

Articoli in cuoio: oltre il REACH

Dott. Biagio Naviglio
Ricercatore Senior

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

Via Poggioreale 39 – Napoli

(Organismo di Ricerca delle Camere di Commercio di Napoli,
Pisa e Vicenza)

Contenuti presentazione:

- **Attività Stazione Sperimentale Industria Pelli (cenni)**
- **Industria conciaria italiana e processo produttivo (cenni)**
- **Articoli in cuoio e SVHC**
- **Oltre il REACH (ulteriori sostanze soggette a restrizioni)**

SSIP- Istituto di Ricerca, Analisi e Consulenza

- a) attività di ricerca industriale**
- b) attività di certificazione**
- c) analisi e controlli**
- d) consulenza alle imprese, alle pubbliche amministrazioni**
- e) attività di documentazione e formazione**
- f) normazione tecnica**
- g) attività di promozione**
- h) attività ad essa affidate dallo Stato, dalle Regioni e da
convenzioni internazionali**

Dott. B. Naviglio

Assistenza tecnica: Industria Conciaria e sua Filiera

- **Valutazione delle caratteristiche di sicurezza del cuoio**
- **Valutazione della genuinità del cuoio**
- **Identificazione del pelo animale in relazione all'origine delle pellicce**
- **Perizie per controversie concernenti le calzature, i capi di abbigliamento, ecc.**
- **Analisi e prove fisico-meccaniche per la valutazione della qualità del cuoio**

Dott. B. Naviglio

- Tecnologia Conciaria e Impatto Ambientale
- Messa a punto di metodi analitici per il cuoio e prodotti chimici di conceria
- Es. tirocini formativi finalizzati a tesi di laurea

Dott. B. Naviglio

Tecnica analitica



Microscopia



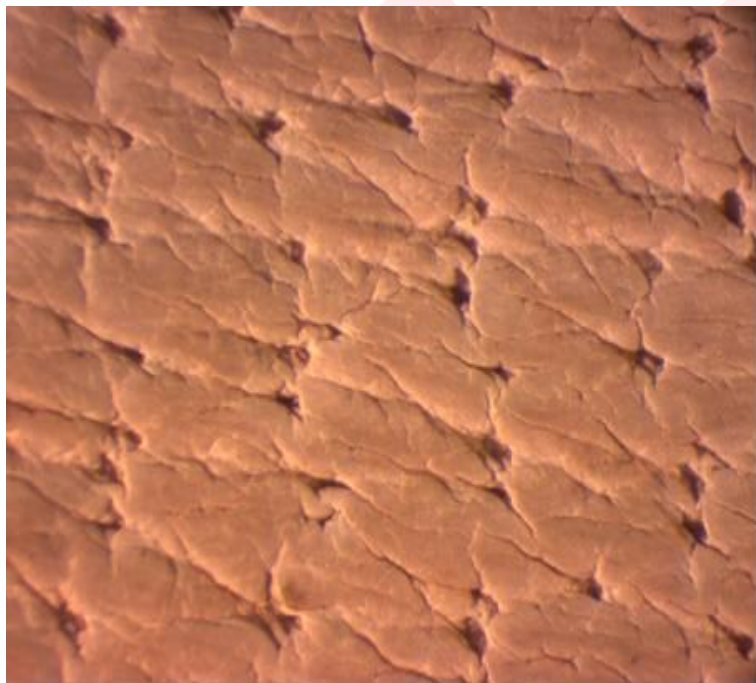
Osservazione superficie del cuoio



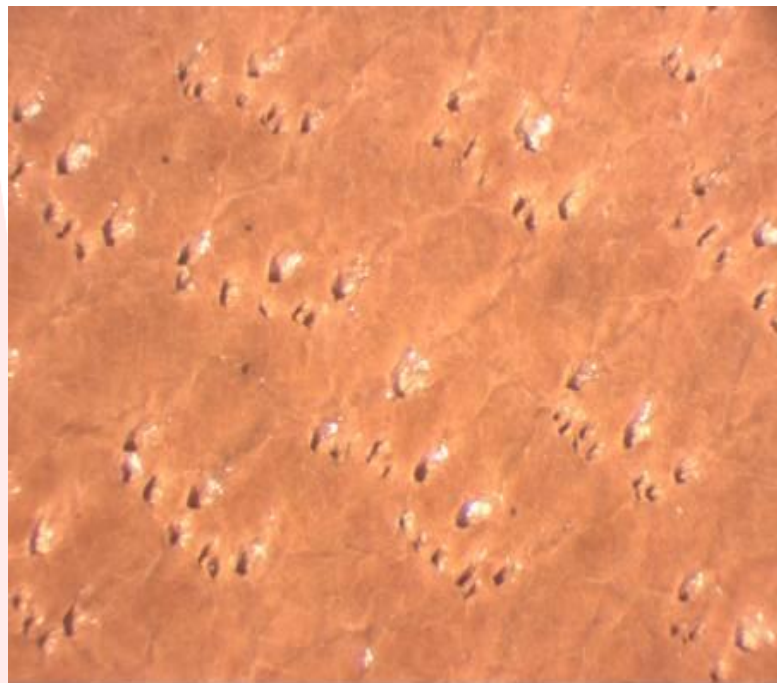
Disegno caratteristico di ogni specie animale

Dott. B. Naviglio

Foto delle superfici di campioni di pelle



**Disegno del fiore
di una pelle ovina**



**Disegno del fiore
di una pelle caprina**

Dott. B. Naviglio

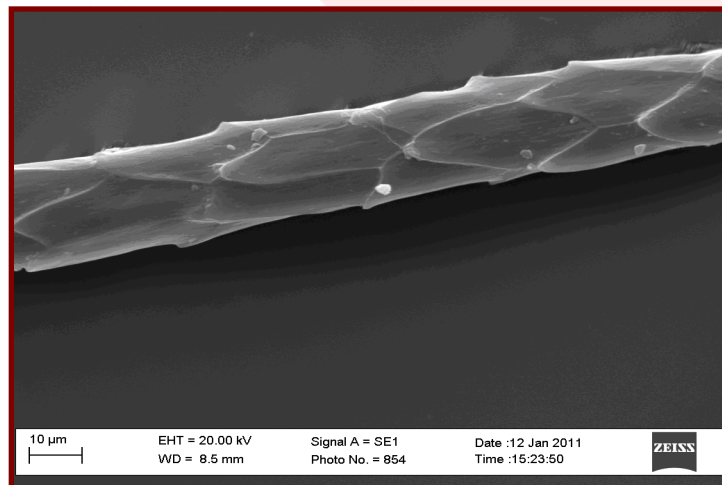
One of the most interesting applications of hair characterization, was the

IDENTIFICATION OF PETS (DOGS AND CATS) FUR

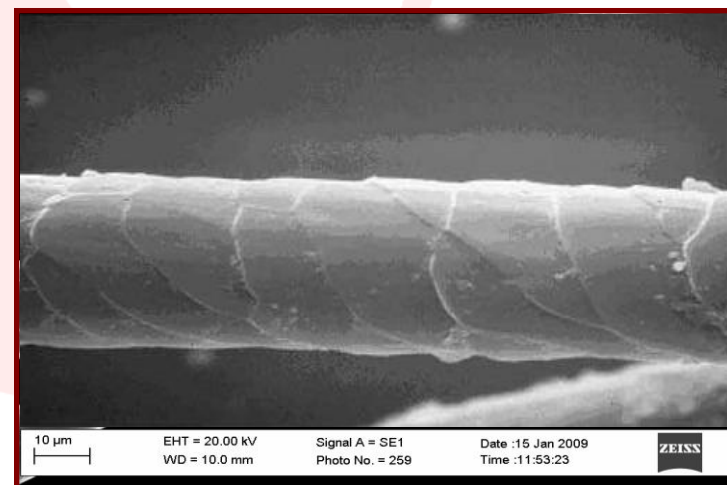
This topic was particularly relevant due to an order of Italian Ministry of Health of 24/12/2002 concerning the prohibition on using dogs and cats for producing skins, furs, clothing and leather goods.

