

I sistemi di concia alternativi al cromo: dal chrome free al metal free

Naviglio B. , Calvanese G.

Convegno AICC- Serino (AV) 30/04/2010

Gruppo di lavoro:

R. Aveta

D. Caracciolo

V. Girardi

M. Scotti

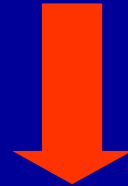
G. Tortora

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

Contenuti Presentazione

- Ecosostenibilità e “green economy”
- Caratteristiche cuoi con
 - a) Sali di fosfonio
 - b) Tannini sintetici
 - c) Solfocloruri
- Valutazione del ciclo di vita
- Biodegradabilità

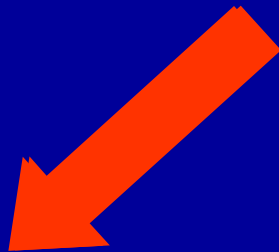
“Green Economy”



Ecosostenibilità



Volano di crescita



Mercato

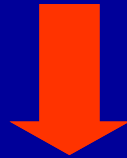


Ritorno economico

Presidente USA



“Green Economy”



uscita crisi economica

“Green Economy” (made in italy)

```
graph TD; A["Green Economy (made in italy)"] --> B["Sviluppo settori innovativi (Energie alternative)"]; A --> C["Riconversione ecosostenibile (comparti tradizionali)"];
```

Sviluppo settori innovativi
(Energie alternative)

Riconversione ecosostenibile
(comparti tradizionali)

Riconversione “verde” del made in Italy

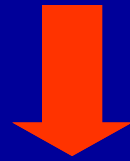
Comparto tradizionale : settore conciario

“Il settore conciario è un altro esempio in cui si sta diffondendo una rinnovata sensibilità ecologica che sta cambiando a poco a poco il modo di lavorare la pelle. Oggi la vera novità è il ritorno al naturale, eliminando prodotti chimici e additivi: pelli lavorate secondo gli antichi metodi della concia al vegetale e che vengono utilizzate spesso dai grandi marchi per realizzare prodotti ecocompatibili”.

Riconversione “verde del made” in Italy

“Il prodotto finale è un pellame completamente biodegradabile e adatto a persone allergiche ai metalli, realizzato nel pieno rispetto dell’ambiente, con il solo utilizzo di sostanze naturali- i cosiddetti tannini- presenti nel tronco e nella corteccia di alberi quali il quebracho, il castagno e la mimosa”.

Domanda beni ecosostenibili



Etica ecologica consumo



Pelli conciate sistemi concia alternativi al cromo

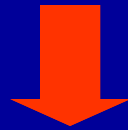
- Wet- white
- chrome free
- metal free
- concia organica

Terminologia (cuoi conciati sistemi alternativi)

cuoio naturale

bioleather

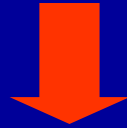
green leather



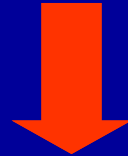
- assenza metalli e altre sostanze pericolose
- compatibilità cute umana
- fine vita d'uso : eliminazione più agevole

Wet-white

wet-white : prodotto intermedio stabilizzato,
senza impiego di cromo



ottenimento residui solidi esenti cromo

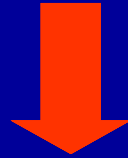


migliore trattabilità residui

Wet-white

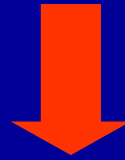
- Wet-white (storico) : concia alluminio
- Wet-white (meno recente) : glutaraldeide, tannini sintetici, alluminosilicati (zeoliti), silicati di sodio (wasserglass)
- Wet-white (più recente) : sali di fosfonio, ossazolidine

Wet-white
(storico)

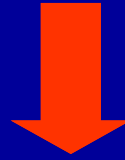


cuoio “chrome free”
(possible concia con altri metalli concianti)

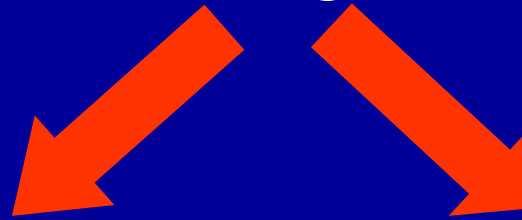
Wet-white
(recente)



cuoio "metal free"
(concia senza metalli concianti)



concia organica

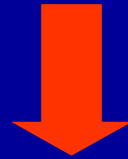


naturale

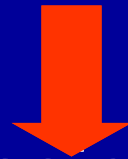
sintetica

Impatto ambientale cromo

Termine “chrome free”



