



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**

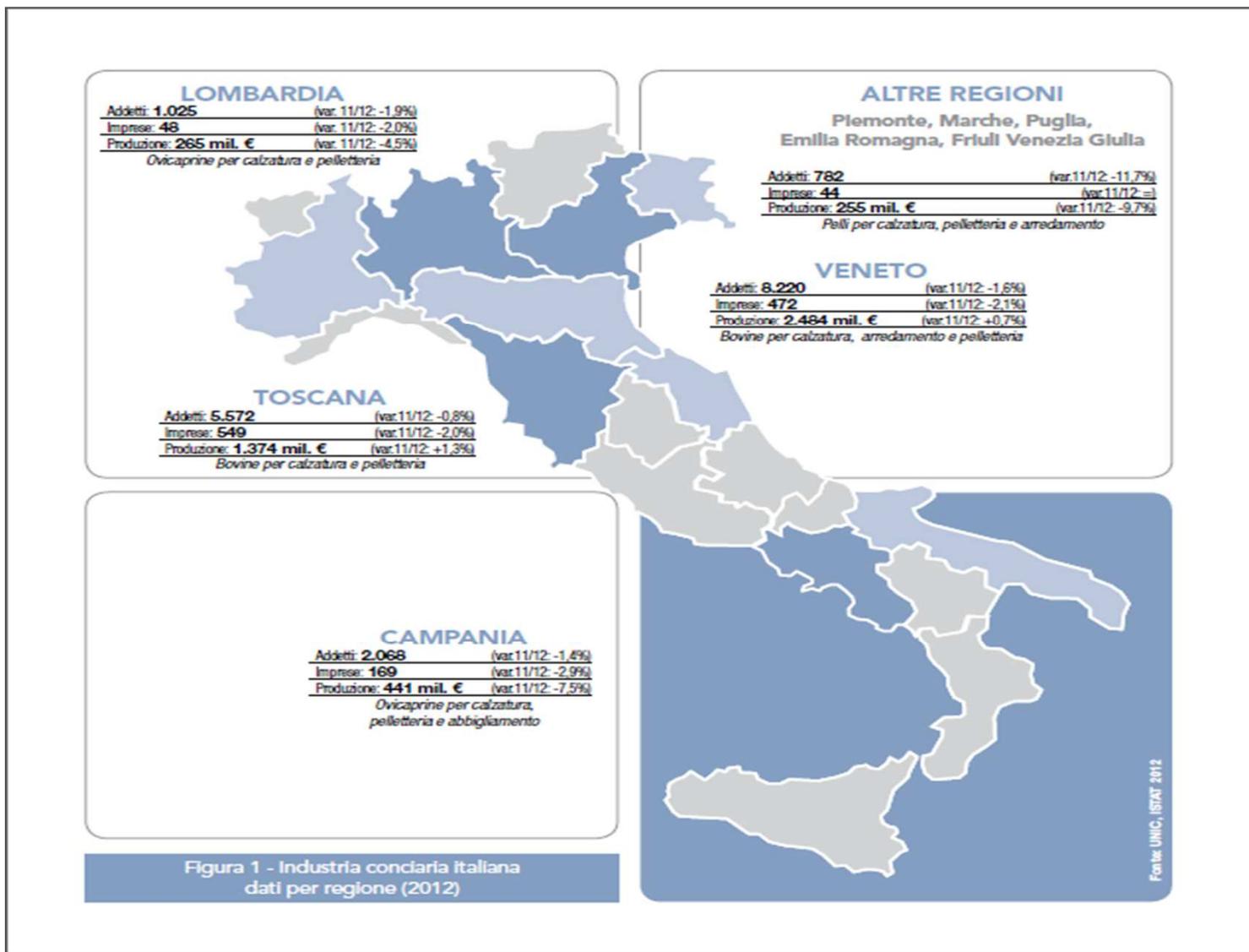


Figura 1 - Industria conciaria italiana dati per regione (2012)



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.