SEM morphological analysis was particularly used for characterization of **dog (*Canis familiaris*)** hair in comparison with those of **murmansky (*Nyctereutes procyonoides*)**, whose fur is widely used in clothing market for edging of heads.

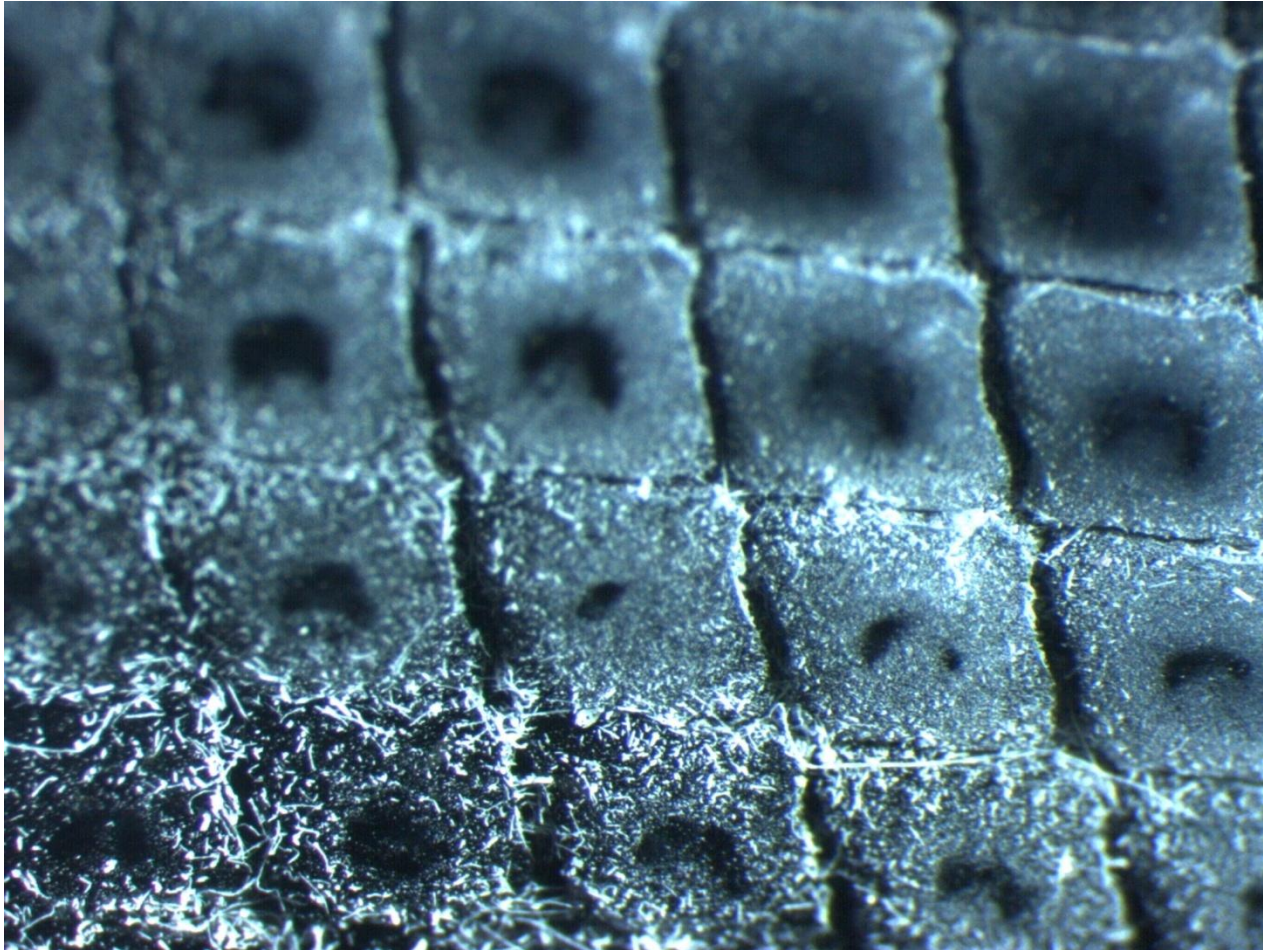
Nyctereutes procyonoides hair



Canis familiaris hair

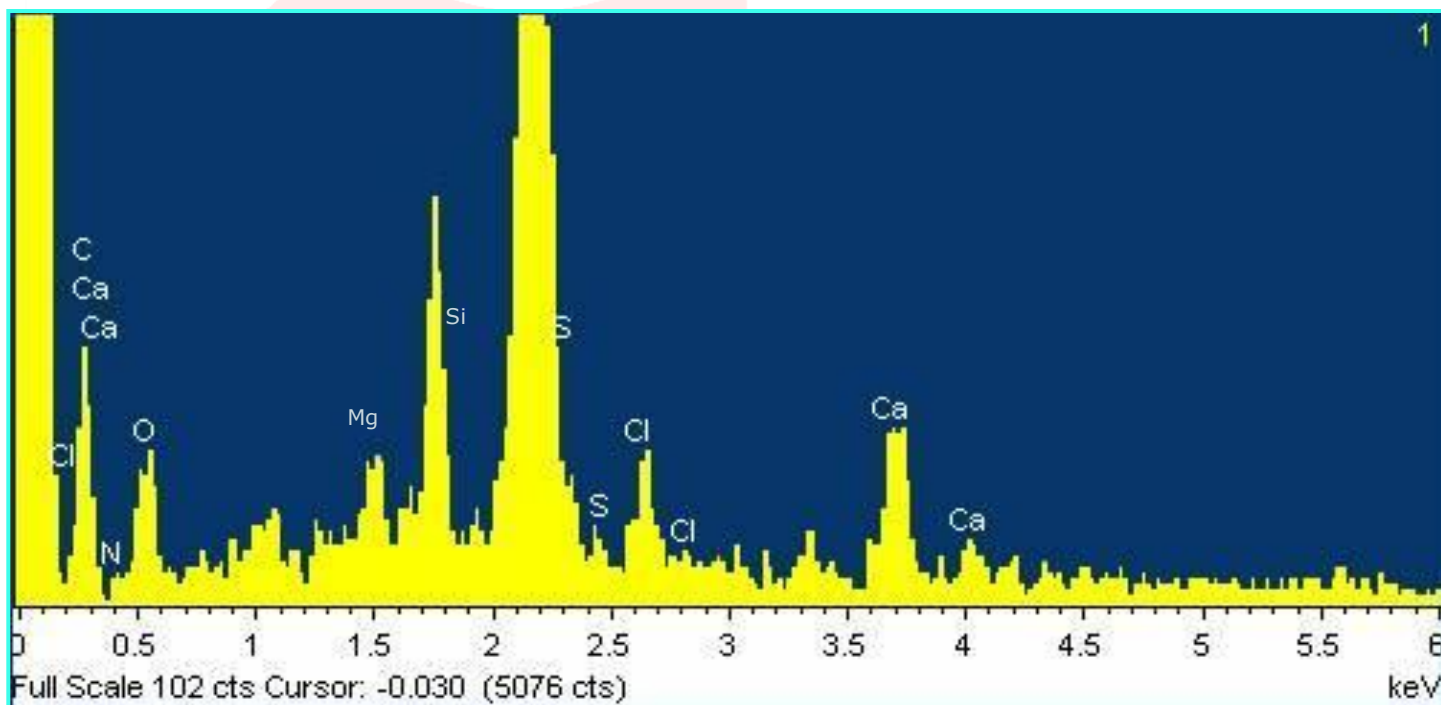


Dott. B. Naviglio

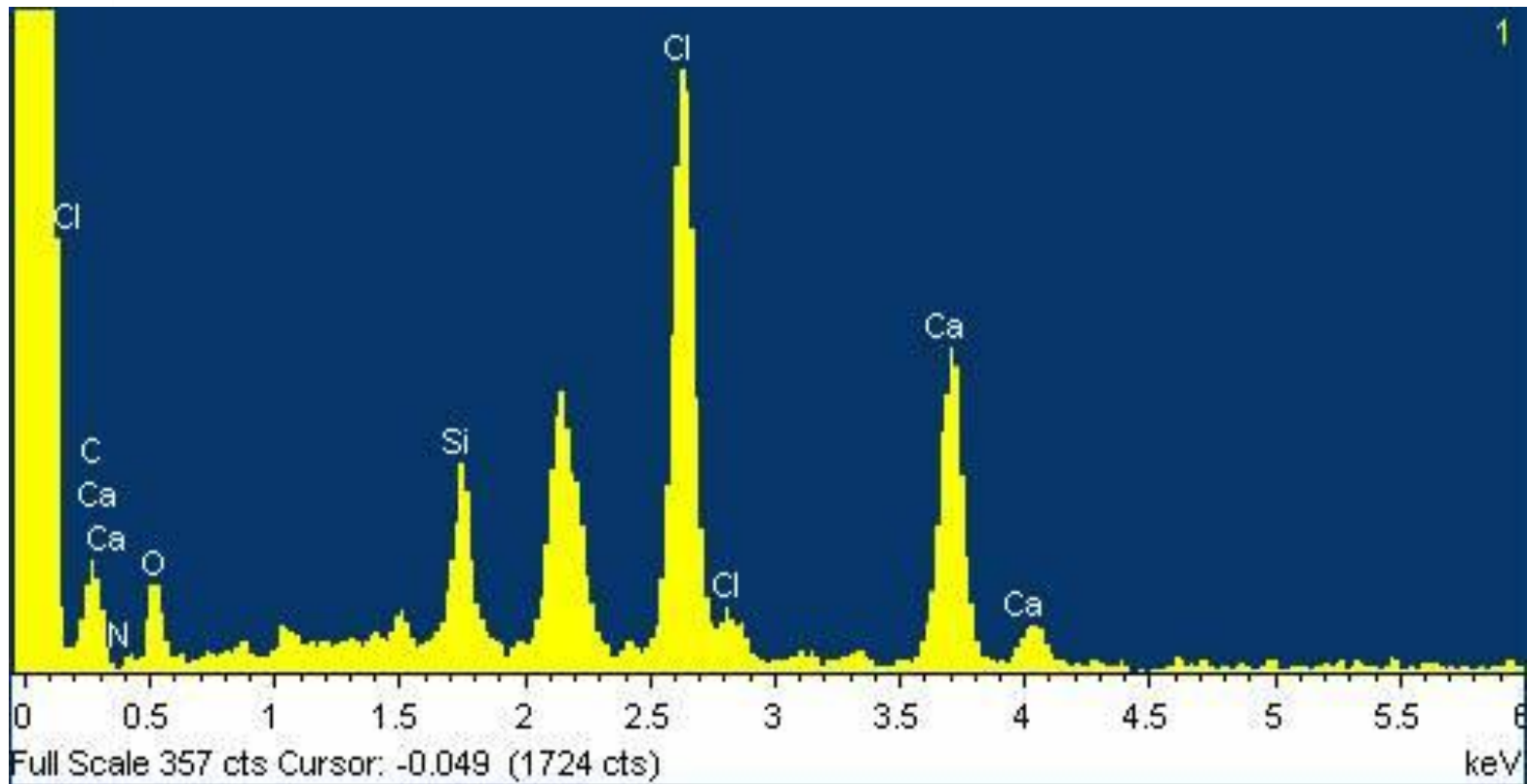


Dott. B. Naviglio

Riconoscimento difetti



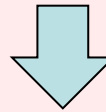
Dott. B. Naviglio



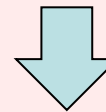
Dott. B. Naviglio

‘Naturalità e Qualità del cuoio’ (Prodotto durevole e ad alto valore aggiunto)

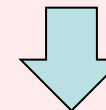
**Cuoio: biomateriale microporoso ed igroscopico con
elevata superficie interna della struttura fibrosa del
collagene**



