



FEDERCHIMICA

---

**AISPEC**

GRUPPO ADDITIVI, AUSILIARI E SPECIALITÀ PER L'INDUSTRIA

## **Collana Sicurezza Prodotti**

### **Monografia n°1**

# **Sostanze chimiche di interesse per il settore del cuoio e della pelle: modalità di analisi e controllo.**

*Luglio 2014 v.0*

In collaborazione con



UNIC

## **AVVISO LEGALE**

La presente pubblicazione (in seguito Documento) è opera esclusiva ed originale degli Enti elencati a pagina 3. Il Documento è destinato ad essere distribuito via posta, elettronica o ordinaria, ovvero in formato elettronico, unicamente agli associati Federchimica e non può essere ridistribuito, riprodotto, pubblicato o alterato in alcuna delle sue parti da soggetti non espressamente autorizzati.

Tutti i diritti di autore sono riservati.

Le aziende non associate a Federchimica devono contattare la Federazione di riferimento per richiedere il permesso di utilizzo del presente documento.

Il presente documento non fornisce tutte le conoscenze necessarie nella gestione delle sostanze oggetto dello studio; esso intende proporre alle Imprese una modalità pratica per fornire lungo la filiera una corretta informazione riguardo metodologie e limitazioni delle attività analitiche di controllo che sono possibili e tecnicamente fattibili a supporto delle Imprese stesse.

Il Documento è costituito da informazioni di carattere generale basate sulla migliore conoscenza operativa del settore delle specialità chimiche per l'industria del cuoio e pelle, esso non è esauriente e necessita di aggiornamenti in funzione dell'evoluzione delle conoscenze tecniche.

## IL GRUPPO DI LAVORO

La stesura di questo documento è stata realizzata dagli associati AISPEC, in base alle specifiche esperienze operative nella produzione e commercializzazione degli ausiliari chimici nella filiera del cuoio, come elencati di seguito:

Riccardo Jaforte	TFL Italia
Paola Pozzi	TFL Italia
Laura Muller	Icap Leather Chem
Maurizio Colombo	Lamberti
Laura Grisai	Federchimica
Ilaria Malerba	Federchimica
Ottone Favini	AISPEC
Andrea Russo	AISPEC

## CONTESTO

Fra le iniziative di filiera nell'ambito della collaborazione con UNIC, promosse in occasione della giornata *La Chimica per il Cuoio* del 21 novembre 2013, è stata realizzata, anche d'intesa con l'associazione Unpac, questa prima monografia relativa ad alcune sostanze di particolare interesse del settore del cuoio e della pelle.

Il documento nasce dalle richieste degli utilizzatori a valle in riferimento alle modalità di controllo di alcune sostanze o gruppi di sostanze, che possono essere presenti nei formulati forniti al settore.

Si ricorda che, in base alle normative vigenti, l'impiego delle sostanze chimiche del settore pelle e cuoio ha delle limitazioni specifiche a livello Europeo presenti nel Regolamento REACH 1907/2006, allegato XVII, che sono riferite in maniera specifica a questa filiera applicativa:

### 42. Alcani, C10-C13, cloro (paraffine clorate a catena corta) (SCCP); N. CE 287-476-5 N. CAS 85535-84-8

*Non sono ammessi l'immissione sul mercato o l'uso come sostanze o componenti di altre sostanze o in miscele con concentrazioni superiori all'1 % in peso, destinate ad essere utilizzate:*

- per la lavorazione dei metalli,
- per l'ingrasso del cuoio.

Tale restrizione è stata abrogata in virtù del fatto che le sostanze sono state incluse nell'Allegato I del Regolamento 850/2004 (POPs) vietandone così completamente la produzione e l'utilizzo.

