientifica, nel campo conciario, è impegnata a trovare concreti sistemi di concia alternativi al cromo**



---

**Grazie per la vostra attenzione e interesse**

***Dott. Biagio Naviglio***

**[b.naviglio@ssip.it](mailto:b.naviglio@ssip.it)**

**Tel. 081/5979124**

**Cell. 3356715982**