

I DIFETTI DELLA PELLE NEL PROCESSO CONCIARIO: DAL CALCINAIO ALLA CONCIA

Roberta Aveta



STRUTTURA DELLA PRESENTAZIONE

- Descrizione dei principali difetti
- Approccio analitico
- Valutazione casi reali

consistono:

- in una analisi/studio degli eventi ritenuti sospetti responsabili dell' insorgenza del problema tecnico
- in una parte operativa, che si configura, nel nostro caso, nello svolgimento di opportune analisi chimiche, fisiche e strumentali, volte ad ottenere le informazioni ritenute utili

Una volta eseguite le indagini, lo svolgimento della perizia si intenderà completato con la redazione di una <u>RELAZIONE</u> <u>TECNICA</u>, che riporti:

- √ la descrizione del difetto effettuata dal cliente
- √ l'esame merceologico oggettivo del difetto da parte del tecnico responsabile
- √ indagini svolte con relativi allegati contenenti il dettaglio dei risultati analitici, in forma di rapporti di prova
- √ il relativo parere tecnico
- ✓ eventuali allegati come fotografie, cromatogrammi, spettri

- Scopo del Calcinaio: depilazione, saponificazione parziale dei grassi, gonfiamento regolato del derma
- Prodotti più usati: solfuro di sodio, solfidrato di sodio, idrossido di calcio
- Condizioni tipiche: pH 12 13
- Temperatura non superiore a 28 °C



Insufficiente asportazione del pelo

Causa: durata del calcinaio troppo breve, concentrazione prodotti chimici troppo bassa, rinverdimento inadeguato (alcalinità elevata), gonfiamento eccessivo a temperature basse

Conseguenze sul pellame: residui di pelo, superficie ruvida

Calcinaio insufficiente

Causa: Durata del calcinaio troppo breve, concentrazione prodotti chimici troppo bassa, temperature troppo basse

Conseguenze sul pellame: pelle poco morbida, cioè dura e incartonata, fiore fragile e poco aperto, ridotta capacità di assorbire concianti nelle fasi successive

Calcinaio troppo spinto

Causa: durata troppo lunga del calcinaio, temperature troppo alte **Conseguenze sul pellame:** : struttura fibrosa troppo rilassata (poca pienezza), zone svuotate, soffiatura del fiore



Macchie di calce

Causa: sosta prolungata delle pelli all'aria o pelli non coperte omogeneamente da bagni di calcinaio, acqua con elevata durezza con conseguente formazione di Sali di calcio poco solubili

Conseguenze sul pellame: Fiore ruvido e fragile, ridotto assorbimento di prodotti concianti e tintura disuniforme

Formazione di saponi di calcio

Causa: possibile saponificazione tra grassi naturali e il calcio con produzione di saponi di calcio difficilmente solubili

Conseguenze sul pellame: Macchie e untuosità

Macchie di solfuro

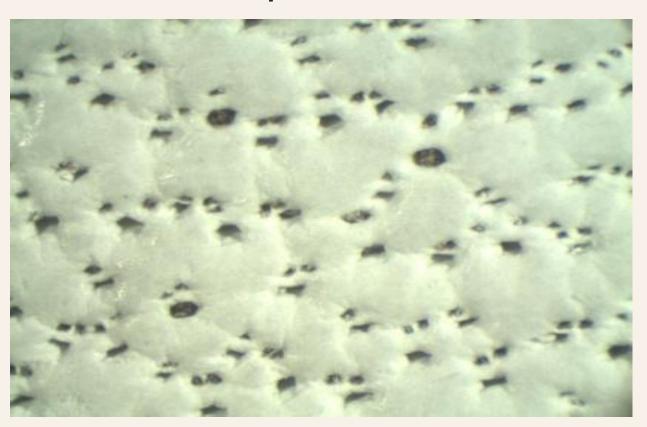
Causa: presenza di metalli tipo Fe o Cu nei prodotti o altre impurezze

