

Sviluppo negli approcci per la determinazione della biodegradabilità dei cuoi chrome e chrome-free

Dott. G. Calvanese

Obiettivi

- Presentazione di risultati di prove di Biodegradabilità effettuate con il metodo B della norma ISO 20136 su materiali di diversa natura
- Considerazioni sull'uso del parametro di Biodegradabilità per qualificare la pelle

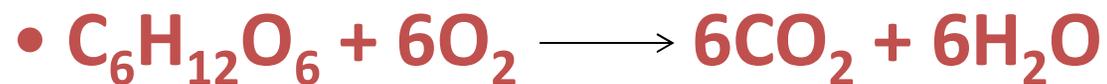
Materiale Biodegradabile

I materiali biodegradabili si definiscono tali quando finiscono col dissolversi negli elementi chimici che li compongono grazie **all'azione di agenti biologici come batteri, piante, animali e altri componenti fisici fra i quali il sole e l'acqua, in condizioni ambientali naturali.**

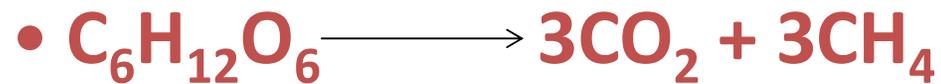
In poche parole, è la conversione metabolica del materiale biodegradabile in anidride carbonica.

Biodegradabilità : reazioni

DEGRADAZIONE
AEROBICA



DEGRADAZIONE
ANAEROBICA



Biodegradabilità e Sostenibilità

quali sono gli effetti di questo processo sull'ambiente?

- la biodegradazione aerobica consuma ossigeno generando, oltre alle biomasse di interesse, anidride carbonica.
- la biodegradazione può anche avvenire in mancanza di ossigeno, in digestori anaerobici dove il processo di biodegradazione produce metano. Si tratta ovviamente di reattori che devono essere controllati e gestiti tecnicamente.

Misura della Biodegradabilità

[UNI EN 13432:2002](#)

Imballaggi - Requisiti per imballaggi recuperabili mediante compostaggio e biodegradazione - Schema di prova e criteri di valutazione per l'accettazione finale degli imballaggi

UNI EN 14045:2003

Imballaggi - Valutazione della **disintegrazione dei materiali di imballaggio** nelle **prove di utilizzo reale nelle condizioni di compostaggio specificate**

UNI EN 14046:2003

Imballaggi - Valutazione della biodegradabilità aerobica ultima dei **materiali di imballaggio** **nelle condizioni controllate di compostaggio** - Metodo mediante analisi dell'anidride carbonica rilasciata

UNI EN ISO 14855-2:2018

Determinazione della biodegradabilità aerobica finale dei **materiali plastici in condizioni controllate di compostaggio** - Metodo di analisi dell'anidride carbonica sviluppata - Parte 2: Misurazione gravimetrica dell'anidride carbonica sviluppata in una prova di laboratorio

UNI EN ISO 19679:2018

Determinazione della biodegradazione aerobica di **materiali plastici non fluttuanti** **nell'interfaccia acqua di mare / sedimento sabbioso** - Metodo mediante analisi del diossido di carbonio sviluppato

Come si definiscono i criteri di biodegradabilità?

La normativa europea EN 13432 definisce le caratteristiche che un materiale deve possedere per **potersi definire compostabili in un impianto di compostaggio industriale**

per essere definibile **biodegradabile** la direttiva stabilisce che il prodotto debba **decomporsi del 90% entro 6 mesi.**

Che cosa significa 'compostabile'?

Un materiale si definisce compostabile se può essere un tipo di materiale degradabile mediante l'azione di organismi, e quindi biologicamente, producendo diossido di carbonio, acqua, composti inorganici e **biomassa (compost)** in un periodo di tempo controllato e **rispettando determinate condizioni.**

La biodegradazione è un processo lento realizzato dalla natura, mentre il compostaggio è un processo veloce realizzato dall'uomo

La **biodegradabilità** dei materiali è una **proprietà relativa**, che varia in funzione della natura del materiale, delle condizioni ambientali e dei tempi in cui avviene.

Le misure di biodegradabilità possono dare risultati diversi in ragione di:

- **Stato fisico del materiale**
- **Obiettivo della prova**
 - Tipologia di inoculo
 - Condizioni Operative di Esposizione

Nel settore conciario

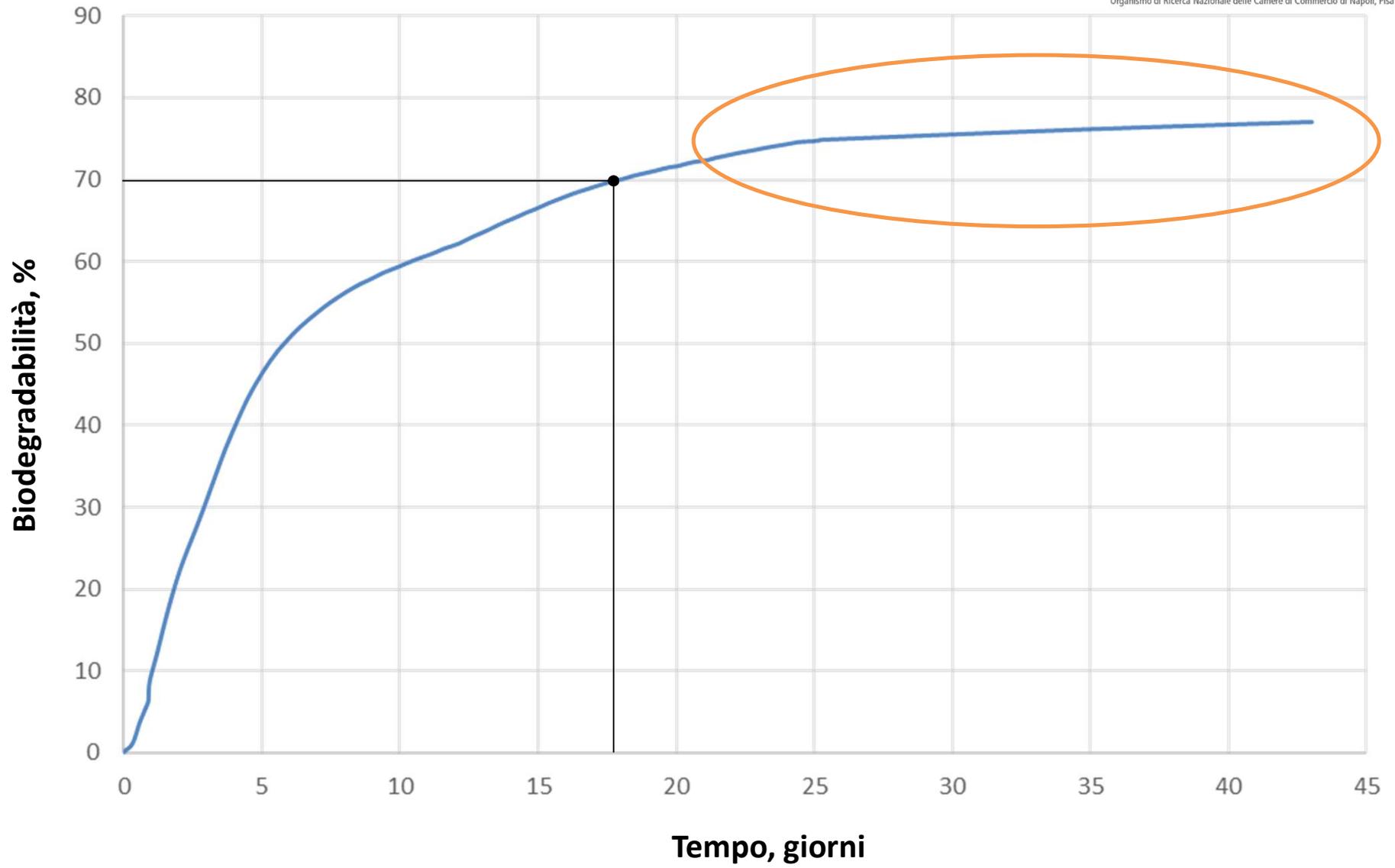
ISO 20136:2020

Cuoio - Determinazione della degradabilità per **mezzo dei micro-organismi**

ISO 20136	
Tipo di Inoculo	Liquido Acque reflue da vasca a fanghi attivi (depuratore biologico) che tratti acque conciarie
Concentrazione di Prova	Concentrazione tra 0,18 – 0,19 g/L
Riferimento	Collagene
Tempi di Prova	Non prestabiliti – Massimo 50 giorni

