

# ITALIAN LEATHER RESEARCH INSTITUTE



**STAZIONE SPERIMENTALE**  
PER L'INDUSTRIA DELLE PELLI  
E DELLE MATERIE CONCIANTI

Organismo di Ricerca Nazionale delle Camere di Commercio di Napoli, Pisa e Vicenza

[www.ssip.it](http://www.ssip.it)



# Caratteristiche dei residui solidi da conce wet-white/metal free

*B. Naviglio, T. Gambicorti, D. Caracciolo, G. Calvanese, R. Aveta*

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



46° Convegno Nazionale  
8 giugno 2018

## Contenuti presentazione

- Criteri cessazione qualifica rifiuto
- Valutazione criterio «L'utilizzo della sostanza non porterà a impatti complessivi negativi sull'ambiente o sulla salute umana»
- Caratterizzazione chimica degli scarti non conciati al cromo (concia A e concia B, pelli ovine e bovine)

## **Cessazione qualifica rifiuto (art. 184-ter D.lgs 3 aprile 2006, n. 152)**

Un rifiuto cessa di essere tale, quando è sottoposto a un'operazione di recupero (incluso il riciclaggio e la preparazione per il riutilizzo), e soddisfi i criteri specifici, da adottare nel rispetto delle seguenti condizioni:

- a. La sostanza o l'oggetto è comunemente utilizzato per scopi specifici;
- b. Esiste un mercato o una domanda per tale sostanza od oggetto;
- c. La sostanza o l'oggetto soddisfano i requisiti tecnici per gli scopi specifici e rispetta la normativa e gli standard esistenti applicabili ai prodotti;
- d. L'utilizzo della sostanza o dell'oggetto non porterà a impatti complessivi negativi sull'ambiente o sulla salute umana

## Recupero scarti di conceria

- **Idrolisi chimica (acida o alcalina)**
- **Idrolisi termica**
- **Idrolisi enzimatica**

Idrolisi : scissione catene proteiche della pelle conciata per l'impiego nella fabbricazione di fertilizzanti

## Cessazione qualifica rifiuto (art. 184-ter D.lgs 3 aprile 2006, n. 152)

Un rifiuto cessa di essere tale, quando è sottoposto a un'operazione di recupero (incluso il riciclaggio e la preparazione per il riutilizzo), e soddisfi i criteri specifici, da adottare nel rispetto delle seguenti condizioni:

- a. La sostanza o l'oggetto è comunemente utilizzato per scopi specifici; **ok es. fertilizzanti**
- b. Esiste un mercato o una domanda per tale sostanza od oggetto; **ok es. fertilizzanti, stimolanti, ecc.**
- c. La sostanza o l'oggetto soddisfano i requisiti tecnici per gli scopi specifici e rispetta la normativa e gli standard esistenti applicabili ai prodotti; **ok es. rasatura, rifili, ritagli confezionamento ecc., vengono utilizzati come fertilizzanti in conformità alla normativa vigente**
- d. **L'utilizzo della sostanza o dell'oggetto non porterà a impatti complessivi negativi sull'ambiente o sulla salute umana**

**Residui solidi non conciati al cromo da valutare:  
(indagini analitiche atte a valutare la presenza/contenuto di eventuali sostanze pericolose per l'ambiente e per l'uomo)**

## Campioni esaminati

- Rasatura da concia A (ovine)
- Raffinatura da concia A + Riconcia e Ingrasso (ovine)
- Rasatura da concia A + Tannino sintetico (ovine)
- Ritagli da concia A (bovine)
- Ritagli, crust non tinto, da concia A
- Ritagli da concia WW
- Ritagli, crust non tinto, da concia WW
- Ritagli finito da concia WW

## Caratteristiche chimiche esaminate

- Caratteristiche chimiche generali (umidità, ceneri, sostanze grasse, azoto totale, pH, ecc.)
- Metalli concianti (Al, Cr, Fe, Ti, Zr) + Si
- Altri metalli ( Cd, Co, Ni, Pb, Mn, Zn, ecc.)
- Altre caratteristiche (Cr VI, Formaldeide e Glutaraldeide, Conservanti, ecc.)
- Caratteristiche per la classificazione e smaltimento