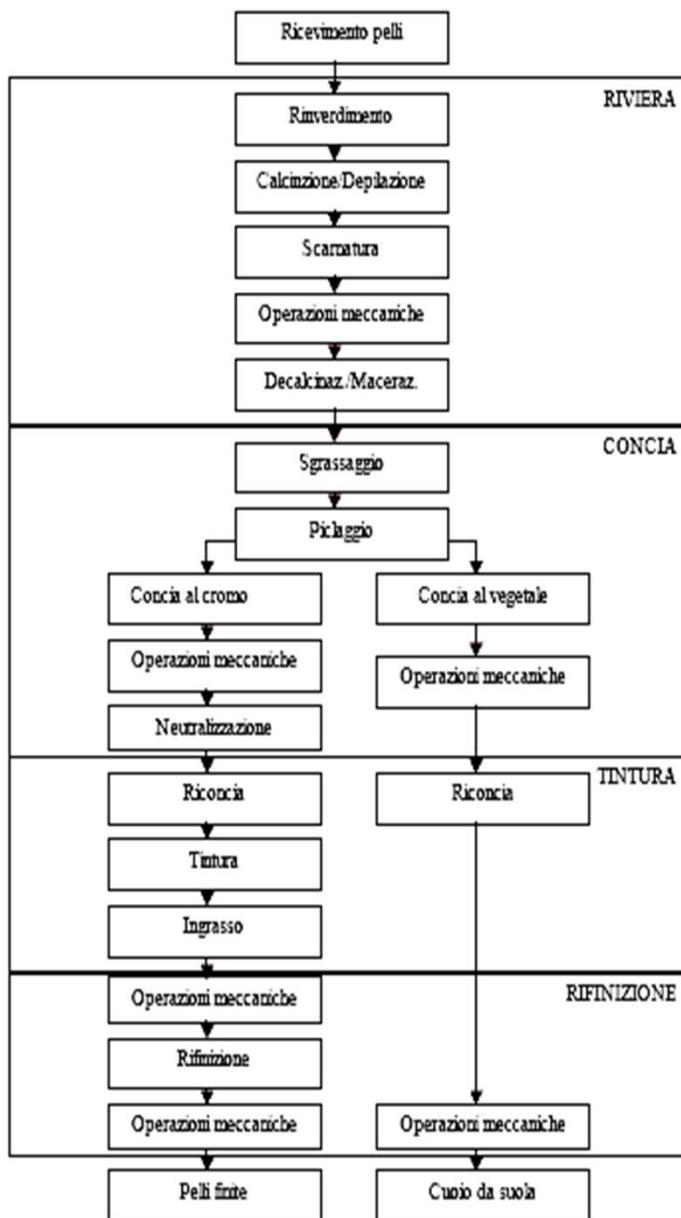
OBIETTIVI

Predisporre la pelle nelle condizioni opportune a ricevere le sostanze concianti

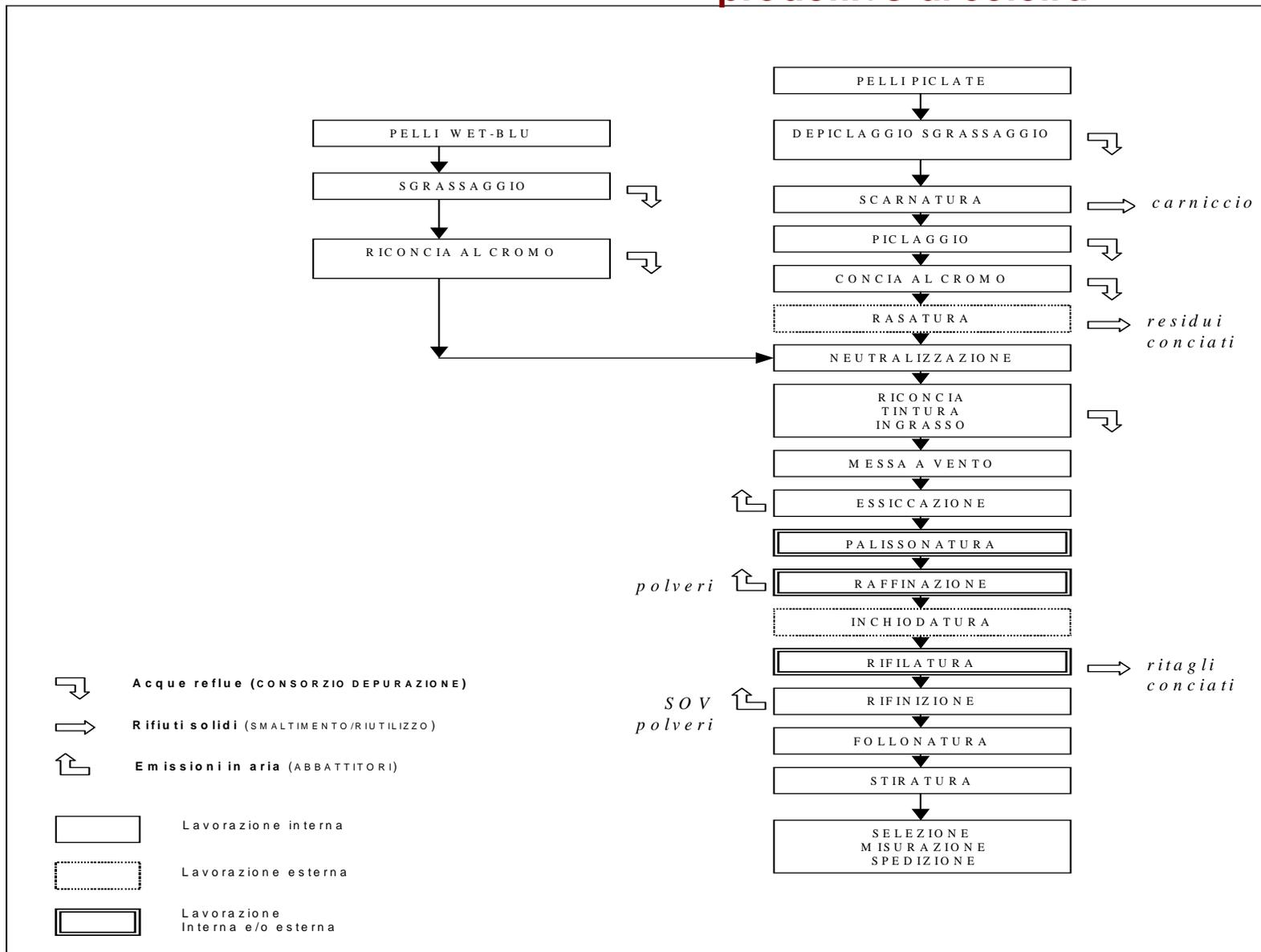
Impedire la putrefazione della pelle e conferirle stabilità idrotermica