Il test è da considerarsi terminato quando il campione di collagene (controllo positivo) ha raggiunto la **fase di plateau con valori di biodegradazione uguali o superiori al 70 %** del carbonio iniziale.

Quando si ottiene una degradazione del 70% del controllo positivo (collagene puro), il test può continuare per qualche giorno in più se i campioni mostrano una cinetica di fase logaritmica della produzione di CO₂, dando così tempo sufficiente affinché il campione raggiunga la sua massima biodegradazione.



Valutazione della biodegradabilità

$$\% \text{ biodegradazione} = \frac{(CO_2)_T - (CO_2)_B}{ThCO_2} \cdot 100$$

$(CO_2)_T$ = g di CO_2 prodotti nel reattore contenente inoculo e pelle

$(CO_2)_B$ = g di CO_2 prodotti nel reattore contenente inoculo (bianco)

$(CO_2)_T - (CO_2)_B$ = g di CO_2 prodotti dalla degradazione biologica della pelle

$ThCO_2$ = g teorici di CO_2 che la pelle può produrre; determinazione TOC (Carbonio Organico Totale)

Valutazione della biodegradabilità

% biodegradazione relativa =

$$\frac{\text{Biodegradazione Campione}}{\text{Biodegradazione Collagene}} \cdot 100$$

ISO 20136

Metodo di prova per determinare il grado e il tasso di biodegradazione aerobica di pelli e pelli di diversa origine animale attraverso l'indiretta determinazione della CO₂ prodotta dalla degradazione del collagene.

Metodo A

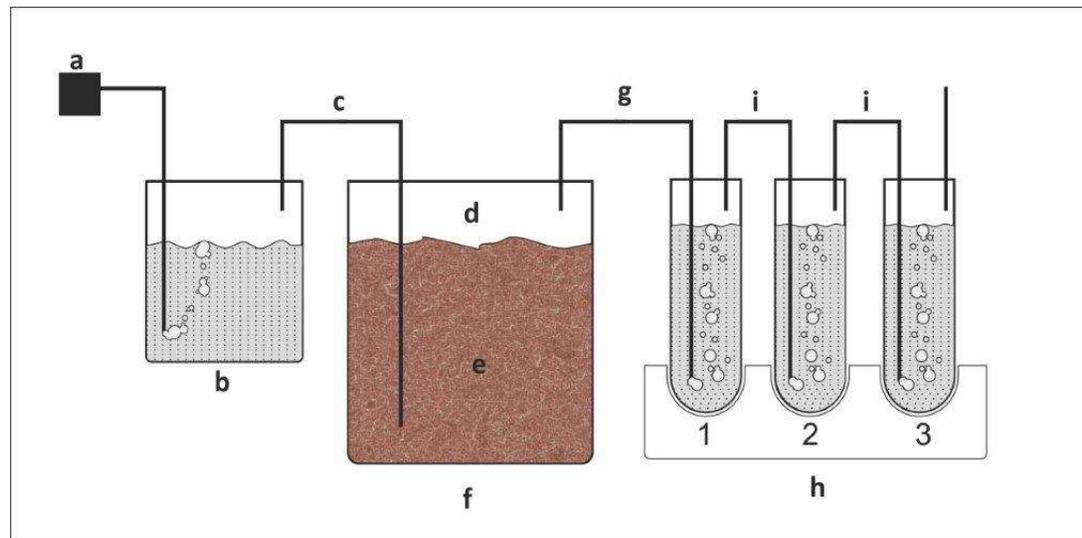
La CO₂ prodotta durante il test è determinata indirettamente attraverso la reazione di [Ba(OH)₂] con CO₂, che è precipitato come carbonato di bario (BaCO₃). La quantità di CO₂ evoluta è determinata con una soluzione di acido cloridrico da 0,05 mol/l. (**stesso principio della ISO 14046**)

Metodo B

utilizza rilevatori a infrarossi per quantificare la produzione di CO₂ durante la degradazione della pelle da parte di microrganismi aerobici

UNI EN 14046

- Assorbimento CO_2 rilasciata su $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (precipitato di BaCO_3)
- Titolazione di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ rimanente con HCl = Valutazione CO_2 rilasciata una volta ogni due giorni



- | | |
|--|---|
| a) Pompa d'aria | e) Mix inoculo + campione |
| b) Sistema rimozione CO_2 in ingresso | f) Reattore di compostaggio |
| c) Aria priva di CO_2 | g) Aria esausta |
| d) Spazio per circolazione aria | h) Trappole di $\text{Ba}(\text{OH})_2$ connesse tramite tubi (i) |