Problema impiego cromo (III)



Cr(III) “emissioni conciarie”

Impatto ambientale cromo

- 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 Cr(III) a Cr(VI))
(discarica : biodegradabilità)
- Uso : fenomeni di allergia e irritazioni cutanee

Concia organica (metal free)

- assenza fenomeni allergici
- migliore degradabilità e riciclabilità

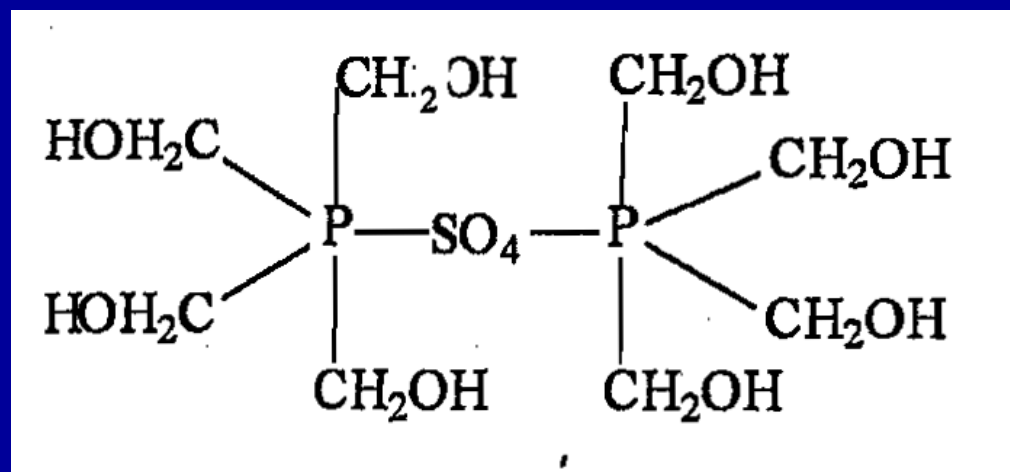
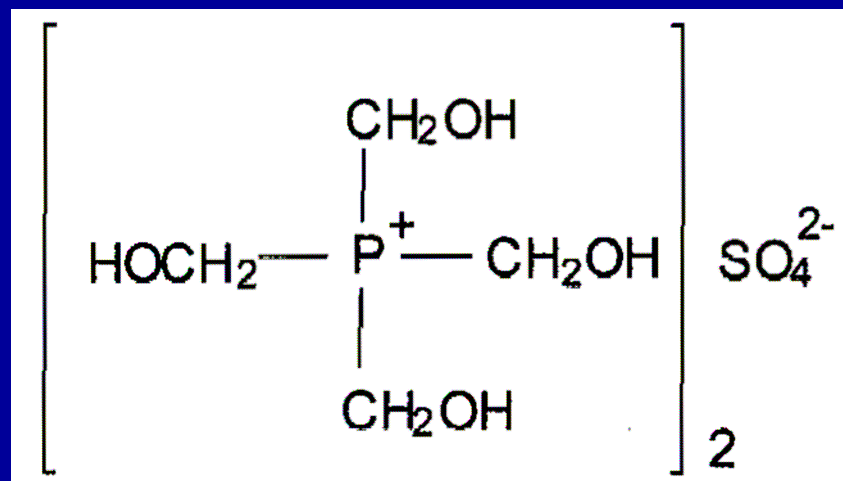
Conce alternative

- Altri concianti minerali (Alluminio, titanio, zirconio)
- Conce combinate (Tannini vegetali e sali di alluminio)
- Conce organiche
 - Naturale : tannini vegetali
 - Sintetica : tannini sintetici, aldeidi, ossazolidine, sali di fosfonio, resine/sali di fosfonio, ecc.
 - Nat/sint : mimosa/ossazolidine; glutaraldeide/vegetale