### 43. Coloranti azoici

1. *I coloranti azoici che, per scissione di uno o più gruppi azoici, possono rilasciare una o più delle ammine aromatiche elencate nell'appendice 8 in concentrazioni rivelabili, cioè superiori a 30 mg/kg (0,003 % in peso) negli articoli o nelle parti colorate degli stessi, secondo i metodi di prova riportati nell'appendice 10, non vanno utilizzati in articoli tessili e di cuoio che potrebbero entrare in contatto diretto e prolungato con la pelle o la cavità orale umana, quali ad esempio:*

- capi d'abbigliamento, biancheria da letto, asciugamani, capelli posticci, parrucche, cappelli, pannolini ed altri articoli sanitari, sacchi a pelo,
  - calzature, guanti, cinturini per orologi, borse, portamonete/portafogli, cartelle porta documenti, copriesedie, borse portate attorno al collo,
  - giocattoli tessili o in cuoio o comportanti parti tessili o di cuoio,
  - filati e tessuti destinati al consumatore finale.
2. Inoltre, gli articoli tessili e in cuoio di cui al paragrafo 1 possono essere immessi sul mercato solo se conformi alle prescrizioni ivi contenute.
  3. I coloranti azoici elencati nell'appendice 9, "lista dei coloranti azoici" non possono essere immessi sul mercato o utilizzati per la colorazione di articoli tessili e in cuoio come sostanze o in miscele in concentrazioni superiori allo 0,1 % in peso.

46. a) Nonilfenolo  $C_6H_4(OH)C_9H_{19}$  N. CAS 25154-52-3 N. CE 246-672-0

b) Nonilfenoli etossilati  $(C_2H_4O)_n C_{15}H_{24}O$ .

Non sono ammessi l'immissione sul mercato o l'uso di sostanze o miscele con concentrazioni pari o superiori allo 0,1 % in peso per i seguenti scopi:

1. pulizie industriali e civili, tranne:

- sistemi di lavaggio a secco chiusi e controllati in cui il liquido di lavaggio viene riciclato o incenerito,
- sistemi di lavaggio a trattamento speciale in cui il liquido di lavaggio viene riciclato o incenerito;

2. pulizie domestiche;

3. trattamento tessile e di pellame, tranne:

- trattamento senza rilascio in acque di scarico,
- sistemi con trattamento speciale in cui l'acqua di lavorazione viene pretrattata per eliminare completamente le frazioni organiche prima del rilascio nelle acque di scarico biologiche (sgrassatura di pelli ovine);

4. emulsionante in soluzioni agricole per capezzoli;

5. lavorazione dei metalli, tranne:

- impieghi in sistemi chiusi controllati in cui il liquido di lavaggio viene riciclato o incenerito;

6. industria della pasta di carta e della carta;

7. prodotti cosmetici;

8. altri prodotti per la cura personale, tranne:

- spermicidi;

9. coformulanti nei pesticidi e nei biocidi. Tuttavia, le presenti restrizioni lasciano impregiudicata fino alla loro scadenza la validità delle autorizzazioni nazionali relative ad antiparassitari o biocidi contenenti nonilfenoli etossilati come coformulante, che siano state rilasciate prima del 17 luglio 2003.

In questo primo quaderno vengono analizzate tre sostanze o gruppi di sostanze: ammine aromatiche, nonilfenolo etossilato e formaldeide.

Per quest'ultima non è al momento presente una specifica limitazione nell'attuale Regolamento REACH e quindi a livello Europeo; tuttavia si tratta di una sostanza che da anni è considerata indesiderabile nei processi del settore pelle e cuoio e, inoltre, a breve sarà oggetto di una riclassificazione a livello Europeo.

Viene inoltre fornito un quadro della situazione relativa ai biocidi, che per la presenza di una normativa specifica, può determinare difficoltà nell'impiego e nella gestione.

## AMMINE AROMATICHE

Sono un gruppo di sostanze che, per le loro proprietà cancerogene, sono fortemente regolamentate a livello Europeo e internazionale e sono utilizzate nella produzione di coloranti azoici, in cui possono essere presenti come impurezze non reagite o possono essere il risultato di scissione riduttiva dei coloranti stessi, in particolari situazioni di uso e impiego, o di alcuni pigmenti (e.g. Pigment Black 7, Pigment Orange 13, Pigment Orange 34).