Risultati campioni analizzati con il metodo ISO 20136

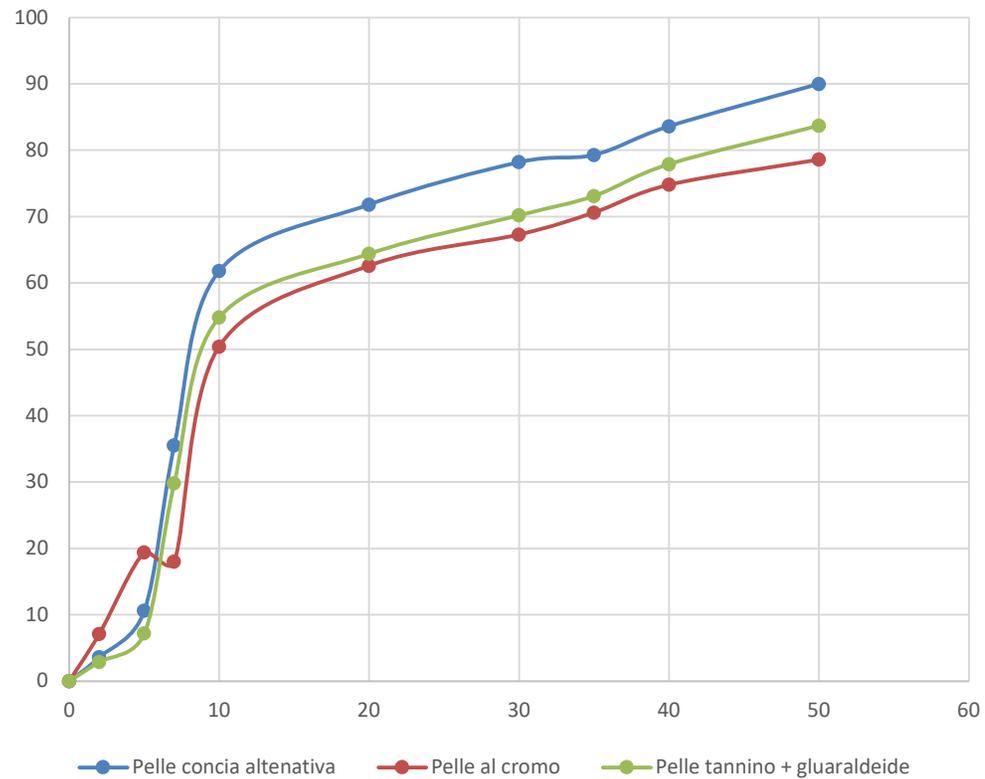
Metodo A

Tempo	Pelle concia alternativa	Pelle al cromo	Pelle tannino + gluaraldeide
	Crust Tinto	Crust Tinto	Crust Tinto
giorni	% Biodegradabilità	% Biodegradabilità	% Biodegradabilità
0	0	0	0
2	3,6	7,1	2,9
5	10,6	19,4	7,2
7	35,5	18	29,8
10	61,8	50,4	54,8
20	71,8	62,6	64,4
30	78,2	67,3	70,2
35	79,3	70,6	73,1
40	83,6	74,8	77,9
50	90	78,6	83,7

Tempo	Rasatura concia alternativa	Pelle al vegetale	Pelle tannino + gluaraldeide
		Rifinita	Conciata
giorni	% Biodegradabilità	% Biodegradabilità	% Biodegradabilità
0	0	0	0
1	3	13,5	5,6
3	8,3	27	12
7	19,8	33,4	20,7
10	33,4	41,1	31,2
14	46,5	49,4	43,6
21	62,1	56,1	62,4
28	73,1	73,9	74,8
35	77,9	79,2	81,2

Risultati campioni analizzati con il metodo ISO 20136

Metodo A



La Stazione Sperimentale pelli ha attrezzato propri Laboratori per approfondire gli studi.....



Metodo B della ISO 20136

Biodegradabilità in ragione delle variabili di processo (refinizione, ingrassi)

Biodegradabilità dei prodotti chimici e di reflui

Biodegradabilità degli scarti, o dei prodotti da essi derivanti

Valutazione dei residui della Biodegradazione

Nuove Prove di Biodegradabilità

Riferimento ISO 20136 – Metodo B

Confronto tra diverse Tecnologie di Concia

Zeolite

Cromo

Glutaraldeide

Organica

Vegetale

Variazione Inoculo

Inoculo A: Conceria Cromo + ChromeFree (Sintetico e Zeolite)

Inoculo B: preparato da Lievito

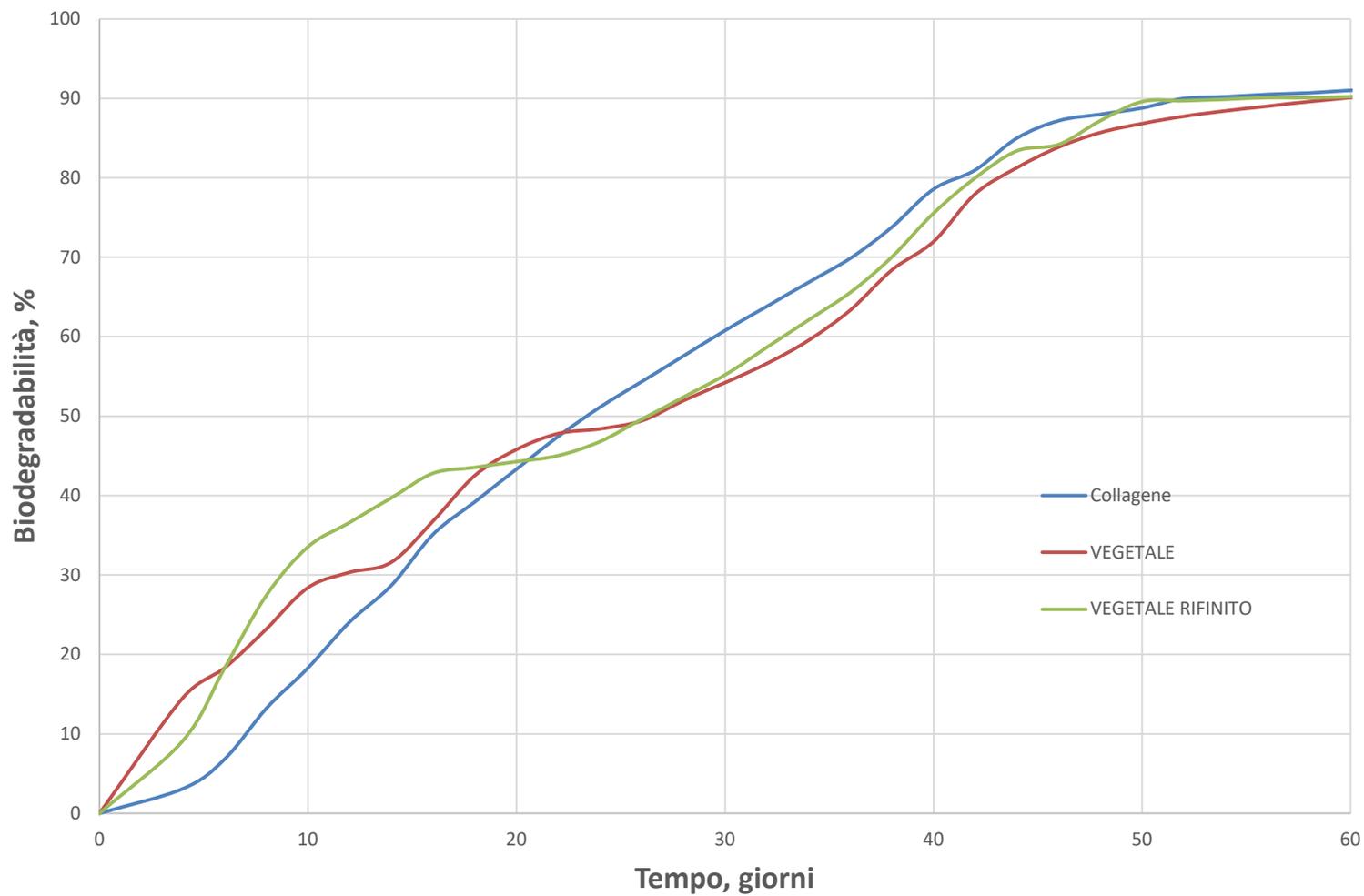
Inoculo C: Conceria Cromo + ChromeFree (Sintetico e GLU) + Vegetale

