

INDICE

PREMESSA.....	5
1 IMPATTO AMBIENTALE DELL'INDUSTRIA DELLA CONCIA	6
1.1 Informazioni generali sul settore industriale	7
1.2 Rapporto sullo Stato dell'Ambiente del Comprensorio del Cuio.....	9
2 PROCESSI E TECNOLOGIE	11
2.1 Operazioni di selezione, conservazione e di riviera.....	11
2.1.1 Selezione	12
2.1.2 Rifilatura	12
2.1.3 Trattamento di conservazione	12
2.1.4 Rinverdimento	12
2.1.5 Depilazione e Calcinazione	12
2.1.6 Scarnatura	12
2.1.7 Spaccatura	13
2.2 Operazioni del reparto di concia.....	13
2.2.1 Decalcinazione	13
2.2.2 Macerazione	13
2.2.3 Sgrassaggio.....	13
2.2.4 Piclaggio	14
2.2.5 Concia	14
2.2.6 Lavaggio e riduzione dell'umidità.....	14
2.2.7 Spaccatura	14
2.2.8 Rasatura.....	14
2.3 Operazioni di Tintura (post concia)	15
2.3.1 Neutralizzazione	15
2.3.2 Candeggio	15
2.3.3 Ri-concia	15
2.3.4 Tintura	15
2.3.5 Ingrasso.....	15
2.4 Rifinitone	16
2.5 Criticità ambientali	16
2.5.1 Flussi di acque reflue.....	16
2.5.2 Rifiuti	17
2.5.3 Emissioni in aria	17
3 LIVELLI DEI CONSUMI E DELLE EMISSIONI.....	19
3.1 Prodotti chimici	21
3.1.1 Sali	22
3.1.2 Solfuri	22
3.1.3 Azoto	22
3.1.4 Concianti	22
3.1.5 Solventi organici	23
3.1.6 Tensioattivi	24
3.1.7 Agenti di Ingrasso.....	25
3.1.8 Altri agenti di post-concia	25

3.1.9	Coloranti e ausiliari	25
3.1.9.1	Coloranti	25
3.1.9.2	Ausiliari di tintura	26
3.1.10	Prodotti di rifinizione	26
3.1.11	Pesticidi	27
3.2	Acqua primaria e scarichi	27
3.3	Rifiuti	29
3.3.1	Peli/lana	31
3.3.2	Ritagli/scarnature/spaccature/rasature/polveri	32
3.3.3	Fanghi dal trattamento degli scarichi	32
3.3.4	Altri residui	35
3.3.5	Dati MUD a livello Regionale	36
3.4	Aria	36
3.5	Energia	37
3.6	Rumore	37
3.7	Consumi e emissioni tipiche delle fasi del processo produttivo	37
3.7.1	Rifilatura	37
3.7.2	Conservazione	37
3.7.3	Operazioni nel reparto di Riviera	38
3.7.3.1	Rinverdimento	38
3.7.3.2	Calcinazione & depilazione	39
3.7.3.3	Verniciatura e rimozione per le pelli di pecora	40
3.7.3.4	Lavorazione della lana	40
3.7.3.5	Scarnatura	40
3.7.3.6	Spaccatura	40
3.7.4	Operazioni nel reparto di concia	41
3.7.4.1	Decalcinazione e macerazione	41
3.7.4.2	Piclaggio	42
3.7.4.3	Sgrassaggio	42
3.7.4.4	Concia	43
3.7.4.5	Concia al cromo (III)	43
3.7.4.6	Concia vegetale	43
3.7.4.7	Altri processi organici di concia	44
3.7.4.8	Drenaggio e riduzione dell'umidità	45
3.7.4.9	Rasatura	45
3.7.5	Operazioni di post-concia	45
3.7.5.1	Neutralizzazione	45
3.7.5.2	Ri-concia	45
3.7.5.3	Decolorazione e candeggio	46
3.7.5.4	Tintura	46
3.7.5.5	Ingrassaggio	46
3.7.5.6	Asciugatura	47
3.7.6	Rifinizione	47
3.7.6.1	Operazioni meccaniche di rifinizione	47
3.7.6.2	Rivestimento di rifinizione	47
4	LE MIGLIORI TECNOLOGIE DISPONIBILI (BAT)	49
4.1	Sostituzione delle sostanze	50

4.1.1	Sostituzione dei tensioattivi	50
4.1.2	Sostituzione dei composti organici alogenati	50
4.1.2.1	Sostituzione dei composti organici alogenati per il rinverdimento	50
4.1.2.2	Sostituzione dei composti organici alogenati per lo sgrassaggio.....	50
4.1.2.3	Sostituzione dei composti organici alogenati per agenti di ingrassaggio, per ausiliari e per agenti di post- concia.....	50
4.1.3	Sostituzione dei reticolanti	51
4.1.4	Sostituzione di solventi organici nella rifinizione	51
4.1.5	Sostituzione dei pesticidi	51
4.1.6	Sostituzione degli agenti complessanti.....	51
4.2	Misure integrate nei processi produttivi	52
4.2.1	Conservazione e rinverdimento	52
4.2.1.1	Sostituzione del sale	53
4.2.1.2	Riduzione del sale	54
4.2.1.3	Riduzione del consumo di acqua durante il rinverdimento e riutilizzo dei liquori salini	54
4.2.2	Scarnatura in verde	55
4.2.3	Calcinazione e Depilazione	55
4.2.3.1	Tecnologie di recupero dei peli.....	55
4.2.3.2	Riduzione del consumo di solfuri.....	56
4.2.3.3	Riciclaggio dei liquori esausti di solfuri	57
4.3	Operazioni nel reparto di concia.....	58
4.3.1	Decalcinazione e macerazione.....	58
4.3.1.1	Decalcinazione con CO ₂ e riduzione dell'ammoniaca	58
4.3.1.2	Sostituzione dell'ammonio con acidi organici	58
4.3.2	Piclaggio	59
4.3.2.1	Riciclaggio del liquore di piclaggio.....	59
4.3.2.2	Riutilizzo dei liquori di concia al cromo per il piclaggio	59
4.3.2.3	Sistemi di piclaggio senza sale.....	59
4.3.3	Sgrassaggio.....	60
4.3.4	Concia	60
4.3.4.1	Miglioramento dell'efficienza della concia al cromo	60
4.3.4.2	Concia al cromo ad alto esaurimento	60
4.3.4.3	Riciclaggio e riutilizzo delle soluzioni al cromo	61
4.3.4.4	Recupero del cromo attraverso precipitazione e separazione.....	62
4.3.4.5	Pre-concia con concianti non al cromo – wet-white.....	63
4.3.4.6	Concia vegetale (al tannino).....	63
4.4	Operazioni di post-concia	64
4.4.1	Neutralizzazione e Ri-Concia	64
4.4.2	Tintura	65
4.4.2.1	Coloranti che non contribuiscono al rilascio di alogeni organici.....	65
4.4.2.2	Coloranti e pigmenti che contengono metalli.....	65
4.4.3	Ingrassaggio	66
4.5	Rifinizione	66
4.5.1	Rivestimento.....	66
4.6	Trattamento degli scarichi	67
4.6.1	Riduzione del consumo di acqua e misure integrate nel processo	68

4.6.2	Impianto di trattamento degli scarichi	68
4.7	Gestione dei rifiuti.....	68
4.7.1	Rifiuti organici.....	69
5	TECNOLOGIE EMERGENTI.....	71
5.1	Conservazione.....	71
5.1.1	Conservazione di breve periodo con “flo-ice”	71
5.1.2	Rinverdimento	72
5.2	Depilazione e Calcinazione	72
5.2.1	Sostituzione dei Solfuri	72
5.3	Sgrassaggio.....	73
5.3.1	Utilizzo di fluidi supercritici.....	73
5.4	Concia.....	73
5.4.1	Concia al cromo.....	73
5.4.2	Concia con concianti organici	74
5.5	Rifinitura	75
5.5.1	Spruzzatura elettrostatica.....	75
5.5.2	Rifinitura con rivestimenti organici esenti da solvente	75
5.6	Applicazione delle tecnologie a membrana nelle varie fasi del processo produttivo	76
5.7	L'utilizzo degli enzimi nelle varie fasi del processo produttivo	77
5.8	Progetti LIFE.....	78
5.8.1	Riduzione degli scarichi di azoto	78
5.8.2	Impianto dimostrativo per il riciclaggio dei grassi prodotti durante lo sgrassaggio delle pelli	78
5.8.3	Recupero dei bagni di solfato di cromo e di piclaggio mediante il processo di termocompressione.....	79
5.8.4	Produzione di pelle ecologica con macchine e prodotti chimici innovativi	79
6	BIBLIOGRAFIA.....	81

PREMESSA

Il documento fornisce informazioni sul ciclo di lavorazione, sui consumi e sui livelli di emissione per le concerie.

Vengono poi fornite le indicazioni sulle migliori tecnologie disponibili (BAT) e sulle tecnologie emergenti; alcune di queste ultime prossime a sperimentazioni industriali, altre ancora in fase di sviluppo.

1 IMPATTO AMBIENTALE DELL'INDUSTRIA DELLA CONCIA

L'industria della concia è un'industria potenzialmente ad alto inquinamento. Gli impatti ambientali in una conceria sono caratterizzati dagli scarichi, dai rifiuti solidi, dall'inquinamento atmosferico e dall'eventuale inquinamento del terreno; le emissioni contengono potenzialmente sostanze tossiche. Le conseguenze sull'ambiente che devono essere considerate comprendono non soltanto il quantitativo e la concentrazione delle sostanze inquinanti classiche ma anche l'uso di determinati prodotti chimici: per esempio, pesticidi, tensioattivi e solventi organici.

Circa il 40-50% del peso grezzo del pellame di bovino è trasformato in pelle nel processo di concia; per le pelli di capra o di pecore il valore è del 12-15%.

Il 15 % del materiale organico del pellame grezzo è rilasciato come solidi o come materiale disciolto negli scarichi. In un processo convenzionale, la maggior parte del peso del pellame grezzo è trasformata in rifiuto di vario tipo che deve essere smaltito. Una tonnellata di pelli grezze genera 500-600 kg di rifiuti solidi e 15-50 mc di scarichi che contengono circa 250 kg COD e 100 kg di BOD. Sono aggiunti, durante le fasi del processo, circa 500 kg di vari prodotti chimici per tonnellata di pellame grezzo lavorato. Nel mondo circa l'80-95% delle concerie usano sali di cromo (III) nei loro processi di concia.