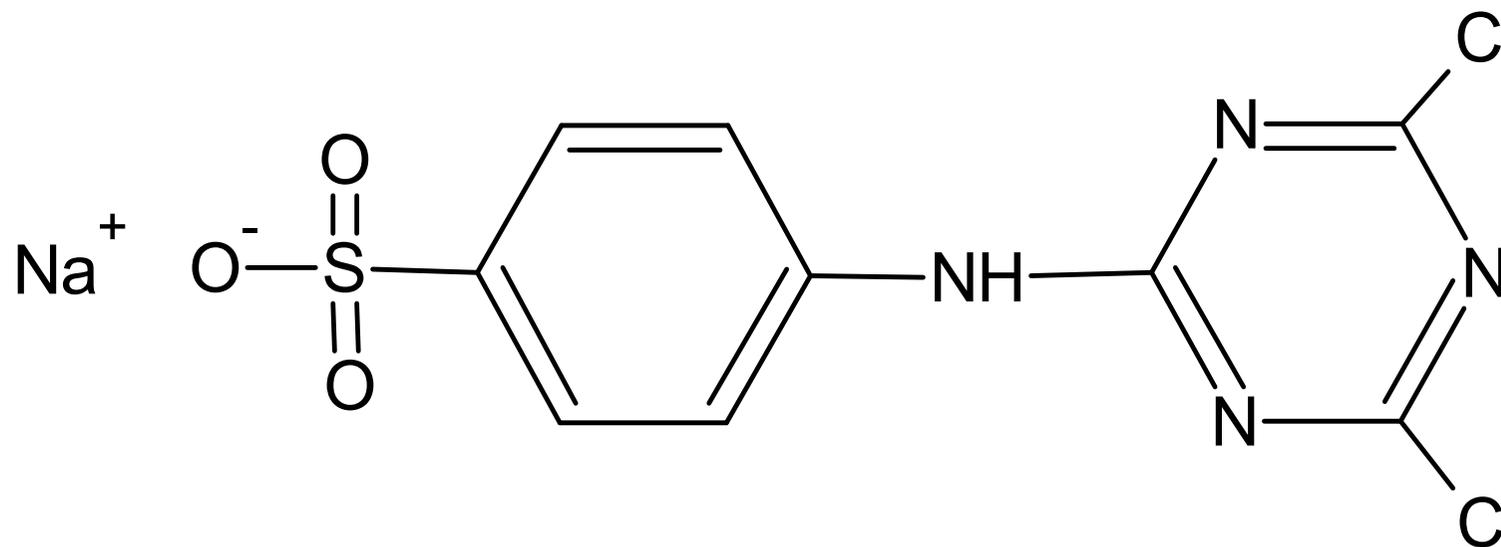
## Conce alternative

- Derivato triazinico (CAS 4156-21-2): concia A
- Wet-white (glutaraldeide e tannini): concia B

## Conciante A

Derivato triazinico:

p-(4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2 ammino)benzenosolfonato di sodio