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 conceria 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

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%

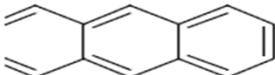
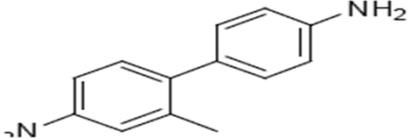
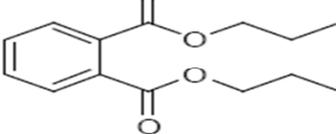
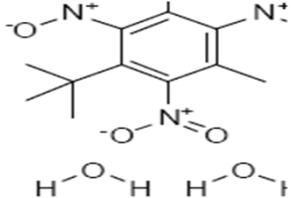
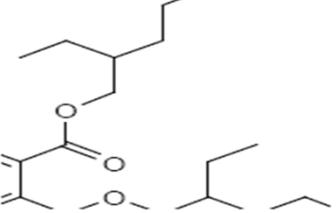
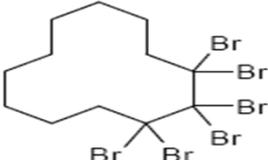
Obbligo attivo da: 01/06/2011

- **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

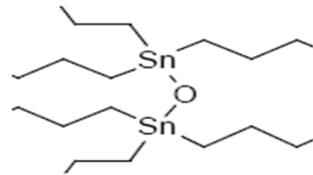
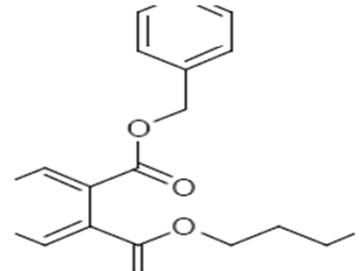
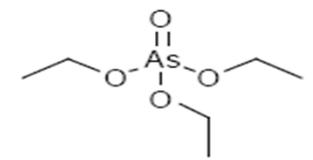
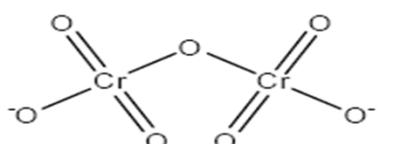
Esempi di sostanze SVHC

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 ₁₀ -C ₁₃ (SCCP)	85535-84-8	C _x H _{2x-y+2} Cl _y 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 ₂
Pentossido di diarsenico	1303-28-2	As ₂ O ₅
Triossido di diarsenico	1327-53-3	As ₂ O ₃
Idrogenoarsenato di piombo	7784-40-9	AsHO ₄ ·Pb
Trietilarsenato	15606-95-8	
Dicromato sodico	7789-12-0	Na ⁺  Na ⁺