Nuove Prove di Biodegradabilità

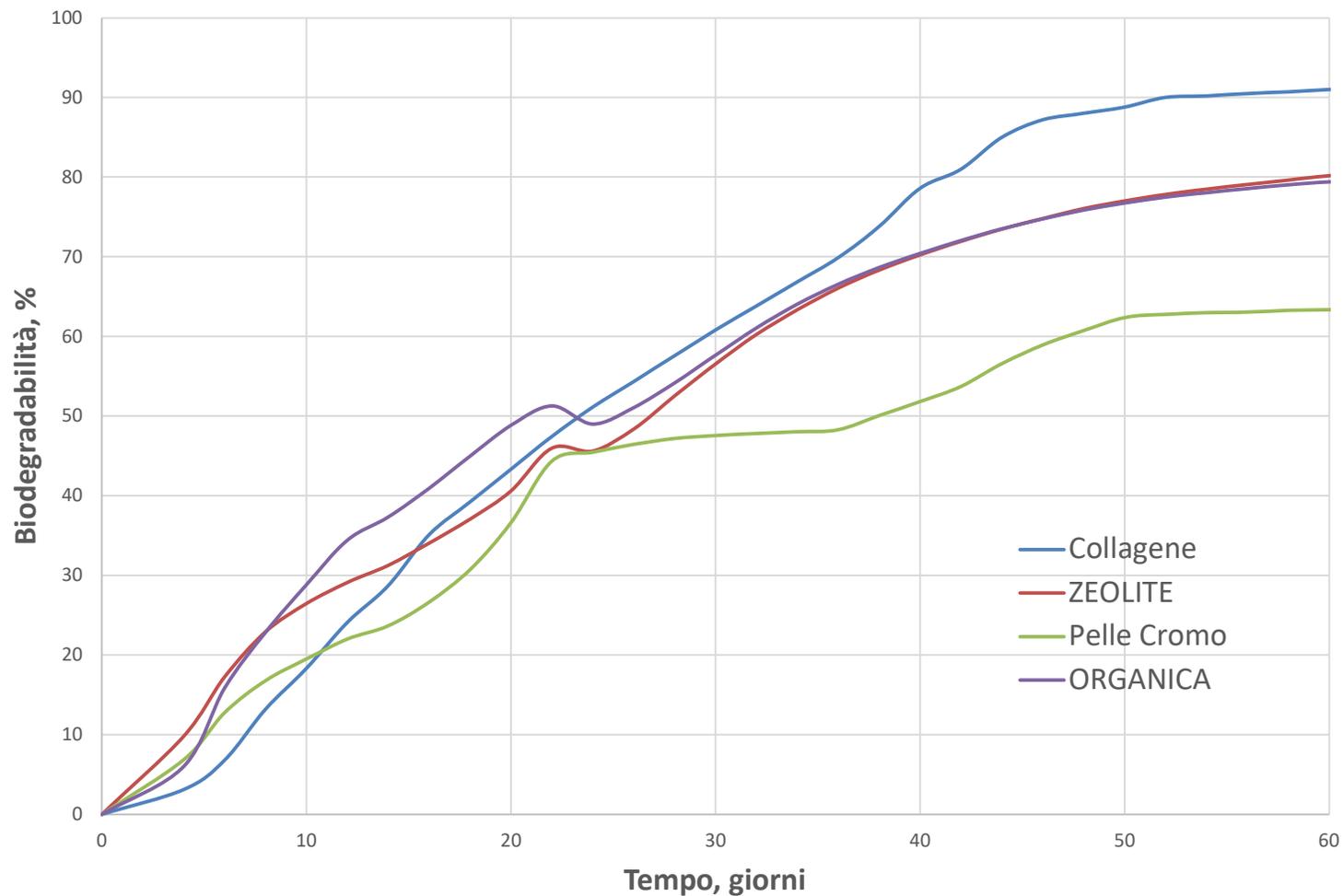
Tipo di Lavorazione	Tipo di Rifinizione	Biodegradabilità al 70% di B _{coll}		Biodegradabilità al plateau del collagene	
		Assoluta	Relativa	Assoluta	Relativa
Concia al Vegetale	Verniciata	65,6	93,7	89,7	99,7
Concia al Vegetale	Naturale	63,4	90,6	87,8	97,6
Metal Free	Anilina	64,3	91,9	84,8	94,2
Organica	Anilina	66,6	95,1	77,5	86,1
Cromo	Anilina	48,3	69,0	72,4	80,4
Zeolite	Anilina	66,1	94,4	77,8	86,4

Inoculo A

Nuove Prove di Biodegradabilità

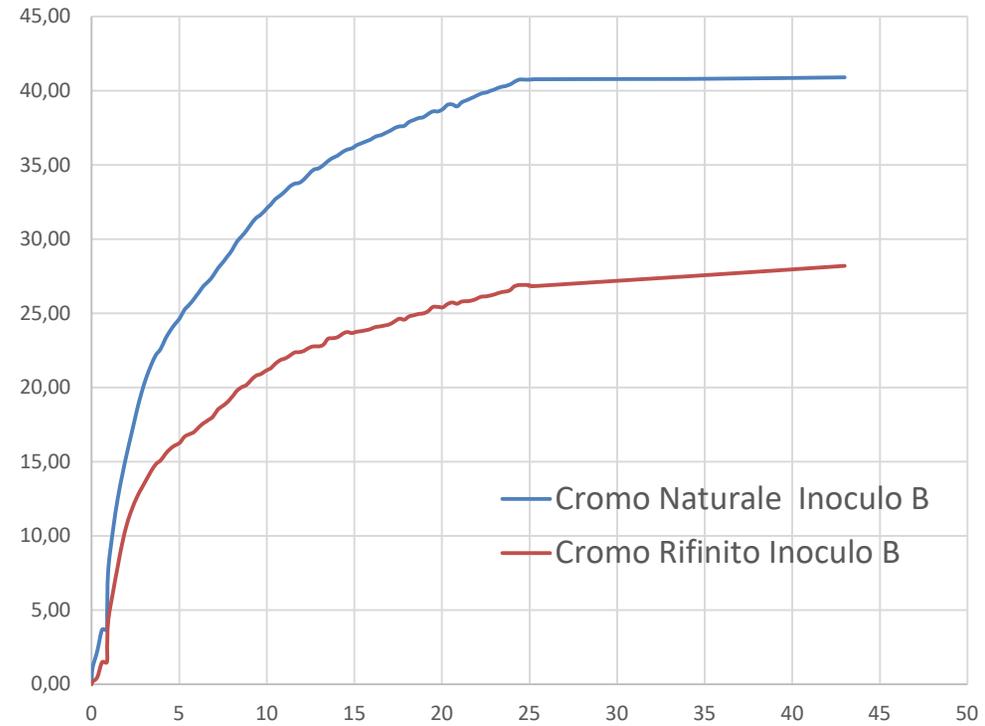
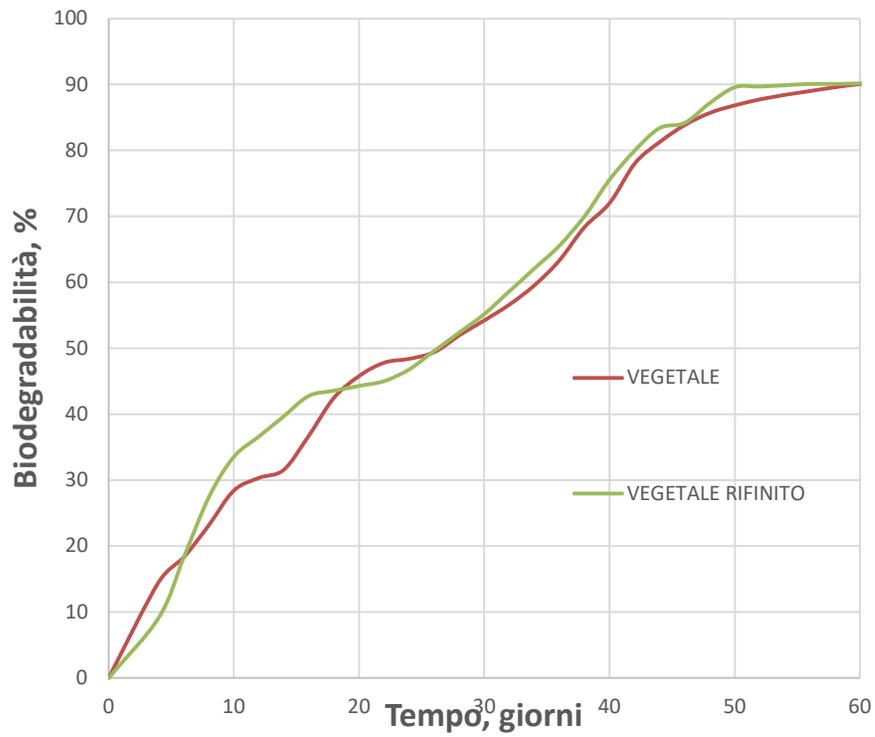