Gran parte del cromo (III) usato nelle concerie è riciclato o riutilizzato e la maggior parte di quello che entra nei flussi dei residui è rimosso sul posto, mediante precipitazione, come idrossido di cromo (III) che può successivamente essere smaltito discarica.

La maggior parte delle operazioni nelle concerie sono effettuate in acqua. Di conseguenza gli scarichi risultano una delle problematiche principali. Le caratteristiche degli scarichi (non trattati) sono un alto valore di COD e BOD, un contenuto salino elevato ed emissioni tossiche.

Le concerie in Europa scaricano solitamente i loro effluenti in grandi impianti di trattamento, che possono essere impianti per il trattamento di scarichi urbani o impianti funzionanti per grandi distretti industriali della concia. La maggior parte delle concerie che scaricano in fogna hanno una forma di trattamento sul posto che va da un pretrattamento a un trattamento biologico. In generale, le concerie generano solidi durante il trattamento primario equivalenti a un volume di fango di circa il 5-10 % del volume totale dell'effluente trattato. Impiegando il trattamento biologico in-sito, la produzione di fango può essere aumentata del 50-100% confrontato al fango generato durante il solo trattamento primario. I rifiuti solidi consistono di materiale organico quali proteine, grassi, polveri e prodotti chimici di processo. Per molti residui esistono opzioni per la riutilizzazione e per il riciclaggio. Lo smaltimento in discarica è per molte di queste frazioni l'unica alternativa disponibile di smaltimento.

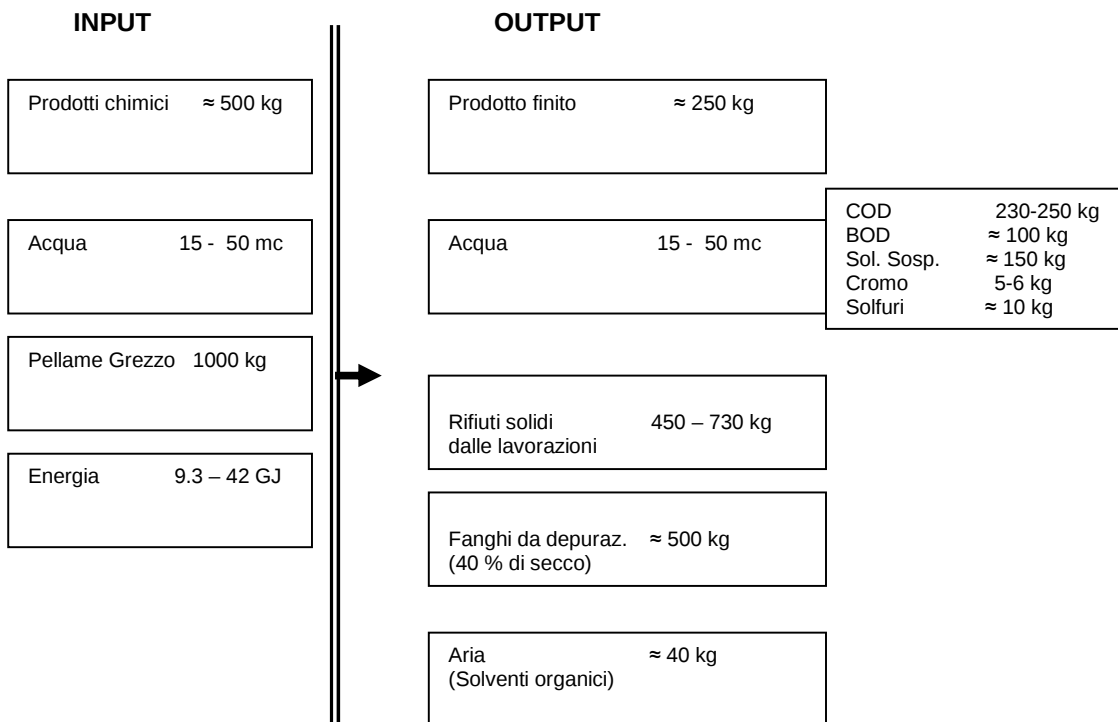
Le emissioni in aria consistono essenzialmente in sostanze tossiche e/o maleodoranti come per esempio solfuri, ammoniaca, solventi organici, emissioni di gas dalla produzione di energia e da altri processi di incenerimento. L'emissione dei solventi organici è considerata come un problema cruciale nelle concerie. Le emissioni di sostanze tossiche come solfuri, ammoniaca e molti solventi organici possono raggiungere livelli critici sui posti di lavoro.

Relativamente all'impatto atmosferico, le emissioni di SOV, NH₃, solfuri e le emissioni dai processi di incenerimento per la produzione di energia sono da considerarsi rilevanti.

Inoltre, laddove si opti per l'incenerimento dei rifiuti, è necessario prendere in considerazione la presenza di ulteriori emissioni tossiche (cromo (VI), PCDD/F dovuto ai composti organici alogenati, PAH).

Le pelli e conseguentemente qualsiasi frazione residua derivante dal loro trattamento prima del trattamento alcalino potrebbero contenere materiale contagioso. Misure speciali devono essere prese in questi casi per bloccare non soltanto la propagazione dell'infezione all'interno della conceria ma anche nel trattamento dei residui e degli scarichi.

La figura che segue fornisce un'idea sull'impatto ambientale, dal punto di vista sia degli input (p.es. approvvigionamento di acqua e di energia) sia degli output (p.es. produzione di rifiuti solidi, emissioni in aria, scarichi di reflui, ecc.) per concerie con concia al cromo e per pellame di bovino conservato mediante salatura. I valori si riferiscono a una tonnellata di pellame grezzo lavorato¹.



1.1 Informazioni generali sul settore industriale

Il comprensorio del cuoio si estende sulla piana del Valdarno inferiore per una superficie complessiva di 271 km², su cui insiste una popolazione complessiva di 79.000 abitanti (90.000 secondo San Miniato), distribuiti in 6 comuni (S. Maria a Monte, Castelfranco di Sotto, S. Croce sull'Arno, S. Miniato, Montopoli, in provincia di Pisa, e Fucecchio, in provincia di Firenze).

Nel comprensorio sono impiegati quasi 10.000 addetti (7.000 operai, 1.200 impiegati, 1.800 soci), occupati in oltre 800 unità produttive (460 concerie e 400 aziende conto terzi). Le concerie della zona coprono il 35% della produzione nazionale di pelli per calzatura, pelletteria e abbigliamento e il 95% della produzione nazionale di cuoio da suola. Il fatturato annuo complessivo è stimato a circa 3.500 miliardi.

¹ BREF

Per quanto riguarda la struttura, le imprese del distretto sono generalmente medio-piccole, come si può osservare dalle tabelle 1. Dal 1985 ad oggi si è comunque osservato un lieve incremento della dimensione delle imprese, in seguito ad accorpamenti.

Relativamente al processo produttivo impiegato, nella zona di Santa Croce (a nord dell'Arno) viene effettuata prevalentemente la concia al cromo, con produzione di pelletteria, nella zona di San Miniato (a sud dell'Arno) è invece molto più diffusa la concia al vegetale con tannini, con produzione di suole da scarpa. Esiste quindi una specializzazione all'interno del comprensorio. Considerando il comprensorio del cuoio nel complesso, da un'indagine condotta dall'USL sulla base di questionari inviati a tutte le aziende del settore, è emerso che il 46% delle aziende effettua la concia al cromo, il 37% effettua la concia al vegetale e il rimanente 17% effettua attività conto terzi.

Di seguito si forniscono i dati delle Camere di Commercio (anno 31/12/2001) relative alle dimensioni delle imprese operanti nel settore conciario sia su tutto il territorio regionale che nelle Province di Pisa e Firenze (il dato specifico per Pisa e Firenze si giustifica per l'alto impatto ambientale delle imprese ubicate nelle 2 Province).

Classi di aziende per n° di addetti	N° aziende	Incidenza (%)
0-5	4.139	79,90
6-19	870	16,80
20-49	147	2,84
50-99	19	0,37
100 e+	5	0,10
TOTALE	5.180	100

Tab. 1.1: Dimensioni delle imprese operanti nel settore conciario della Regione Toscana per le imprese identificate con ISTAT 19.1 e 19.2² (anno 2001)

Classi di aziende per n° di addetti	N° aziende	Incidenza (%)
0-5	2.105	65,56
6-19	817	25,44
20-49	256	7,97
50-99	25	0,78
100 e+	8	0,25
TOTALE	3.211	100

Tab. 1.2: Dimensioni delle imprese operanti nel settore conciario della Regione Toscana per le imprese identificate con ISTAT 19.3³ (anno 2001)

Classi di aziende per n° di addetti	N° aziende	Incidenza (%)
0-5	663	61,11
6-19	353	32,53
20-49	60	5,53
50-99	9	0,83
100 e+	0	0,00
TOTALE	1.085	100

Tab. 1.3: Dimensioni delle imprese operanti nel settore conciario della Provincia di Pisa identificate con ISTAT 19.1 e 19.2 (anno 2001)

² Pelli e cuoio

³ Calzature

Classi di aziende per n° di addetti	N° aziende	Incidenza (%)
0-5	410	57,83
6-19	223	31,45
20-49	69	9,73
50-99	5	0,71
100 e+	2	0,28
TOTALE	709	100

Tab. 1.4: Dimensioni delle imprese operanti nel settore conciario della Provincia di Pisa per le imprese identificate con ISTAT 19.3 (anno 2001)

Classi di aziende per n° di addetti	N° aziende	Incidenza (%)
0-5	2983	86,06
6-19	399	11,51
20-49	72	2,08
50-99	9	0,26
100 e+	3	0,09
TOTALE	3466	100

Tab. 1.5: Dimensioni delle imprese operanti nel settore conciario della Provincia di Firenze identificate con ISTAT 19.1 e 19.2 (anno 2001)

Classi di aziende per n° di addetti	N° aziende	Incidenza (%)
0-5	465	63,79
6-19	175	24,01
20-49	79	10,84
50-99	8	1,10
100 e+	2	0,27
TOTALE	729	100

Tab. 1.6: Dimensioni delle imprese operanti nel settore conciario della Provincia di Firenze per le imprese identificate con ISTAT 19.3 (anno 2001)

1.2 Rapporto sullo Stato dell'Ambiente del Comprensorio del Cuoio⁴

Il rapporto sullo Stato dell'Ambiente 2002 del Comprensorio del Cuoio è suddiviso in 3 sezioni, delle quali una analizza i sistemi ambientali, un'altra i fattori antropici e l'ultima gli aspetti connessi alla qualità della vita nell'area considerata. I risultati esposti nella prima sezione del rapporto sono particolarmente interessanti in quanto con essi è possibile verificare lo stato di salute dei comparti acqua, aria e suolo e valutare l'impatto del settore conciario sull'ambiente.