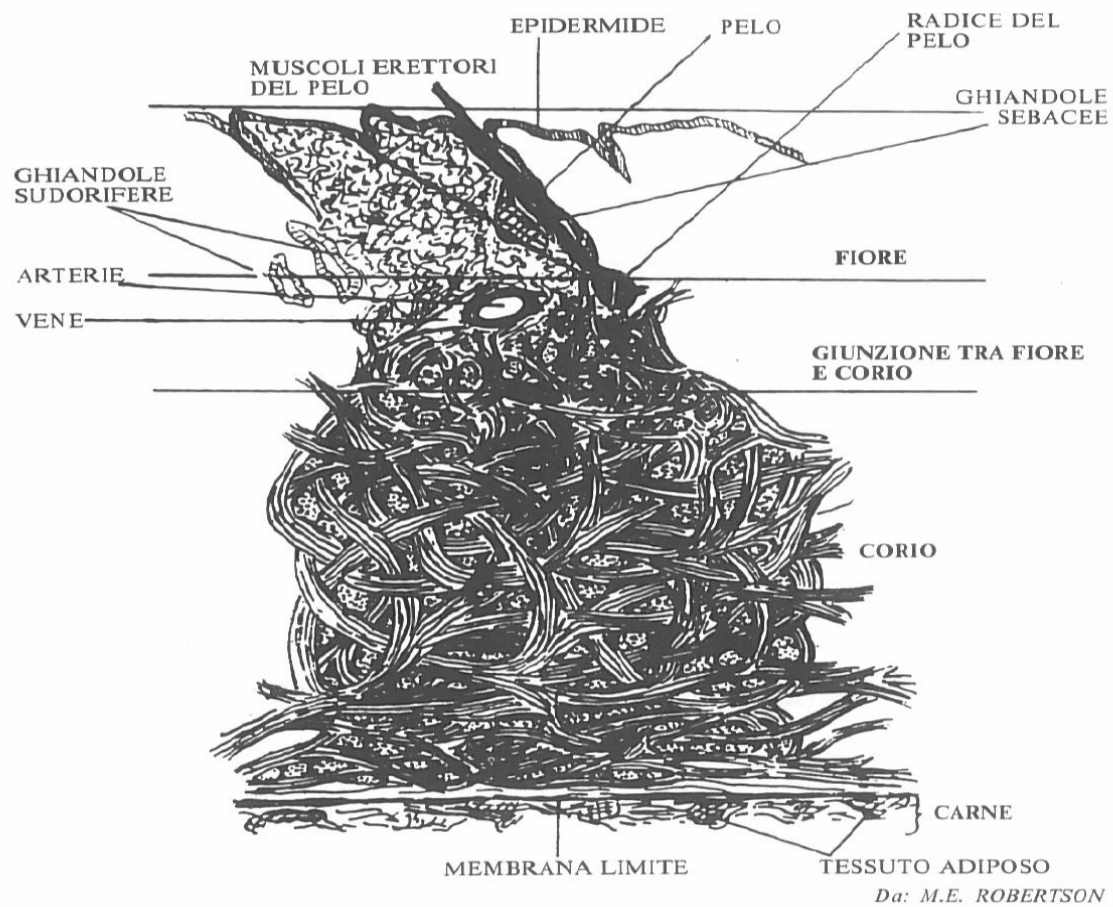
Struttura naturale conservata



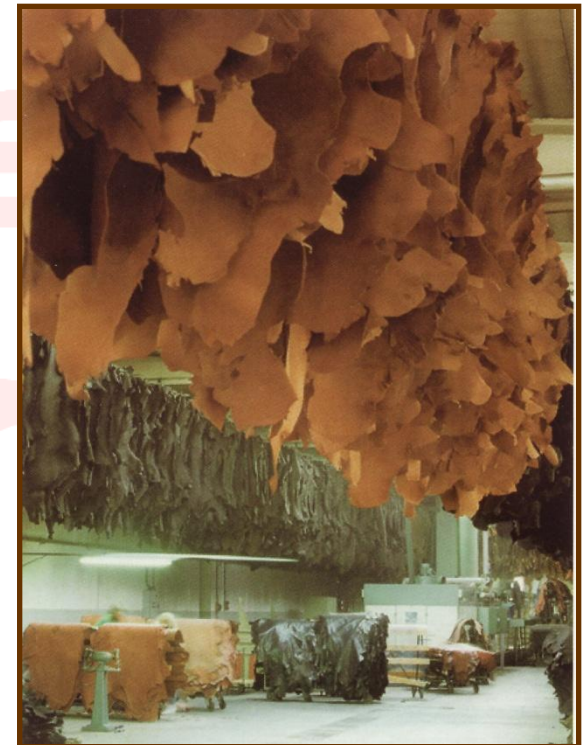
Adeguate traspirazione



Comfort/benessere del portatore



L'industria conciaria si occupa della trasformazione di uno scarto dell'industria della carne in un prodotto industriale adatto ad essere valorizzato nella produzione di articoli in pelle.



Industria conciaria trasforma un rifiuto in un prodotto durevole e ad alto valore aggiunto.

Il cuoio è quindi una soluzione ambientalmente sostenibile ad un reale problema di smaltimento di elevate quantità di spoglie animali che si originano dall'industria della macellazione.

La disponibilità di pelli grezze dipende dalla quantità di macellazioni a scopo alimentare; non è influenzata dal fabbisogno dell'industria manifatturiera della pelle.

Il numero di animali allevati e macellati a fine vita è funzionale ai fabbisogni di altre industrie (carne, latte, lana, ecc.).