Nuove Prove di Biodegradabilità

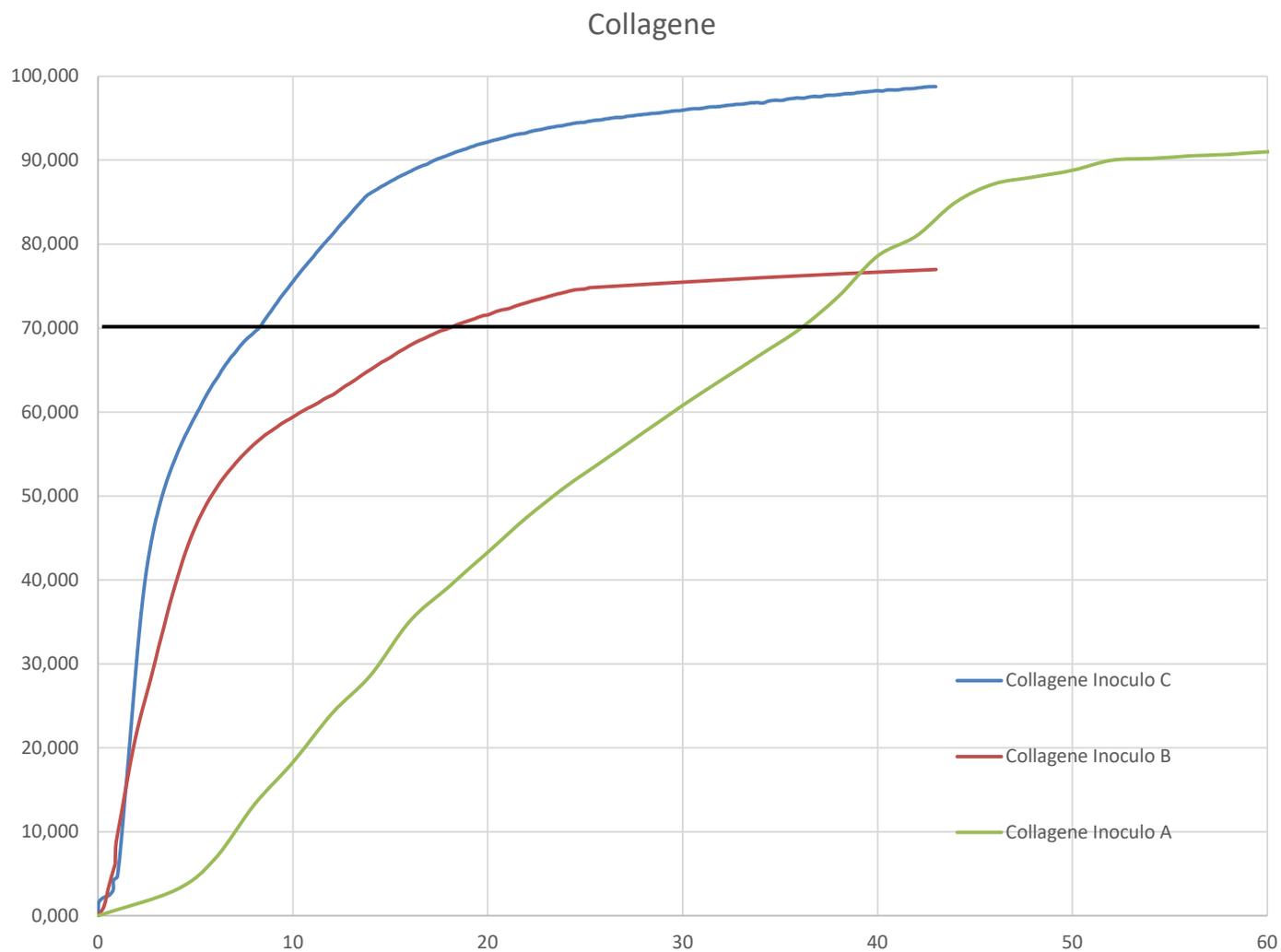


Nuove Prove di Biodegradabilità

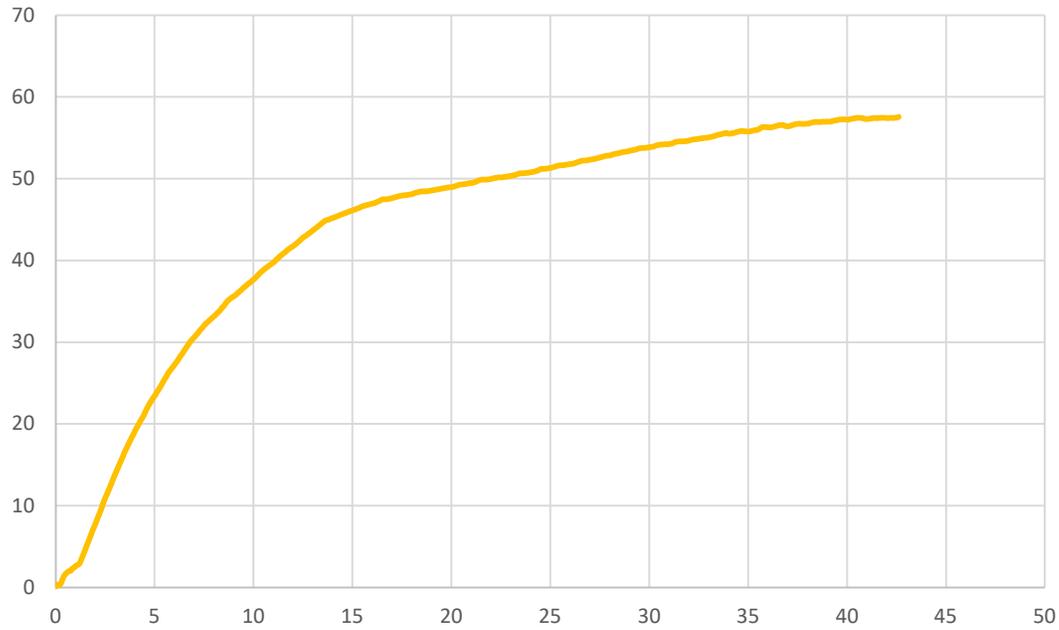
Tipo di Lavorazione	Tipo di Rifinitura	<i>Inoculo B</i>				<i>Inoculo C</i>			
		Biodegradabilità al 70% di B _{coll}		Biodegradabilità al plateau del collagene		Biodegradabilità al 70% di B _{coll}		Biodegradabilità al plateau del collagene	
		<i>Assoluta</i>	<i>Relativa</i>	<i>Assoluta</i>	<i>Relativa</i>	<i>Assoluta</i>	<i>Relativa</i>	<i>Assoluta</i>	<i>Relativa</i>
VEGETALE	Anilina	60,1	85,8	62,9	84,3				
SINTETICO + GLUTARALDEIDE	Anilina	60,1	85,8	62,8	84,2				
VEGETALE + GLUTARALDEIDE	Anilina	44,7	63,9	47,7	64,0	39,7	56,7	98,0	99,3
SINTETICO + VEGETALE	Anilina	38,9	55,6	42,4	56,9	27,2	38,9	85,3	86,3
CROMO	Anilina	40,3	57,6	43,3	58,1	49,7	71,0	74,7	75,7
CROMO	Rifinito	27,1	38,6	29,4	39,4	41,0	58,6	62,8	63,6