Le ammine aromatiche sono:

4-amminobifenile	CAS N. 92-67-1
benzidina	CAS N. 92-87-5
4-cloro-o-toluidina	CAS N. 95-69-2
2-naftilammina	CAS N. 91-59-8
o-ammino-azotoluene	CAS N. 97-56-3
2-ammino-4-nitrotoluene	CAS N. 99-55-8
p-cloroanilina	CAS N. 106-47-8
2,4-diamminoanisolo	CAS N. 615-05-4
4,4'-diamminodifenilmetano	CAS N. 101-77-9
3,3'-diclorobenzidina	CAS N. 91-94-1
3,3'-dimetossilbenzidina	CAS N. 119-90-4
3,3'-dimetossibenidina	CAS N. 119-93-7
3,3'-dimetil-4,4'-diamminodifenilmetano	CAS N. 838-88-0
p-cresidina	CAS N. 120-71-8
4,4'-metilen-bis-(2 cloroanilina)	CAS N. 101-14-4
4,4'-ossidianilina	CAS N. 101-80-4
4,4'-tiodianilina	CAS N. 139-65-1
o-toluidina	CAS N. 95-53-4
2,4-diamminotoluene	CAS N. 95-80-7
2,4,5-trimetilanilina	CAS N. 137-17-7
o-anisidina (2-metossianilina)	CAS N. 90-04-0
2,4-xilidina	CAS N. 95-68-1
2,6-xilidina	CAS N. 87-62-7
4-amminoazobenzene	CAS N. 60-09-3

In generale, le normative cogenti e volontarie prevedono metodi di analisi che ricalcano praticamente il medesimo schema analitico:

- dissociazione riduttiva della materia colorante mediante trattamento a caldo con una soluzione di sodio ditionito in tampone citrato;
- estrazione liquido/liquido con solvente organico e purificazione;
- analisi quantitativa in gas cromatografia con rivelazione di massa e/o cromatografia liquida HPLC con rivelazione di massa.

Il gruppo di lavoro propone due metodi:

- IUC 21 (adattamento ISO EN 17234-1 e 2);
- EN 14362-1:2012 (Alleg. F) - metodo tessile, ha procedure per analizzare coloranti.

Si tratta di metodi complessi, che necessitano di strumentazione analitica sofisticata e i risultati ottenuti sono soggetti a livelli di precisione e riproducibilità anche bassi.

## **NONILFENOLO E NONILFENOLO ETOSSILATO**

Il Nonilfenolo ed i nonilfenoli etossilati costituiscono una vastissima categoria di tensioattivi non ionici, caratterizzati da ottime performance, sia come detergenti, sia come emulsionanti e disperdenti.

Il loro impiego è stato fortemente limitato per le caratteristiche di pericolosità ambientabile; tuttavia, con riferimento ad alcuni prodotti di importazione da aree geografiche con un minore rigore, è possibile che siano ancora presenti in rinverdenti, ingrassi, tensioattivi, sbagnanti, tutte le emulsioni in genere (polimeri, nitroemulsioni, etc.), o in pelli trattate con questi prodotti di provenienza non europea.

Non esistono metodi normalizzati.

La determinazione dei nonilfenoli etossilati (tensioattivo non ionico) è possibile mediante una complessa tecnica che prevede l'estrazione da matrice con solvente organico (iso-propanolo), la purificazione ed il dosaggio mediante cromatografia liquida con rivelazione a selezione di massa (LC-MS).

Mentre la determinazione dei Nonilfenoli (non etossilati), che rappresentano il prodotti di degradazione biologica dei NPOs, è possibile, dopo estrazione in solvente, con la tecnica gascromatografica (GC-MS).

In funzione della complessità delle matrici, è possibile indicare una soglia di rilevabilità della metodologia analitica intorno ai 100 ppm.

## **FORMALDEIDE**

La formaldeide è una sostanza organica estremamente volatile (allo stato puro e a temperatura e pressione ambiente si presenta allo stato gassoso); in genere quella utilizzata nei processi produttivi industriali viene impiegata in soluzione acquosa.

La molecola è fortemente irritante per inalazione, può causare dermatopatie. Dal 2004 è classificata dallo IARC come possibile cancerogena; può essere causa di una forma di tumore rinofaringeo ed è sospettata una sua capacità di indurre formazioni tumorali ai seni paranasali.

Se l'impiego diretto nel ciclo cuoio è ormai di fatto abbandonato, la formaldeide può essere presente come contaminante ubiquitario e generarsi nei processi industriali come prodotto di degradazione in alcune resine o nell'azione biocida di alcuni preservanti, come ad esempio: reticolanti, ossoazolidine, tannini sintetici, fissativi, conservanti, soluzioni di caseine, polimeri acrilici autoreticolanti, polimeri poliuretanic, amino resine (urea - formaldeide), tannini fenolici.