Conseguenze sul pellame: macchie di colore scuro insolubili



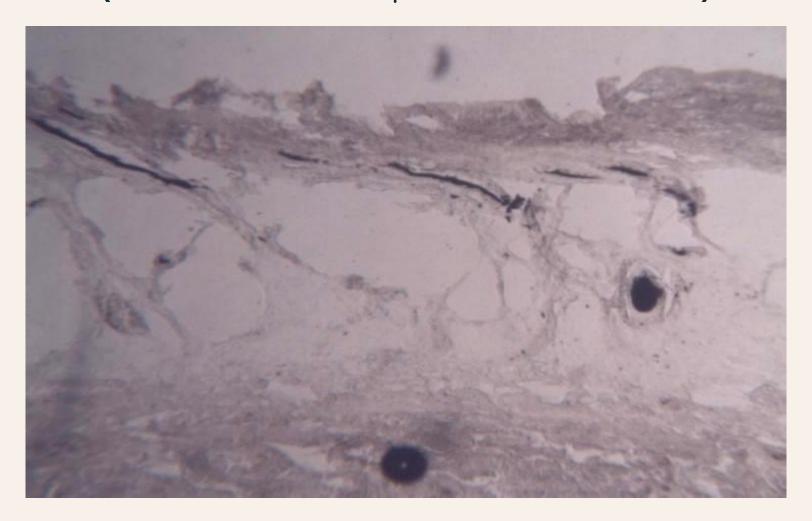
Insufficiente asportazione del pelo

Residui di pelo lato fiore



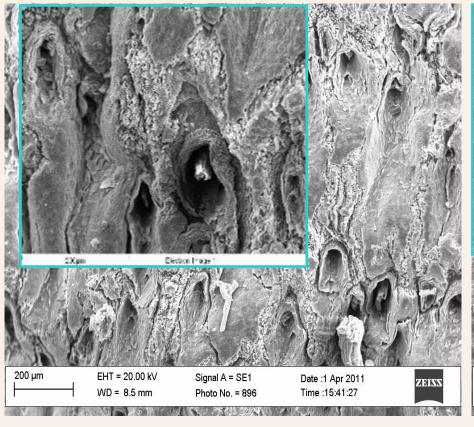


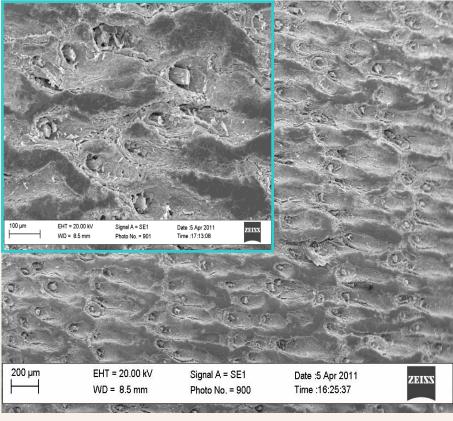
RESIDUI DI PELO E SOFFIATURA DEL FIORE (SEZIONE DI SPESSORE 30 μm MICROSCOPIO OTTICO)





- Campione: Pelle wet blue
- Descrizione difetto Presenza di macchie colore scuro e efflorescenze saline
- Esame microscopia elettronica a scansione (SEM)
- analisi morfologica della superficie caratterizzazione dei difetti (macchie colore scuro)

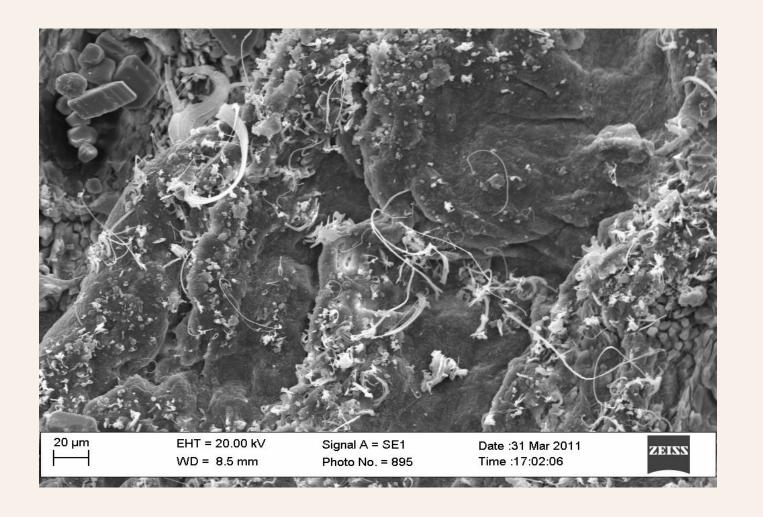






Esame microscopia elettronica a scansione (SEM)

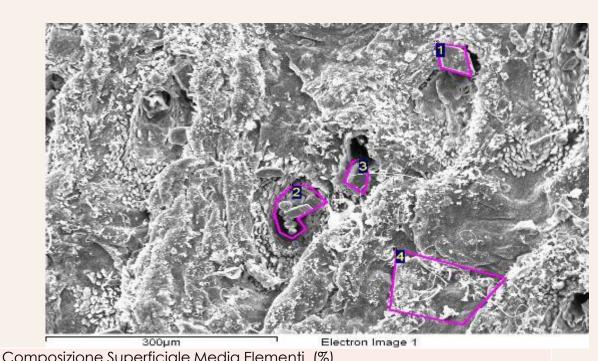
Zona difettata interessata da efflorescenze saline





MICROANALISI MEDIANTE SONDA A RAGGI X DETERMINAZIONE DELLA COMPOSIZIONE CHIMICA

SUPERFICIALE.



	Composizione superneiale Media Elementi (70)								
	Carbonio (C)	Azoto (N)	Ossigeno (O)	Sodio (Na)	Zolfo (S)	Calcio (Ca)	Cromo (Cr)	Ferro (Fe)	Rame (Cu)
Zona 1	15,48	12,13	43,03	1,14	13,22	13,15	0,49	0,37	0,01
Zona 2	25,29	21,68	33,14	0,91	7,37	7,54	1,75	0,01	0,34
Zona 3	20,79	12,18	37,44	1,26	11,85	11,89	1,17	0,03	0,46
Zona 4	40,44	16,92	21,04	8,32	5,19	0,35	3,74	0,01	0,02



Parere tecnico

Macchie scure evidenti residui di pelo nei

follicoli

Efflorescenza salina solfati di calcio

I residui di pelo e i numerosi depositi costituiti prevalentemente da solfato di calcio sono da attribuire a condizioni non ottimali utilizzate nelle lavorazioni ad umido come un dosaggio o una miscelazione inadeguati di prodotti chimici nel calcinaio, scelte non ottimali o controllo inefficiente di parametri come temperatura e pH, condizioni di disomogeneità che possono essere favorite da eventuali lavorazioni in bagni ristretti ovvero al sovraccarico dei bottali.



- Campione
- Descrizione difetto

pelle wet blue

macchie colore rosso – bruno

Esame allo stereomicroscopio



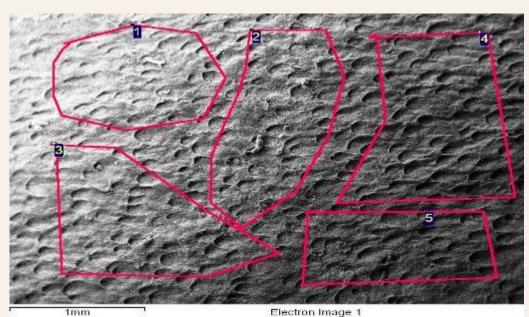
Particolare della zona difettata



Confronto zona difettata/zona non difettata - Ingrandimento 16x



MICROANALISI CON SONDA A RAGGI X



Composizione Superficiale Media Elementi (%)

	Carbonio (C)	Azoto (N)	Ossigeno (O)	Zolfo (S)	Calcio (Ca)	Cromo (Cr)	Ferro (Fe)	Rame (Cu)	Piombo (Pb)
Zona 1	42,61	38,23	13,32	1,70	0,19	2,62	0,00	0,00	1,33
Zona 2	43,82	39,97	11,34	1,53	0,10	2,67	0,19	0,38	0,00
Zona 3	41,00	43,95	8,24	1,44	0,00	3,37	0,00	0,00	2,00
Zona 4	42,00	48,99	5,31	0,67	0,00	2,00	0,55	0,48	0,00
Zona 5	43,46	48,84	4,42	1,36	0,21	0,76	0,00	0,95	0,00



PARERE TECNICO

La presenza di metalli diversi da quelli comunemente
riscontrati nel cuoio, con particolare riferimento al
piombo, oltre a tracce di ferro e rame fa supporre che il
difetto lamentato possa essere correlato alla presenza sul
campione di composti dei suddetti metalli (come solfuri
e/o ossidi di piombo, rame e ferro), che sono
caratterizzati da colorazioni riferibili a quelle lamentate.