Conce organiche

- Sali di fosfonio
- Tannini sintetici
- Solfocloruri

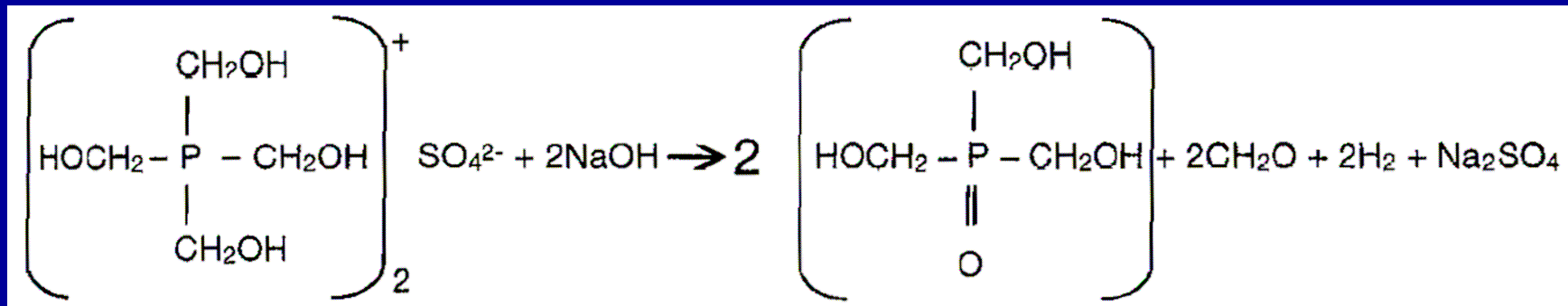
Sali di fosfonio



THPS: solfato di tetraidrossimetilfosfonio

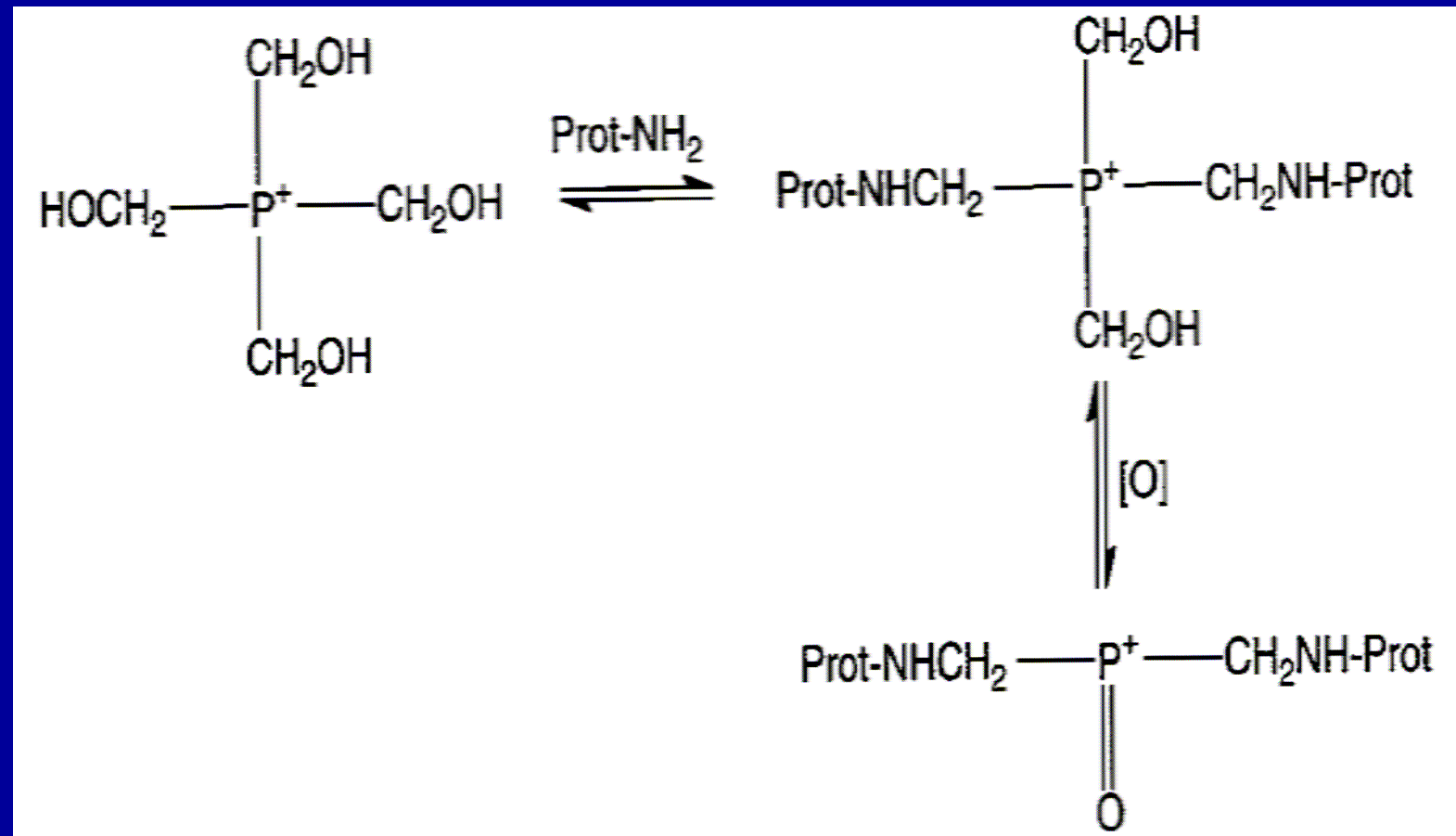
Sali di fosfonio

Trasformazione THPS in THPO (tridrossimetilfosfina)