Acqua

Nel Comprensorio del Cuoio sono presenti 4 corpi idrici di particolare rilievo:

- Arno
- Padule di Fucecchio
- Torrente Egola
- Canale Usciana

⁴ Unione nazionale industria conciaria: Rapporto ambientale 2003

Di questi, ai sensi del D.Lgs 152/99 e s.m.i., sono considerati corpi idrici significativi solo l'Arno, il Canale Usciana e il Padule di Fucecchio. Secondo la classificazione imposta dalla normativa vigente, le acque superficiali di questa zona sono considerate di qualità scadente (non dipendente, comunque, solo dall'impatto delle concerie).

Un altro elemento di criticità è dato dal prelievo di acque dalle falde; questi prelievi sono destinati quasi interamente all'uso industriale e circa il 75% trova impiego nel settore conciario in senso stretto (il trend, dal 1995 ad oggi, è comunque decrescente).

Aria

Tra le sostanze emesse in atmosfera, dall'industria conciaria, hanno rilevanza i composti chimici volatili (H_2S , SOV). Vengono rilasciate, in quantità minori, anche ammoniaca, ammine alifatiche, acidi organici e solfiti.

L'andamento delle concentrazioni di H_2S e ammoniaca mostra una sensibile riduzione negli ultimi anni.

2 PROCESSI E TECNOLOGIE

Lo scopo del processo di concia è la trasformazione della pelle animale in un prodotto inalterabile e imputrescibile mediante una serie di trattamenti che impiegano un gran numero di prodotti chimici.

I processi di produzione in una conceria possono essere divisi in quattro categorie principali:

- operazioni di riviera;
- operazioni di concia;
- operazioni di tintura;
- operazioni di rifinitura.

Gli impatti ambientali sono differenti da conceria a conceria e una valutazione più dettagliata è necessaria nel sito specifico.

I seguenti processi sono effettuati tipicamente nei processi di riviera: rinverdimento, depilazione, calcinazione, depilazione, scarnatura e spaccatura.

In alcune aziende (a seconda della materia prima e della destinazione del pellame grezzo) i processi di riviera possono consistere nelle seguenti fasi: rinverdimento, scarnatura, depilazione, calcinazione, decalcinazione, macerazione, sgrassaggio, piclaggio. Le pelli piclate sono prodotti intermedi commerciabili.

I seguenti processi sono effettuati nei reparti di concia: sgrassaggio, decalcinazione, piclaggio, concia e operazioni meccaniche (pressatura, rasatura, spaccatura, rifilatura). Cuoio e pelli conciati sono prodotti intermedi commerciabili essendo stati trasformati in materiale non-putrescibile.

I processi effettuati tipicamente nei reparti di tintura sono: ri-concia, tintura, ingrasso e asciugatura.

Le operazioni di rifinitura includono l'essiccazione e parecchi trattamenti meccanici così come l'applicazione di uno strato di fiore sintetico.

2.1 Operazioni di selezione, conservazione e di riviera

Le pelli grezze che arrivano in conceria sono state sottoposte a un trattamento di conservazione, al fine di rallentarne il più possibile la decomposizione, mantenendole nelle migliori condizioni fino alle lavorazioni in fabbrica.

Successivamente le operazioni di riviera sono effettuate per privare le pelli di tutte quelle componenti non più utili al processo produttivo (sale, pelo, parte del tessuto sottocutaneo), rilassare la struttura del collagene e favorire la penetrazione dei detersi concianti. Le prime operazioni di riviera (rinverdimento, calcinazione/depilazione) si effettuano in bottali dove le pelli sono trattate con acqua (con aggiunta di additivi chimici o enzimatici che favoriscono il lavaggio). Le pelli sono successivamente trattate con macchinari per l'eliminazione del tessuto sottocutaneo (scarnatura) e, in alcuni casi, vengono tagliate longitudinalmente (spaccatura) per ottenere 2 o più strati destinati alle successive lavorazioni.⁵

Segue un approfondimento delle fasi di lavorazione.

⁵ Durante le operazioni di riviera vengono consumate ingenti quantità d'acqua. La riviera influenza principalmente i parametri degli scarichi idrici (COD, solidi sospesi, cloruri, solfuri, azoto organico).

2.1.1 Selezione

Il cuoio e le pelli possono essere classificati in funzione delle dimensioni, peso, qualità e sesso.

2.1.2 Rifilatura

La rifilatura è effettuata generalmente durante il processo di selezione. Alcune delle parti estreme (piedi, code, faccia, mammelle, ecc.) del cuoio e pelli possono essere tagliate. Normalmente sono operazioni condotte laddove avviene la macellazione ma possono essere effettuate presso le concerie (raramente).

2.1.3 Trattamento di conservazione

Il trattamento di conservazione è un processo che impedisce la degradazione del cuoio e delle pelli dalla macellazione fino all'inizio dei processi nel reparto di riviera. I metodi di trattamento per la conservazione di lunga durata (sei mesi) sono: salatura, essiccazione. I metodi di conservazione di breve durata (2-5 giorni) sono il raffreddamento, mediante l'uso di ghiaccio frantumato o in un magazzino frigorifero, e l'uso di pesticidi.

Tali trattamenti sono normalmente condotti presso i macelli (raramente presso le concerie). In alcuni casi risulta necessario ripetere il trattamento presso le concerie laddove venga richiesta una conservazione a lungo periodo, per pellame trattato solo per una breve conservazione, oppure ove non si ritenga adeguato il trattamento effettuato (p.es. si può aggiungere ulteriore sale a pellame già salato).

2.1.4 Rinverdimento

Il rinverdimento è la prima operazione di riviera, condotta in conceria, ed è effettuato in un "soaker" (bottale) per permettere al cuoio e pelli di riassorbire tutta l'acqua che può essere persa dopo la macellazione e per pulire cuoio e pelli (rimozione di escrementi, sangue, sporcizia ecc). A seconda del tipo di pellame, possono essere usati, per questa fase, additivi quali tensioattivi, preparati enzimatici e biocidi per accelerare il processo e facilitare il rigonfiamento della pelle.

2.1.5 Depilazione e Calcinazione

In questa fase si elimina il pelo distruggendolo (mediante l'uso di solfuro di sodio) o allentando le fibre del pellame; inoltre, viene eliminata l'epidermide e parte dello strato adiposo e il trattamento agisce sulle fibre favorendo l'assorbimento degli agenti concianti (nelle fasi di concia).

Per la calcinazione possono essere usati anche solfato di sodio e agenti maceranti di varia natura.

Le sostanze solforate sono indispensabili al processo, in quanto gli ioni SH^- attaccano la cheratina che è il principale costituente del pelo.

2.1.6 Scarnatura

Consiste nell'eliminazione del carniccio mediante trattamento meccanico a mezzo di un cilindro a lame. La scarsatura può essere effettuata prima del rinverdimento, dopo il rinverdimento, dopo la calcinazione o dopo il piclaggio.

2.1.7 Spaccatura

In questa fase si suddivide, mediante operazioni meccaniche, lo spessore delle pelli in due parti: lato fiore e lato carne.

2.2 Operazioni del reparto di concia

Dopo essere state sottoposte a trattamenti finalizzati a eliminare le sostanze in eccesso, a modificare i valori di pH e a preparare le fibre collageniche, le pelli sono sottoposte alla concia vera e propria.

La concia avviene utilizzando sostanze che si fissano alle fibre della pelle e ne impediscono la decomposizione, rendendole stabili e durature. Esistono tipologie diverse di concia e le sue fasi sono molto differenti a seconda dei processi e dei prodotti di destinazione (concia minerale, concia vegetale e conce organiche e miste).

Successivamente alle operazioni di concia le pelli vengono sottoposte a trattamenti meccanici che servono a definire e uniformare lo spessore delle stesse (rasatura).

Segue un approfondimento delle fasi di lavorazione.⁶

2.2.1 Decalcinazione

Lo scopo della decalcinazione è di rimuovere la calce residua dai pellami e metterli nelle condizioni ottimali per la macerazione (quest'operazione può essere effettuata anche nel reparto di riviera).

Vengono utilizzati acidi deboli o sali a reazione leggermente acida.

2.2.2 Macerazione

La macerazione (purga) ha lo scopo di eliminare i prodotti di degradazione della cheratina ed i residui di follicoli ed epidermide, allentando inoltre le fibre della pelle, in modo che questa possa ricevere meglio gli agenti conciati. In tal modo si ottiene un fiore liscio, pulito ed elastico. Agenti maceranti normalmente usati sono enzimi pancreatici miscelati a sali di ammonio (l'operazione di macerazione può essere effettuata anche nel reparto di riviera).

Dopo la macerazione si ottiene la cosiddetta "pelle in trippa", che si presenta bianca, flaccida e scivolosa; non può conservarsi a lungo e deve, quindi, essere sottoposta a un trattamento acido di preservazione detto "piclaggio" (il piclaggio viene condotto dopo un'eventuale fase di sgrassaggio).

2.2.3 Sgrassaggio

L'eventuale grasso eccedente deve essere eliminato dalle pelli grasse (pecore, maiale) per impedire la formazione di saponi al cromo insolubili o impedire la formazione, in fasi successive, di residui cristallini di grasso.

Lo sgrassaggio avviene essenzialmente mediante tre metodologie:

- con soluzione acquosa contenente solvente organico e tensioattivi non-ionici;
- con soluzione acquosa contenente solo tensioattivi non-ionici;
- con soluzione acquosa contenente solo solventi.