Campione

giubbino in pelle di colore blu

Descrizione del difetto

comparsa di una patina bianca in superficie

Caratteristiche merceologiche

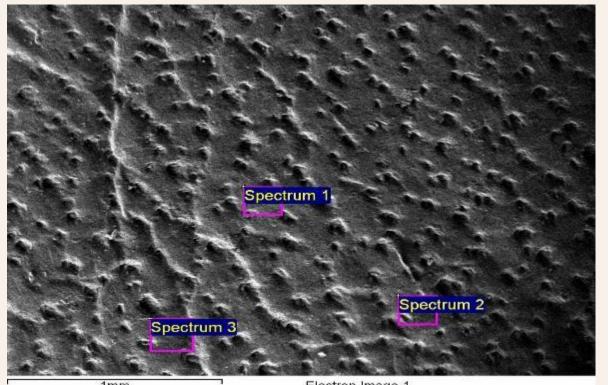
Esame olfattivo

la pelle emana un odore sulfureo

Determinazione punto di fusione

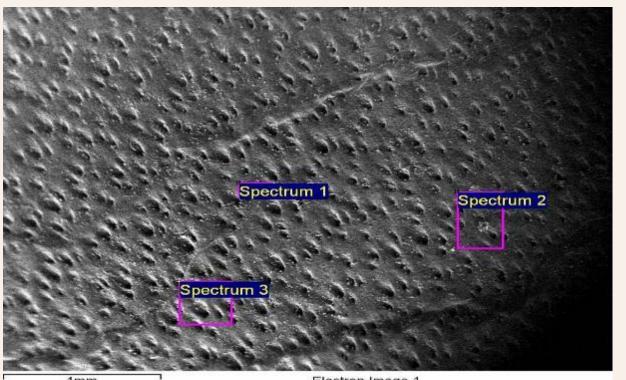
la patina fonde a circa 120 °C (termometro ad infrarossi)





Microanalisi con sonda a raggi X (ZONA NON MACCHIATA)

	lmm	-	Electron Imag	je 1			
Spectrum	С	0	F	Na	Si	S	Ca
Spectrum 1	65.55	22.67	10.13	0.00	1.01	0.63	0.00
Spectrum 2	64.32	25.39	8.60	0.05	0.73	0.85	0.06
Spectrum 3	69.50	24.51	4.79	0.00	0.31	0.80	0.08
Mean	66.46	24.19	7.84	0.02	0.69	0.76	0.05



Microanalisi con sonda a raggi X (ZONA MACCHIATA)

Spectrum	С	0	ectron Image 1	Na	Si	S	Ca
Spectrum 1	66.07	22.01	8.12	0.00	0.70	3.02	0.08
Spectrum 2	71.53	17.83	8.19	0.12	0.76	1.46	0.12
Spectrum 3	63.80	26.41	6.07	0.12	0.56	2.78	0.25
Mean	67.13	22.08	7.46	0.08	0.67	2.42	0.15



PARERE TECNICO

I risultati ottenuti dalle indagini hanno evidenziato oltre alla presenza di elementi normalmente riscontrati nella pelle come carbonio ed ossigeno, una significativa presenza di zolfo e fluoro.

Si ritiene che la macchia bianca sia costituita prevalentemente da zolfo elementare in ragione della temperatura di fusione della macchia e della concentrazione relativa di tale elemento rispetto alla zona non macchiata.

Il valore di fluoro, risultato elevato in entrambe le aree, è correlabile alla presenza di composti fluorurati su tutta la superficie del campione.

- Scopo della decalcinazione: eliminazione dei prodotti alcalini del calcinaio oltre che dei saponi di calcio, diminuzione del gonfiamento, preparazione della pelle alla macerazione
- **Prodotti più usati:** sali d'ammonio, acidi organici deboli, bisolfito di sodio
- Condizioni tipiche: pH 7,5 8,5 / temperatura 25 35 °C
- Scopo della macerazione: eliminazione di impurità del bulbo pilifero, residui di follicolo e di epidermide, ulteriore apertura del tessuto fibroso della pelle per ottenere un fiore liscio ed elastico
- Prodotti più usati: proteasi pancreatiche, proteasi batteriche, proteasi fungine ed altri enzimi
- Condizione tipiche: pH 7,0 8,5 /temperatura non superiore a 37 °C



Decalcinazione scarsa

Causa: Bagno troppo corto, temperature troppo basse, insufficiente dosaggio dei decalcinanti

Conseguenze sul pellame: Mancata penetrazione dei concianti, fiore appiattito e fragile

Lesioni del fiore

Causa: Temperatura elevata, elevata concentrazione di acidi, sovraccarico di pelli

Conseguenze sul pellame: Fiore fragile, bassa resistenza allo strappo

Macchie da calce

Causa: La presenza di solfati può provocare la formazione di sali di calcio insolubili

Conseguenze sul pellame: Effetto barriera nei confronti delle operazioni successive