Effetto dell'Inoculo

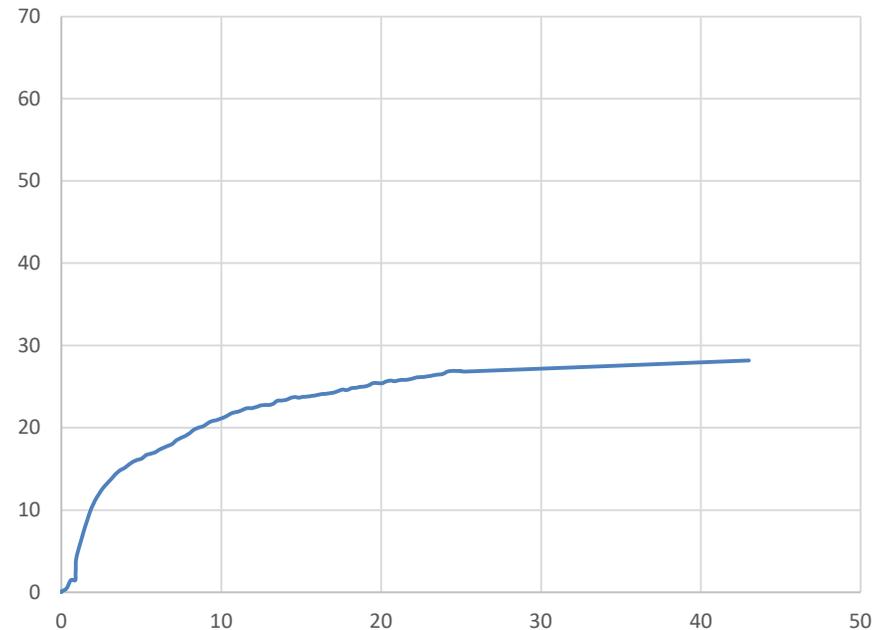


Cromo Rifinito / Inoculo C



Biodegradabilità Relativa al 70% B_{coll} **58,6**

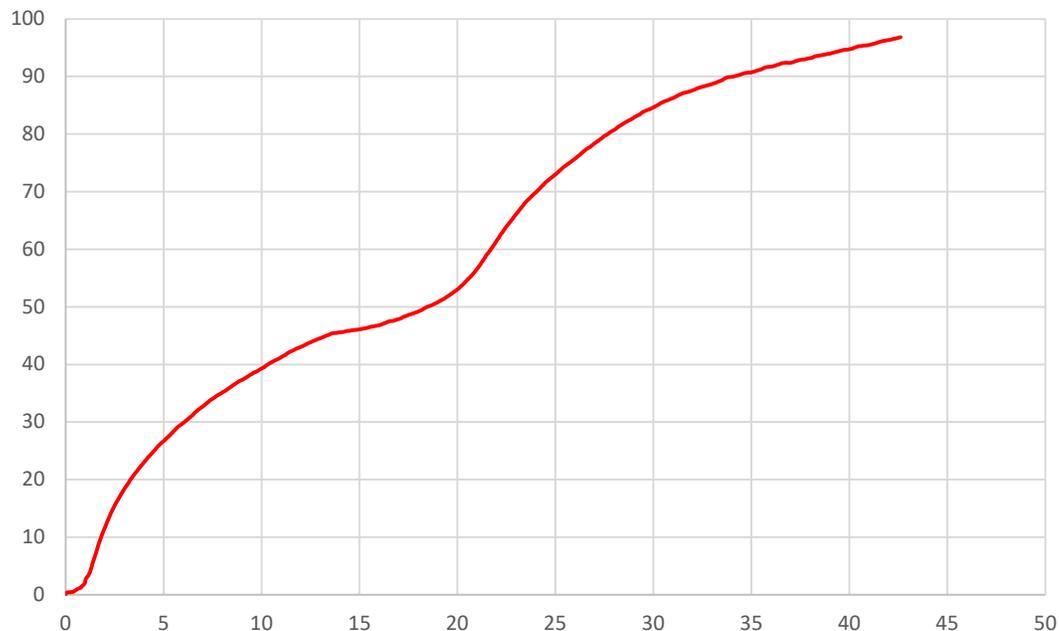
Cromo Rifinito / Inoculo B



Biodegradabilità Relativa al 70% B_{coll} **38,6**

IMBALLAGGIO IN PLASTICA per essere definibile **biodegradabile** la direttiva stabilisce che il prodotto debba **decomporsi del 90% entro 6 mesi (180 gg)**.

