

ITALIAN LEATHER RESEARCH INSTITUTE



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

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

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 soddisfa 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 soddisfa 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

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 Ingrassio (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

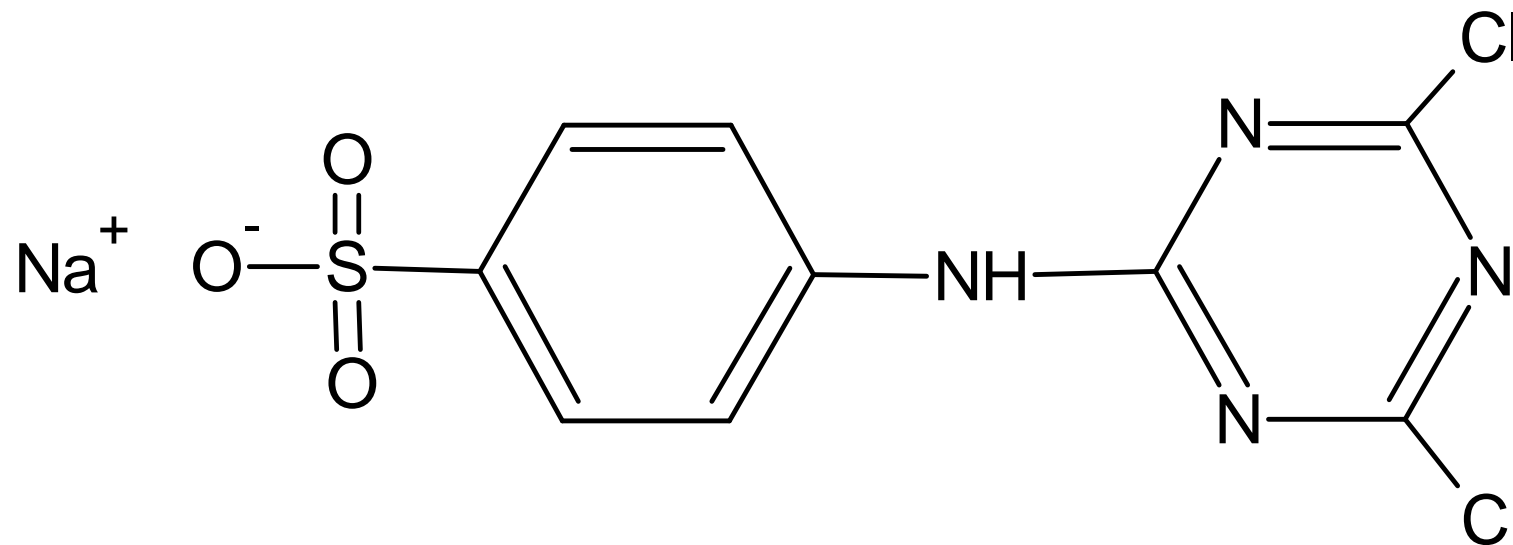
Conce alternative

- 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)benzensolfonato di sodio





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

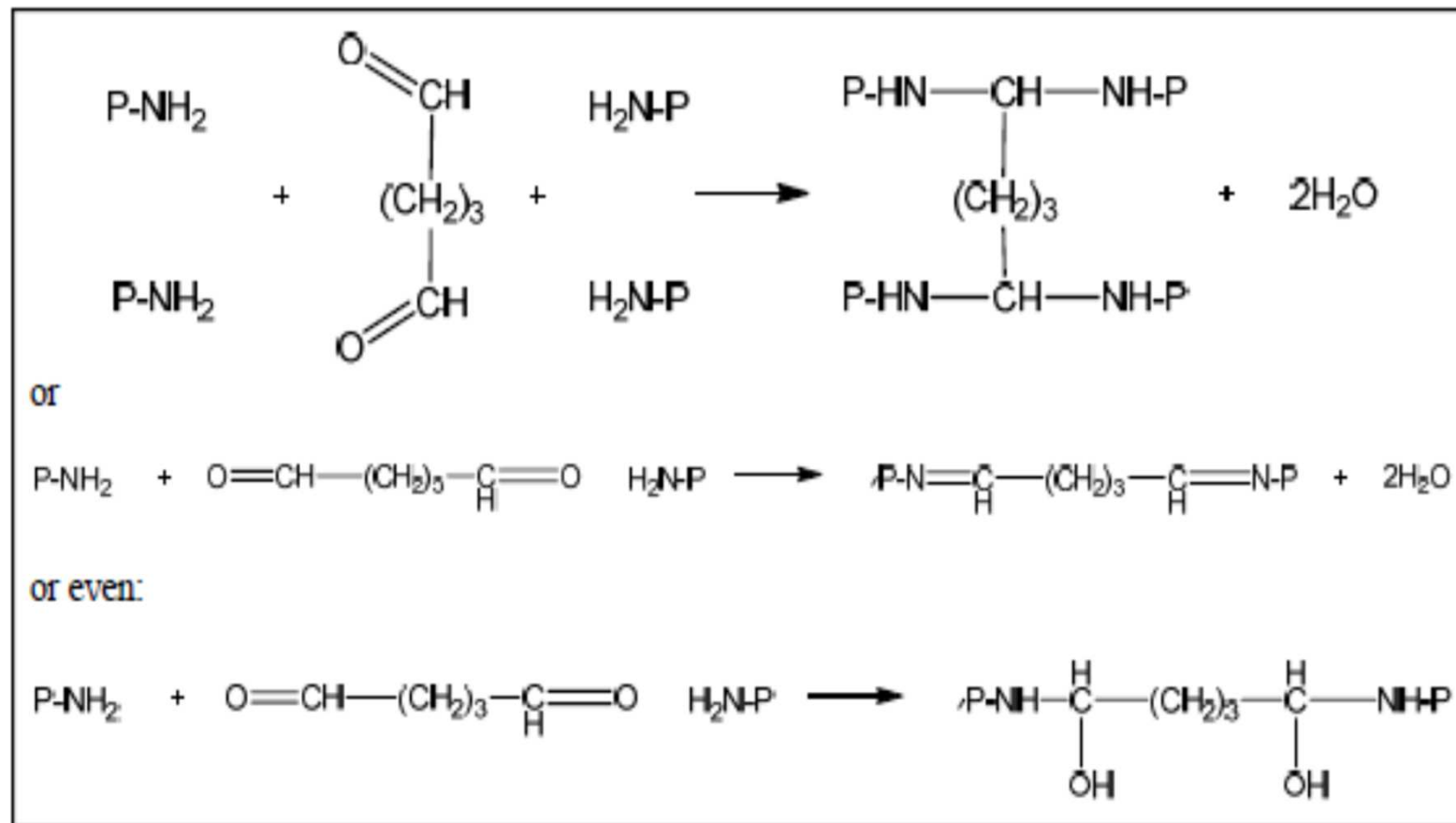
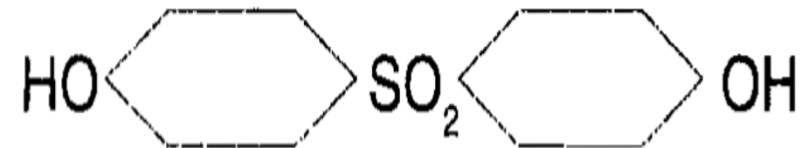