UN DIFETTO TIPICO: IL GRAIN CRACK



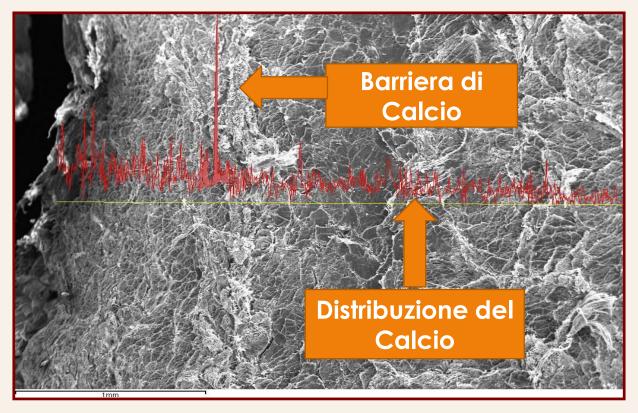


LESIONI DEL FIORE





DISTRIBUZIONE DEL CALCIO IN SEZIONE (MICROANALISI CON SONDA A RAGGI X)





Macerazione insufficiente

Causa: Durata troppo breve, concentrazioni enzimatiche troppo basse, pH non ottimale, temperature basse, operazioni precedenti inadeguate

Conseguenze sul pellame: Mancato asporto delle impurità dai bulbi piliferi, fiore appiattito e fragile, mancata penetrazione dei concianti

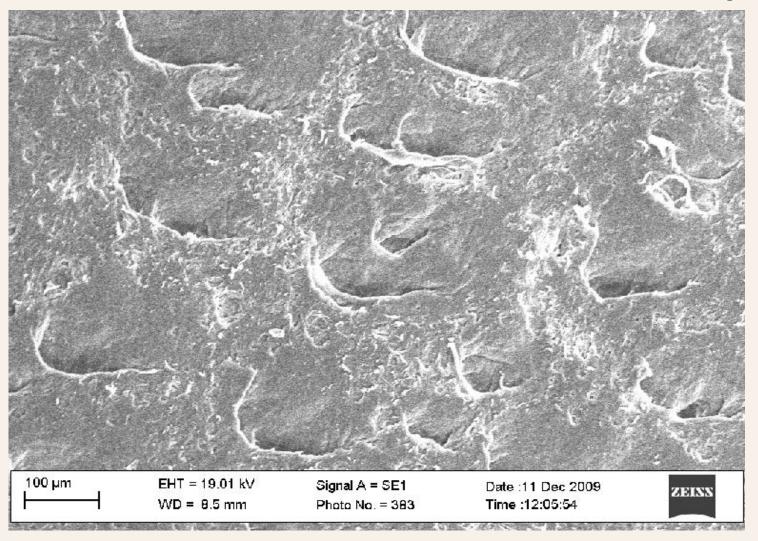
Macerazione eccessiva

Causa: Durata troppo lunga, concentrazioni enzimatica e/o temperatura troppo elevate

Conseguenze sul pellame: Riduzione parametri fisici, fiore corroso



FIORE APPIATTITO E CORROSO (IMMAGINE AL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM)





Scopo dello sgrassaggio: eliminazione dalle pelli di gran parte del grasso naturale e distribuzione più uniforme di quello restante

Prodotti più usati: emulsionanti a base di alcool grassi etossilati

Condizioni tipiche: temperatura 25 - 30 °C



Efflorescenze grasse

Causa: Elevato contenuto di grassi naturali dovute ad uno sgrassaggio inefficace.

Conseguenza sul pellame: Comparsa di una patina bianca fine e cristallina sulle pelli finite, favorita da particolari condizioni termoclimatiche o sbalzi di temperatura caldo-freddo

· Saponi di grasso

Causa: Reazione tra gli acidi grassi liberi in eccesso con sali metallici come cromo, alluminio, zirconio.

Conseguenza sul pellame: Formazione di macchie spesso insolubili



- Campione giubbino in pelle
- Descrizione del difetto patina bianca in superficie

Prove merceologiche

somministrazione puntuale di calore (la patina fonde comportamento tipico di un'efflorescenza grassa)

Dati analitici

- **Determinazione del punto di fusione** 35 45 °C (termometro ad infrarossi)
- **Determinazione delle sostanze grasse** UNI EN ISO 4048 20,0 % (valore piuttosto elevato per la tipologia di pelle in esame)
- Spettro IR in ATR patina compatibile con trigliceridi



Parere tecnico

- Si ritiene che il difetto visibile sul pellame è da attribuire ad una repousse grassa derivante da una migrazione e successiva solidificazione in superficie di sostanze grasse contenute nella pelle in concomitanza anche di sbalzi termici ambientali (variazioni di umidità e temperatura).
- Uno sgrassaggio non adeguatamente effettuato, il tipo e la quantità di ingrasso sono fattori che possono aver contribuito ad influenzare la comparsa dell'inconveniente lamentato.



- Campione pelle piclata, pelle wet blue, pelle in crust col. nero difettata, prodotti di ingrasso
- Descrizione del difetto patina bianca sulla superficie della pelle in crust

Prove merceologiche

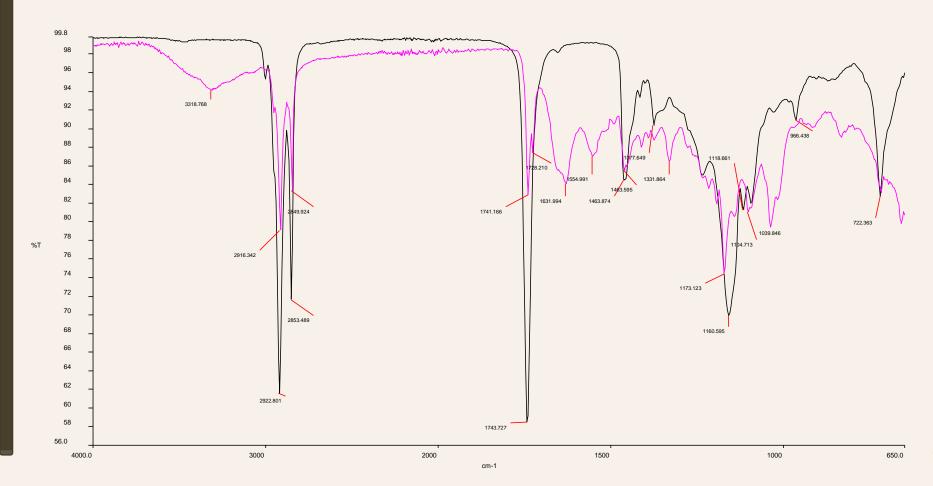
Somministrazione puntuale di calore (la patina fonde a temperatura bassa comportamento tipico di un'efflorescenza grassa)

