

“METAL FREE”

---

## **CUOIO METAL FREE**

(Fattibilità – Limiti operativi – Ecocompatibilità)

Aspetti Legislativi, Tecnici e Ambientali

*Ing. Valerio Talarico*

24 Ottobre 2018

# “METAL FREE”

---

## Aspetti Legislativi

Norma Europea: UNI EN 15987  
'Definizioni chiave per il commercio del cuoio'

UNI EN 15987:2012



UNI EN 15987:2015

# “METAL FREE”

---

## Terminologia Relativa alla concia

### UNI EN 15987:2012

Cuoio (chrome free): Pelle animale convertita in cuoio mediante un agente conciante privo di sali di cromo, il cui contenuto totale di cromo è minore o uguale allo **0,1%** (massa di cromo/peso secco totale del cuoio)

Cuoio (metal free): Pelle animale convertita in cuoio mediante un agente conciante privo di sali metallici (Cr,Al,Ti,Zr,Fe), il cui contenuto totale di ogni metallo conciante è minore o uguale allo **0,1%** (massa di ogni metallo/peso secco totale del cuoio)

Cuoio a concia organica: Pelle animale convertita in cuoio mediante agenti concianti naturali o sintetici, il cui contenuto totale di metalli concianti (Cr,Al,Ti,Zr,Fe), è minore o uguale allo **0,3%** (massa della somma di tutti i metalli/peso secco totale del cuoio)

Cuoio conciato al vegetale: Pelle animale convertita in cuoio mediante agenti concianti vegetali, il cui contenuto totale di metalli concianti (Cr,Al,Ti,Zr,Fe), è minore o uguale allo **0,3%** (massa della somma di tutti i metalli/peso secco totale del cuoio)

# “METAL FREE”

---

## Terminologia Relativa alla concia

### UNI EN 15987:2015

Cuoio (chrome free): Pelle animale convertita in cuoio mediante un agente conciante privo di sali di cromo, il cui contenuto totale di cromo è minore o uguale allo **0,1%** (massa di cromo/peso secco totale del cuoio)

Cuoio (metal free): Pelle animale convertita in cuoio ~~mediante un agente conciante privo di sali metallici (Cr,Al,Ti,Zr,Fe),~~ **in cui il contenuto totale di ogni tutti i metalli concianti nel cuoio è minore o uguale allo 0,1%** (massa della ~~somma di tutti di ogni i metalli/peso secco totale del cuoio~~)

Cuoio a concia organica: Pelle animale convertita in cuoio mediante agenti concianti naturali o sintetici, il cui contenuto totale di metalli concianti (Cr,Al,Ti,Zr,Fe), è minore o uguale allo **0,3%** (massa della somma di tutti i metalli/peso secco totale del cuoio)

Cuoio conciato al vegetale: Pelle animale convertita in cuoio mediante agenti concianti vegetali, il cui contenuto totale di metalli concianti (Cr,Al,Ti,Zr,Fe), è minore o uguale allo **0,3%** (massa della somma di tutti i metalli/peso secco totale del cuoio)

# “METAL FREE”

---

## ASPETTI TECNICI

### Concia Minerale

Sali di Cromo

Sali di Zirconio

Sali di Titanio

Sali di Alluminio

Sali di Ferro



### Legami di coordinazione

La tipologia di conciante utilizzato conferisce determinate caratteristiche organolettiche al cuoio (colore, pienezza, rotondità, capacità di reagire con i prodotti forniti nelle fasi di caratterizzazione)