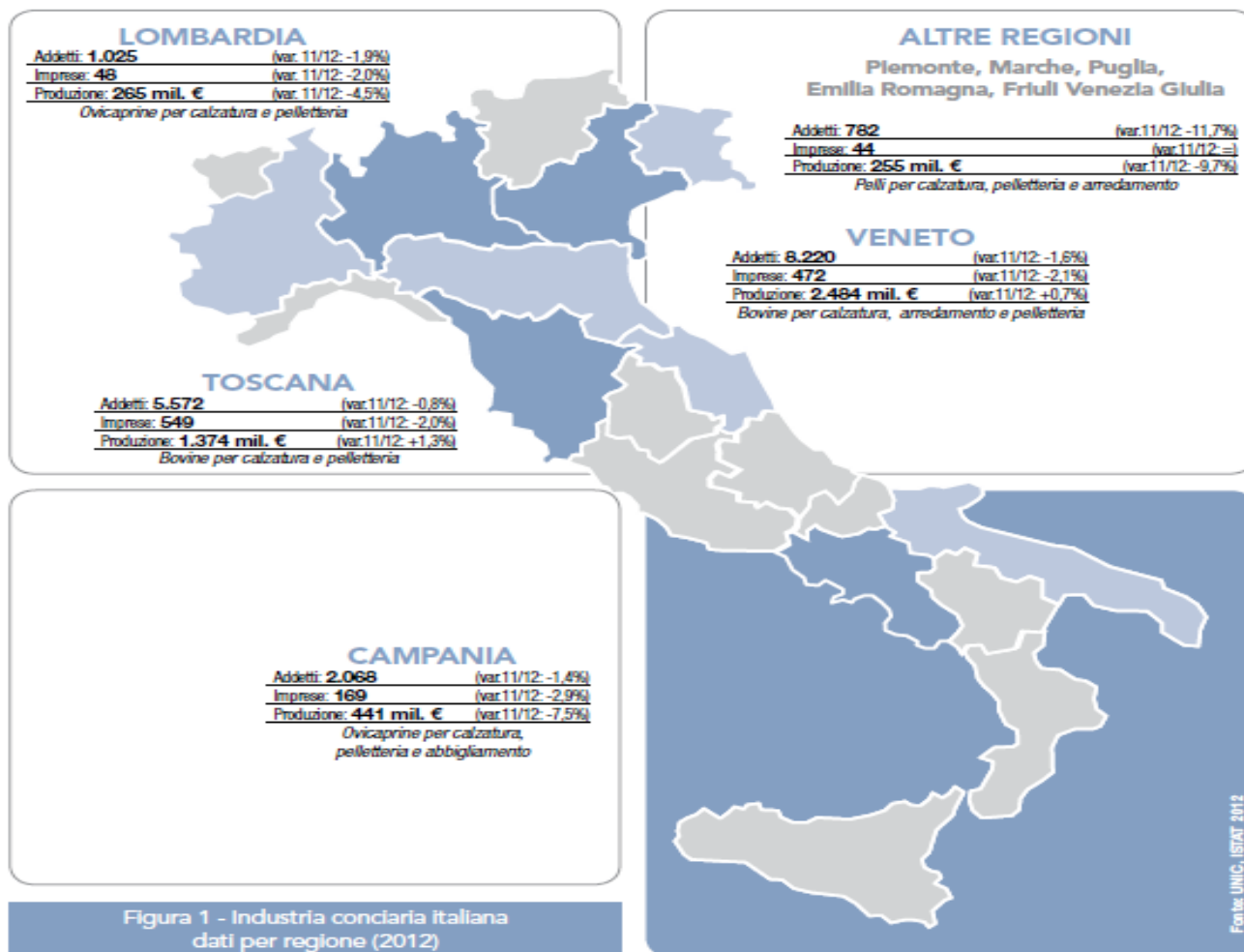


Figura 1 - Industria conciaria italiana
dati per regione (2012)

- Il processo produttivo conciario è costituito da una serie di trattamenti chimici e meccanici che consentono la trasformazione della pelle grezza in cuoio finito.
- Tali operazioni (chimiche e meccaniche) sono atte ad eliminare l'epidermide ed il tessuto sottocutaneo dal restante derma che viene convertito in cuoio.

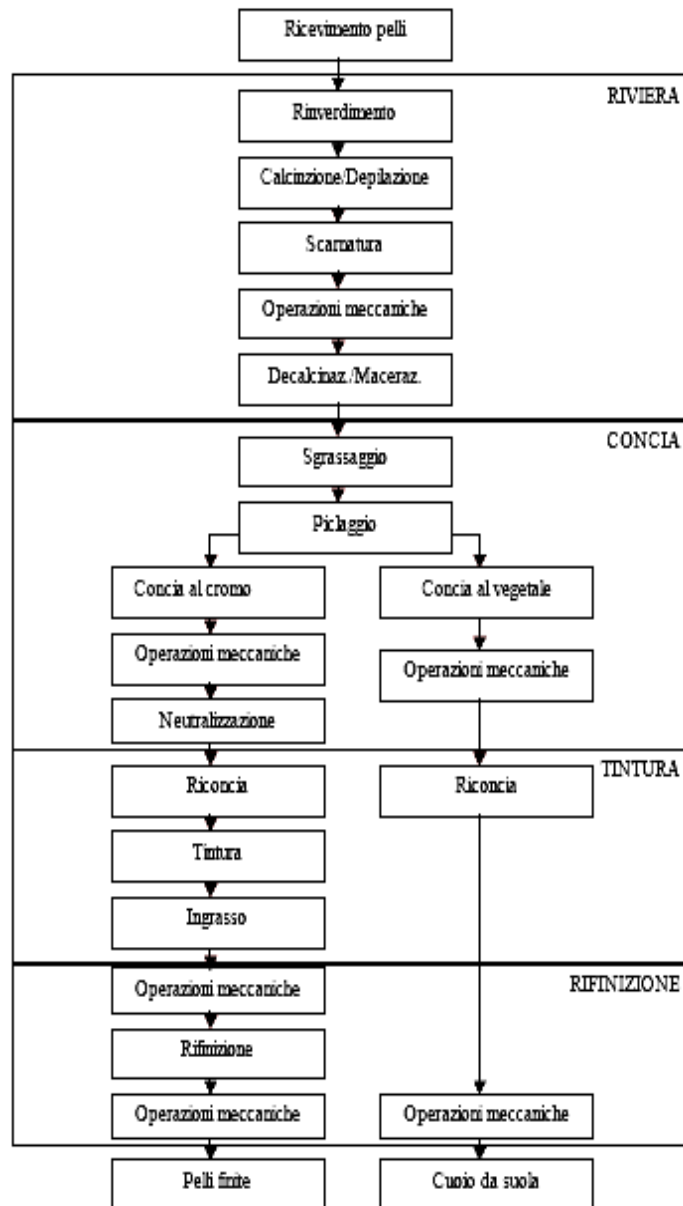
OBIETTIVI

Predisporre la pelle nelle condizioni opportune a ricevere le sostanze concianti

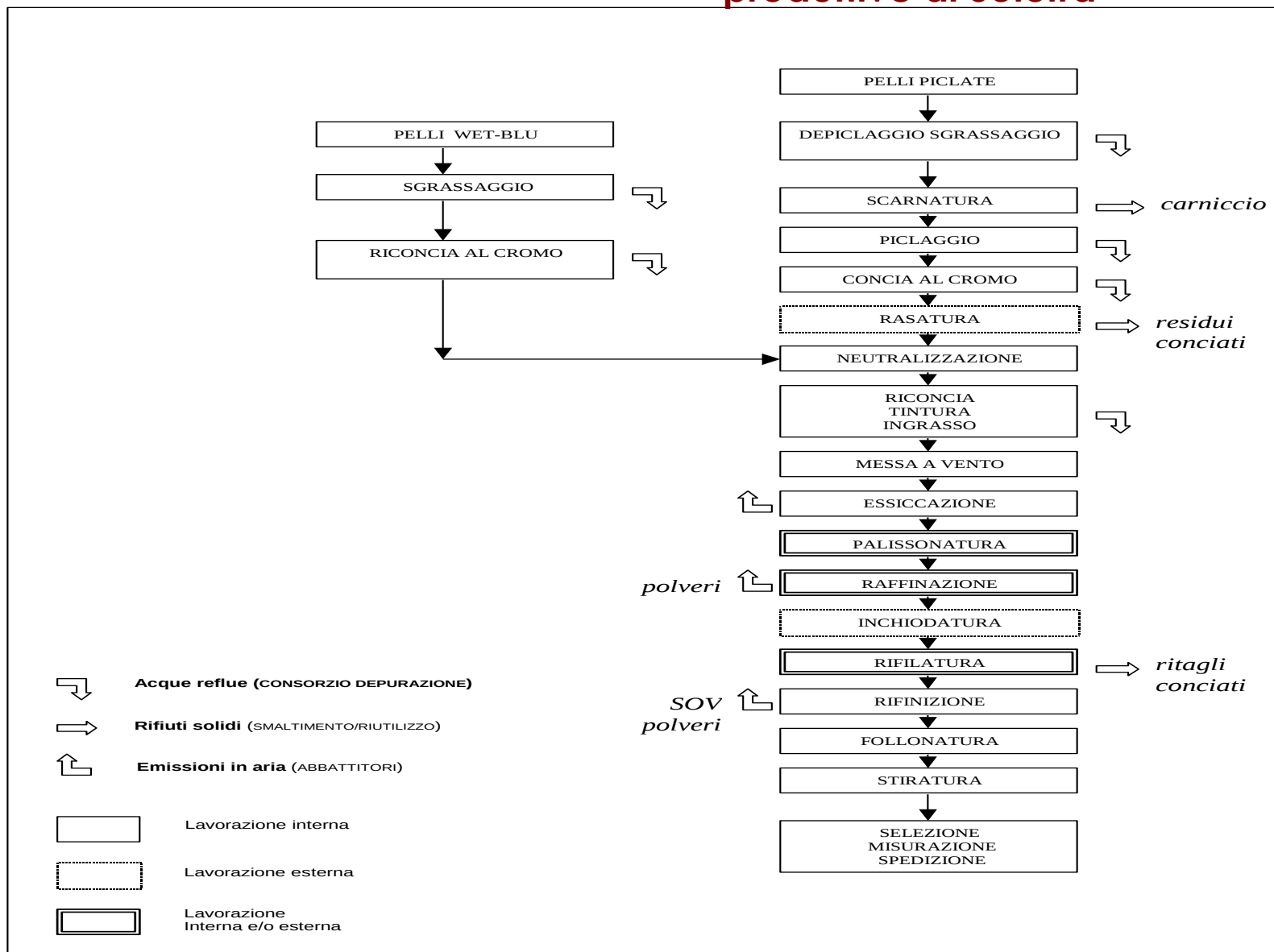
Impedire la putrefazione della pelle e conferirle stabilità idrotermica