## Concia wet-white (glutaraldeide/tannini): concia B

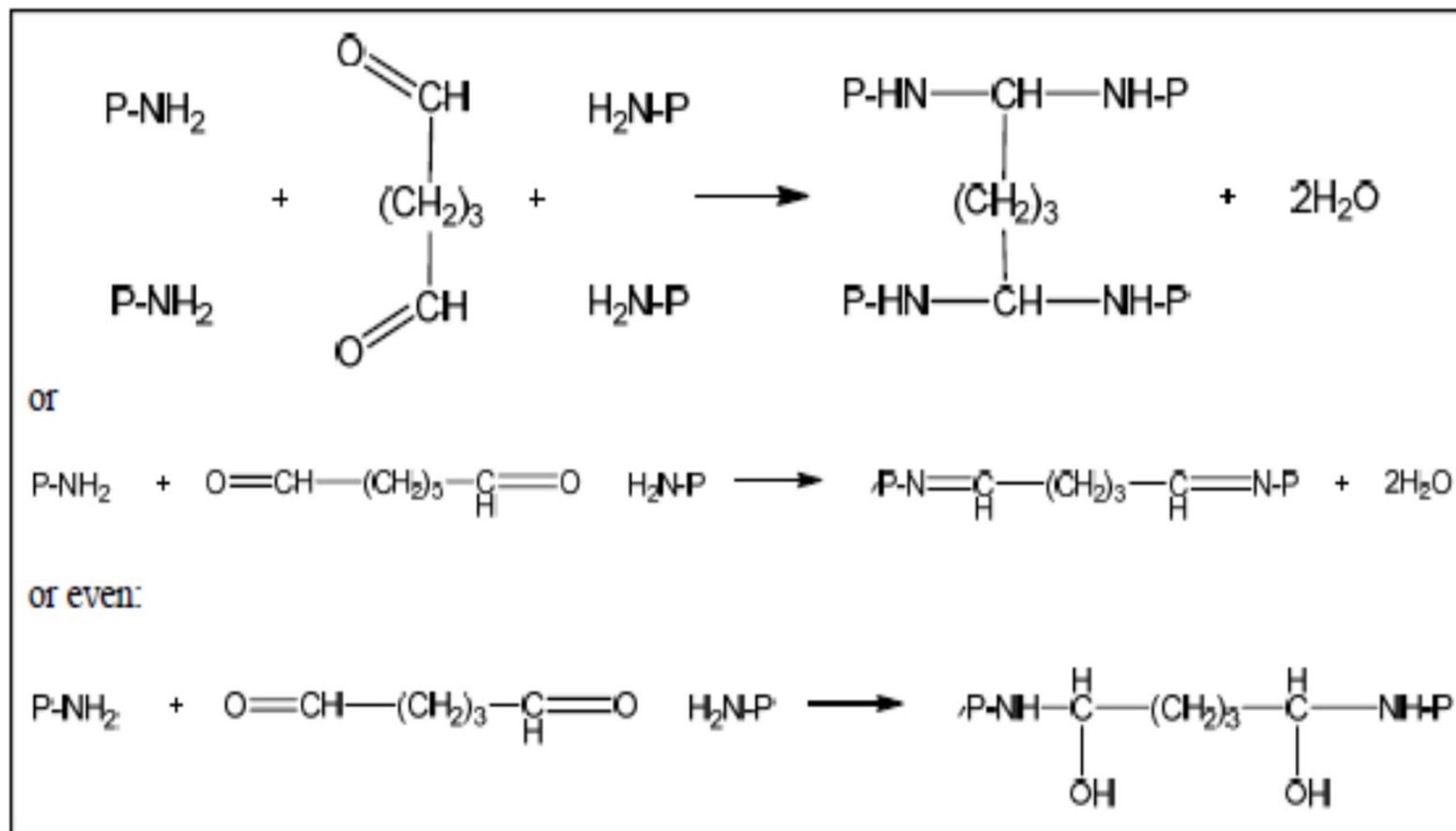
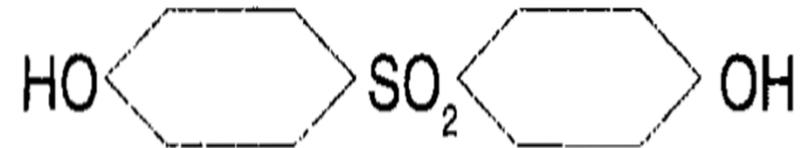


Figure 1 - Reactions of glutaraldehyde with amino groups of lysine

## Tannino sintetico di sostituzione Diidrossidifenilsulfone (DDS)

**STRUTTURA  
DEL 4,4' - DIIDROSSI - DIFENIL - SULFONE**





## Risultati pelli leggere

Parametro	Unità misura	Metodo	Rasatura da concia A	Raffinatura da concia A + Riconcia e Ingrassio	Rasatura da concia A + Tannino sintetico
Umidità e sostanze volatili a 102°C	%	UNI EN ISO 4684	84,5 (valore iniziale)	10,3 (valore iniziale)	79,0 (valore iniziale)
Ceneri totali (800°C)	%	UNI EN ISO 4047	4,5 <sup>(1)</sup>	12,0 <sup>(1)</sup>	7,7 <sup>(1)</sup>
Sostanze estraibili con cloruro di metilene	%	UNI EN ISO 4048	38,0 <sup>(1)</sup>	-	5,7 <sup>(1)</sup>
Azoto Totale	%	ISO 5397	33,4 <sup>(1)</sup>	9,7 <sup>(1)</sup>	22,6 <sup>(1)</sup>
pH estratto acquoso	UpH	UNI EN ISO 4045	4,2	3,8	4,2
Cromo esavalente (VI)	mg/kg	UNI EN ISO 17075	<3,0	<3,0	<3,0
Formaldeide (metodo con HPLC)	mg/kg	UNI EN ISO 17226-1	<5,0	90,4 <sup>(1)</sup>	6,7 <sup>(1)</sup>
Glutaraldeide (metodo con HPLC)	mg/kg	M.I. da UNI EN ISO 17226-1	<10,0	<10,0	<10,0
Tiocianometilfenolo (TCMTB)	mg/kg	UNI EN ISO 13365	<10,0	282,6 <sup>(1)</sup>	<10,0
Paraclorometacresolo (PCMC)	mg/kg	UNI EN ISO 13365	<10,0	<10,0	<10,0
Ortofenilfenolo (OPP)	mg/kg	UNI EN ISO 13365	<10,0	<10,0	48,7 <sup>(1)</sup>
N-ottilisotiazolinone (OIT)	mg/kg	UNI EN ISO 13365	<10,0	<10,0	<10,0