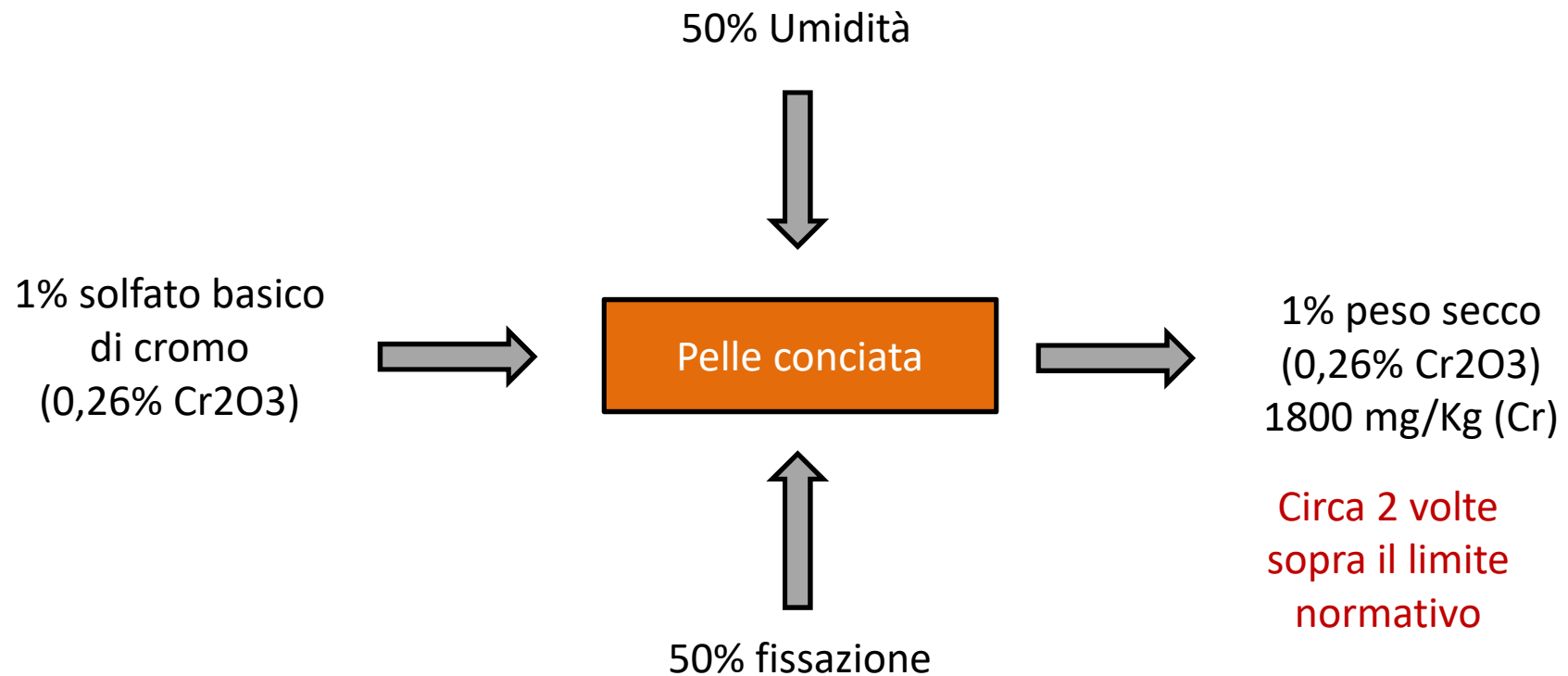
Metal free  $\Rightarrow$   $\leq 0,1 \%$  / peso secco della pelle  $\Rightarrow$   $\leq 1\text{g}(\text{metalli})/\text{Kg}(\text{pelle secca})$

# “METAL FREE”

---

## ASPETTI TECNICI

### Utilizzo di Sali concianti minerali



# “METAL FREE”

---

## ASPETTI TECNICI

### Concia Metal free

Olio

Solfocloruri

Ossazolidine

Derivati triazinici

Epossidi

Sali di fosfonio

Policarbamoilsolfonati

Glutaraldeide

Tannini sintetici

Tannini vegetali

# “METAL FREE”

---

## ASPETTI TECNICI

Concia Metal free

Tannini vegetali



Pelletteria e Calzatura



Cuoio da suola

- ✓ Articoli con differenti proprietà merceologiche
- ✓ Temperatura di contrazione (75°C – 80°C)
- ✓ Caratterizzazione del cuoio conciato
- ✓ Evidente variazione tintoriale per esposizione alla luce



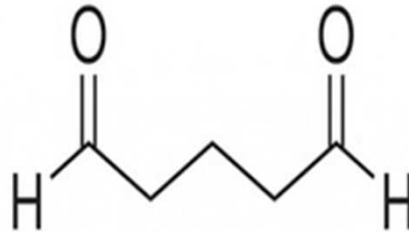


# “METAL FREE”

---

## ASPETTI TECNICI

Glutaraldeide



CONCENTRAZIONE

25 % - 50 %

- ✓ **Concianta per la produzione di cuoio wet-white metal free**

### Caratteristiche del cuoio

- Elevata resistenza al sudore
- Incremento della morbidezza
- Incremento della pienezza e della pastosità
- Resistenza agli alcali e lavaggio a caldo