Fornire pienezza al cuoio e migliorare la qualità del prodotto finale

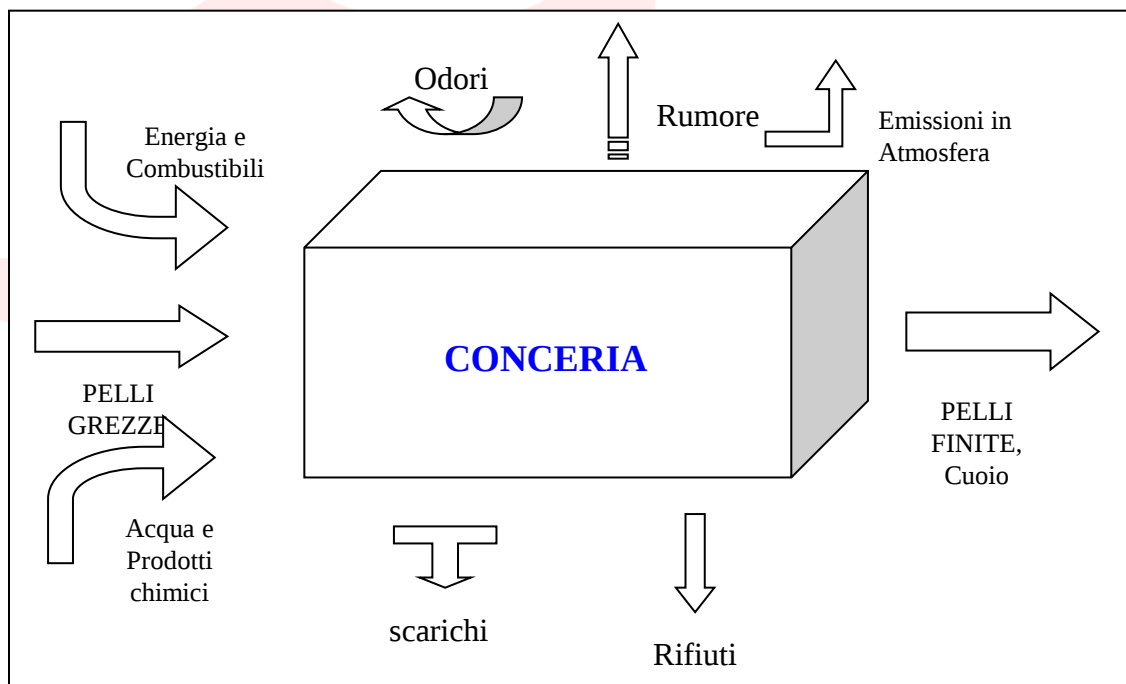
Migliorare l'aspetto della pelle per renderla commercialmente valida



Processo caratteristico delle realtà produttive di Solofra



**Una conceria nell'immaginario collettivo richiama:
acque inquinate, contaminazione del suolo, odori**



**Individuazione degli aspetti ambientali come ingressi ed uscite a
livello dell'intera conceria**

- **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 Cromo trivalente a Cromo esavalente)
(discarica : biodegradabilità)
- **Uso : fenomeni di allergia e irritazioni cutanee**

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

- **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

REACH

Sostanze

Sostanze (in quanto tali)

Sostanze (componenti preparato)

Sostanze (contenute negli articoli)

Attori/Soggetti coinvolti

produttori e importatori di sostanze in quanto tali

produttori e importatori di preparati

produttori e importatori di articoli

contenenti sostanze destinate ad essere rilasciate

produttori e importatori di articoli

contenenti sostanze “estremamente preoccupanti”

“utilizzatori a valle” di sostanze, preparati e articoli

**Articoli a rilascio intenzionale di sostanze
(Sostanze destinate ad essere rilasciate in un uso normale e prevedibile)**

**“Oggetti con una funzione propria a cui il rilascio di una sostanza o
preparato
conferisce una funzione accessoria o un valore aggiunto”**

es. oggetti profumati



**Registrazione classica
(quantità ≥ 1 t/anno)**

Articoli a rilascio non intenzionale di sostanze

“Oggetti che non sono stati costruiti per rilasciare sostanze o preparati, ma che possono rilasciare sostanze durante il loro ciclo di vita (costruzione, uso, manutenzione, smaltimento)”

esempi: minuteria metallica, oggetti in plastica, abbigliamento, ecc.

Gli adempimenti riguardano solo un elenco di sostanze ritenute particolarmente pericolose o estremamente preoccupanti (Substance of Very High Concern – SVHC)



**Sostanze CMR (1 o 2 categoria)
Sostanze PBT
Sostanze vPvB
Sostanze DE**

- **Obbligo di notifica (produttori o importatori) se**
 - La sostanza SVHC è contenuta nell'articolo in quantità > 1 t/anno
 - È contenuta in tali articoli in concentrazione $> 0,1\%$

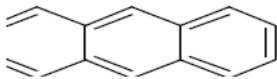
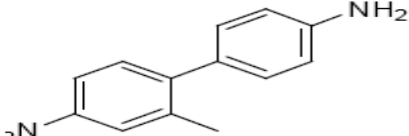
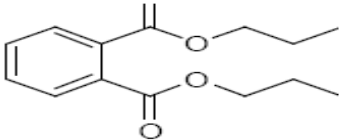
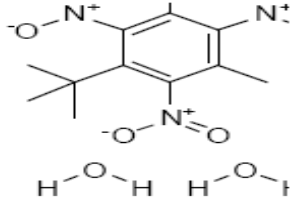
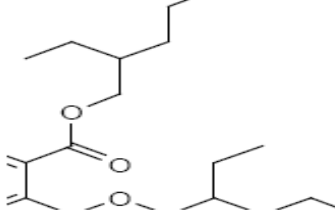
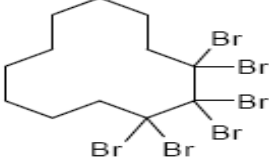
Obbligo attivo da: 01/06/2011