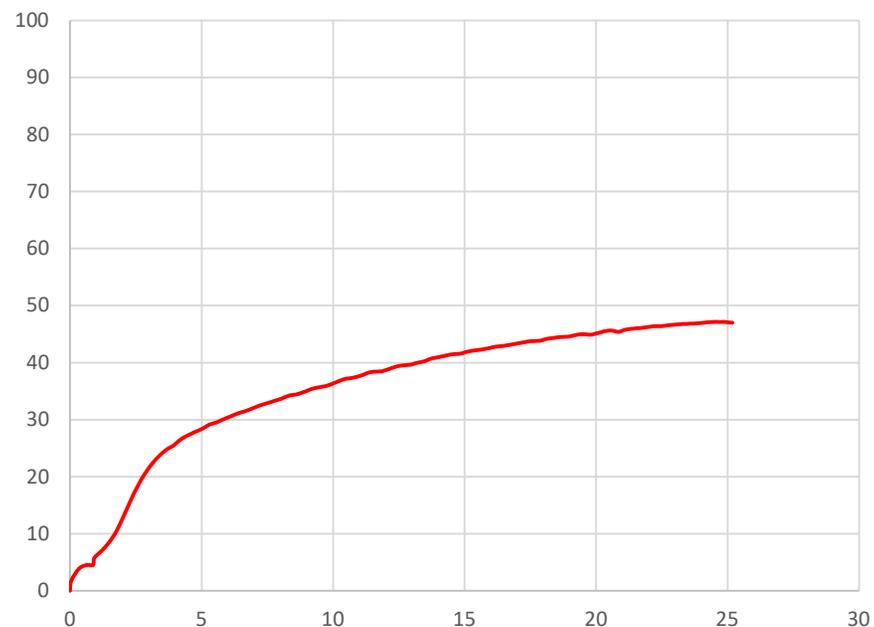
Vegetale + Glutaraldeide Inoculo C



Biodegradabilità Relativa al 70% B _{coll}	56,7
--	------

Giorni necessari a raggiungere il 90% di Biodegradabilità assoluta	35
--	----

Vegetale + Glutaraldeide Inoculo B

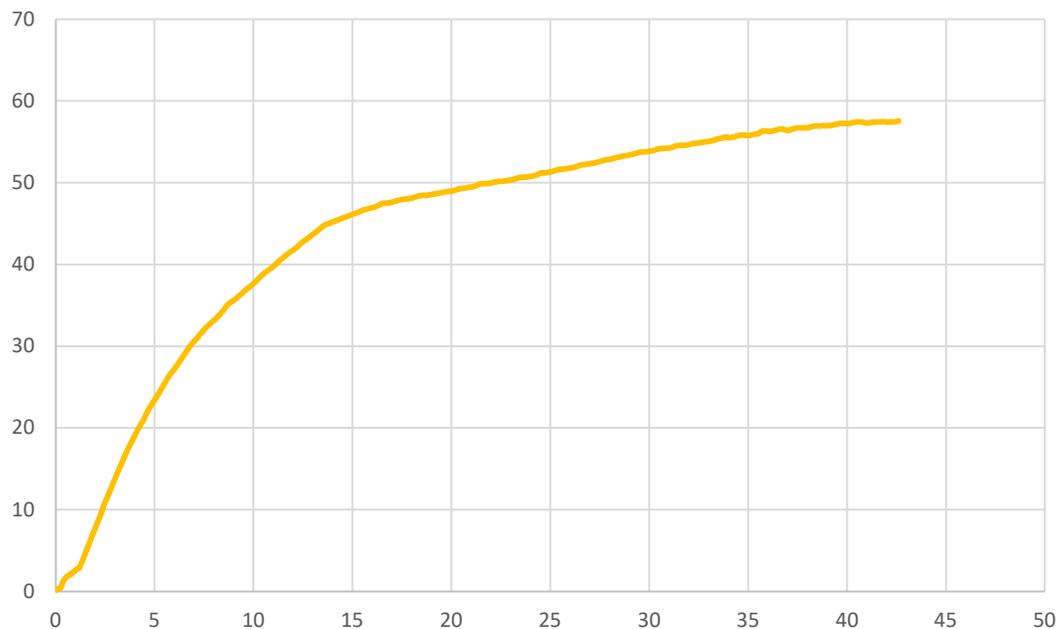


Biodegradabilità Relativa al 70% B _{coll}	63,9
--	------

Giorni necessari a raggiungere il 90% di Biodegradabilità assoluta	122
--	-----

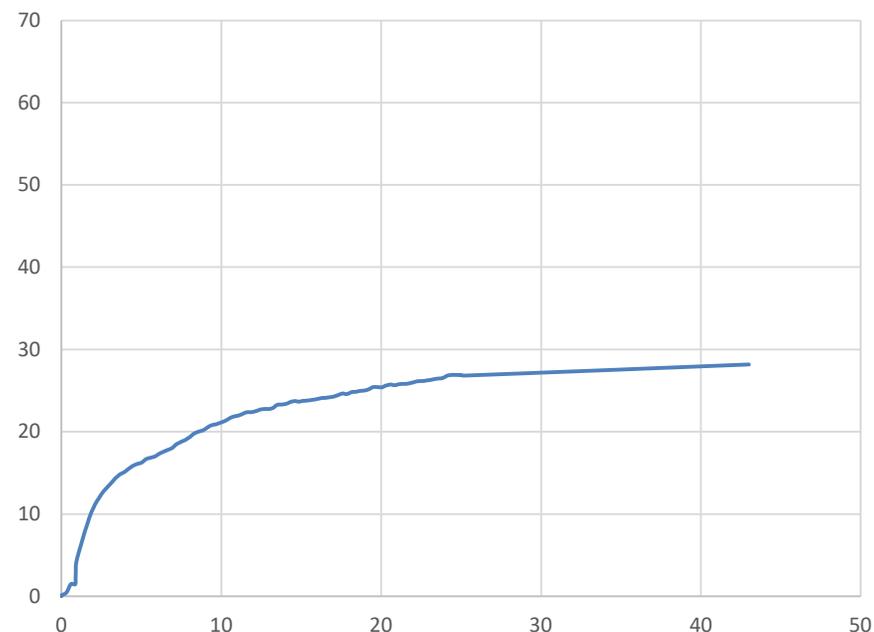
Dallo studio del comportamento del campione dopo che il collagene raggiunge il 70%

Cromo Rifinito / Inoculo C



Biodegradabilità Relativa al 70% B_{coll}	58,6
Giorni necessari a raggiungere il 90% di Biodegradabilità assoluta	97

Cromo Rifinito / Inoculo B



Biodegradabilità Relativa al 70% B_{coll}	38,6
Giorni necessari a raggiungere il 90% di Biodegradabilità assoluta	232

SSIP – ICEC

Definizione di un protocollo atto a qualificare la Biodegradabilità delle Pelli

Riferimento ISO 20136

Rilevare criticità

Stabilire criteri oggettivi di confronto

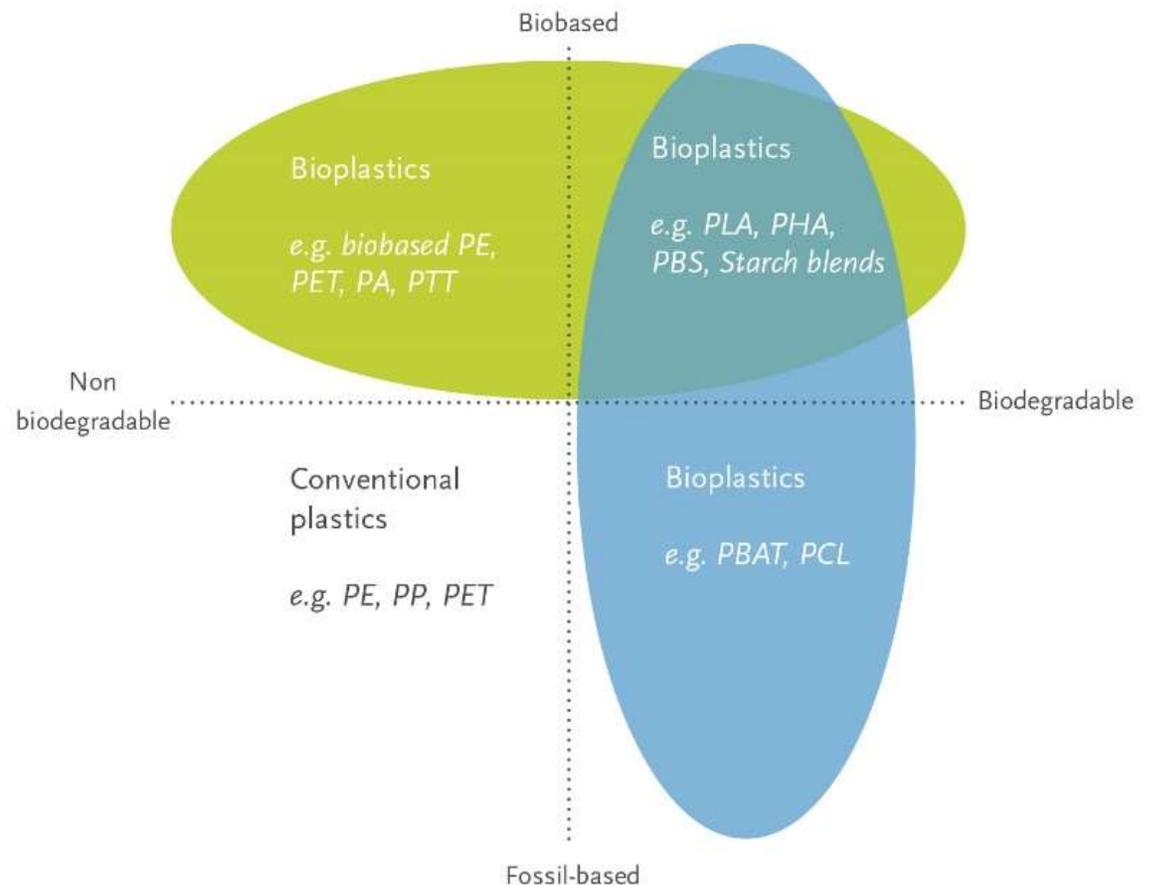
Pelli finite

Più precise condizioni

Biodegradabilità e comunicazione

il termine bioplastica per indicare tre tipi di materiali molto diversi:

- biodegradabili non provenienti da fonti rinnovabili
- non biodegradabili provenienti da fonti rinnovabili
- biodegradabili provenienti da fonti rinnovabili



Biodegradabilità e Sostenibilità

La biodegradabilità di un materiale non è sempre una caratteristica positiva, ovvero bisogna assicurarsi che quanto prodotto possa essere reso di nuovo disponibile nell'ambiente, senza arrecare danno allo stesso

La definizione di bio-degradabilità **andrebbe fatta\utilizzata in un'ottica di "Ciclo di Vita" (LCA) del prodotto**, tenendo conto delle condizioni reali di raccolta e trattamento post-consumo.