- Dati analitici
- Determinazione del punto di fusione 45 °C (termometro ad infrarossi)
- Determinazione delle sostanze grasse metodo UNI EN ISO 4048

pelle piclata	2,0 %
pelle wet – blue	2,7 %
pelle in crust	18,0 %

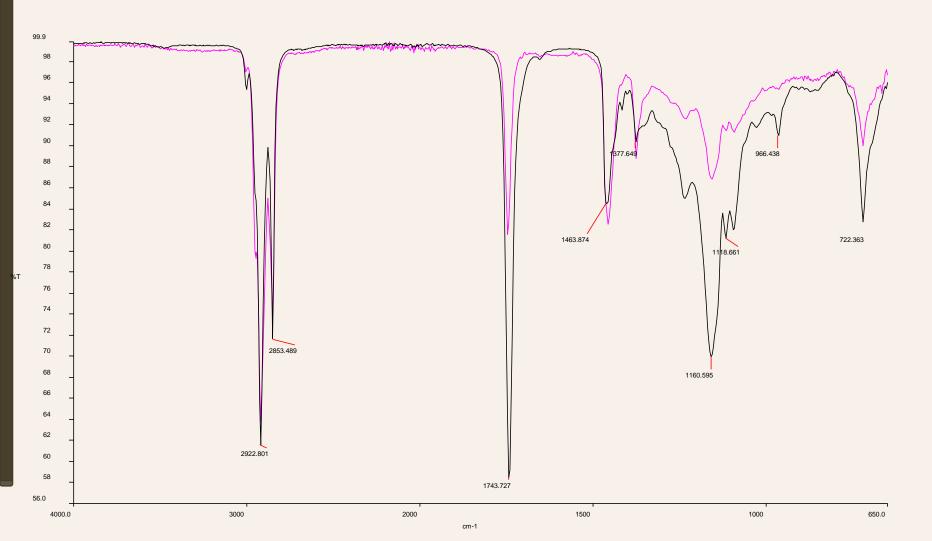


Spettro FT – IR in ATR della patina confrontata con un trigliceride (trioleina)





Spettro FT – IR in ATR del prodotto di ingrasso confrontato con un trigliceride (trioleina)





PARERE TECNICO

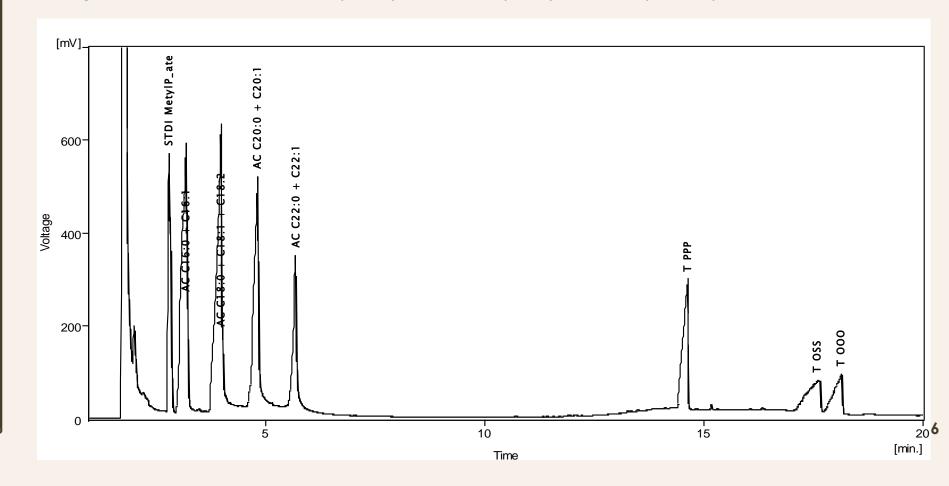
- Si ritiene che la comparsa della patina sulla pelle in crust, costituita essenzialmente da sostanze grasse a base di trigliceridi (vedi spettro IR allegato), possa essere stata originata in fase di ingrasso poiché i tenori di sostanze grasse per la pelle piclata e wet – blue non presentano anomalie, mentre il valore per la pelle in crust risulta piuttosto elevato.
- In conclusione si ritiene che l'inconveniente lamentato possa essere stato originato dai prodotti ingrassanti utilizzati per effetto anche di fattori termoclimatici che hanno contribuito alla migrazione in superficie dei componenti a base trigliceridica.

La gascromatografia come tecnica strumentale di elezione per la caratterizzazione dei grassi

- Sistema gas-cromatografico: GC modello GC1000 n.2 iniettori: 1)
 Split/splitless; 2) PTV split/splitless, n.2 rivelatori: 1) FID; 2) ECD
- **Iniettore:** PTV (Programmable Temperature Vaporizing) con rapporto di splittaggio 1 a 10
- Gas carrier: He, flusso costante pari a 1 mL/m
- Colonna gas-cromatografica:
- Colonna capillare marca RESTEK modello RTX-TG65 (35% dimetil-65%difenil- polisilossano); L = 30 m; ID = 0,25 mm; df = 0,1 mm
- Rivelatore: FID
- Temperatura: 370°C
- Pressione H₂: 0,63bar; Pressione Aria: 1,18bar; Pressione gas ausiliario (He): 0,90bar