(1) Riferito al secco



## Risultati pelli leggere

Parametro	Unità misura	Metodo	Rasatura da concia A	Raffinatura da concia A + Riconcia e Ingrassio	Rasatura da concia A + Tannino sintetico
Al	mg/kg	UNI EN ISO 17072-2	958,5 <sup>(1)</sup>	163,6 <sup>(1)</sup>	215,9 <sup>(1)</sup>
Cr	mg/kg		670,9 <sup>(1)</sup>	92,7 <sup>(1)</sup>	54,9 <sup>(1)</sup>
Fe	mg/kg		1437,7 <sup>(1)</sup>	218,2 <sup>(1)</sup>	314,0 <sup>(1)</sup>
Ti	mg/kg		79,9 <sup>(1)</sup>	99,3 <sup>(1)</sup>	17,7 <sup>(1)</sup>
Zr	mg/kg		4,8 <sup>(1)</sup>	1,9 <sup>(1)</sup>	1,2 <sup>(1)</sup>
Si	mg/kg		3514,4 <sup>(1)</sup>	1527,1 <sup>(1)</sup>	647,6 <sup>(1)</sup>
<b>Somma metalli concianti</b>	mg/kg	UNI EN 15987	3151,8	575,7	603,7
Cd	mg/kg	UNI EN ISO 17072-2	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Co	mg/kg		< 0,5	< 0,5	< 0,5
Ni	mg/kg		< 0,5	< 0,5	< 0,5
Pb	mg/kg		< 0,5	< 0,5	< 0,5
Mn	mg/kg		6,07	1,2	1,6
Zn	mg/kg		38,3	6,5	7,3
(1) Riferito al secco					

## Risultati pelli pesanti

Parametro	Unità misura	Metodo	Ritagli da concia A	Ritagli, crust non tinto, da concia A	Ritagli da concia WW	Ritagli da crust WW	Ritagli da finito WW
<b>Umidità e sostanze volatili a 102°C</b>	%	UNI EN ISO 4684	45,7 (valore iniziale)	7,2 (valore iniziale)	45,8 (valore iniziale)	4,6 (valore iniziale)	4,5 (valore iniziale)
<b>Ceneri totali (800°C)</b>	%	UNI EN ISO 4047	1,1 <sup>(1)</sup>	1,1 <sup>(1)</sup>	0,74 <sup>(1)</sup>	2,6 <sup>(1)</sup>	2,4 <sup>(1)</sup>
<b>Sostanze estraibili con cloruro di metilene</b>	%	UNI EN ISO 4048	0,74 <sup>(1)</sup>	8,8 <sup>(1)</sup>	2,6 <sup>(1)</sup>	-	7,5 <sup>(1)</sup>
<b>Azoto Totale</b>	%	ISO 5397	16,2 <sup>(1)</sup>	11,7 <sup>(1)</sup>	15,7 <sup>(1)</sup>	13,3 <sup>(1)</sup>	10,7 <sup>(1)</sup>
<b>pH estratto acquoso</b>	UpH	UNI EN ISO 4045	4,7	4,6	3,8	4	4,5
<b>Cromo esavalente (VI)</b>	mg/kg	UNI EN ISO 17075	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0
<b>Formaldeide (metodo con HPLC)</b>	mg/kg	UNI EN ISO 17226-1	9,5 <sup>(1)</sup>	7,3 <sup>(1)</sup>	6,7 <sup>(1)</sup>	7,3 <sup>(1)</sup>	15,4 <sup>(1)</sup>
<b>Glutaraldeide (metodo con HPLC)</b>	mg/kg	M.I. da UNI EN ISO 17226-1	<10,0	<10,0	26,6 <sup>(1)</sup>	<10,0	<10,0
<b>Tiocianometillobenzotiazolo (TCMTB)</b>	mg/kg	UNI EN ISO 13365	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
<b>Paraclorometacresolo (PCMC)</b>	mg/kg	UNI EN ISO 13365	<10,0	192,2 <sup>(1)</sup>	<10,0	<10,0	62,4 <sup>(1)</sup>
<b>Ortofenilfenolo (OPP)</b>	mg/kg	UNI EN ISO 13365	<10,0	328,7 <sup>(1)</sup>	44,1 <sup>(1)</sup>	25 <sup>(1)</sup>	<10,0
<b>N-ottilisotiazolinone (OIT)</b>	mg/kg	UNI EN ISO 13365	2140 <sup>(1)</sup>	2156 <sup>(1)</sup>	1472,7 <sup>(1)</sup>	566,7 <sup>(1)</sup>	330,6 <sup>(1)</sup>
(1) Riferito al secco							