La determinazione della formaldeide in ausiliari chimici può essere effettuata in svariati modi, con diverse sensibilità e modalità specifiche per le diverse matrici di riferimento.

Esiste una norma europea, EN ISO 27587 (edizione ottobre 2009), che specifica un metodo per la determinazione della formaldeide libera negli ausiliari chimici per il cuoio, con un limite di sensibilità intorno ai 10 ppm, ma con alcuni problemi di interferenza. Il metodo prevede di scaldare il campione in atmosfera inerte e di catturare e derivatizzare la formaldeide rilasciata mediante passaggio su cartucce di DNPH. Il prodotto di derivatizzazione viene quindi eluito con solvente e quantificato con HPLC-UV. La criticità di questo metodo su matrici a base acquosa è l'errore indotto dalla presenza di formaldeide idrolizzabile.

## BIOCIDI

La normativa di riferimento per i biocidi è il Regolamento 528/2012, relativo alla messa a disposizione sul mercato e all'uso dei biocidi. Solitamente, il settore acquista prodotti biocidi per usarli nei propri prodotti al fine di preservarli, oppure al fine di preservare fibre, cuoio, gomma e materiali polimerizzati.

I principi attivi che si possono utilizzare sono quelli già approvati o presenti nel programma di revisione definito dalla normativa sui biocidi. La tipologia di prodotto per cui i principi attivi sono approvati è molto importante, poiché definisce il campo di applicazione del Regolamento; un elenco esaustivo delle tipologie di prodotto si può trovare in allegato V del Regolamento 528/2012. Sarà necessario valutare con attenzione, nella scelta dei principi attivi da utilizzare, la tipologia di prodotto pertinente all'uso che si vuole fare degli stessi.

Le tipologie di prodotto più frequenti per il settore sono le seguenti (vedi allegato V):

### PT 6: Preservanti per i prodotti durante lo stoccaggio

Prodotti usati per la preservazione di prodotti fabbricati, esclusi gli alimenti destinati al consumo umano o animale, i cosmetici o i medicinali o i dispositivi medici mediante il controllo del deterioramento microbico, per assicurarne la conservabilità.

### PT 9: Tipo di prodotto 9: Preservanti per fibre, cuoio, gomma e materiali polimerizzati

Prodotti usati per la preservazione di materiali fibrosi o polimerizzati quali cuoio, gomma, carta o prodotti tessili, mediante il controllo del deterioramento microbiologico.

Sarà cura di chi utilizza prodotti biocidi per i propri scopi il dover verificare che questi si possano effettivamente utilizzare. Come si compie tale verifica?

I principi approvati con la pertinente tipologia di prodotto si trovano al seguente link:

[http://ec.europa.eu/environment/chemicals/biocides/active-substances/approved-substances\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/biocides/active-substances/approved-substances_en.htm)

Per trovare invece i principi attivi compresi nel programma di revisione è necessario consultare l'allegato II del Regolamento n. 1451/2007/CE (per lo specifico uso (PT) ivi indicato). Dall'elenco dei P.A. in allegato II del Regolamento n. 1451/2007/CE è necessario togliere i P.A./PT che non sono stati supportati con decisioni di non inclusione che possono essere trovate al seguente link:

[http://ec.europa.eu/environment/chemicals/biocides/active-substances/non\\_inclusion\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/biocides/active-substances/non_inclusion_en.htm)

Il Regolamento 1451/2007 è in revisione ed è prevista la pubblicazione del nuovo regolamento nel corso del 2014; una volta che tale regolamento verrà pubblicato si dovrà consultare solo la lista dei PA approvati e l'allegato II del nuovo regolamento per avere un quadro ben definito dei PA utilizzabili.

Il Regolamento 528/2012 introduce inoltre la definizione di "articolo trattato" che è *qualsiasi sostanza, miscela o articolo trattati con, o contenenti intenzionalmente, uno o più biocidi*. Le disposizioni per gli articoli trattati sono riportate all'articolo 58 del Regolamento che stabilisce quanto segue:

- Gli articoli trattati sono immessi sul mercato unicamente se tutti i principi attivi contenuti nei biocidi con cui sono stati trattati, o che essi contengono, sono iscritti nell'elenco dei principi attivi approvati o presenti nel programma di revisione, oppure nell'allegato I.
- La persona responsabile dell'immissione sul mercato di tale articolo trattato provvede a che l'etichetta rechi alcune informazioni, quando:

- nel caso di un articolo trattato contenente un biocida, il fabbricante dell'articolo ne indica le proprietà biocide, o
- per il principio attivo o i principi attivi interessati, considerate in particolare le possibilità di contatto con l'uomo e di rilascio nell'ambiente, le condizioni associate all'approvazione del principio attivo o dei principi attivi lo richiedano.