⁶ Le operazioni di concia consumano quantitativi di acqua proporzionali al peso delle pelli lavorate; tali operazioni producono un carico inquinante nelle acque reflue costituito da COD, tensioattivi, cloruri, solfati, azoto ammoniacale, cromo III.

2.2.4 Piclaggio

Completa la decalcinazione abbassando il pH ai valori più opportuni per la concia, consolida il tessuto fibroso, ottiene un semilavorato conservabile (piclato), blocca un'eventuale azione troppo accelerata di macerazione, indesiderata in questa fase. Questa fase può essere effettuata nelle operazioni di riviera dopo la macerazione.

2.2.5 Concia

La concia consiste nell'impregnazione delle pelli con sostanze che si fissano irreversibilmente alle proteine della pelle stessa, bloccando ogni possibilità di attacco da parte di microorganismi⁷. Esistono molti agenti concianti ma i processi tuttora più comuni sono due:

- concia al vegetale (al tannino);
- concia minerale (essenzialmente al cromo).

La concia al tannino è ancora oggi utilizzata per calzature e sellerie di pregio, ma ha lo svantaggio di richiedere tempi troppo lunghi (in media 5 giorni). Le sostanze impiegate sono prevalentemente di origine naturale e, pertanto, l'impatto ambientale è relativamente contenuto (essenzialmente comporta alti valori di BOD).

La concia al cromo (il processo più diffuso) produce pelli più morbide e più leggere rispetto a quella vegetale; però, il vantaggio principale del processo consiste nella rapidità (il processo avviene in meno di 24 ore). In questo processo al cromo, la pelle in trippa piclata viene trattata con soluzioni contenenti da 1 a 3 % di solfato basico di cromo; parte del cromo viene poi ceduto nei trattamenti successivi e, comunque, oltre il 30% dei sali di cromo introdotti nel processo restano nel bagno di concia e passano nelle acque reflue.

2.2.6 Lavaggio e riduzione dell'umidità

Dopo la concia, le pelli sono sciacquate, scaricate in ceste e successivamente pressate per ridurre il tenore d'acqua prima della successiva azione meccanica come la spaccatura e rasatura. La riduzione dell'umidità serve ad appiattire, stirare e stendere la pelle, eliminare pieghe e rugosità, migliorare l'aspetto del fiore, rimuovere l'ulteriore acqua di imbibizione, equalizzare la distribuzione dell'acqua residua.

2.2.7 Spaccatura

In questa fase avviene la riduzione del pellame a spessori pre-determinati. Se lo spessore della pelle è sufficiente risulta possibile dividere la stessa in un lato fiore e un lato carne che possono essere successivamente lavorate e trasformate in un prodotto finito. La fase di spaccatura può avvenire prima o dopo la concia oppure dopo l'asciugatura.

2.2.8 Rasatura

Ottiene lo spessore voluto della pelle mediante trattamento meccanico; viene condotta sulla pelle conciata oppure sulla crosta. Generalmente la rasatura avviene in alternativa alla spaccatura laddove

⁷ Senza, però, alterare le caratteristiche di morbidezza, flessibilità e struttura conferite dai trattamenti precedenti.

ove quest'ultima non risultasse possibile oppure laddove sono necessari minori aggiustamenti dello spessore.

2.3 Operazioni di Tintura (post concia)

Le pelli provenienti dai diversi processi di concia devono essere sottoposte a ulteriori trattamenti in bagni. Questi trattamenti (raggruppati sotto la definizione di tintura), hanno lo scopo di conferire alle pelli specifiche proprietà organolettiche quali pienezza, consistenza, caratteristiche di tatto e il colore. La tintura vera e propria può interessare soltanto le superfici esterne o tutta la sezione della pelle. Le pelli vengono prima riconciate e successivamente tinte con coloranti di diversa natura.⁸ Segue un approfondimento delle fasi di lavorazione.

2.3.1 Neutralizzazione

Porta la pelle a un valore di pH ottimale per la penetrazione e fissazione dei riconcianti o dei prodotti della tintura-ingrasso.

2.3.2 Candeggio

Le pelli da concia vegetale e pellame con lana o pelo possono avere bisogno di essere candeggiate per rimuovere le macchie, o ridurre il colore nei peli, nella lana o nella stessa pelle prima della riconcia e della fase di tintura.

2.3.3 Ri-concia

Questa operazione serve a riempire il cuoio conferendo ad esso una maggiore consistenza; oltre agli stessi agenti concianti usati nella fase di concia, possono essere usati nella ri-concia sali (solfato di magnesio), acido ossalico e olio solfonato.

2.3.4 Tintura

Applicazione del colore sopra la superficie intera del pellame. I coloranti usati sono essenzialmente a base acida (meno utilizzati sono quelli basici e reattivi).

2.3.5 Ingrassio

Dopo la tintura viene di solito praticato l'ingrasso che serve a dare morbidezza, resistenza allo strappo, estensibilità e pienezza all'articolo finito. Si usano grassi animali e vegetali e anche oli minerali (spesso modificati chimicamente per ottenere maggiore affinità con il cuoio); possono essere usati perfino oli da animali marini.

⁸ Le acque reflue provenienti dalla tintura (in quantità inferiori rispetto alle fasi di riviera e concia) sono scaricate con valori alterati di temperatura, COD, azoto ammoniacale, composti fenolici e grassi. I coloranti utilizzati sono per la maggior parte esauriti nei bagni di tintura stessi.

2.4 Rifinitone

Le pelli tinte vengono asciugate mediante pressatura e asciugaggio (principalmente mediante sospensione aerea). La pelle viene poi inumidita e sottoposta a operazioni meccaniche per ammorbidirle e distenderle. Possono essere sottoposte a smerigliatura per ottenere una superficie vellutata (quest'ultima operazione può essere ottenuta anche su pelli conciate non tinte).

La rifinitone vera e propria consiste nell'applicazione di un film superficiale più o meno sottile e trasparente di sostanze chimiche di varia natura. Tale operazione (nota anche come ricoprimento) ha i seguenti obiettivi:

- proteggere il prodotto finito dall'usura dovuta all'acqua e allo sporco;
- migliorare, correggere e modificare l'aspetto uniformando il colore della tintura;
- applicare uno strato di fiore sintetico ai cuoi smerigliati o in crosta;
- migliorare l'ancoraggio del fiore e migliorare la lavorabilità del prodotto finito

Anche per queste operazioni si usano diverse sostanze chimiche (solventi, glicoli, ammidi, chetoni e esteri acidi) e resine polimeriche (viniliche, butadieniche, acriliche)⁹.

2.5 Criticità ambientali

La lavorazione delle pelli comporta moltissimi passaggi che possono avere un impatto ambientale significativo in tutte e tre le seguenti aree: acqua, rifiuti, aria.

Nel comprensorio toscano del cuoio non sono mancati in passato momenti critici con manifestazioni locali e blocchi da parte della magistratura.

Di seguito si analizzano tali criticità ambientali.

2.5.1 Flussi di acque reflue

Le concerie generano scarichi che contengono alte concentrazioni di sostanze inquinanti organiche ed inorganiche. Poiché le concerie impiegano una sequenza di processi discontinui e una vasta gamma di materie prime, i loro scarichi hanno concentrazioni di inquinanti molto variabili. Le strategie di trattamento degli scarichi impiegate dalle concerie sono varie e difficili da generalizzare, ma riassumendo risultano essere:

- -Trattamento meccanico
- -Trattamento fisico-chimico
- -Trattamento biologico
- Sedimentazione

Qualche conceria può attuare anche una fase di disidratazione per la riduzione del volume dei fanghi.

Il comprensorio toscano del cuoio utilizza 4 depuratori centralizzati (riva destra: Cons. Acquarno, Cons. Conciatori di Fucecchio, Cons. Depuratore di Castelfranco di Sotto; riva sinistra: Cons. Cuoidepur), sebbene le concerie maggiori dispongano di depuratori propri.

⁹ Le operazioni di finitura e in particolar modo l'applicazione dei prodotti superficiali (con la tecnica a spruzzo ad aria compressa) comporta emissioni di polveri e SOV.

Il complesso dei trattamenti di depurazione garantisce che l'acqua in uscita abbia caratteristiche idonee all'immissione in acque superficiali (in pratica nell'Arno).

La tecnologia di trattamento adottata prevede la separazione delle acque contenenti solfuri (dalla fase di calcinazione) dal flusso principale delle acque da depurare.

La maggior parte dei solfuri viene eliminata per acidificazione e strippaggio del H_2S così ottenuto, che viene poi fatto reagire con soda (ottenendo solfuro sodico); l'eliminazione dei solfuri viene completata mediante ossidazione catalitica con aria. La riduzione del COD e dei tensioattivi ai livelli di legge sul flusso principale viene ottenuta mediante il reattivo di Fenton, costituito da una miscela di acqua ossigenata e solfato ferroso.

La presenza di un elevato contenuto di sali ammoniacali richiede uno stadio di ossidazione-nitrificazione e denitrificazione.

2.5.2 Rifiuti

Soltanto il 20-25 % del peso del materiale grezzo è trasformato in pelle. La rimanente parte, insieme ai prodotti chimici immessi, si ritrova come rifiuti o sottoprodotti. I residui possono essere solidi o liquidi. Includono sale, peli o lane, ritagli, scarnature, spaccature, rasature, grassi, olio residuo delle macchine, fanghi dal trattamento degli scarichi, residui dal trattamento dei rifiuti, prodotti chimici di processo, residui dalle operazioni di rifinizione, solventi organici, prodotti chimici usati in operazioni diverse da quelle di rifinizione, polveri di abbattimento delle emissioni in aria, materiale di imballaggio. I residui delle concerie possono essere prodotti commerciabili, rifiuti non-pericolosi o rifiuti pericolosi.

2.5.3 Emissioni in aria

Rispetto agli scarichi, le emissioni in aria sono quantitativamente basse.

In base al processo di lavorazione e al prodotto finale, le concerie possono avere le seguenti emissioni:

- Particolati
- Solventi organici
- H_2S
- Ammoniaca
- Emissioni di odori sgradevoli.

Le sorgenti principali di tali emissioni sono:

Particolati

La maggior parte proviene dai processi a secco quali le operazioni di taglio, di lucidatura e le operazioni di rifinizione a spruzzo.

Solventi organici

Derivano dalle operazioni di rifinizione.