Figure 1 - Reactions of glutaraldehyde with amino groups of lysine

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 ⁽¹⁾	12,0 ⁽¹⁾	7,7 ⁽¹⁾
Sostanze estraibili con cloruro di metilene	%	UNI EN ISO 4048	38,0 ⁽¹⁾	-	5,7 ⁽¹⁾
Azoto Totale	%	ISO 5397	33,4 ⁽¹⁾	9,7 ⁽¹⁾	22,6 ⁽¹⁾
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 ⁽¹⁾	6,7 ⁽¹⁾
Glutaraldeide (metodo con HPLC)	mg/kg	M.I. da UNI EN ISO 17226-1	<10,0	<10,0	<10,0
Tiocianometilfenotiazolo (TCMTB)	mg/kg	UNI EN ISO 13365	<10,0	282,6 ⁽¹⁾	<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 ⁽¹⁾
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 ⁽¹⁾	163,6 ⁽¹⁾	215,9 ⁽¹⁾
Cr	mg/kg		670,9 ⁽¹⁾	92,7 ⁽¹⁾	54,9 ⁽¹⁾
Fe	mg/kg		1437,7 ⁽¹⁾	218,2 ⁽¹⁾	314,0 ⁽¹⁾
Ti	mg/kg		79,9 ⁽¹⁾	99,3 ⁽¹⁾	17,7 ⁽¹⁾
Zr	mg/kg		4,8 ⁽¹⁾	1,9 ⁽¹⁾	1,2 ⁽¹⁾
Si	mg/kg		3514,4 ⁽¹⁾	1527,1 ⁽¹⁾	647,6 ⁽¹⁾
Somma metalli concianti	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
Umidità e sostanze volatili a 102°C	%	UNI EN ISO 4684	45,7 (valore iniziale)	7,2 (valore iniziale)	45,8 (valore iniziale)	4,6 (valore iniziale)	4,5 (valore iniziale)
Ceneri totali (800°C)	%	UNI EN ISO 4047	1,1 ⁽¹⁾	1,1 ⁽¹⁾	0,74 ⁽¹⁾	2,6 ⁽¹⁾	2,4 ⁽¹⁾
Sostanze estraibili con cloruro di metilene	%	UNI EN ISO 4048	0,74 ⁽¹⁾	8,8 ⁽¹⁾	2,6 ⁽¹⁾	-	7,5 ⁽¹⁾
Azoto Totale	%	ISO 5397	16,2 ⁽¹⁾	11,7 ⁽¹⁾	15,7 ⁽¹⁾	13,3 ⁽¹⁾	10,7 ⁽¹⁾
pH estratto acquoso	UpH	UNI EN ISO 4045	4,7	4,6	3,8	4	4,5
Cromo esavalente (VI)	mg/kg	UNI EN ISO 17075	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0
Formaldeide (metodo con HPLC)	mg/kg	UNI EN ISO 17226-1	9,5 ⁽¹⁾	7,3 ⁽¹⁾	6,7 ⁽¹⁾	7,3 ⁽¹⁾	15,4 ⁽¹⁾
Glutaraldeide (metodo con HPLC)	mg/kg	M.I. da UNI EN ISO 17226-1	<10,0	<10,0	26,6 ⁽¹⁾	<10,0	<10,0
Tiocianometiltiobenzotiazolo (TCMTB)	mg/kg	UNI EN ISO 13365	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
Paraclorometacresolo (PCMC)	mg/kg	UNI EN ISO 13365	<10,0	192,2 ⁽¹⁾	<10,0	<10,0	62,4 ⁽¹⁾
Ortofenilfenolo (OPP)	mg/kg	UNI EN ISO 13365	<10,0	328,7 ⁽¹⁾	44,1 ⁽¹⁾	25 ⁽¹⁾	<10,0
N-ottilisotiazolinone (OIT)	mg/kg	UNI EN ISO 13365	2140 ⁽¹⁾	2156 ⁽¹⁾	1472,7 ⁽¹⁾	566,7 ⁽¹⁾	330,6 ⁽¹⁾
(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 ⁽¹⁾	45,9 ⁽¹⁾	168,5 ⁽¹⁾	5140,4 ⁽¹⁾	3031,7 ⁽¹⁾
Cr	mg/kg		7,8 ⁽¹⁾	22,0 ⁽¹⁾	36,8 ⁽¹⁾	10,9 ⁽¹⁾	10,5 ⁽¹⁾
Fe	mg/kg		149,5 ⁽¹⁾	43,9 ⁽¹⁾	102,6 ⁽¹⁾	177,9 ⁽¹⁾	781,3 ⁽¹⁾
Ti	mg/kg		3,8 ⁽¹⁾	4,7 ⁽¹⁾	21,4 ⁽¹⁾	20,8 ⁽¹⁾	349,8 ⁽¹⁾
Zr	mg/kg		< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,7	3,0 ⁽¹⁾
Si	mg/kg		624,5 ⁽¹⁾	758,6 ⁽¹⁾	872,9 ⁽¹⁾	1977,1 ⁽¹⁾	3148,3 ⁽¹⁾
Somma metalli concianti	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

