

La mappatura delle sostanze critiche sui reflui conciari.

Parte 1

A cura del dr. Marco Nogarole 12/12/2025

Nell'ambito del progetto REWASTER la SSIP, in collaborazione con il consorzio di depurazione del distretto di Arzignano, Acque del Chiampo, ha avviato uno studio sul monitoraggio del refluo proveniente dalle lavorazioni conciarie.

L'obiettivo è focalizzato sull'analisi di alcuni inquinanti critici come il Cromo, ed in particolare quello in forma solubile, il COD e i sali Solfati.

Nella prima fase di valutazione dei risultati sulla mappatura dei reflui dei partner industriali conciari del progetto si sono raccolti campioni delle acque provenienti da lavorazioni più importanti, ovvero le produzioni che rappresentavano gli articoli più realizzati o quelli che potevano risultare più critici verso la qualità del refluo corrispondente.

La valutazione ha riguardato sia la qualità delle singole fasi di un processo, sia l'incidenza della lavorazione totale per la realizzazione dell'articolo prodotto.

Ogni valore di concentrazione degli analiti sulle acque di scarico, per ogni specifica lavorazione, è stato riportato ad un valore di concentrazione del bagno in bottale del 200% uguale per tutti. Questo per poter valutare in modo più efficace il contributo dei *chemicals* sulla qualità del refluo. Invero, se per un bagno corto (50% ad esempio) la concentrazione è elevata in uscita dal bottale, rappresenta, invece una quantità assoluta bassa ricevuta al sistema centrale di depurazione (AdC). Viceversa, una alta quantità d'acqua di processo utilizzata in botte (350% ad esempio) nonostante la moderata concentrazione rilevata, rappresenta una quantità di refluo raccolto importante. Per l'analisi dell'influenza dei prodotti chimici utilizzati nella lavorazione di riconcia si è perciò parametrizzato questi valori ad una quantità di acqua per tutte le lavorazioni pari a 200%.

Le lavorazioni di riconcia studiate si sono indirizzate, inizialmente, ad articoli per calzatura, a pieno fiore e scamosciato, fodera, arredo, articolo ignifugo e pelletteria.

Nella lavorazione conciaria, la riconcia, generalmente, viene suddivisa in tre fasi: il rinverdimento che ha lo scopo di reidratare, lavare e abbassare il pH per preparare il wet blu alle lavorazioni successive; la riconcia al Cromo e conseguente neutralizzazione; la riconcia principale con resine, tannini vegetali o sintetici, ingrasso, tintura e fissaggio acido finale. Queste fasi possono essere separate in due o tre fasi, in funzione del particolare articolo da realizzare.

Il **rinverdimento** generalmente non dovrebbe generare importanti contributi sulla qualità del refluo. Il contenuto di Solfati di questo va da un minimo di 200 ppm a un massimo di 1.000 ppm ma vi sono diverse eccezioni. Valori fino a 4.000 ppm, potrebbero essere indice di wet blu di diversa origine, laddove alte concentrazioni di Sali, come solfato di sodio o di Cromo, in esse contenute, vengono rilasciate nelle lavorazioni di rinverdimento. Perciò si può asserire che il contributo sui solfati del rinverdimento provenga soprattutto da un rilascio nel lavaggio della pelle proveniente dall'esterno. Per l'influenza dei prodotti chimici utilizzati nel rinverdimento non si rileva un contributo specifico negativo; unica influenza ritrovata è quella rappresentata dall'utilizzo di acidi bicarbossilici che porta ad un contenuto superiore di solfati, rispetto alla media. Una spiegazione potrebbe essere quella legata ad una parziale deconcia del Cromo, che oltre allo stesso metallo, determina il rilascio in soluzione anche del solfato. Pure il composto chimico "tripolifosfato" potrebbe agire da sequestrante ed

influire negativamente anche sui contenuti di solfati nelle acque di scarico di fine rinverdimento.

Per quanto riguarda il Cromo nel bagno di rinverdimento, che generalmente non dovrebbe superare i 50 ppm, si riportano le stesse conseguenze negative dei sequestranti (acidi bicarbosilici, acido ossalico); come pure pelli wet blu dall'esterno con Cromo non sufficientemente legato. Contenuti in ricetta superiore al 0,5%, rispetto al peso rasato della pelle, andrebbero evitati in quanto produrrebbero un incremento rilevante del contenuto del Cromo sul refluo, anche del 200% rispetto ad un rinverdimento usuale, arrivando a concentrazioni fino a 200 ppm.

Il COD del rinverdimento è solitamente basso e non supera i 1.000 ppm, nelle stesse lavorazioni di rinverdimento, laddove si riscontra un'elevata concentrazione di Cromo e solfati si ripercuote anche un elevato valore di COD, per le stesse motivazioni descritte sopra, riguardante i sequestranti che mobilitano il Cromo e altre sostanze organiche che possono legarsi ad esso.

Riconcia al Cromo

In questa fase viene sempre confermata la proporzionalità fra la quantità dei sali solfati dai composti concianti metallici, Cromo o Alluminio (raramente allo Zirconio) utilizzati e il ritrovamento di solfati nel refluo. Anche se questa fase determina le peculiarità tecniche ed organolettiche dell'articolo finale, per cui ogni ricetta risponde ad esigenze di prodotto finale da realizzare, vi sono alcune osservazioni da evidenziare sul refluo corrispondente, emerse dai dati d'analisi.

In media, un utilizzo di 1% di Solfato di Cromo 25/33, porta nel refluo di circa 1.000 ppm in solfati. Anche l'uso di Tannini sintetici in polvere porta, approssimativamente, allo stesso risultato (questo vale anche per le resine diciandiammidiche, melamminiche ecc.). Occorre sottolineare l'importanza che rivesta la neutralizzazione in questa fase, la quale, se non accurata, porta ad un incremento importante dei solfati, come pure del Cromo, allo scarico. In alcuni casi, inoltre, si evidenzia l'utilizzo di solfito di sodio come neutralizzante, il quale dimostra di apportare un ulteriore contributo al solfato nello scarico finale. Filler organici, come quelli proteici, ed inorganici come il caolino, non sembrano influire negativamente sul contenuto di solfato nel refluo, come pure i tannini in forma liquida e le resine acriliche. Per ciò che concerne il contenuto del Cromo sulla riconcia valgono, sostanzialmente, i principi descritti precedentemente per i solfati. Una particolare prudenza andrebbe osservata allo scolo di tale bagno prima della neutralizzazione, che viene talvolta eseguita su bagno nuovo. Questa procedura incrementa il contenuto di Cromo non fissato sul bagno scolato, laddove un modesto apporto di Cromo conciante 1-2% può portare ad un contenuto di Cromo sul refluo fino a 350 ppm. Una riconcia al Cromo media con 3% di Cromo solfato se ben fissato non dovrebbe superare i 50 ppm dello stesso sul refluo.

Il COD delle riconce al Cromo non è particolarmente impattante (da 1.500 a 4.000 ppm), sebbene più alti rispetto a quelli del rinverdimento, dovuti all'utilizzo di prodotti chimici organici ausiliari alla riconcia al Cromo, come alcuni tannini, resine ed ingrassi cationici, comunque utilizzati in quantità limitate. Si sottolinea l'apporto positivo del Cromo per il COD del refluo, in quanto ha la capacità di fissare gli ausiliari organici, generalmente anionici, responsabili del COD di questa fase.