H_2S

La produzione di H_2S dipende molto dal pH. L' H_2S può insorgere durante i processi di decalcinazione e di piclaggio e quando i flussi alcalini che contengono solfuro sono mescolati con flussi acidi. Per prevenire la produzione di idrogeno solforato, i reflui provenienti dalle fasi di decalcinazione e piclaggio sono trattati mediante l'ossidazione dei solfuri con bisolfito di sodio o perossido di idrogeno.

L' H_2S si forma, inoltre, nel trattamento dei reflui tramite batteri anaerobici a partire dai solfati e quindi comporta problemi nel trattamento degli scarichi, nell'immagazzinamento del fango e nelle operazioni di disidratazione.

L'H₂S, per la bassa soglia di olfattività, la tossicità e l'odore particolarmente sgradevole, è considerato la sostanza tracciante da prendere come riferimento per tutte le valutazioni dell'inquinamento atmosferico connesso con la lavorazione del cuoio.

Ammoniaca

Si può formare nei processi di decalcinazione e di tintura.

Odori sgradevoli

Gli odori possono insorgere nel processo di degradazione di materia organica o da sostanze chimiche che possono essere inoltre tossiche. Gli odori possono scaturire dall'immagazzinamento del cuoio e delle pelli, dai reparti di rinverdimento e dalle operazioni di depilazione (solfuri, ammonio), dal rilascio di ammoniaca nella tintura, dal SOV liberato nei processi di rifinitura e dal trattamento degli scarichi.

Nel corso degli anni sono stati realizzati, nel comprensorio del cuoio, vari interventi per ridurre le emissioni maleodoranti, puntando soprattutto su quelle dell'impianto di depurazione acque e sul trattamento dei fanghi.

In pratica è stato coperto circa il 60% della superficie dell'impianto di trattamento acque e il 100% della linea fanghi. E' stata, inoltre, centralizzata l'aria proveniente dalle torri di abbattimento delle acque, in modo da poter convogliare tutte le emissioni al trattamento con ozono.

E' attualmente in funzione una rete di monitoraggio in continuo dei parametri più importanti dell'inquinamento atmosferico con stazioni fisse di misura poste nei comuni di Montopoli, Castelfranco, Fucecchio, S.Maria a Monte e S. Croce sull'Arno. E' stato recentemente realizzato anche un sistema di telerilevamento dei cattivi odori che dovrebbe consentire interventi rapidi.

3 LIVELLI DEI CONSUMI E DELLE EMISSIONI

La tabella 3.1 elenca le materie prime principali usate nelle concerie, specificate per ogni unità specifica del processo, gli scarichi, i rifiuti e le emissioni in aria. La sequenza delle fasi di processo può cambiare e vari processi possono essere uniti in un'unica fase batch.

La scarnatura, la spaccatura e lo sgrassaggio, per esempio, possono essere realizzate nelle varie fasi del processo.

Fase del processo	Ingresso	Scarichi	Rifiuti	Emissioni in aria
Immagazzinamento e fase di Pre-concia				
Rifilatura			Parti del pellame grezzo (Ritagli)	
Conservazione	- Sale - Energia di raffreddamento - pesticidi	Vd. rinverdimento	sale	
Rinverdimento	- Acqua - Alkali - Ipoclorito di sodio - Tensioattivi, enzimi - pesticidi	- BOD, COD, SS da proteine solubili, sangue, ecc. - Sali - Azoto - Alogeni organici - Emulsionanti, tensioattivi, pesticidi		
Scarnatura	- Acqua	- Solfuri - BOD, COD, SS, grasso emulsionato e saponificato, proteine, prodotti di degradazione dei peli - Calce - Alto pH - N, NH ₄ - pesticidi	- peli - fango dagli scarichi di calcinazione	- solfuri - odori
Calcinazione e Depilazione	- acqua - calce, solfuri alcalini - enzimi - tensioattivi	- solfuri - BOD, COD, SS, grasso emulsionato e saponificato, proteine, prodotti di degradazione dei peli - Calce - Alto pH - N, NH ₄ - pesticidi	- peli - fango dagli scarichi di calcinazione	- solfuri - odori
Lavaggio	- acqua	- vd. Calcinazione e Depilazione		
Spaccatura	- acqua	- vd. Calcinazione	- Spaccature calciate (lato carne) - ritagli	
Operazioni di Concia e Post-Concia				
Decalcinazione Macerazione	- sali di ammonio - acidi organici e inorg. e loro sali - CO ₂ - Enzimi - acqua	- BOD, COD, SS dalla pelle, residui di pigmenti, prodotti di degradazione - N, NH ₄ - Solfuri - Sali di calcio (solfati)		- NH ₃ - H ₂ S - Polvere
Lavaggio	- acqua	- vd. Decalcinazione		
Sgrassaggio	- Tensioattivi - Solventi organici	- BOD, COD, SS - Grasso, solventi - tensioattivi	- residui di distillazione - residui dal trattamento degli scarichi	
Picalaggio	- acqua - acidi organici e inorg., sali - fungicidi	- BOD, COD, SS - Sale - Basso pH - Fungicidi		- H ₂ S - Fumi acidi
Concia	- Acqua - acidi organici e inorg., sali - fungicidi - agenti complessanti	- BOD, COD, SS - Basso pH - Agenti complessanti - fungicidi	- pellame scarto - liquori di concia - fango dal trattamento degli scarichi	
lavaggio	- acqua	- vd. concia		
Drenaggio, Riduzione dell'umidità,		- vd. concia		
Spaccatura e rasatura			- Spaccature e Rasature - ritagli	
Lavaggio		- fibre dalla rasatura		-

Fase del processo	Ingresso	Scarichi	Rifiuti	Emissioni in aria
Neutralizzazione	- acqua - acidi organici e inorg., sali alcalini - agenti vari	- BOD, COD, SS - Residui di concianti		- NH ₄ e SO ₂
Lavaggio	- acqua	- vd. neutralizzazione		
Ri-concia	- vd. concia			
Candeggio	- acqua - acidi organici e inorg., sali alcalini	- carico organico - altri in funzione degli agenti usati		- H ₂ S
Tintura	- Coloranti - NH ₄ - Solventi organici - Tensioattivi, composti organici clorurati - acqua	- alta colorazione - solventi organici - agenti di colorazione - ALOGENI ORGANICI	- Residui chimici - Agenti di colorazione	- NH ₃ - Fenoli - formaldeide
Lavaggio	- acqua	- vd. tintura	-	-
Ingrassaggio	- oli a base sintetica o minerale - solforati, oli naturali - composti organici clorurati - tensioattivi - altri ausiliari - acqua	- alto contenuto di oli - ALOGENI ORGANICI - tensioattivi	-	-
Rifinitone				
Operazioni meccaniche			- polvere	
Asciugatura	- energia - pesticidi			- calore - fumi acidi
Rivestimento	- resine (a base di solvente) - resine (a base acquosa) - leganti e reticolanti - ausiliari - acqua	- agenti di rifinitone nelle soluzioni acquose (solventi organici, metalli pesanti) - ausiliari	- residui di composti chimici - fanghi di abbattimento	- vapori di solventi organici; aerosol - formaldeide
Rifilatura			- Ritagli finali	
Trattamento				
Abbattimento delle emissioni in aria	- matrici dei filtri - acqua, agenti acidi e basici per scrubber	- acque reflue da scrubber	- fanghi da scrubber - matrici dei filtri - polvere	- emissioni non abbattute
Abbattimento degli scarichi	- energia - agenti di precipitazione - altri agenti di trattamento (flocculanti, ecc.)		- fanghi - scarti grossolani	- a secondo del trattamento: solfuri, ammoniacca, odori, ecc)
Trattamento dei rifiuti	- energia - altri agenti di trattamento in funzione del processo	- in funzione del rifiuto trattato e del processo	- in funzione del rifiuto trattato e del processo	- in funzione del rifiuto trattato e del processo

Tab. 3.1 Fasi principali nelle concerie, consumi, emissioni e rifiuti

3.1 Prodotti chimici

La quantità di prodotti chimici usati varia significativamente in funzione del prodotto finale, dei cuoi trattati e del processo scelto. I prodotti chimici inorganici usati generalmente sono solfuro di sodio, idrossido di calcio, acidi, carbonati, solfiti e solfati. I prodotti chimici organici standard sono acidi organici ed i loro sali. In riferimento al peso del materiale grezzo, un quantitativo di circa il 20-50% di prodotti inorganici e di circa il 30-40 % di organici entrano nel processo.

La tabella 3.1.1 fornisce un esempio dei livelli percentuali generali di consumo. Per le concerie non è raro usare più di 300 prodotti chimici differenti; ciò illustra la difficoltà nella determinazione dell'impatto ambientale di ciascuno dei prodotti chimici.

Consumo di prodotti chimici	%
Prodotti inorganici standard (acidi, basi, solfuri, composti di ammonio)	40
Prodotti organici standard non richiamati più sotto (acidi, basi, sali)	7
Concianti (al cromo, vegetali, alternativi)	23
Agenti di colorazione e ausiliari	4
Agenti di ingrasso	8
Prodotti di rifinitura (pigmenti, leganti, reticolanti)	10
Solventi organici	5
Tensioattivi	1
Pesticidi	0.2
Enzimi	1
Altri (agenti sequestranti, complessanti)	Variabile (frazione di 1)
Totale	100

Tab. 3.1.1 Prodotti chimici principali per un processo di concia tradizionale per pellame bovino conservato mediante salatura¹⁰

In tabella 3.1.2 si riportano i quantitativi di sostanze chimiche impiegate nei vari cicli di concia nelle concerie di Riva Dextra e Riva Sinistra¹¹.

Prodotti	Valori [tonn/anno]
Calce	13.000
Sodio solfuro	10.000
Acidi inorganici e organici	10.000
Concianti al cromo	95.000
Concianti al tannino	57.000
Coloranti e pigmenti	2.000
Ingrassanti	12.000
Resine	2.000
Solventi	5.000

Tabella 3.1.2 - Quantitativi annui di alcuni prodotti impiegati nella concia delle pelli

¹⁰ BREF

¹¹ Riportati in uno studio condotto dall'Istituto per la Chimica del Terreno del CNR di Pisa, per conto dell'Amministrazione Provinciale di Pisa

Di seguito vengono esaminati gli effetti ambientali dei prodotti chimici più significativi.

