



Metalli nel cuoio: origine, requisiti e conformità

Naviglio B., Calvanese G., Tortora G., Caracciolo D., Girardi V.

Convegno AICC – Serino (AV)

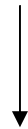
15/05/2009

Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli
e delle Materie Concianti,
Via Poggioreale 39, 80143 Napoli
e-mail: ssip@ssip.it

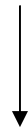


METALLI

Dosi minime



Sostanze essenziali
per l'organismo
(Fe, Cu, Zn, Cr)



**Es. Cromo = metallo
attivatore dell'insulina**

Elevata concentrazione



Sostanze pericolose



Bioaccumulazione



Tossicità



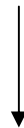
Tossicità dei metalli

- **Attività tossica** = i metalli (forma ionizzata) inattivano i gruppi funzionali delle molecole organiche (OH, COO, SH, ecc.)

es. gruppi solfidrici (SH) negli enzimi:



L'enzima non funziona in maniera regolare



Danno per la salute dell'uomo

- **Sensibilizzazione della cute**

Manifestazioni dermatologiche (allergie, eczemi, dermatiti)



Metalli nel cuoio

- Metalli concianti (contenuto totale ed estraibile)

- Metalli pesanti (contenuto totale ed estraibile, sudore ed acido cloridrico)

- Cromo esavalente (invecchiamento del cuoio)

VERIFICA METALLI NEL CUIOIO



↓

Due approcci diversi

↙

Determinazione contenuto totale

↘

Valutazione biodisponibilità

↓

**Cessione metalli dal cuoio
per contatto**

↙

**sudore acido
(epidermide)**

↘

**HCl
(succhi gastrici)**

Contenuto totale di metalli concianti previsti dalla norma UNI 10885 relativa al cuoio conciato al vegetale



Caratteristiche Chimiche di Accettabilità

Caratteristica	Metodo di Prova	Requisito
Contenuto totale di Al, Cr, Ti, Zr	UNI 10887	≤ 0,3% (3.000 ppm)

Contenuto totale dei metalli nei coloranti



Metallo	Colorante Grigio 1 (mg/kg)	Colorante Grigio 2 (mg/kg)	Colorante Oliva (mg/kg)
Alluminio (Al)	160	71,9	282
Arsenico (As)	assente	assente	assente
Cadmio (Cd)	assente	assente	assente
Cobalto (Co)	5,3	assente	6,5
Cromo (Cr)	19.298	10.650	2.314
Ferro (Fe)	37,4	35,6	77,8
Manganese (Mn)	assente	assente	assente
Nichel (Ni)	assente	assente	assente
Piombo (Pb)	assente	assente	assente
Rame (Cu)	1,9	2,2	11,3
Titanio (Ti)	4,2	2,7	11,8
Zinco (Zn)	89,4	512	224

Contenuto di metalli nei prodotti di rifinizione(mg/Kg)



Descrizione	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Ti	Zn
Poliuretani alifatici in emulsione acquosa	377	-	170	12	171	-	26	-
Poliuretani alifatici in emulsione acquosa per fondo	418	-	238	5	436	-	33	5
Dispersione acquosa anionica di poliuretani alifatici	438	-	139	5	222	-	32	1
Dispersione acquosa anionica di poliuretani alifatici	729	-	188	4	234	-	48	45
Dispersione acquosa anionica di poliuretani alifatici per fondo	1.662	-	414	-	230	-	110	-
Dispersione acquosa di un copolimero acrilico	440	-	107	-	117	-	31	9
Dispersione acquosa di un copolimero acrilico	850	-	670	3	588	-	57	-
Dispersione acquosa di un copolimero acrilico per fondo	776	-	230	5	450	-	54	47

**Metalli (contenuto totale) previsti per l'assegnazione
del marchio Ecolabel per le calzature
Decisione 2002/231/CE, G.U.C.E. 20.3.2002**



Parametri	Valore Limite	Metodo di prova
Arsenico	Non rilevabile (*)	EN 14602
Cadmio	Non rilevabile (*)	EN 14602
Piombo	Non rilevabile (*)	EN 14602

(*) Inferiore a 100 mg/kg

Metalli concianti solubili previsti nel marchio SG



Parametri	Cuoio	Metodi/Standard applicati
	Valori limite Adulti/bambini	
Agenti concianti minerali solubili:		
Al, Cr, Ti, Zr	200/50 mg/kg	Estrazione, determinazione con ICP-AES, AAS



Tabella 6 – Limiti dei metalli estraibili con sudore previsti dai marchi ecologici

Metalli pesanti estraibili	Marchio SG Limiti (mg/kg)	Öko Tex Limiti (mg/kg)		
		Bambini	Diretto contatto con la cute	Non a diretto contatto con la cute
Antimonio (Sb)	5,0	30,0	30,0	30,0
Arsenico (As)	0,2	0,2	1,0	1,0
Cadmio (Cd)	0,1	0,1	0,1	0,1
Cromo (Cr)	-	1,0	2,0	2,0
Cobalto (Co)	4,0	1,0	4,0	4,0
Mercurio (Hg)	0,02	0,02	0,02	0,02
Nichel (Ni)	4,0	1,0	4,0	4,0
Piombo (Pb)	0,8	0,2	1,0	1,0
Rame(Cu)	50,0	25,0	50,0	50,0

Norma UNI EN 71-3: Migrazione massima di elemento dal materiale giocattolo (in mg/kg)



Elemento	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
Concentrazione (mg/kg)	60	25	1.000	75	60	90	60	500



Conclusioni (Metalli)

- I limiti previsti dai marchi ecologici, nel complesso, sono quasi sempre rispettati
- Il limite per il cromo estraibile può, invece, essere un problema nel caso dell'etichetta Öko-tex e della norma UNI EN 71-3 (giocattoli)
- Il nuovo metodo di prova (pr EN 17072-1) per i metalli pesanti estraibili ($T = 37^{\circ}\text{C}$, $t = 4 \text{ h}$) potrebbe contribuire a delle “criticità” per quei metalli, con limiti molto bassi, presenti nei coloranti metallo-complessi.