Sali di fosfonio

Meccanismo di reazione con il collagene



Sali di fosfonio

(Processo di concia)



Tabella 1a : Pelle Conciata con Sali di fosfonio – Caratteristiche Chimiche

Metalli concianti	Metodo	Crust Bianco (mg/Kg)
Alluminio (Al)	UNI 10887	49,0
Cromo (Cr)	UNI 10887	11,0
Titanio (Ti)	UNI 10887	n.r.
Zirconio (Zr)	UNI 10887	n.r.
Metalli Pesanti	Metodo	Crust Bianco (mg/Kg)
Cadmio (Cd)	UNI 10887	n.r.
Cobalto (Co)	UNI 10887	n.r.
Nichel (Ni)	UNI 10887	n.r.
Piombo (Pb)	UNI 10887	n.r.
Rame (Cu)	UNI 10887	n.r.
Zinco (Zn)	UNI 10887	n.r.
Formaldeide	UNI CEN ISO / TS 17226-2	<75

n.r. = non rilevabile

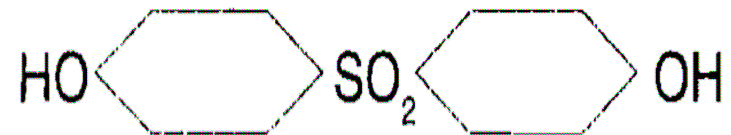
Tabella 1b : Pelle Conciata con Sali di Fosfonio – Caratteristiche Fisiche

Parametro	Metodo	Crust Bianco
Spessore (mm)	UNI EN ISO 2589	0,95
Trazione (N/Cm ²) Allungamento (%)	UNI EN ISO 3376	/
Strappo Bilaterale (N)	UNI EN ISO 3377-2	75
Distensione alla Screpolatura del Fiore (mm)	UNI 11308	9,5
Temperatura di Contrazione (°C)	UNI EN ISO 3380	70

Tannini sintetici di sostituzione

Diidrossidifenilsulfone (DDS)

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



Tannini sintetici di sostituzione (DDS)

- Nuclei fenolici (reattività gruppi OH)
 - Ponti solfonici (SO_2)
- 
- Cuoio colore bianco
 - Adeguata solidità del colore alla luce

Tannini sintetici di sostituzione (azione conciante)

- ponti idrogeno OH fenolici/gruppo peptidico collagene
- interazioni dipolo-dipolo: anelli aromatici/gruppo peptidico

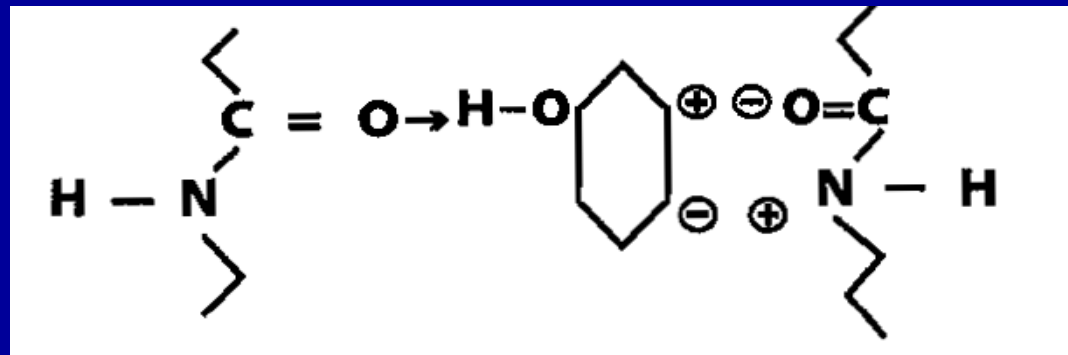


Tabella 2a : Pelli Conciate con Tannini Sintetici (DDS) – Caratteristiche Chimiche