## Risultati pelli pesanti

Parametro	Unità misura	Metodo	Ritagli da concia A	Ritagli, crust non tinto, da concia A	Ritagli da concia WW	Ritagli da crust WW	Ritagli da finito WW
Al	mg/kg	UNI EN ISO 17072-2	26,5 <sup>(1)</sup>	45,9 <sup>(1)</sup>	168,5 <sup>(1)</sup>	5140,4 <sup>(1)</sup>	3031,7 <sup>(1)</sup>
Cr	mg/kg		7,8 <sup>(1)</sup>	22,0 <sup>(1)</sup>	36,8 <sup>(1)</sup>	10,9 <sup>(1)</sup>	10,5 <sup>(1)</sup>
Fe	mg/kg		149,5 <sup>(1)</sup>	43,9 <sup>(1)</sup>	102,6 <sup>(1)</sup>	177,9 <sup>(1)</sup>	781,3 <sup>(1)</sup>
Ti	mg/kg		3,8 <sup>(1)</sup>	4,7 <sup>(1)</sup>	21,4 <sup>(1)</sup>	20,8 <sup>(1)</sup>	349,8 <sup>(1)</sup>
Zr	mg/kg		< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,7	3,0 <sup>(1)</sup>
Si	mg/kg		624,5 <sup>(1)</sup>	758,6 <sup>(1)</sup>	872,9 <sup>(1)</sup>	1977,1 <sup>(1)</sup>	3148,3 <sup>(1)</sup>
<b>Somma metalli concianti</b>	mg/kg	UNI EN 15987	188,1	117	329,8	5351,3	4176,3
Cd	mg/kg	UNI EN ISO 17072-2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Co	mg/kg		< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Ni	mg/kg		< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Pb	mg/kg		< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Mn	mg/kg		1,3	< 0,5	0,9	1,8	1,5
Zn	mg/kg		5,1	2,2	8,3	2,4	50,1
(1) Riferito al secco							

## Pelli leggere

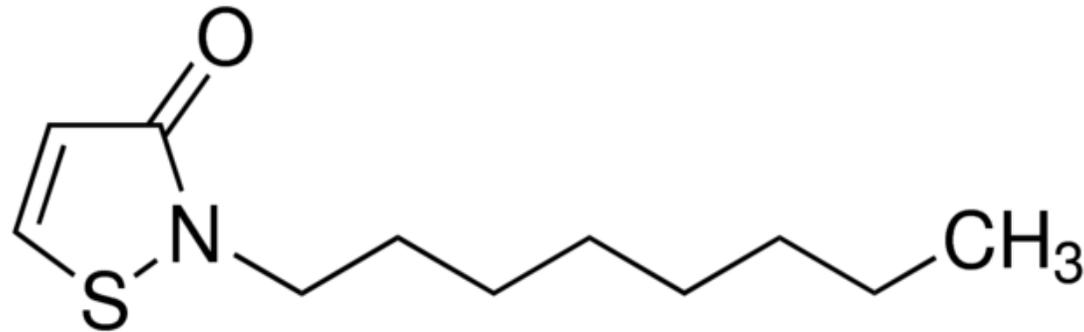
- ✓ La rasatura da concia A (ovine) presenta un notevole contenuto di azoto totale
- ✓ La presenza di Cr e Fe nella rasatura da concia A (ovine) verosimilmente è dovuta alla macchina a rasare
- ✓ Silicio presente in maniera significativa
- ✓ Trascurabile presenza dei metalli non concianti (Cd, Pb, Ni, ecc.)
- ✓ Presenza di formaldeide (90,4 ppm) e TCMTB (282,6 ppm) nella raffinatura da concia A (ovine)