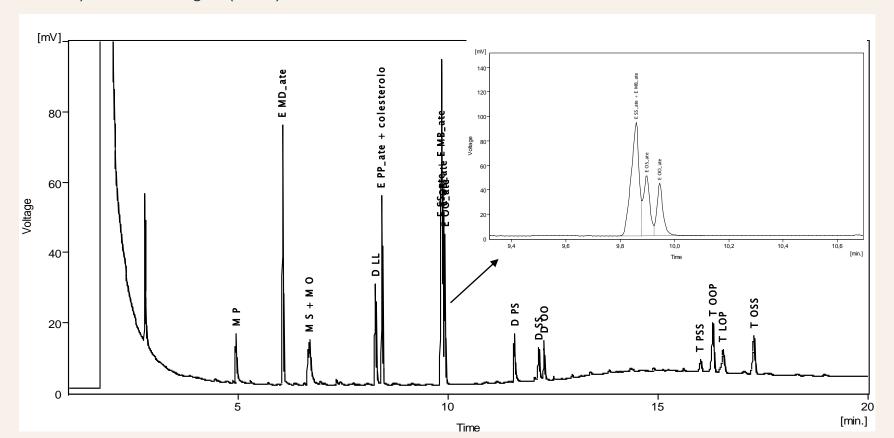


- standard mix 1
- <u>acidi grassi</u>: palmitico (AC C16:0); palmitoleico (AC C16:1); stearico (AC C16:0); oleico (AC C18:1); olenico (AC C18:2); cis11-eicosanoico (AC C20:0); arachidico (AC C20:1); behenico (AC C22:0); erucico (AC C22:1);
- <u>trigliceridi</u>: tripalmitina (T PPP); tristearina (T SSS); trioleina (T OOO).



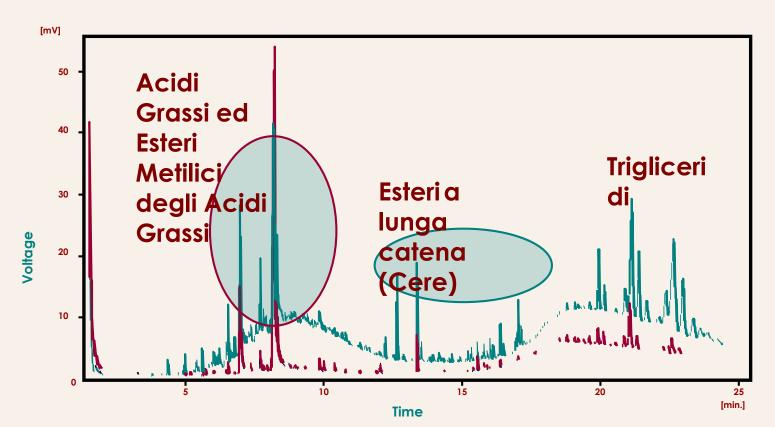


- standard mix 2
- <u>cere</u>: miristil dodecanoato (E MD_ate); palmitil palmitato (E PP_ate); stearil stearato (E SS_ate); miristil beheanato (E MB_ate); oleil stearato (E OS_ate); oleil oleato (E OO_ate);
- monogliceridi: palmitil glicerolo (MP); stearil glic. (MS); oleil glic. (MO);
- <u>digliceridi</u>: dilauril glic. (D LL); dipalmitil glic. (D PP); palmitil stearil glic. (D PS); distearil glic. (D SS); dioleil glic. (D OO);
- <u>trigliceridi</u>: palmitil distearil glic. (T PSS); dioleil palmitil glic. (T OOP); lauril oleil palmitil glic. (T OSS).



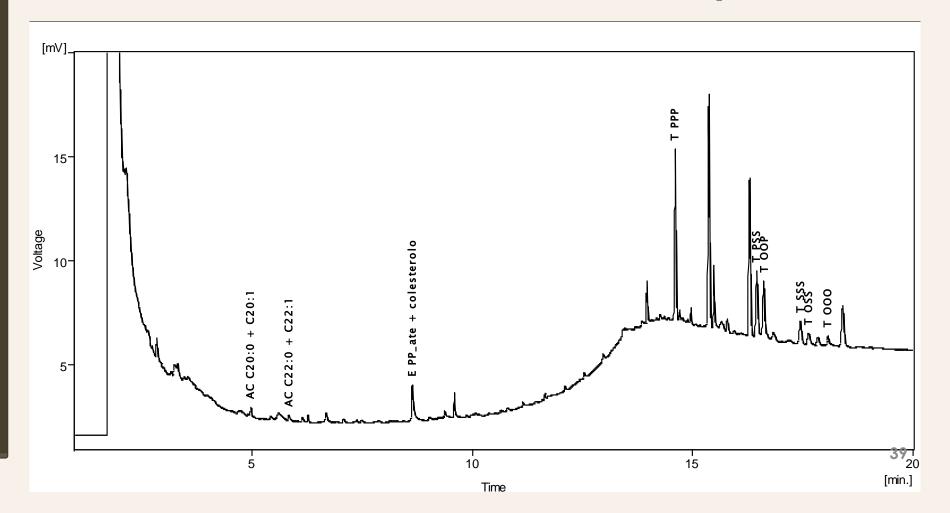
Dall'analisi dei cromatogrammi, nelle condizioni operative indicate, è facile individuare tre zone principali:

- una zona iniziale, fino a circa 7 minuti, relativa agli acidi grassi liberi;
- una zona centrale mista relativa a cere (esteri di acidi grassi a lunga catena con alcoli a lunga catena) ed esteri del glicerolo a peso molecolare non elevato;
- una zona finale della corsa cromatografica, dai 13 minuti in poi circa, relativa ai trigliceridi





ANALISI CROMATOGRAFICA DI UNA REPOUSSE (ESTRATTA DALLA SUPERFICIE DEL CUOIO CON UN TAMPONE IMBIBITO DI SOLVENTE)



- Scopo del piclaggio: eliminare residui di calce, permettere un migliore attraversamento dei sali di cromo, conservazione temporanea
- Prodotti più usati: acido solforico, cloruro di sodio
- Condizioni tipiche: pH 2,5 4,0 adeguate concentrazioni e rapporto acido/sale



Contenuto di sale troppo basso

Gonfiamento acido irreversibile Screpolature del fiore

Contenuto di sale troppo alto

Eccessiva disidratazione Pelli troppo appiattite

Valore di pH troppo basso

pH < 3,2 più elevata penetrazione del conciante al cromo richiede maggiore quantità di basificante

Valore di pH troppo alto

pH > 3,8 – 4,0 minore penetrazione del conciante al cromo in particolare se non mascherato con conseguente precipitazione in superficie

Ingiallimento e deterioramento

Stoccaggio inadeguato, deterioramento/degradazione

Campioni:

- una pelle piclata presenta un aspetto normale senza particolare segni di deterioramento
- una pelle piclata evidenzia una decomposizione più avanzata con aspetto marcatamente deteriorato.