Metalli Concianti	Metodo	Crust bianco (mg/kg)	Crust tinto (mg/Kg)	Pelle Finita (mg/Kg)
Alluminio (Al)	UNI 10887	35,0	198,0	170,0
Cromo (Cr)	UNI 10887	36,0	36,0	45,0
Titanio (Ti)	UNI 10887	n.r.	7203,0	14,0
Zirconio (Zr)	UNI 10887	n.r.	24,0	11,0
Metalli Pesanti	Metodo	Crust bianco(mg/kg)	Crust tinto (mg/kg)	Pelle Finita (mg/kg)
Cadmio (Cd)	UNI 10887	n.r.	n.r.	n.r.
Cobalto (Co)	UNI 10887	n.r.	n.r.	n.r.
Nichel (Ni)	UNI 10887	n.r.	n.r.	n.r.
Piombo (Pb)	UNI 10887	n.r.	n.r.	n.r.
Rame (Cu)	UNI 10887	n.r.	10,0	9,0
Zinco (Zn)	UNI 10887	n.r.	n.r.	56,0
Formaldeide	UNI CEN ISO / TS 17226-2	n.r.	/	10,0

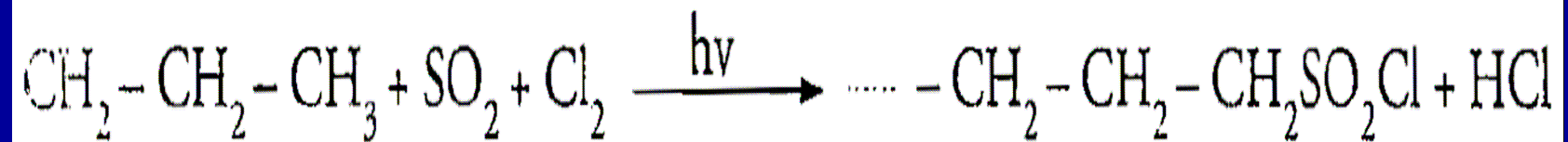
n.r.= non rilevabile

Tabella 2b : Pelli Conciate con Tannini Sintetici (DDS) – Caratteristiche Fisiche

Parametro	Metodo	Crust bianco	Crust tinto	Pelle Rifinita
Spessore (mm)	UNI EN ISO 2589	0,98	0,45	0,75
Trazione (N/Cm ²) Allungamento (%)	UNI EN ISO 3376	25,9 68	10,0 39	24,7 42
Strappo Bilaterale (N)	UNI EN ISO 3377-2	88,0	8,0	46,0
Distensione alla Screpolatura del Fiore (mm)	UNI 11308	9,2	7,5	9,0
Temperatura di Contrazione (°C)	UNI EN ISO 3380	75	80	76