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 C₁₀-C₁₃)**
- **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 1)
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 (C₁₀ – C₁₃)**
- **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



- 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

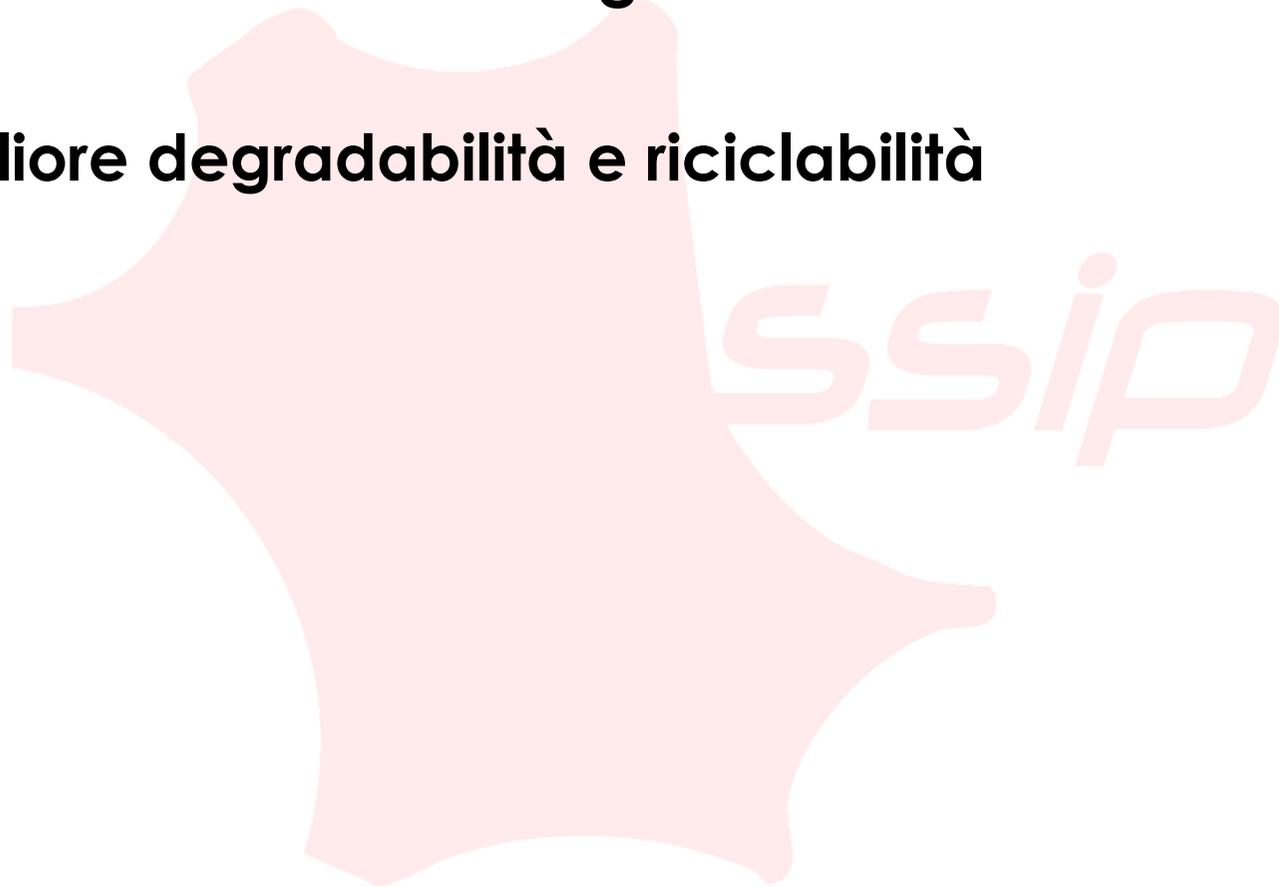


- **Potenziale mobilità e trasformazione del cromo (III) nei residui solidi conciati e nei fanghi**
- **Potenziale ossidazione del cromo (III) a cromo (VI) nelle pelli finite**
- **Smaltimento residui solidi conciati e fanghi (l'eventuale incenerimento può provocare l'ossidazione del Cromo trivalente 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, policarbamoilsolfonati, 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

Tel. 081/5979124

Cell. 3356715982