- Contrassegno: pelle con aspetto normale
- pH 4,1
- sale (g NaCl/100 mL) 8,0 %
- acidità (g H₂SO₄/100mL)
 0,34 %
- Contrassegno: pelle in avanzato stato di decomposizione
- pH 2,9
- sale (g NaCl/100 mL) 6,8 %
- acidità (g H₂SO₄/100mL)
 1,0 %
- Per quanto riguarda i valori analitici concernenti i parametri che caratterizzano lo stato di conservazione di una pelle piclata (sale e acidità) in letteratura sono riportati dati che si riferiscono prevalentemente alle pelli di Nuova Zelanda.
- Tali dati sono i seguenti
 - acido libero g/100 ml
 - sale g/100 ml

0,5 – 0,6 % 11,0-13,0 %



PARERE TECNICO

Dall'esame dei risultati ottenuti è possibile ritenere che la pelle difettata abbia subito un fenomeno di idrolisi acida, più o meno spinta, della struttura del collagene.

Tale idrolisi può essere stata influenzata dalle condizioni termoclimatiche e dal tempo di magazzinaggio delle pelli.

E' noto, infatti, che un aumento della temperatura di stoccaggio $(T \ge 30^{\circ}C)$ favorisce il deterioramento delle pelli piclate attraverso la degradazione del collagene ed aumento dell'azoto solubile e dell'intensità dell'ingiallimento.

- E' il metodo di concia attualmente più diffuso per le favorevoli caratteristiche impartite al conciato e in particolare per l'elevata stabilità idrotermica del cuoio ottenuto
- Prodotti più usati: solfato basico di cromo, sali mascheranti, basificanti
- Condizioni indicate:
- pH iniziale 2,2 3,5
- pH finale 3,6 4,0
- Temperatura 25 °C
- Concentrazione finale di Cr₂O₃ non inferiore al 2,0 %



Distribuzione non uniforme del cromo nella pelle

Causa: Decalcinazione non efficace, inizio concia a pH troppo elevato

Conseguenza: macchie superficiali, tintura non uniforme

Saponi di cromo

Causa: elevate concentrazioni di grassi naturali (acidi grassi liberi) che si legano al cromo

Conseguenza: difficoltà di penetrazione dei prodotti chimici e coloranti

Efflorescenze saline

Causa: mancata esecuzione di un adeguato lavaggio

Conseguenze: Accumulo di sostanze saline e comparsa di una patina bianca sulle pelli finite



Danni da cattiva conservazione

Causa Trasporto e stoccaggio in condizioni non adeguate Conseguenze Formazione di muffe

Grinze e pieghe

Causa Pelli piegate a lungo in fase di concia

Conseguenza Disuniformità di concia lungo le pieghe e grinze

Macchie di metalli

Causa: Ferro e rame derivante dalle tubature o impurezze nell'acqua

Conseguenza: macchie di colore scuro

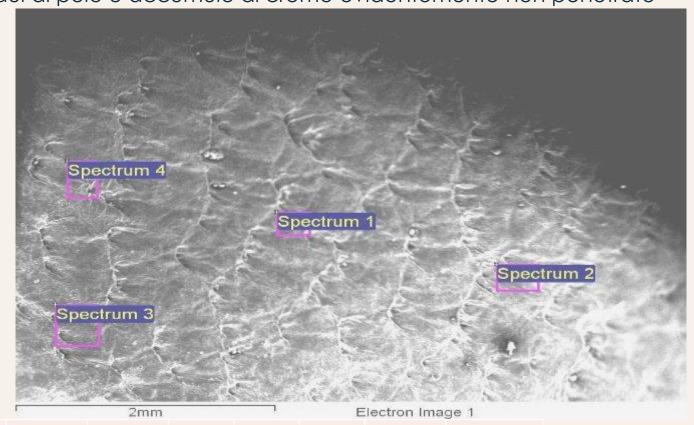
MACCHIE VERDI





Macchie verdi

Fiore appiattito, residui di pelo e accumulo di cromo evidentemente non penetrato



				Liection image i			
Zona	С	0	Na	S	Ca	Cr	Total
Zona 1	44.71	37.34	3.38	4.75	0.26	9.56	100.00
Zona 2	41.14	39.68	3.83	5.13	0.16	10.06	100.00
Mean	42.92	38.51	3.61	4.94	0.21	9.81	100.00



Saponi di cromo (macchie rosa)





Campioni

pelli wet blue

Descrizione del difetto

macchie rosa visibili sia dal lato fiore che dal lato

carne

Dati analitici

Sostanze grasse (Metodo UNI EN ISO 4048)

Zona non macchiata

1,2 %

Zona macchiata

6,4 %

Metalli (Metodo UNI EN ISO 17072 – 2)