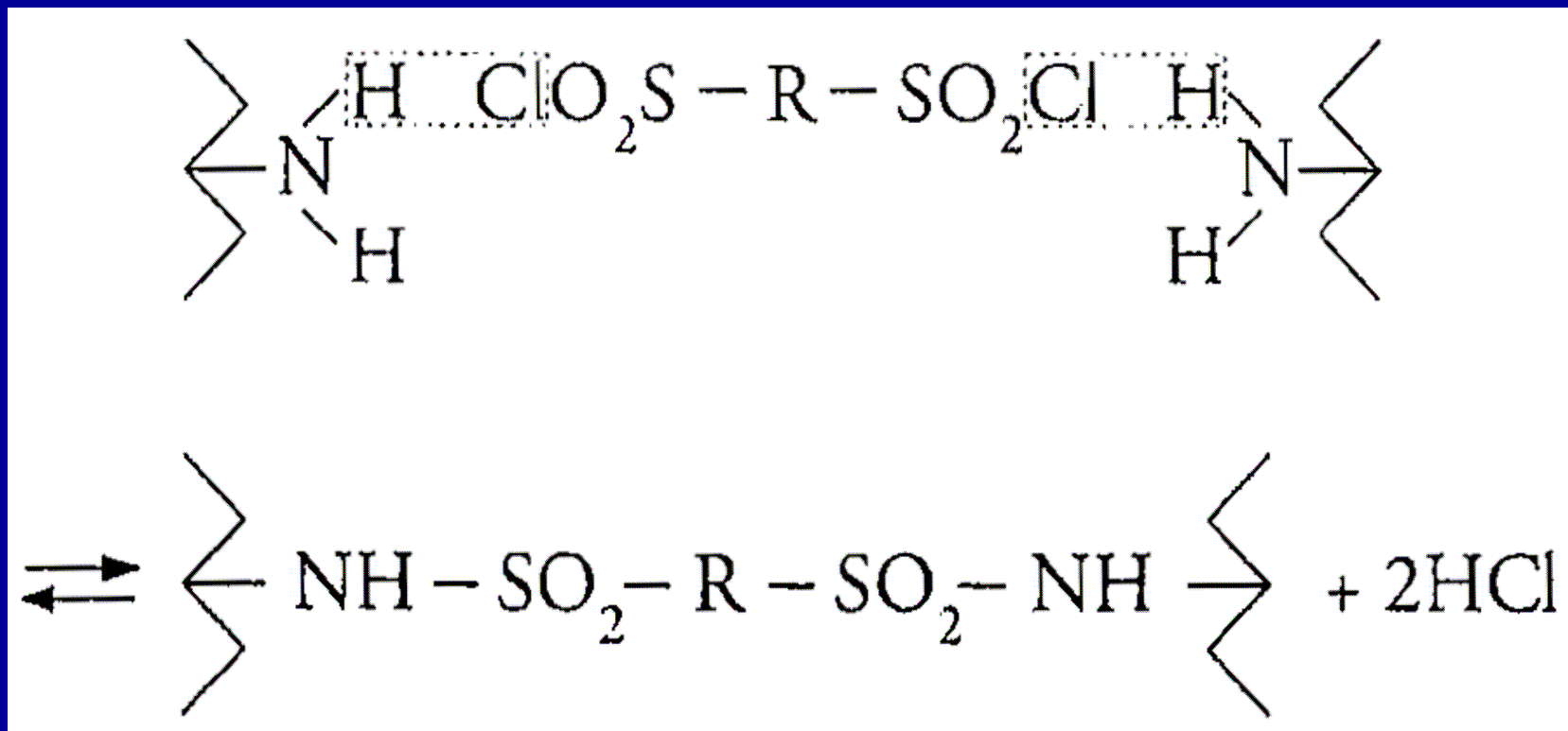
Solfocloruri

Solfoclorurazione idrocarburi: solfocloruri



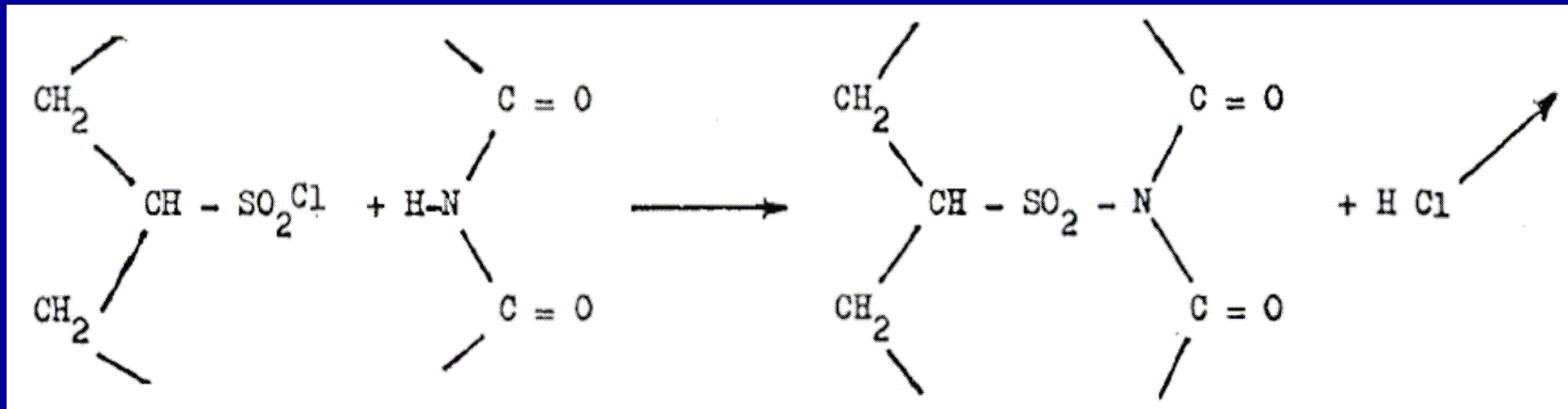
Solfocloruri

Reazione di reticolazione con gruppi amminici del collagene



Solfocloruri

Reazione di condensazione :
produzione di HCl



impiego di alcali (carbonato o bicarbonato di sodio)