- **Obbligo di informazioni**

Il fornitore di un articolo ha l'obbligo di comunicare al destinatario dell'articolo la presenza di una sostanza SVHC in concentrazione superiore allo 0,1%

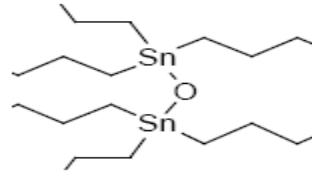
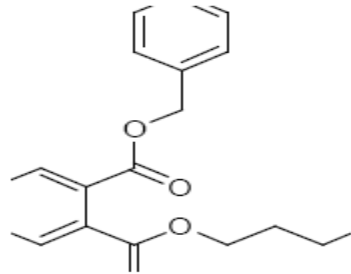
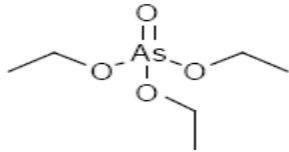
Obbligo attivo da: 28/11/2008

Esempi di sostanze SVHC

Nome	CAS	Formula/struttura
Antracene	120-12-7	
4,4'-Diamminodifenilmetano	101-77-9	
Dibutilftalato	84-74-2	
5-tert-butil-2,4,6-trinitro-m-xilene (musk xylene)	81-15-2	
Bis (2-etil(esil))-ftalato (DEHP)	117-81-7	
Esabromociclododecano (HBCDD)	25637-99-4	

(continua)

Esempi di sostanze SVHC

Nome	CAS	Formula/struttura
Cloroalcani a catena corta, C ₁₀ -C ₁₃ (SCCP)	85535-84-8	$C_xH_{2x-y+2}Cl_y$ dove x = 10-13 e y = 1-13
Tri-n-butilstagno ossido	56-35-9	
Benzil-butil ftalato	85-68-7	
Cobalto dicloruro	7646-79-9	CoCl ₂
Pentossido di diarsenico	1303-28-2	As ₂ O ₅
Triossido di diarsenico	1327-53-3	As ₂ O ₃
Idrogenoarsenato di piombo	7784-40-9	AsHO ₄ ·Pb
Trietilarsenato	15606-95-8	
Dicromato sodico	7789-12-0	Na ⁺  Na ⁺

- **Trichloroethylene** (EC 201-167-4, CAS 79-01-6)

Cancerogeno cat. 2

- **Boric acid** (EC 233-139-2/234-343-4, CAS 10043-35-3 / 11113-50-1)

Tossico per riproduzione cat. 2

- **Disodium tetraborate, anhydrous** (EC 215-540-4, CAS 1330-43-4/12179-04-3/1303-96-4);

Tossico per riproduzione cat. 2

- **Tetraboron disodium heptaoxide, hydrate** (EC 235-541-3, CAS 12267-73-1)

Tossico per riproduzione cat. 2

- **Sodium chromate** (EC 231-889-5, CAS 7775-11-3)

Cancerogeno cat. 2 Mutageno cat.2, Tossico per riproduzione cat. 2

- **Potassium chromate** (EC 232-140-5, CAS 7789-00-6)

Cancerogeno cat. 2 Mutageno cat.2, Tossico per riproduzione cat. 2

- **Ammonium dichromate** (EC 232-143-1, CAS 7789-09-5)

Cancerogeno cat. 2 Mutageno cat.2, Tossico per riproduzione cat. 2

- **Potassium dichromate** (EC 231-906-6, CAS 7778-50-9)

Cancerogeno cat. 2 Mutageno cat.2, Tossico per riproduzione cat. 2

Documentare la conformità al REACH attraverso:

- Dichiarazioni dei fornitori circa le sostanze SVHC;
- Schede dati di sicurezza sulle materie prime;
- Calcoli che dimostrano che le concentrazioni negli articoli rimangono uguali o inferiori allo 0,1%;
- Certificati d'analisi.

Dott. B. Naviglio

Ruolo della conceria in ambito REACH

- **Utilizzatore a valle**

(utilizza prodotti chimici per la conversione della pelle grezza in cuoio finito)

- **Importatore di articoli**

(acquista le pelli semilavorate da Paesi extra UE)

- **Produttore di articoli**

(produttore di pelli finite/cuoio)

Ruolo della conceria: Utilizzatore a valle

- **Verificare che il proprio uso di una sostanza sia contemplato nelle Schede Dati di Sicurezza (SDS) inviata dal fornitore**
- **Applicare le stesse condizioni descritte nella SDS o nello scenario adottando le misure di gestione del rischio individuate**

Dott. B. Naviglio

Ruolo della Conceria:

Importatore di articoli a rilascio non intenzionale (pelli piclate, wet-blue, crust)

Azioni da intraprendere:

- **Controllo sostanze SVHC**
- **Controllo sostanze soggette ad ulteriori restrizioni**

Dott. B. Naviglio

Sostanze da controllare in funzione del tipo di pelle importata (pelle piclata, conciata al cromo o in crust).

Pelli piclate	Pelli wet-blue	Pelli in crust (tinte)
Acido borico	Acido borico	Acido borico
Sodio tetraborato	Sodio tetraborato	Sodio tetraborato
Pentaclorofenolo (PCP)	Nonilfenolo	PCP
Nonilfenolo	Nonilfenolietossilati	Nonilfenolo
Nonilfenolietossilati	Cromo esavalente	Nonilfenolietossilati
		Cromo esavalente
		Azocoloranti che liberano ammine aromatiche vietate
		Cobalto
		Cloroalcani C ₁₀ -C ₁₃

Dott. B. Naviglio

Ruolo della Conceria: Importatore di articoli

Adempimenti per la presenza di sostanze incluse nella Candidate List

Obbligo 1: Comunicazione ai sensi dell'Art. 33 del REACH quando è presente una sostanza SVHC > 0,1%

Obbligo 2: Notifica all'ECHA
se SVHC > 0,1%
se SVHC > 1 ton/anno

Dott. B. Naviglio

Ruolo della Conceria:

Produttore di articoli a rilascio non intenzionale

Azioni e adempimenti da intraprendere:

Verificare l'eventuale presenza di sostanze SVHC e, in caso di conc. > 0,1%, comunicarlo all'azienda cliente

Effettuare una notifica all'ECHA se la concentrazione nell'articolo supera lo 0,1% p/p e se la quantità complessiva della sostanza nell'articolo prodotto è > 1 ton/anno

Verificare la presenza di sostanze soggette ad ulteriori restrizioni (norme, marchi ecologici, capitolati del cliente, etc.)