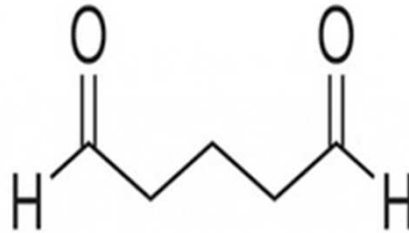
### Condizioni operative

pH < 3       $\longrightarrow$       Lenta basifica fino a pH < 4

# "METAL FREE"

## ASPETTI TECNICI

Glutaraldeide

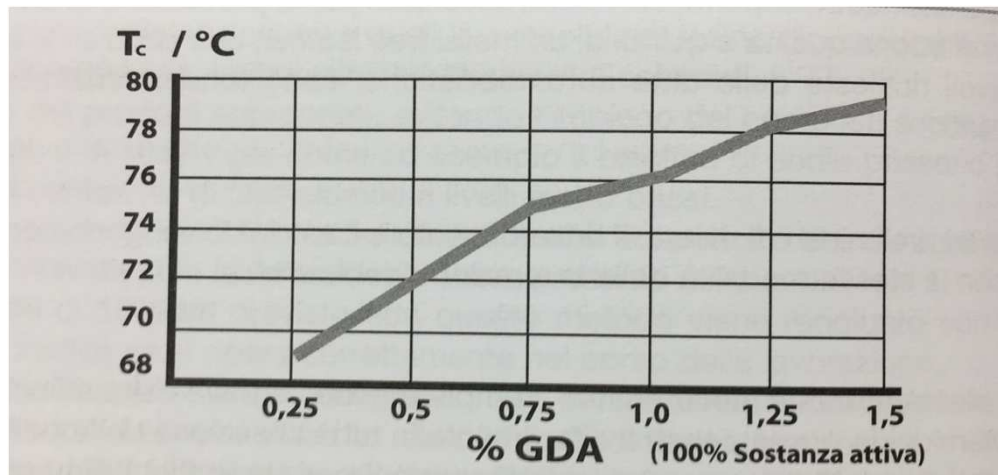
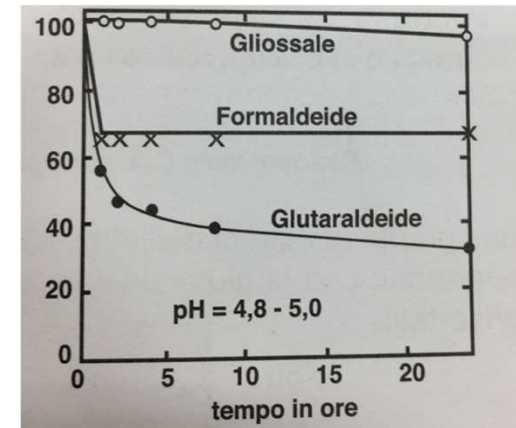


CONCENTRAZIONE

25 % - 50 %

✓ > pH finale → > Grado di ingiallimento

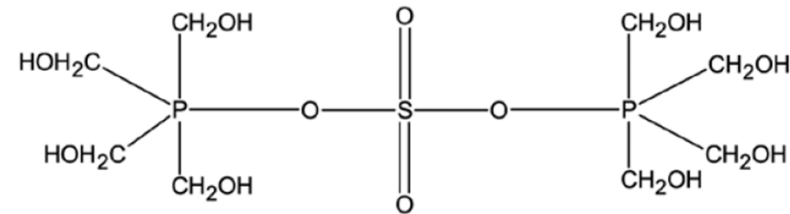
✓ Elevato incremento della Tc già a pH prossimo a 4



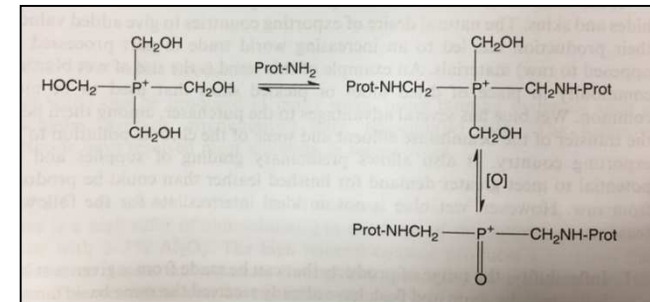
# “METAL FREE”

## ASPETTI TECNICI

### Sali di fosfonio



- ✓ Commerciato in forma liquida al 75% (pH circa 4)
- ✓ Cuoio conciato con THPS – Tc di circa 75°C
- ✓ Ottima solidità alla luce e alla perspirazione
- ✓ Applicazione su pelle piclata con basifica a pH < 5,5
- ✓ Utilizzo di prodotti per ridurre l'odore risultante al termine del processo



pH > 5,5  
(rilascio di  
formaldeide)

# “METAL FREE”

---

## ASPETTI TECNICI

### Derivati triazinici

### Composti Ammino-Dicloro-triazinici

- ✓ Utilizzo su pelle decalcinata e macerata (circa 10% su peso trippa)
- ✓ Riduzione della salinità complessiva del processo di concia (no pickel)
- ✓ Cuoio conciato con derivati triazinici – Tc di circa 70°C
- ✓ Adeguata fase di riconcia e ingrasso in funzione dell'articolo da realizzare