3.1.1 Sali

Lo scarico di elettroliti nell'ambiente può avere un effetto significativo sull'ecosistema acquatico; inoltre, il sale sostituisce i nutrienti minerali nel terreno. Altri problemi possono venire dall'irrigazione di terreni con acqua alterata da una sensibile concentrazione salina.

3.1.2 Solfuri

Nell'uso dei solfuri, il problema più grande, dal punto di vista dell'impatto ambientale, è dovuto all'emissione di H₂S nell'atmosfera e all'esaurimento dell'ossigeno nell'acqua causato dall'ossidazione dei solfuri. Il solfuro può essere trasformato in H₂S altamente tossico.

Altre problematiche sono legate all'igiene e sicurezza nei luoghi di lavoro.

3.1.3 Azoto

L'azoto ha un'alto consumo di ossigeno e, come il fosforo, stimola l'eutrofizzazione. L'azoto ammoniacale è tossico per la vita acquatica. Durante il trattamento biologico, l'azoto ammoniacale può essere trasformato in nitrati che possono avere effetti nocivi per l'acqua potabile.

3.1.4 Concianti

Studi e analisi forniscono opinioni differenti circa l'impatto ambientale del cromo. Composti del cromo (III) sono normalmente sali degli acidi minerali forti, per esempio i solfati di cromo che sono normalmente i sali usati nella concia. Sebbene questi sali abbiano una tossicità acuta per la specie acquatica, una volta assorbiti durante il processo di concia, il cromo trivalente viene sostanzialmente fissato e presenta poca o nessuna tossicità misurabile. Altri minerali possono essere usati per la concia, anche se le caratteristiche generali dei prodotti non sono paragonabili con quelle ottenute con la concia al cromo. I seguenti minerali possono essere usati:

L'alluminio come sostituto è ancora sotto osservazione a causa dei possibili effetti tossici di lunga durata.

Il **titanio** sotto forma di biossido di titanio è abbastanza inerte. Tuttavia, il biossido di titanio non è usato come un conciante ma piuttosto sali di titanio quadrivalenti solubili in acqua che contengono lo ione TiO₂⁺ che sono altamente acidi. Pertanto, le conclusioni sul basso impatto ambientale basate sulle proprietà del biossido di titanio non dovrebbero essere accettate per i sali di titanio.

Lo **zirconio** spesso è segnalato per essere una sostanza inoffensiva. Come per il titanio, non è corretto derivare le stesse conclusioni per i sali di zirconio.

Altri concianti quali quelli vegetali, sintetici e aldeidi interessano, in linea di principio, il corso d'acqua di superficie. Si presentano problemi dovuti alla loro bassa biodegradabilità e alla loro tossicità per la vita acquatica.

I **Tannini vegetali** sono composti polifenolici.

Gli scarichi sono altamente carichi in COD e mostrano una biodegradabilità bassa. Un problema ulteriore può essere il contenuto di fenoli ed il colore di questi effluenti.

I **Concianti sintetici**, le **Resine** e i **Poliacrilati** sono agenti usati alternativamente o in aggiunta a tannini vegetali e concianti al cromo.

I *concianti sintetici* possono causare un alto COD e, inoltre, la degradazione dei polifenoli sulfonati, sia in condizioni aerobiche che in condizioni anaerobiche, risulta insufficiente. I prodotti di degradazione dei polifenoli sulfonati (e i fenoli stessi) sono sostanze fortemente inquinanti. Anche se hanno tossicità acquatica acuta bassa, la loro persistenza e mobilità sono considerate negative per l'acqua potabile. Poiché questi concianti reagiscono con proteine possono sorgere problemi per l'ambiente; sono presenti casi di effetti negativi sia sugli animali acquatici sia sui batteri degli impianti di trattamento dei reflui (inibizione dell'azione biologica).

I polifenoli sulfonati sono usati anche come agenti disperdenti, tensioattivi, stabilizzanti e, pertanto, le sorgenti di scarico, nelle varie fasi del ciclo, risultano svariate e non solo limitate a quelle presenti nella fase di concia.

Le *resine* contengono concentrazioni (basse) di formaldeide libera e di cariche inerti.

I condensati acidi acrilici esistono in un numero ampio di composti. Il monomero acido acrilico è cancerogeno, ma la tossicità acquatica è bassa. Gli acidi acrilici ed i condensati sono, in condizioni aerobiche e anaerobiche, biodegradabili.

La *glutarialdeide* è l'**aldeide** più comunemente usata, ma la formaldeide è ancora usata. Le aldeidi devono essere gestite attentamente possono provocare gravi danni alla salute dei lavoratori nelle concerie. Queste sostanze reagiscono completamente con le proteine presenti sia nel pellame in lavorazione sia negli scarichi finali e, pertanto, non generano problemi ambientali nei trattamenti di fine processo.

3.1.5 Solventi organici

Altri solventi organici, oltre alle aldeidi menzionate precedentemente, sono usati principalmente nei processi di rifinitura¹² ma possono essere adoperate anche nelle fasi di sgrassaggio. In conseguenza della loro volatilità, i solventi organici sono emessi essenzialmente in aria ma possono presentarsi anche negli scarichi. Parecchi composti organici sono potenzialmente tossici per l'essere umano e l'ambiente; inoltre, reazioni chimiche in atmosfera contribuiscono alla riduzione dello strato di ozono. L'entrata in vigore della Direttiva 99/13¹³ comporterà, per le concerie, una modifica sia delle fasi di rifinitura sia di quelle di sgrassaggio. La tabella 3.2.1. mostra alcuni dei solventi utilizzati nell'industria conciaria nelle fasi di rifinitura

Composti organici clorurati possono essere liberati nei seguenti processi: rinverdimento, sgrassaggio, tintura, ingrasso e rifinitura. Sono presenti o per l'utilizzo di solvente puro oppure perché prodotti come pesticidi e ausiliari, usati nel processo di rifinitura, possono contenere composti organici alogenati (vd. tabella sotto). Percloroetilene, monoclorigenone e perclorigenone sono esempi di solventi organici alogenati usati per lo sgrassaggio di pelli di pecora e di maiale.

¹² Essenzialmente nella rifinitura a spruzzo con grossi volumi di aria

¹³ La Direttiva 99/13 della Commissione Europea limita le emissioni di composti organici volatili e la sua entrata in vigore nei Paesi membri comporterà una notevole diminuzione dell'inquinamento atmosferico da solventi.

Esteri	Eteri glicolici
acetato di isopropile	2-etossietanolo
n-butilacetato	2-butoossietanolo
acetato di etile	2-etossietilacetato
n-propilacetato	1-metossi-2-propanolo
Alcoli	Chetoni
alcol metilico	acetone
alcol etilico	metiletilchetone
alcol propilico	metilisobutilchetone
alcol isopropilico	cicloesano
Idrocarburi	
xilolo	
toluolo	

Tab. 3.2.1: Alcuni solventi organici usati nella rifinitura¹⁴

La tabella 3.2.2 fornisce un'indicazione sul consumo di solventi nel distretto conciario veneto e la sensibile riduzione negli anni nonostante vi sia stato un incremento nei prodotti finiti.

Anno	Consumo solventi (tonnellate)	Produzione (migliaia di m2)
1996	18.439	124.516
1997	17.128	128.145
1998	15.295	132.856
1999	13.489	142.870
2000	12.852	165.221
2001	12.744	160.766
2002	11.663	175.788

Tab. 3.2.2: Consumi di solvente e produzione nel distretto conciario veneto¹⁵

3.1.6 Tensioattivi

Tensioattivi possono essere aggiunti come agenti principali di reazione o emulsionanti ma anche come agenti di riduzione dell'abrasione, agenti impermeabilizzanti o agenti anti-elettrostatici. Possono anche essere aggiunti per permettere la dispersione degli oli in acqua. I tensioattivi usati nelle conerie possono dividersi essenzialmente in tre categorie:

Tensioattivi non ionici: Sono utilizzati comunemente come detergenti per pulire la pelle e per emulsionare e rimuovere i grassi. Possono essere polietossilati aromatici o alifatici. I ben noti etossilati nonilfenolici (utilizzati come detergenti e agenti di ingrasso) non solo degradano solo parzialmente in condizioni aerobiche, ma ancora di maggiore importanza è la formazione di metaboliti fenolici di degradazione, che sono altamente tossici per gli ambienti acquatici.

Ancora, i prodotti di degradazione come il nonilfenolo sono accumulati nel fango da trattamento.

Tensioattivi anionici, quali i solfonati alifatici, gli etere solfonati e i solfati acidi grassi possono essere utilizzati nello sgrassaggio e nella fase di tintura. Possono comportare problemi di degradazione (sia aerobico che anaerobico).

Solfonati alchilbenzenici sono prontamente biodegradabili e sono in uso nelle conerie.

¹⁴ BREF

¹⁵ Unione nazionale industria conciaria: Rapporto ambientale 2003

Tensioattivi cationici, quali sali quaternari dell'ammoniaca, sono usati come agenti tensioattivi, agenti complessanti e battericidi. Sono soltanto parzialmente biodegradabili.

3.1.7 Agenti di ingrasso

Gli agenti di ingrasso possono essere o insolubili in acqua oppure, alternativamente, emulsionabili o solubili in acqua. I prodotti insolubili includono sia esteri acidi grassi sia prodotti petrochimici. Tramite solfonazione o altri processi chimici, gli agenti di ingrasso possono essere resi emulsionabili in acqua.

3.1.8 Altri agenti di post-concia

Per correggere le proprietà idrofile del cuoio dovuto alla precedente aggiunta di tensioattivi o per impregnare le pelli per ottenere proprietà di impermeabilizzazione, vengono usate sostanze grasse (naturali, minerali, sintetiche), polimeri, i policondensati, composti complessanti acidi metallici, derivati siliconici e composti organici perfluorurati.

I composti organici perfluorurati sono alla base degli agenti olio-repellenti applicati al pellame.

Come agenti ignifughi possono essere utilizzati prodotti a base di fosforo, di triossido di antimonio, di altri ossidi metallici e di composti azotati.

Questi agenti contribuiscono ad aumentare non soltanto il COD e BOD, ma a volte anche gli alogeni organici.