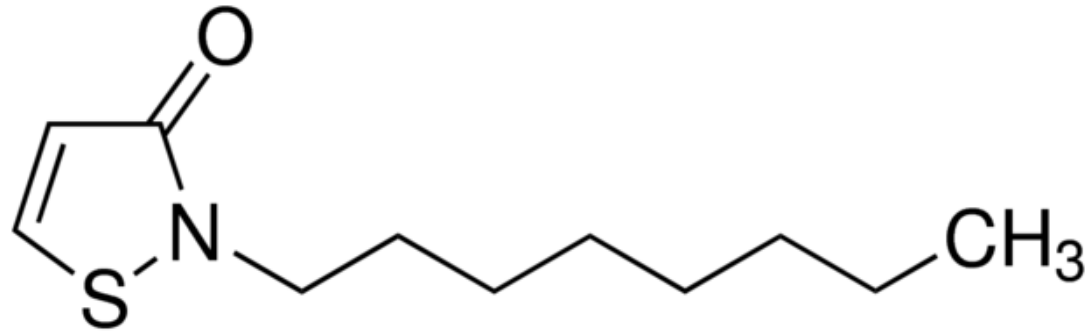
- ✓ La rasatura da concia A (ovine) presenta un notevole contenuto di azoto totale
- ✓ La presenza di Cr e Fe nella rasatura da concia A (ovine) verosimilmente è dovuta alla macchina a rasare
- ✓ Silicio presente in maniera significativa
- ✓ Trascurabile presenza dei metalli non concianti (Cd, Pb, Ni, 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)
Metalli	mg/kg	UNI EN 13656:2004+ EPA 6010C			
Idrocarburi (C10-C40)	mg/kg	UNI EN 14039:2005	< 50	774	3938
Sostanze organiche aromatiche	mg/kg	EPA 5021A + EPA 8021B	< 5	< 5	< 5
Idrocarburi alifatici alogenati	mg/kg	CNR IRSA 23a Q64 Vol 3 1990	< 5	< 5	< 5
Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)	mg/kg	UNI EN 15527:2008	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Policlorobifenili (PCB)	mg/kg	EPA 3550C+EPA 8082A	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Fitofarmaci/Pesticidi	mg/kg	EPA 3545A/EPA 3510C+EPA 8270D	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cloroparaffine C10-C13 (SCCP)	mg/kg	EPA 3545A+EPA 8270D			
Ac. perfluorottan sulfonato e derivati (PFOS)	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)
Metalli	mg/l	UNI 10802:2013 (Appendice A e B) + UNI EN 12457-2:2004 + UNI EN ISO 17294-2:2016				
Cloruri	mg/l	12457-2:2004 + UNI EN ISO 17294-2:2016	2500	1076	302	34
Fluoruri	mg/l	UNI 12457-2:2004 + APAT IRSA CNR 4020 Man 29/2003	15	0,9	0,3	< 0,2
Solfati	mg/l	UNI 12457-2:2004 + APAT IRSA CNR 4020 Man 29/2003	5000	12	10	55
Carbonio organico disciolto (DOC)	mg/l	UNI 12457-2:2004 – UNI 1484:1999	100	1370	182	407
Solidi disciolti totali (TDS)	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

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
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

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

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

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

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