## Pelli pesanti

- ✓ Azoto totale presente in maniera significativa in tutti i campioni esaminati
- ✓ Notevole presenza di Al e Si nei ritagli crust e finito da concia WW
- ✓ Trascurabile presenza degli altri metalli non concianti (Cd, Pb, Ni, ecc.)
- ✓ Presenza di conservanti in tutti i campioni esaminati, in particolare OIT (N-ottilisotiazolinone)
- ✓ Trascurabile presenza di formaldeide e glutaraldeide



## OIT : N-ottilisotiazolinone



Biocida/fungicida:

- N. CAS: 26530-20-1
- Classificazione di pericolo:
  - ✓ H314: corrosione cutanea, limite concentrazione 1% (10000 mg/kg)
  - ✓ H317: sensibilizzazione cutanea, limite concentrazione 1% (10000 mg/kg)



## OIT : restrizioni nei capitolati

Limits for preservatives [mg/kg]				
Preservative	Content in the test leathers	SG leather 2017	Oekotex leather Product class II	"Blue Angel" for leather
TCMTB	737 – 1091	300	500	500
CMK	355 – 1920	300	300	600
OPP	588 – 2490	750	750	1000
OIT	225 – 300	100	100	250

## Caratterizzazione di base dei residui solidi come rifiuto

Parametro	Unità misura	Metodo	Rasatura da concia A + Tannino sintetico (pelli leggere)	Ritagli da concia WW (pelli pesanti)	Ritagli da finito WW (pelli pesanti)
<b>Metalli (AL,Sb, As, Ag, Be, B, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Cu, Se, Sn, Tl, Te, V, Zn)</b>	mg/kg	UNI EN 13656:2004+ EPA 6010C	Conforme	Conforme	Conforme
<b>Idrocarburi (C10-C40)</b>	mg/kg	UNI EN 14039:2005	< 50	774	3938
<b>Sostanze organiche aromatiche</b>	mg/kg	EPA 5021A + EPA 8021B	< 5	< 5	< 5
<b>Idrocarburi alifatici alogenati</b>	mg/kg	CNR IRSA 23a Q64 Vol 3 1990	< 5	< 5	< 5
<b>Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)</b>	mg/kg	UNI EN 15527:2008	< 0,1	< 0,1	< 0,1
<b>Policlorobifenili (PCB)</b>	mg/kg	EPA 3550C+EPA 8082A	< 0,1	< 0,1	< 0,1
<b>Fitofarmaci/Pesticidi</b>	mg/kg	EPA 3545A/EPA 3510C+EPA 8270D	< 0,1	< 0,1	< 0,1
<b>Cloroparaffine C10-C13 (SCCP)</b>	mg/kg	EPA 3545A+EPA 8270D			
<b>Ac. perfluorottan sulfonato e derivati (PFOS)</b>	mg/kg	EPA 3545A+EPA 8270D			

## Caratterizzazione di base dei residui solidi come rifiuto

- ✓ Non sono state riscontrate sostanze pericolose con concentrazione superiore ai limiti di legge
- ✓ Gli idrocarburi (C10-C40) non presentano marker di natura cancerogena (es. IPA < 0,1 mg/kg)
- ✓ I residui solidi analizzati sono da considerare come rifiuti non pericolosi:

**Codice CER 040199 – Rifiuti non specificati altrimenti («scarti di pelle conciata non al cromo»)**

## Accettabilità in discarica DM 27/09/2010

Parametro	Unità misura	Metodo	Valori riferimento per NON PERICOLOSI T5	Rasatura da concia A + Tannino sintetico (pelli leggere)	Ritagli da concia WW (pelli pesanti)	Ritagli da finito WW (pelli pesanti)
<b>Metalli (Sb, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Cu, Se, Zn)</b>	mg/l	UNI 10802:2013 (Appendice A e B) + UNI EN 12457-2:2004 + UNI EN ISO 17294-2:2016		Conforme	Conforme	Conforme
<b>Cloruri</b>	mg/l	12457-2:2004 + UNI EN ISO 17294-2:2016	2500	1076	302	34
<b>Fluoruri</b>	mg/l	UNI 12457-2:2004 + APAT IRSA CNR 4020 Man 29/2003	15	0,9	0,3	< 0,2
<b>Solfati</b>	mg/l	UNI 12457-2:2004 + APAT IRSA CNR 4020 Man 29/2003	5000	12	10	55
<b>Carbonio organico disciolto (DOC)</b>	mg/l	UNI 12457-2:2004 – UNI 1484:1999	100	<b>1370</b>	<b>182</b>	<b>407</b>
<b>Solidi disciolti totali (TDS)</b>	mg/l	UNI 12457-2:2004 + APHA 2540 C:2005	10000	2687	774	257

## Accettabilità in discarica DM 27/09/2010

- ✓ L'eluato è conforme ai limiti previsti per il conferimento in discarica per rifiuti non pericolosi
- ✓ Soltanto il DOC (Carbonio Organico Disciolto) presenta dei valori superiori alla normativa vigente
- ✓ Necessità di stabilizzazione prima del conferimento in discarica per rifiuti non pericolosi

## Conclusioni

Gli scarti di pelle conciata non al cromo, nel complesso, hanno evidenziato:

- ✓ Significativa presenza di Silicio e talvolta di Alluminio
- ✓ Presenza di conservanti, es. N-ottilisotiazolinone (OIT)
- ✓ Significativa presenza di idrocarburi C10-C40, in particolare nel campione "finito da concia WW" e probabilmente derivante dagli ingrassanti impiegati nel processo produttivo conciario
- ✓ Assenza di metalli pesanti tipo Cd, Pb, Ni, ecc.
- ✓ Trascurabile presenza di formaldeide e glutaraldeide; solo in un caso (raffinatura da concia A) la formaldeide è risultata essere pari a 90,4 mg/kg
- ✓ Assenza del cromo esavalente

## Conclusioni

Ne consegue che l'utilizzo di tali scarti non dovrebbe comportare impatti negativi sull'ambiente e sulla salute umana. Tuttavia è da approfondire la problematica idrocarburi C10-C40, anche se non di natura cancerogena, in quanto vi è un apporto di tali sostanze sul suolo

Anche l'idoneità "sanitaria" degli scarti investigati è da approfondire tenuto conto della presenza di taluni conservanti/fungicidi (es. OIT)

# Grazie dell'attenzione

Dott. Biagio Naviglio

Responsabile Ricerca e Sviluppo

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

# ITALIAN LEATHER RESEARCH INSTITUTE



**STAZIONE SPERIMENTALE**  
PER L'INDUSTRIA DELLE PELLI  
E DELLE MATERIE CONCIANTI

**STAZIONE SPERIMENTALE** PER L'INDUSTRIA DELLE PELLI E DELLE MATERIE CONCIANTI Srl

Organismo di Ricerca Nazionale delle Camere di Commercio di Napoli, Pisa e Vicenza

## **Sede legale e operativa**

Via Nuova Poggioreale, 38  
80143 Napoli  
Tel. +39 081 5979100  
Email: [ssip@ssip.it](mailto:ssip@ssip.it)  
[www.ssip.it](http://www.ssip.it)

## **Ufficio tecnico Normazione e Sostenibilità**

**c/o UNIC**  
Via Brisa, 3  
20123 Milano  
Tel. +39 02 8807711 / 880771297  
Email: [ssip@ssip.it](mailto:ssip@ssip.it)

## **Distretto Industriale di Arzignano (VI) c/o MADE IN VICENZA**

Azienda Speciale della Camera di Commercio  
di Vicenza  
Via E. Montale, 27 • 36100 Vicenza  
Tel. +39 0444 994751  
Email: [pid@madeinvicenza.it](mailto:pid@madeinvicenza.it)

## **Distretto Industriale di Santa Croce sull'Arno (PI) c/o POTECO**

Via San Tommaso, 119/121/123  
56029 S. Croce s/Arno (PI)  
Tel. +39 0571 32542  
Email: [santacroce@ssip.it](mailto:santacroce@ssip.it)

## **Distretto Industriale di Solofra (AV) c/o UNIC - Centro Servizi ASI**

Via Melito Iungano, 9  
83029 Solofra (AV)  
Tel. +39 0825 582740  
Email: [ssip@ssip.it](mailto:ssip@ssip.it)