Agenti sequestranti e agenti bagnanti sono sostanze problematiche dovuto alla loro capacità di formare complessi stabili con metalli pesanti. Gli esteri acidi fosforici sono usati come agenti bagnanti ed emulsionanti (p.es tributossietilfosfato) e possono comportare un notevole impatto ambientale in conseguenza della loro solubilità in acqua e della bassa biodegradabilità.

Altri agenti complessanti sono usati nella concia al cromo come agenti mascheranti; con questi, il conciante al cromo dà spesso una pelle più soffice e piena. Gli acidi carbossilici e bicarbossilici con i rispettivi sali agiscono da agenti mascheranti. Gli acidi bicarbossilici causano problemi durante la precipitazione del cromo nel trattamento degli scarichi.

3.1.9 Coloranti e ausiliari

3.1.9.1 Coloranti

Le concerie possono utilizzare oltre 100 tipologie diverse di coloranti. Per tale motivo risulta necessario classificare i coloranti in diverse famiglie.

Molti coloranti sono difficili da biodegradare (incremento del COD, BOD e solidi sospesi) e nel caso di alcune tinture reattive potrebbero contribuire ad incrementare i livelli degli alogeni organici negli scarichi. L'industria del cuoio usa ampiamente coloranti anionici, che sono divisi nelle seguenti famiglie:

- Coloranti acidi
- Coloranti diretti
- Coloranti additivi
- Coloranti pre-metallizzati
- Coloranti allo zolfo

Dal punto di vista chimico la maggior parte dei coloranti sono azoici; particolare attenzione deve essere posta per questi coloranti in quanto possono decomporsi in ammine cancerogene.

Esperimenti condotti mostrano che tinture premetallizzate non alterano significativamente la compostabilità delle rasature provenienti dalla concia non al cromo. Le rasature che contengono queste tinture sono degradabili tranne per quelle che contengono rame. Il rame ha proprietà fungicide e battericide; pertanto, alte concentrazioni inibiscono la degradazione.

I coloranti vegetali sono estratti naturali. Queste tinture danno una gamma limitata di colore confrontata alla gamma fornita da altri tipi di coloranti.

3.1.9.2 Ausiliari di tintura

Durante le fasi di tintura possono essere utilizzati vari ausiliari e precisamente:

- tensioattivi (come agenti disperdenti: esteri acidi, ammidi)
- solventi (per migliorare la dissoluzione dei coloranti in acqua: alcoli, esteri, poliol)
- sequestranti (addizionati all'acqua: nitrilotriacetato, polifosfato, acidi carbossilici)
- regolatori di pH (acidi organici)
- agenti antischiuma (miscugli di alcoli)
- agenti di fissaggio (composti di ammonio, agenti complessanti, sali metallici).

3.1.10 Prodotti di rifinizione

I componenti di base delle finiture sono i leganti, i coloranti (pigmenti e tinture), gli ausiliari e le vernici.

Leganti

E' il costituente principale del rivestimento. Lega i pigmenti ed altri materiali e, grazie alle proprietà adesive, fa aderire il rivestimento alla pelle.

Coloranti

I coloranti includono le tinture ed i pigmenti. Le tinture usate nella rifinizione sono nella forma liquida e sono generalmente tinture premetallizzate.

I pigmenti sono gli agenti coloranti più usati nelle operazioni di rifinizione. I tipi principali di pigmenti sono organici ed inorganici. I pigmenti inorganici che contengono il piombo, cromati o il cadmio sono noti per essere tossici.

Reticolanti

I reticolanti sono usati per unire i vari polimeri nella formulazione e riducono la solubilità in acqua dei composti. I seguenti agenti possono essere usati

- Poliisocianati
- Resine epossidiche
- Formaldeide
- Ossidi metallici

Vernici e emulsioni

Le emulsioni formano la parte superiore del rivestimento. Le lacche sono formate disciogliendo la nitrocellulosa nei solventi. Queste soluzioni possono essere emulsionate con acqua e tensioattivi per dare emulsioni della lacca.

3.1.11 Pesticidi

I pesticidi possono essere applicati in vari processi della conceria per proteggere il substrato dall'attacco batterico o fungoso. È importante capire che i pesticidi sono un sottogruppo degli antiparassitari e sono divisi in due categorie principali:

- I **battericidi** sono usati principalmente all'inizio del processo di fabbricazione di cuoio, quando cuoio e pelli sono più vulnerabili alla degradazione batterica.
- I **fungicidi** sono usati dalla fase di piclaggio alla fase di asciugatura, perché le condizioni del pH in queste fasi sono ideali per lo sviluppo della muffa.

I pesticidi possono avere effetti negativi nel trattamento biologico degli scarichi.

3.2 Acqua primaria e scarichi

Il consumo d'acqua (vedi percentuale nella tabella 3.3) consiste di due componenti principali: acqua di processo e acqua tecnica usata per la produzione di energia, per il trattamento degli scarichi, per scopi igienico-sanitari.

Una parte delle concerie effettua il prelievo delle acque ad uso industriale da pozzi di proprietà inseriti nel sito produttivo; in altri casi possono riscontrarsi approvvigionamenti idrici da acquedotti industriali. Ogni conceria utilizza in media 136 litri di acqua per metro quadrato di prodotto¹⁶.

CONSUMO DI ACQUA	% (valori medi)
Rinverdimento	15 - 25
Calcinazione, Lavaggio	23 - 27
Decalcinazione, Macerazione, Lavaggio	10 - 15
TOTALE operazioni di Pre-Concia	50 - 65
Piclaggio, Concia, Lavaggio dopo Concia, Neutralizzazione, Lavaggio	10
Ri-Concia, Tintura, Ingrassaggio, Lavaggio	30
TOTALE operazioni di Concia e Post-Concia	30 - 40
rifinitura	10
TOTALE COMPLESSIVO	100

TAB. 3.3 Consumi % di acqua nelle varie fasi del processo per una conceria convenzionale

Per il polo industriale conciario si riportano in tabella 3.3.1 i dati relativi ai quantitativi annui di acqua denunciati dalle industrie (settori: conciario, chimico, sottoprodotti, etc.) ai consorzi di depurazione, dal 1985 ad oggi. Si può innanzitutto osservare il progressivo aumento dei consumi, particolarmente rilevante negli ultimi due anni (+15% nel 1994 e +3% nel 1995), che può essere parzialmente ricondotto al corrispondente incremento di produzione (+17% pelli e +13% cuoio nel 1994; +10% pelli e +2% cuoio nel 1995). Si può inoltre osservare che Santa Croce sull'Arno, il comune caratterizzato dalla più alta concentrazione dell'industria conciaria, rappresenta da solo circa il 50% dei consumi idrici dell'intero comprensorio. Sempre a proposito dei dati sul consumo industriale di acqua, c'è ancora da osservare che l'acqua viene estratta da pozzi privati, e questo rende difficile il reperimento di dati. Nel Comune di Santa Croce sull'Arno, a partire dal 1984, è stato avviato un lavoro di monitoraggio e controllo periodico dei pozzi, ed esiste pertanto una significativa serie storica di dati sugli emungimenti, sui livelli piezometrici e sulle caratteristiche chimico-fisiche delle acque di falda.

¹⁶ Unione nazionale industria conciaria: rapporto ambientale 2003

Anno	Santa Croce	Castelfranco	Fucecchio	San Miniato	TOTALE
1985	2.816.320	499.538	1.074.197	976.661	5.366.716
1986	2.870.967	544.555	1.050.496	939.817	5.405.835
1987	2.749.983	535.058	1.104.283	939.628	5.328.952
1988	2.647.882	516.248	1.029.631	917.346	5.111.107
1989	2.744.621	575.473	1.105.601	873.669	5.299.364
1990	2.752.740	570.600	1.095.239	906.613	5.325.192
1991	2.800.291	579.593	1.097.618	976.945	5.454.447
1992	2.854.711	573.622	1.102.694	968.975	5.500.002
1993	2.786.870	633.204	1.071.510	969.000	5.460.584
1994	3.193.040	740.698	1.263.468	1.090.000	6.287.206
1995	3.276.743	794.608	1.261.312	1.161.000	6.493.663

Tabella 3.3.1 - Consumi industriali di acqua (settori: conciario, chimico, sottoprodotti, etc.) nel comprensorio del cuoio dal 1985 ad oggi [mc/anno].

Dopo essere state utilizzate in conceria, le acque vengono convogliate in reti fognarie specifiche e inviate alla depurazione, con un carico inquinante variabile a seconda del tipo di lavorazione effettuato dallo stabilimento.

I parametri più tipici della lavorazione conciaria sono:

- Solidi sospesi
- COD
- BOD
- Azoto totale
- Solfati
- Ammoniaca
- Cloruri
- Cromo III
- Solfuri

È valutato che i prodotti chimici di processo vengono assorbiti per circa il 15 % nel prodotto finale e, quindi, l'85% entra nei flussi degli scarichi o dei rifiuti.

Circa il 60 % del cloruro totale della conceria proviene dal sale usato per la conservazione e liberato negli scarichi provenienti dalla fase di rinverdimento. Il resto proviene dal piclaggio ed in parte dai processi di concia e di tintura.

Una quantità significativa del carico di COD (circa 45 %) e di BOD (circa 50 %) proviene dalla calcinazione/depilazione.

La maggior parte dell'azoto è scaricata nel processo di calcinazione. Le operazioni nel reparto di rinverdimento e depilazione rappresentano in generale circa l'85 % del carico di azoto della conceria.

Circa il 65-70 % del cromo totale negli scarichi proviene dalla concia. Gli scarichi provenienti dai processi nel reparto di riviera (rinverdimento, scarnatura, depilazione e calcinazione) e quelli dal lavaggio sono raccolti insieme. Contengono sporcizia, sangue, escrementi e solfuri. Hanno un contenuto salino elevato e un'alta alcalinità. Gli scarichi dalla decalcinazione e dalla macerazione contengono solfuri, sali di ammonio e sali di calcio ed hanno una bassa alcalinità.

La seguente tabella 3.3.2 fornisce i valori medi dei carichi negli effluenti in ingresso per due concerie e per due impianti di depurazione. Gli impianti di depurazione riguardano gli impianti Cuioidepur e Acquarno in Toscana.