Solfocloruri

- Riconcianti: tannini sintetici a base di DDS
- Ingrassanti: sintetici

Solfocloruri

- Cuoio bianco
- Stabilità agli alcali
- Cuoio lavabile

Tabella 3 a : Pelle Conciata con Solfocloruri – Caratteristiche Chimiche

Metalli Concianti	Metodo	Crust Bianco (mg/Kg)
Alluminio (Al)	UNI 10887	73,0
Cromo (Cr)	UNI 10887	29,0
Titanio (Ti)	UNI 10887	23,0
Zirconio(zr)	UNI 10887	n.r
Metalli Pesanti	Metodo	Crust Bianco (mg/Kg)
Cadmio (Cd)	UNI 10887	n.r.
Cobalto (Co)	UNI 10887	n.r.
Nichel (Ni)	UNI 10887	n.r.
Piombo (Pb)	UNI 10887	n.r.
Rame (Cu)	UNI 10887	n.r.
Zinco (Zn)	UNI 10887	n.r.

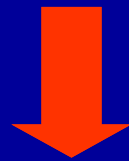
n.r.= non rilevabile

Tabella 3 b : Pelle Conciata con Solfocloruri – Caratteristiche Fisiche

Parametro	Metodo	Crust Bianco
Spessore (mm)	UNI EN ISO 2589	0,52
Trazione (N/Cm ²) Allungamento (%)	UNI EN ISO 3376	11,2 43
Strappo Bilaterale (N)	UNI EN ISO 3377-2	52,8
Distensione alla Screpolatura del Fiore (mm)	UNI 11308	8,9
Temperatura di Contrazione (°C)	UNI EN ISO 3380	72

Valutazione del ciclo di vita (LCA: Life Cycle Assessment)

- Confronto diversi sistemi di concia
(concia al cromo e concie alternative)