Il controllo sugli articoli finiti (cuoio), deve essere mirato essenzialmente alla valutazione delle seguenti sostanze pericolose:

- **Nonilfenoli e nonilfenoli etossilati**
- **Cloroalcani a catena corta (SCCP C₁₀-C₁₃)**
- **Ftalati**
- **Azocoloranti che liberano ammine aromatiche vietate**
- **Screening sostanze volatili (solventi, es. N-metilpirrolidone)**
- **Cromo esavalente**
- **Screening metalli (boro, cobalto, piombo, etc.)**

CONSUMO ECO-COMPATIBILE



QUALIFICAZIONE DEI PRODOTTI

IDONEITA' ALL'USO

**CARATTERISTICHE
AMBIENTALI**

CUOIO

**ECOLABEL
PER CALZATURE**

**MARCHIO
TEDESCO SG**

**ÖKO - TEX
STANDARD**

**NORME UNI
DI SETTORE**

MARCHI E/O ETICHETTE ECOLOGICHE



TIPO VOLONTARIO

Norma UNI 10594: requisiti ecotossicologici

Caratteristica del cuoio	Metodi di prova	Requisiti
Coloranti azoici	UNI EN ISO 17234-1	Assenti 1)
Cromo VI	UNI EN ISO 17075	≤ 3 mg/kg
Formaldeide libera	UNI EN ISO 17226 Parte 1 e Parte 2	≤ 150 mg/kg Calzature da bambino ≤ 75 mg/kg
Pentaclorofenolo	UNI EN ISO 17070	≤ 1 mg/kg
Tetraclorofenolo	UNI EN ISO 17070	≤ 1 mg/kg
1) il requisito relativo al contenuto di ogni singola ammina indicata nella Direttiva 2002/CE (2) è convenzionalmente espresso come "Assente" quando il contenuto è ≤ 30 mg/kg		

Standard OÖKO-TEX: Metalli estraibili con sudore artificiale

Metalli pesanti estraibili	Oeko Tex Limiti (ppm)		
	Bambini	Diretto contatto con la cute	Non a diretto contatto con la cute
Antimonio (Sb)	30,0	30,0	30,0
Arsenico (As)	0,2	1,0	1,0
Cadmio (Cd)	0,1	0,1	0,1
Cromo (Cr)	1,0	2,0	2,0
Cobalto (Co)	1,0	4,0	4,0
Mercurio (Hg)	0,02	0,02	0,02
Nichel (Ni)	1,0	4,0	4,0
Piombo (Pb)	0,2	1,0	1,0
Rame (Cu)	25,0	50,0	50,0

Dott. B. Naviglio

- ZDHC (Zero Discharge of Hazardous Chemicals Programme)
- ZDHC - MRSL (Manufacturing Restricted Substances List)
- ZDHC - PRSL (Product Restricted Substances List)
- Programma ZDHC : lanciato da noti Brand (es. Burberry, Adidas, Puma, ecc.) con lo scopo di abbassare i limiti di concentrazione delle sostanze estremamente preoccupanti al minimo valore raggiungibile dagli strumenti di misura dei laboratori e quindi ridurre al minimo lo scarico di inquinanti nell'ambiente.

- **Alchilfenoli e Alchilfenoli etossilati**
- **Solventi clorurati**
- **Clorobenzeni**
- **Clorofenoli**
- **Dimetilformammide**
- **Dimetilfumarato**
- **Azocoloranti che liberano ammine aromatiche pericolose**
- **Ritardanti di fiamma**
- **Metalli pesanti estraibili**
- **Composti organostannici**
- **Composti Organici Volatili**
- **Composti polifluorurati e perfluorurati a lunga e catena corta**
- **Pesticidi**
- **Ftalati**
- **Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)**
- **Cloroparaffine a catena corta (C10 – C13)**

26.3.2014

IT

Gazzetta ufficiale dell'Unione europea

L 90/3

ALLEGATO

Nell'allegato XVII del regolamento (CE) n. 1907/2006, colonna 2, voce 47, sono aggiunti i seguenti paragrafi 5, 6 e 7:

- | | |
|--|--|
| | <p>«5. Gli articoli in cuoio che vengono a contatto con la cute non possono essere immessi sul mercato se contengono cromo VI in concentrazioni pari o superiori a 3 mg/kg (0,0003 % in peso) sul peso totale secco del cuoio.</p> <p>6. Gli articoli con parti in cuoio che vengono a contatto con la cute non possono essere immessi sul mercato qualora una di queste parti in cuoio contenga cromo VI in concentrazioni pari o superiori a 3 mg/kg (0,0003 % in peso) sul peso totale secco di tale parte in cuoio.</p> <p>7. I paragrafi 5 e 6 non si applicano all'immissione sul mercato di articoli usati già nella fase di uso finale nell'Unione prima del 1^o maggio 2015».</p> |
|--|--|

- I composti del Cr(VI) sono noti per la relativa classificazione come cancerogeni
- La restrizione imposta dal regolamento UE 301/14 riguarda il rischio di sensibilizzazione cutanea indotto dal contatto della cute con articoli in cuoio
- La restrizione è scaturita su proposta della Danimarca che ha presentato, nel 2012, una indagine in cui si evidenziava che circa il 30% degli articoli in cuoio testati contenevano Cr(VI) in quantità superiore a 3 ppm
- L'aumento dei casi di allergia, trattati in Danimarca, possono derivare dal contatto della cute con gli articoli in cuoio

- **Cr(VI) non viene intenzionalmente utilizzato nel processo conciario**
- **Cr(VI) si può formare a seguito dell'ossidazione del Cr(III) impiegato per la concia e/o riconcia delle pelli**

I principali fattori che possono influenzare la formazione del Cr(VI) nelle pelli sono :

- **Presenza di radicali liberi (es. da sostanze grasse)**
- **Effetto del pH (valori crescenti di pH)**

Indicazioni per la prevenzione in concerìa (Progetto Chrom6less):

- **Terminare la fase ad umido in condizioni di pH acido (3,5-4,0)**
- **Usare, nella fase di riconcia, 1-3% di tannini naturali (antiossidanti)**
- **Evitare l'uso di ammoniaca prima della fase di tintura**
- **Usare agenti ingrassanti con limitato grado di insaturazione**
- **Usare degli antiossidanti (es. acido ascorbico) in alternativa ai tannini vegetali**

Conclusioni

Applicazione regolamento REACH



Riduzione del rischio della presenza di sostanze pericolose nel cuoio



Garanzia di sicurezza del cuoio per le diverse destinazioni d'uso (calzatura, abbigliamento, pelletteria, etc.)

Conclusioni

Applicazione regolamento REACH



Uso di sostanze e preparati in condizioni sicure



**Miglioramento della salute e sicurezza nei
luoghi di lavoro**

Dott. B. Naviglio

Lo sviluppo del Distretto Conciario, in termini di sostenibilità e di eccellenza del cuoio solofrano, è garantito da :

- **Rispetto della normativa ambientale**
- **Rispetto della legislazione concernente la salute e sicurezza sul lavoro ; rispetto dei diritti dei lavoratori e l'assenza di lavoro minorile (Responsabilità Sociale)**
- **Uso delle migliori tecnologie disponibili (BAT-Best Available Technology) per la riduzione dell'impatto ambientale**
- **Rispetto del Regolamento REACH e controllo delle sostanze SVHC sul prodotto finito**

Circa la problematica del cromo :

- **La Ricerca Scientifica, nel campo conciario, è impegnata a trovare concreti sistemi di concia alternativi al cromo e a ridurre i rischi dell'eventuale formazione di cromo esavalente**

Grazie per l'attenzione
Biagio Naviglio
081-5979124
b.naviglio@ssip.it