Le informazioni da riportare sono le seguenti:

- a) una menzione indicante che l'articolo trattato contiene biocidi;
- b) se confermata, la proprietà biocida attribuita all'articolo trattato;
- c) fatto salvo l'articolo 24 del regolamento CE n. 1272/2008, il nome di tutti i principi attivi contenuti nei biocidi;
- d) il nome di tutti i nanomateriali contenuti nei biocidi, seguito dal termine «nano» tra parentesi;
- e) eventuali pertinenti istruzioni per l'uso, comprese le opportune precauzioni da prendere a causa dei biocidi con i quali l'articolo è stato trattato o in esso contenuti.

Pertanto, nell'eventualità che il proprio prodotto sia un articolo trattato, sarà necessario non solo verificare che il principio attivo contenuto sia tra quelli ammissibili, ma anche considerare che l'eventuale "utilizzo" di un "claim" finalizzato a vantare una proprietà biocida farà scattare gli obblighi di etichettatura dell'art. 58 del Regolamento 528/2012.

## **CONCLUSIONI**

Nella tabella sotto riportata vengono riassunti i riferimenti delle sostanze esaminate per una più rapida e immediata verifica di quanto esposto.



Sostanza	CAS	Riferimenti normativi EU (cogenti)	Metodo di prova STANDARDIZZATO su PRODOTTO CHIMICO	Limite di rilevabilità su PRODOTTO CHIMICO	Riferimenti normativi EU PRODOTTO CHIMICO	Consigli di prevenzione sul processo dal cuoio	Possibile provenienza da prodotto chimico	Nota
NONILFENOLI ETOSSILATI (NPE, NPEOs)	25154-52-3, 9016-45-9, 68412-54-4,	Reg. 1907/06/CE REACH All XVII punto 46 Comma 3 < 0,1% w/w	Non disponibile (NOTA 1)	100 ppm	Reg. 1907/06/CE REACH All XVII punto 46 Comma 3 <0,1% w/w	Sostituzione con alcoli grassi etossilati o altre tipologie chimiche di tensioattivi	Rinverdenti, ingrassi, tensioattivi, sbagnanti, tutte le emulsioni in genere (polimeri, niroemulsioni, etc.).	Può essere presente in pelli crust o wet - blue, provenienti da extra UE
FORMALDEIDE	50 00 0	Non applicabile (NOTA 2)	EN ISO 27587 (solo formaldeide libera) (NOTA 1)	ca. 10 ppm	Non disponibile	-lavaggi -temperatura -scavenger -idrorepellenti	formaldeide/miscele, reticolanti, ossoazolidine, tannini sintetici, fissativi, polimeri, conservanti, soluzioni di caseine, polimeri acrilici autoreticolanti, polimeri poliuretani, amino resine (urea - formaldeide), tannini fendici	Sono possibili interferenze in fase analitica sui prodotti chimici
AMMINE AROMATICHE	Vedi All. XVII Reach	Reg. 1907/06/CE REACH - All XVII punto 43 - Comma 1	IUC 21 (adattamento ISO EN 17234-1 e 2 EN 14362-1:2012 (Alleg. F) - metodo tessile ha procedure per analizzare coloranti	0,1% (Reach limite per sostanze CMR)	Reg. 1907/06/CE REACH - All XVII punto 43 - comma 3	contatto con forti agenti riducenti e alte temperature che possono causare una rottura dei coloranti azoici in ammine aromatiche	-coloranti azoici - combinazione di alcuni pigmenti (i.e. P.Bk 7 e P.Or. 13 o P. Or. 34)	

(NOTA 1) Sono disponibili metodiche aziendali per la rilevabilità della sostanza nei limiti indicati nella colonna successiva relativa.

(NOTA 2) Esistono numerose specifiche e/o certificazioni volontarie a livello settoriale europeo, che non sono da considerarsi norme cogenti (es. Oeko Tex, SG Label, etc.)

Fonte: AISPEC