Cromo esavalente

- Tesi di laurea: La valutazione del cromo VI nel cuoio soggetto a fenomeni di invecchiamento
- Corso di laurea: Controllo Qualità- indirizzo Tossicologico Ambientale (Facoltà di Farmacia-Federico II)

CEN/TC 309 WG 2 N120 “Footwear”



“Test methods to assess the propensity Chromium VI formation in footwear materials”

- condizioni di invecchiamento

T= 80°C

U.R.= 0-20%

t = 24 h

- metodo di prova (Cr VI) = UNI EN ISO 17075



Campioni esaminati

- Pelli wet-blue
- Pelli in crust
- Pelli finite (pelli con pelo, pelli stampate e laminate, ecc.)



Prove effettuate

- invecchiamento camera climatica (U.R. 20%)
T = 40°C, 60°C, 80°C
t = 24 h
- invecchiamento in stufa
T = 40°C, 60°C, 80°C
t = 24 h
- invecchiamento camera climatica (U.R. 20%)
T = 80°C
t = 2 h , 24 h



Risultati pelli wet-blue

Campione	Tal quale	Camera climatica 20% (U.R.), 80°C, 24 h	Stufa 80°C, 24h
Wet-blue (A)	< 3,0 ppm	< 3,0 ppm	< 3,0 ppm
Wet-blue (B)	< 3,0 ppm	< 3,0 ppm	< 3,0 ppm
Wet-blue (C)	< 3,0 ppm	< 3,0 ppm	< 3,0 ppm
Wet-blue (D)	< 3,0 ppm	< 3,0 ppm	< 3,0 ppm

Risultati pelli semiterminate e finite

Confronto camera climatica- stufa



Campione	Tal quale	Camera climatica U.R. 20% - 24h			Stufa 24 h		
		40°C	60 °C	80 °C	40°C	60°C	80°C
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Pelle ovina crust	< 3,0	< 3,0	4,0	5,6	< 3,0	< 3,0	15,0
Pelle al cromo con pelo (stampa lato carne)	3,1	5,1	6,6	11,7	4,8	7,0	13,3
Pelle bovina al cromo finita	18,5	18,5	18,5	23,5	18,5	18,5	25,7
Pelle ovina laminata	8,5	10,8	12,2	16,0	8,5	8,5	24,6
Pelle ovina stampata	4,4	6,9	10,7	18,4	6,7	8,6	19,8

Risultati pelli semiterminate e finite

Valutazione cromo VI in funzione del tempo (2 h e 24 h)



Campione	Tal quale	Camera climatica U.R. 20% T=80°C, t=2h	Camera climatica U.R. 20% T=80°C, t=24h
	ppm	ppm	ppm
Pelle ovina crust	< 3,0	< 3,0	5,6
Pelle al cromo con pelo (stampa lato carne)	3,1	5,2	11,7
Pelle bovina al cromo finita	18,5	23,5	23,5
Pelle ovina laminata	8,5	10,0	16,0
Pelle ovina stampata	4,4	5,7	18,4

Risultati pelle semiterminate e finite

Confronto fra il contenuto di Cromo totale estraibile e il Cromo VI riscontrato



Campione	Ossido di Cromo %	Cromo totale estraibile in acqua (mg/kg)	Cromo totale estraibile in sudore artificiale acido (mg/kg)	Cromo totale estraibile tampone fosfato (mg/kg)	Cr VI	
					t.q.	80°C
Pelle ovina crust	2,8	26,5 (pH= 3,9)	28,2	171,3	< 3,0	5,6
Pelle al cromo con pelo (stampa lato carne)	1,9	62,0 (pH= 4,7)	93,1	252,7	3,1	11,7
Pelle bovina al cromo finita	5,7	10,9 (pH=5,6)	40,7	86,2	18,5	23,5
Pelle ovina laminata	4,0	87,4 (pH=4,8)	99,1	239,8	8,5	16,0
Pelle ovina stampata	2,1	34,3 (pH=4,5)	47,5	267,4	4,4	18,4

Conclusioni - (Cromo VI)



- Il metodo di invecchiamento proposto dal CEN/TC 309 “Calzature” non è realistico
 - Le condizioni di invecchiamento ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $t = 24$ h) sono troppo drastiche
 - Non rispecchiano le condizioni d’uso del cuoio
 - Non rispecchiano le condizioni di montaggio delle calzature
- le pelli wet-blue non hanno dato origine alla formazione di cromo VI
- la maggior parte delle pelli finite tende a formare cromo VI dopo invecchiamento
- Il cromo III del processo di riconcia, più debolmente legato al collagene rispetto al cromo III fissato in concia, può avere un ruolo attivo nella generazione di cromo VI