Molte plastiche definite bio-degradabili non sono, ad esempio, compostabili nel giardino di casa, lo stesso vale per la degradazione di una plastica bio-degradabile in mare, che può avvenire anche solo dopo alcuni anni.

Biodegradabilità e comunicazione

problema di informazione che diventa anche un problema educativo e di **comportamento**.

quando si immette sul mercato un prodotto, **non basta dire che è biodegradabile**, ma bisogna individuare **come smaltirlo**.

Dobbiamo ricordare infatti che **la biodegradabilità in sé non è garanzia che non crei danni se lasciato nell'ambiente**.

La bioplastica biodegradabile non si può riciclare.

Biodegradabilità e comunicazione

Se un materiale è scarsamente biodegradabile, è più adatto ad essere usata per produrre oggetti durevoli.

Greenpeace : «**Le aziende devono impegnarsi a produrre abiti che abbiano una durata emotiva e fisica più lunga.** Tale impegno richiede una duplice strategia: affrontare gli aspetti psicologici, tramite l'adozione di nuove strategie di marketing per abiti che abbiano **un ciclo di vita lungo e che promuovano un attaccamento emotivo** delle persone ai propri vestiti, e le questioni ambientali attraverso un design che garantisca la **longevità dei prodotti e l'impiego nelle fasi produttive di materiali poco impattanti** e il ricorso a processi con basso impatto ambientale».

[\(https://www.greenreport.it/news/consumi/greenpeace-la-moda-delleconomia-circolare-riciclo-al-100-chimera/\)](https://www.greenreport.it/news/consumi/greenpeace-la-moda-delleconomia-circolare-riciclo-al-100-chimera/)

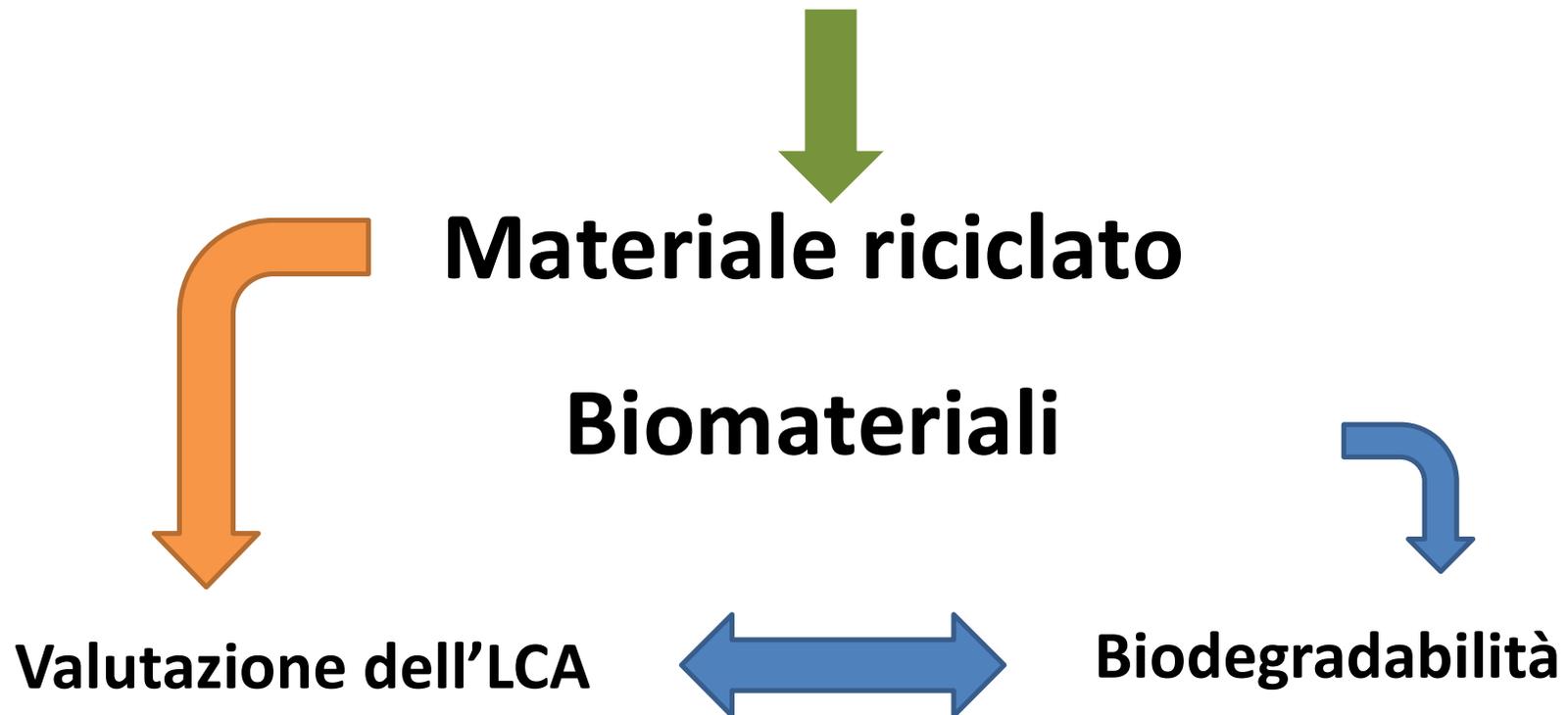
Cosa significa concia?

La concia è un processo di conversione di un materiale organico putrescibile in un materiale stabile che resiste alla putrefazione dovuta ai microorganismi”



Concia = resistenza alla biodegradazione di un materiale proteico (collagene) precedentemente putrescibile

Biodegradabilità ed Economia Circolare scarti della pelle



CONCLUSIONI

- I metodi di quantificazione previsti dalla norma ISO 20136 (Metodo A e B), possono risultare diversi. Il metodo B, in ragione di condizioni più controllate, consente di discriminare meglio il comportamento di pelli diversamente trattate;
- Le pelli a concia vegetale o organica presentano performance migliori rispetto ai pellami a concia minerale, quali quelli con concia al Cromo. Tale andamento appare correlata in maniera inversa alla capacità di stabilizzazione della fibra da parte del composto conciante;
- Ai fini dell'utilizzo della Biodegradabilità per qualificare pelli finite è necessario stabilire alcune condizioni operative della prova (tipologia di inoculo, durata, parametro di riferimento);
- L'uso del valore della Biodegradabilità è da valutare in ragione dell'obiettivo di qualificazione e della reale destinazione finale del materiale da valutare.

Grazie per l'attenzione !

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, 39
80143 Napoli
Tel. +39 081 5979100 • Fax +39 081 265574
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

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

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