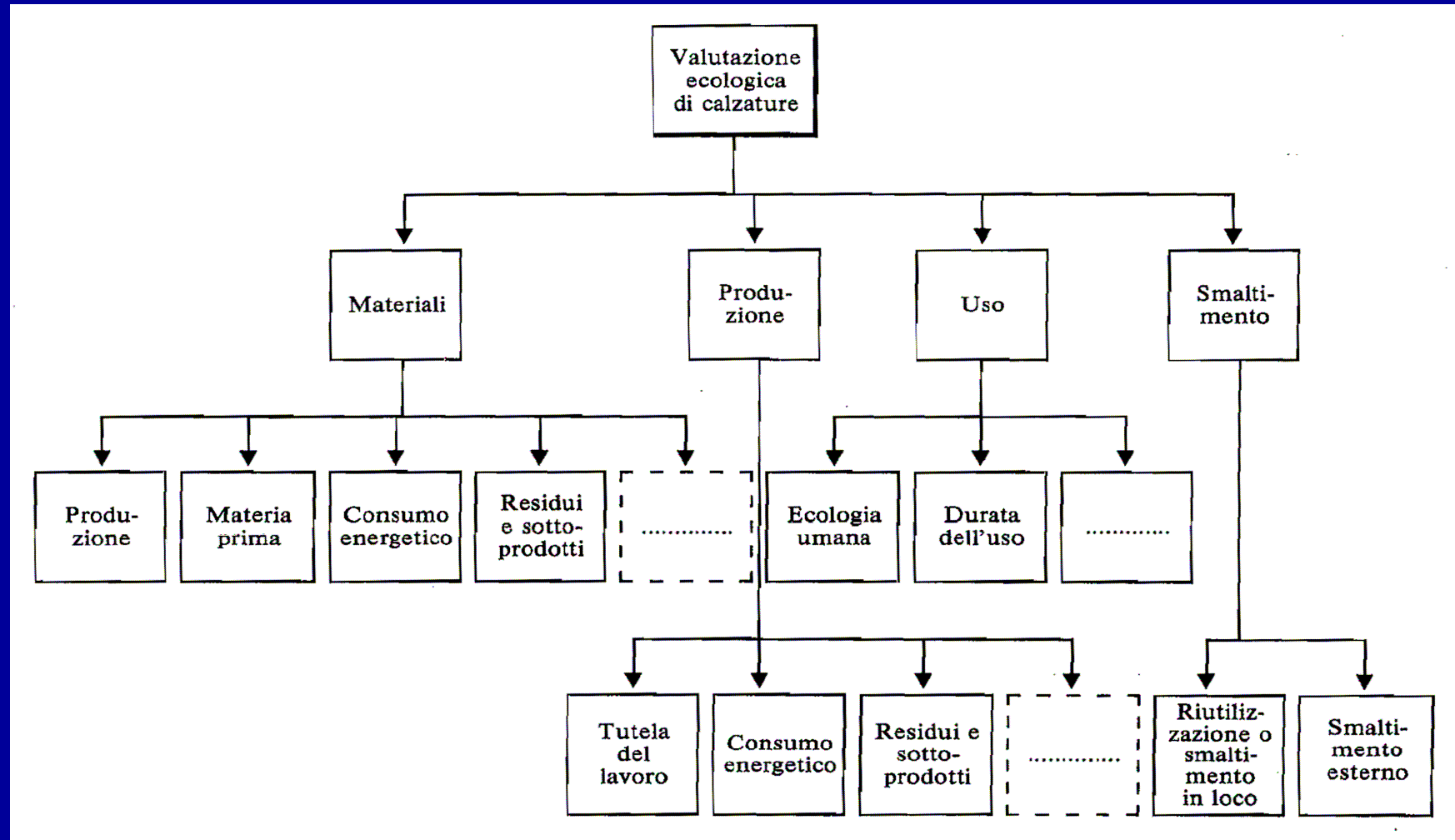


- Applicazione metodologia LCA
(“from cradle to grave” cioè “dalla culla alla tomba)

Valutazione del ciclo di vita

- Materie prime
- Trasporto
- Produzione
- Imballaggio
- Uso
- Eliminazione

Valutazione del ciclo di vita



Valutazione del ciclo di vita

- Concia convenzionale al cromo
- Concia wet-white con glutaraldeide e tannini sintetici
- Concia mista glutaraldeide e cromo
- Concia vegetale (mimosa)

Valutazione del ciclo di vita

- Concia al cromo: da preferire

Svantaggio (cromo nei fanghi: difficoltà di smaltimento)

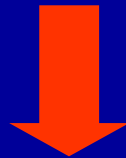
- Conce alternative : maggiore inquinamento scarichi idrici

- Concia vegetale : “più inquinante”

Vantaggio : assenza metalli nel cuoio e nei fanghi

Valutazione del ciclo di vita

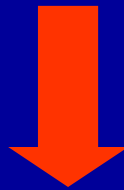
- Risultati parziali
(confronto solo fase processo di concia)



- Ulteriori criteri ambientali

Concia organica (metal free) : punti di forza

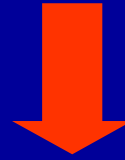
- Uso (compatibilità cuoio/cute)



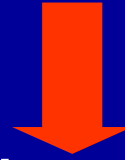
- Smaltimento (riciclabilità/biodegradabilità)

Uso (compatibilità cuoio/cute)

Concia organica : glutaraldeide e tannini
sintetici



Cuoio metal free



No fenomeni di sensibilizzazione
(allergie e irritazioni cutanee)

Smaltimento (riciclabilità/biodegradabilità)

- Dimostrare con metodi oggettivi l'eventuale differenza di biodegradabilità fra i diversi sistemi di concia
- “Biodegradabilità: caratteristica delle sostanze e dei materiali di essere assimilati dai microrganismi e di essere così immessi nei cicli naturali”.
- “La biodegradabilità è , in pratica, la tendenza di un materiale ad essere convertito in CO₂ grazie ai microrganismi”.

Biodegradabilità

- Dati discordanti sulla biodegradabilità del cuoio
- Studio SSIP: valutazione biodegradabilità mediante perdita di peso di provini di cuoio interrati
- Due mesi interrimento: degradazione biologica del cuoio al vegetale risulta essere migliore rispetto al cuoio al cromo

Biodegradabilità

- Studio ricercatori inglesi: valutazione biodegradabilità mediante la produzione di biogas
- Residui concitati (cromo e vegetale) : totalmente resistenti alla degradazione anaerobica
- Residui non concitati : degradazione rapida e produzione di biogas

Definizione di concia

- “La concia è un processo di conversione di un materiale organico putrescibile in un materiale stabile che resiste alla putrefazione dovuta ai microrganismi”.
- “Concia = resistenza alla biodegradazione di un materiale proteico (collagene) precedentemente putrescibile”.

Conclusioni

- Validazione dei sistemi di concia alternativi con metodologia LCA
- Valutazione impatto ambientale complessivo durante l'intero ciclo di vita del prodotto
- Valutazione innovazioni introdotte e benefici ambientali attesi
- Valutazione oggettiva della biodegradabilità dei materiali cuoiosi
(confronto cuoio al cromo/metal free)

Grazie per l'attenzione

- Dott. Biagio Naviglio
- Tel. 081/5979124
- E-mail: b.naviglio@ssip.it