Zona non macchiata Calcio 870 mg/kg

Cromo 32.600 mg/kg

Ferro 220 mg/kg

Piombo 35 mg/kg

1.000 mg/kg Zona macchiata Calcio

52.000 mg/kg Cromo

Ferro 287 mg/kg

Piombo 30 mg/kg

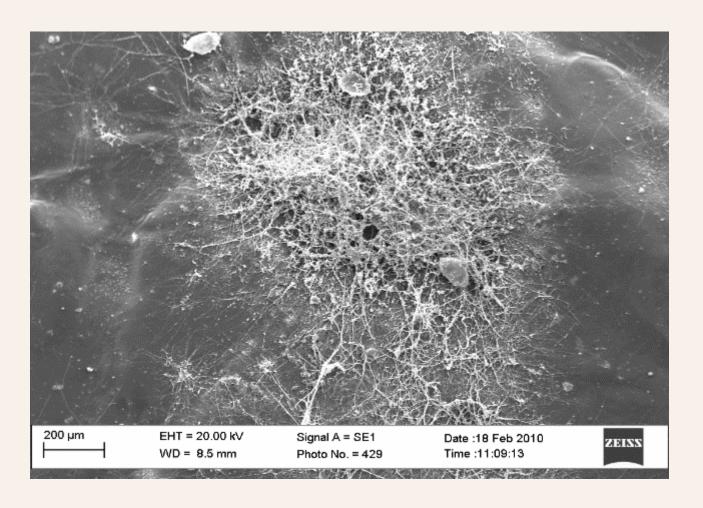


PARERE TECNICO

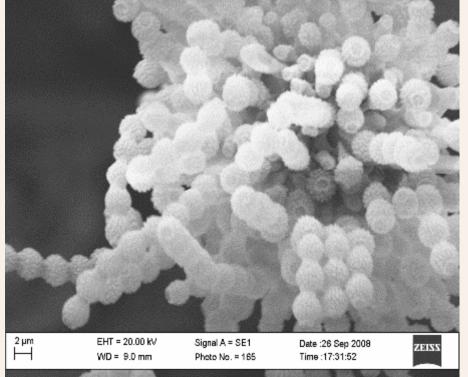
 Da un esame di tali risultanze possiamo dire che le macchie analizzate sulle Vs. pelli sono causate dalla formazione di saponi di cromo che per l'appunto si presentano come macchie di colore rosa. Tali saponi si generano in seguito ad una elevata presenza di grassi naturali che spesso si dissociano dando luogo ad acidi grassi liberi i quali nelle operazioni ad umido, in particolare quando lo sgrassaggio è insufficiente, formano saponi di calcio che successivamente nelle fasi di concia si trasformano in saponi di cromo la cui eliminazione riesce notevolmente difficile.

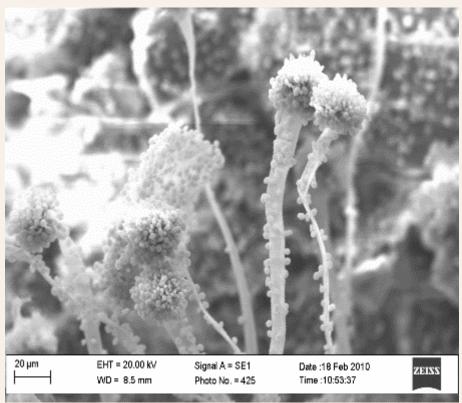


Formazione di muffe (immagine al microscopio elettronico a scansione)











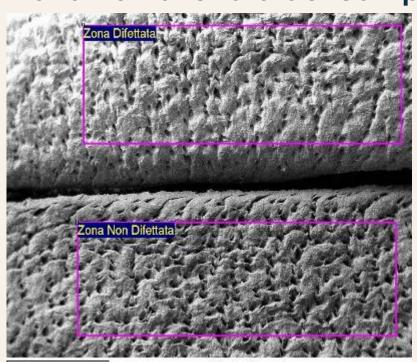
Campioni

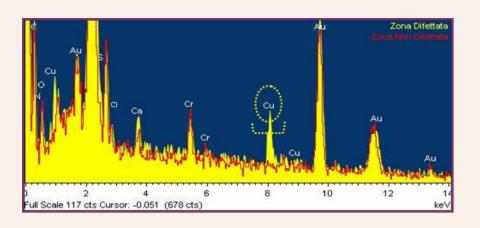
- pelle wet blue macchie colorate sulla
- Descrizione del difetto superficie
- Esame allo stereomicroscopio





Microanalisi eseguita mediante microscopia elettronica a scansione con sonda a raggi X di una zona difettata e di una zona non difettata del campione.





	Composizione Superficiale Media Elementi (%)										
	Carbonio (C)	Azoto (N)	Ossigeno (O)	Zolfo (S)	Cloro (Cl)	Calcio (Ca)	Cromo (Cr)	Rame (Cu)			
Zona Macchiata	44,85	24,02	14,62	4,24	2,58	1,04	1,77	6,88			
Zona Non Macchiata	40,08	27,17	22,74	2,49	2,82	0,67	3,37	0,66			



PARERE TECNICO

- Si ritiene, pertanto, che il difetto lamentato possa essersi originato in seguito al contatto della superficie con elementi metallici, con particolare riferimento al rame. Quest'ultimo, combinandosi in diverso modo con altri elementi, può originare composti caratterizzati diverse colorazioni (principalmente rossa, bruna, verde e blu).
- Riguardo alla possibile origine del rame, si ritiene che tale metallo possa essere derivato da fonti esterne, come ad esempio utensili e macchinari di lavorazione che venendo quindi in contatto accidentalmente con il cuoio nel corso del processo conciario possa dar luogo alla formazione di macchie.



Grazie per l'attenzione

Roberta Aveta r.aveta@ssip.it

Gianluigi Calvanese Tiziana Gambicorti Biagio Naviglio



www.ssip.it

ITALIAN LEATHER RESEARCH INSTITUTE











STAZIONE SPERIMENTALE PER L'INDUSTRIA DELLE PELLI E DELLE MATERIE CONCIANTI SI

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

Sede legale e operativa:

www.ssip.it

Via Nuova Poggioreale, 39 80143 Napoli Tel. +39 081 5979100 • Fax +39 081 265574 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 • Fax +39 0444 994769 Email: pid@madeinvicenza.it

Ufficio tecnico Normazione e Sostenibilità: c/o UNIC

Via Brisa, 3 20123 Milano Tel. +39 02 8807711 / 880771297

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 langano, 9 83029 Solofra (AV) Tel. +39 0825 582740