# “METAL FREE”

---

## ASPETTI TECNICI

Policarbamoilsolfonati (PCMS)

$R-NH-CO-SO_3^-Na^+$   
Gruppo Carbamoilsolfonato

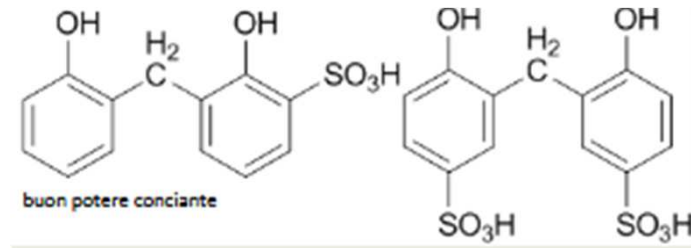
Reazione  $\longrightarrow$   $R-NH-CO$ ---Collagene +  $NaHSO_3$

- ✓ Utilizzo su pelle decalcinata e macerata
- ✓ Riduzione della salinità complessiva del processo di concia (no pickel)
- ✓ Cuoio conciato con polycarbamisolfonati – Tc (75°C-80°C)
- ✓ Adeguata fase di riconcia e ingrasso in funzione dell'articolo da realizzare

# “METAL FREE”

## ASPETTI TECNICI

### Tannini sintetici di sostituzione



- ✓ Le proprietà concianti variano in funzione del numero di gruppi  $-OH$ , del rapporto tra gruppi  $-OH$  e  $-SO_3H$  e della loro posizione all'interno della catena polimerica
- ✓ Cuoio conciato con tannini sintetici – Tc (  $\sim 75^\circ C$  )
- ✓ Ampio utilizzo come agenti pre-concianti, concianti e riconcianti
- ✓ Utilizzo combinato con estratti vegetali per evitare fenomeni di sovraconcia superficiale
- ✓ Utilizzo come agente schiarente per migliorare la tingibilità del cuoio (toni pastello)
- ✓ Utilizzo combinato con altri concianti organici per migliorarne le prestazioni

# “METAL FREE”

---

## Cuoio metal free ‘Crust’ (performance ed eco-compatibilità)

### Prestazioni fisico-meccaniche

- ✓ Cuoio metal free opportunamente caratterizzato (riconcia e ingrasso) possiede resistenze allo strappo, trazione e distensione alla screpolatura del fiore pienamente in linea con i requisiti riportati nelle linee guida per uso calzatura e/o pelletteria.

### Prestazioni di solidità del colore e resistenza all’invecchiamento

- ✓ Cuoio metal free (conciato con sostanze organiche) presenta performance migliori in condizioni di calore secco rispetto ad un cuoio conciato al cromo mentre in condizioni di elevata temperatura e umidità il cromo presenta una maggiore stabilità dimensionale.
- ✓ Molto spesso i cuoi metal free sono più soggetti a fenomeni di ingiallimento per esposizione alla luce rispetto ad un cuoio conciato al cromo.

### Impatto ambientale

- ✓ Il cuoio metal free essendo in continua fase di evoluzione (nuovi prodotti e processi) rischia di essere ecocompatibile solo a livello di immagine aziendale, in quanto per molti prodotti di nuova generazione esistono poche informazioni a livello tossicologico e vengono considerati esclusivamente i vantaggi ambientali sul prodotto finito, trascurando l’impatto relativo alla produzione del conciante e alla sua influenza sui processi di depurazione.

# “METAL FREE”

---

## Cuoio metal free

Produzione di cuoio conciato ‘Metal free’ ?



Produzione di crust ‘Metal free’ ?



Produzione di crust tinto ‘Metal free’ ?



Operazione di rifinizione ‘Metal free’ ?



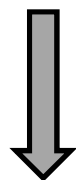


# “METAL FREE”

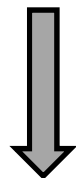
---

## RICERCA ATTUALE E SVILUPPI FUTURI

Sviluppo di nuove molecole concianti sintetizzate a partire da biomasse di scarto



Sviluppo di nuovi coloranti provenienti da matrici rinnovabili (scarti dell'industria agroalimentare)



Sviluppo di nuovi prodotti e processi per il superamento delle criticità legate allo sviluppo di articoli con specifiche resistenze e proprietà merceologiche

“METAL FREE”

---

*Grazie per  
l'attenzione*

*Ing. Valerio Talarico*

24 Ottobre 2018