Reflui non trattati	Acqua (mc/tonnellata di pellame grezzo)	Solidi sospesi	BOD	COD	Cromo	Solfuri	Azoto totale	Cloruri
milligrammi/litro								
Impianto n°1 (austria)	50	3000	800-2000	3500-5000	100	100-200	300	
Impianto n°2 (germania)	20-30			4000-9000	100-400	50-200	400-800	
Acquarno		45000	5000	10000-12000	40-60	120	300-400	6000
Cuioidepur		10000		11000-12000	30-40	200		8000

Tab. 3.3.2 Carichi medi per effluenti non trattati

3.3 Rifiuti

I rifiuti derivanti dal ciclo conciario sono di natura molto diversa a secondo dalla fase del ciclo da cui provengono.

L'origine dei rifiuti è rappresentata prevalentemente dall'eliminazione dalle pelli, nei diversi stadi di lavorazione (vd. tab. 3.4), di parti in eccesso o non utili al prodotto finito. Queste generano direttamente cascami o confluiscono nelle acque di scarico che, in fase di depurazione, generano fanghi di risulta. La stragrande maggioranza dei rifiuti prodotti (95%) è riconducibile al processo conciario, mentre solo il 5% circa è costituito da scarti di natura variabile (solitamente riconducibile al packaging).

La seguente tabella fornisce i codici del catasto europeo dei rifiuti per il settore conciario.

- 04 01 01** carniccio e frammenti di calce
- 04 01 02** rifiuti di calcinazione
- 04 01 03 **** bagni di sgrassatura esauriti contenenti solventi senza fase liquida
- 04 01 04** liquido di concia contenente cromo
- 04 01 05** liquido di concia non contenente cromo
- 04 01 06** fanghi, prodotti in particolare dal trattamento in loco degli effluenti, contenenti cromo
- 04 01 07** fanghi, prodotti in particolare dal trattamento in loco degli effluenti, non contenenti cromo
- 04 01 08** cuoio conciato (scarti, cascami, ritagli, polveri di lucidatura) contenenti cromo
- 04 01 09** rifiuti delle operazioni di confezionamento e finitura
- 04 01 99** rifiuti non specificati altrimenti

Nel suddetto elenco i rifiuti univocamente pericolosi (senza voce speculare) sono stati evidenziati con codice e 2 asterischi.

La tab. 3.4 elenca i residui dalle varie fasi del processo produttivo. Nella colonna “ulteriori trattamenti” si indicano le possibili modalità di gestione (anche quelle che non sono BAT).

Fase del processo	Tipo di rifiuto	Contenuto	Possibile recupero/trattamento/smaltimento
Rifilatura	- parti di pellame grezzo (ritagli)	- collagene, pelo, grasso, tessuto connettivo, sangue	- produzione di colla, gelatina - mangime - biogas - trattamento termico - scarica
Conservazione	- sale - salamoia	NaCl e additivi	- scarica
Calcinazione e Depilazione	- pelo, lana	- Materiale ricco di cheratina	- lana commerciabile - produzione di lanolina - fertilizzante, mangime - compostaggio - biogas - scarica
Scarnatura	- Carniccio	- grasso, sangue (contaminati se usati agenti di calcinazione e depilazione)	- Le spaccature possono essere ri-lavorate - produzione di colla, gelatina - recupero di grasso
Spaccatura	- Spaccature calcinate (lato carne)	- vd. carniccio	- compostaggio - biogas - scarica
Sgrassaggio con solvente	- residui di distillazione	- solventi organici e grasso	- riciclaggio dei solventi organici - riutilizzo dei grassi - trattamento termico dei rifiuti contenenti solventi organici non alogenati
Sgrassaggio con acqua		- tensioattivi - grasso emulsionato e non - agenti residui di pre-concia (aldeidi, ecc.)	- recupero del grasso mediante cracking per possibile utilizzo nella cosmetica - trattamento di scarichi con basso pH
Concia e Ri-Concia	- Liquori conciati	- Vd. par. specifico	- recupero del cromo
Spaccatura e Rasatura	- Spaccature e Rasature conciate - Ritagli	- materiale organico	- pannelli di fibre - compostaggio - trattamento termico - scarica
Ingrassaggio	- agenti chimici vari	- Vd. par. specifici	- trattamento e smaltimento secondo le caratteristiche dei prodotti usati
Tintura			
Lavorazioni Meccaniche	- polvere	- Materiale organico	- scarica - trattamento termico
rifinitone (Rivestimento)	- residui - fanghi	- solventi - metalli pesanti - altro (vd. par. specifico)	- scarica - trattamento termico
Rifilatura (finale)	- Ritagi	- pellame	- produzione di pannelli di fibre (per ritagli non resinosi) - scarica - trattamento termico
Trattamento delle emissioni in aria	- In funzione della tecnologia di abbattimento (carboni attivi, fanghi dagli scrubber, polvere dai filtri, ecc.)	Vd. par. specifico	- recupero dei composti organici (p.es. solventi) - fanghi (vd. trattamento degli scarichi) - scarica - trattamento termico
Trattamento degli scarichi	- fanghi	Vd. par. specifico	- riutilizzo in agricoltura - scarica - trattamento termico
Trattamento dei rifiuti	- Residui dal trattamento in-sito	Vd. par. specifico	- riutilizzo in agricoltura - scarica - trattamento termico
Imballaggio	- pallet - carta - plastica - fusti e sacchi vuoti dei prodotti chimici		- riciclaggio - scarica - trattamento termico

Tab. 3.4 Tipologie di rifiuti prodotti

Nella successiva tabella 3.4.1. vengono forniti i valori percentuali dei rifiuti organici prodotti nella lavorazione di pellame bovino conservato mediante salatura¹⁷.

Rifiuti	% sul totale rifiuti (valori medi)
Ritagli sul pellame grezzo	2-5
Spaccature, carniccio (a)	20-30
Rasature (cromo) (a)	20 - 30
Spaccature (cromo) (a)	
Ritagli post concia (cromo)	
Smerigliatura	0.2-1
Tinture, liquori	0.5
Fanghi di depurazione	40-50
Imballaggi	1.5
Nota: (a) I valori dipendono dalle fasi prevalenti in cui avviene la spaccatura (dopo calcinazione o dopo concia)	

TAB. 3.4.1 Valori % dei rifiuti sul totale prodotto

Nella successiva tabella 3.4.2 sono forniti i valori percentuali dei rifiuti prodotti secondo un diverso raggruppamento e avente come fonte l'Unione nazionale dell'industria conciaria¹⁸.

Rifiuti	% sul totale rifiuti (valori medi)
Carniccio	31.2
Fanghi contenenti cromo	22.1
Liquidi di concia	19.1
Rasature, cascami, ritagli	17.5
Indifferenziati	6.9
Fanghi non contenenti cromo	1.8
Pelo e pezzami da calcinazione	1.3
Bagni di sgrassatura	0.1

TAB. 3.4.2 Valori % dei rifiuti sul totale prodotto

Le opzioni di trattamento per rifiuti con elevato contenuto organico includono la separazione dei solidi, produzione di cartone, di foraggio animale, compostaggio, fertilizzante, digestione anaerobica, trattamento termico e discarica.

Di seguito vengono analizzate alcune tipologie peculiari di rifiuti prodotti nelle concerie con particolare riguardo ai rifiuti prodotti nel distretto industriale conciario toscano; i dati forniti sulla produzione di rifiuti delle aziende del distretto sono ricavati dal Piano di gestione dei Rifiuti Speciali Pericolosi e Non della Provincia di Pisa.

3.3.1 Pelli/lana

A seconda delle tecnologie applicate, i peli possono essere separati oppure rilasciati negli scarichi del reparto di rinverdimento e depilazione, contribuendo così all'aumento di COD degli scarichi e il conseguente aumento di fango prodotto nel trattamento degli scarichi.

Ovviamente la lana delle pecore viene venduta come materia prima all'industria tessile.

¹⁷ BREF

¹⁸ Rapporto ambientale 2003

3.3.2 Ritagli/scarnature/spaccature/rasature/polveri

I residui provenienti dalla **rifilatura** iniziale dei pellami grezzi sono composti da pezzi di pellami grezzi, che trasportano conservanti e, potenzialmente, pesticidi o materiale contagioso. Le quantità di ritagli da pellame bovino grezzo salato varia nell'intervallo 2-5 %¹⁹.

I ritagli possono essere prodotti sia prima di iniziare le fasi di lavorazione oppure durante le fasi di scarnatura e spaccatura (vd. tabella 3.4).

I ritagli prodotti nelle ultime fasi della lavorazione (dopo la concia e dopo le prime fasi di finizione) possono essere riciclati per la fabbricazione di prodotti di qualità inferiore.

Il **carniccio** e i residui non conciati della spaccatura sono materiali putrescibili costituiti da proteine e grassi. Contengono, inoltre, prodotti chimici provenienti dalle precedenti fasi del processo. Quindi, in base alla sequenza delle fasi di processo adottata dalla conceria, è possibile rintracciare diversi prodotti chimici nel carniccio (p.es. calce, solfuri) con conseguente necessità di valutare e individuare, caso per caso, le modalità di gestione e smaltimento finale di questo residuo.

Le **spaccature** possono essere generate dopo la calcinazione e dopo la concia.

Le **rasature**, generate quando si porta a spessore il pellame, sono parti più piccole delle spaccature. Le spaccature provenienti dal cuoio conciato, le rasature e la polvere dalle operazioni di rifinitura e lucidatura contengono prodotti chimici di concia. Quindi, qualsiasi decisione sullo smaltimento finale di questi residui è in funzione dei prodotti chimici usati nelle fasi del processo.

Per il distretto conciario è stata stimata una produzione, per le suddette frazioni di circa 130.000 tonnellate/anno di cui 80.000 tonnellate rappresentano la produzione di carniccio; in base alle informazioni presenti nel Piano provinciale, risulta che tale quantitativo di rifiuti viene inviato al riutilizzo (praticamente tutto).

3.3.3 Fanghi dal trattamento degli scarichi

Una composizione tipica dei fanghi dal trattamento degli scarichi è di seguito fornita per le concerie italiane²⁰. I valori indicano le percentuali nel fango proveniente da un trattamento biologico dopo disidratazione.

Descrittore	Min (%)	Max (%)
Contenuto di acqua	55	75
Materia organica	40	75
Materia inorganica	25	60
Carbonio organico	21	38
Ammonio	0.1	1.6
Azoto (organico)	1.3	7
Fosforo	0.01	0.06
Cromo III	0.8	5
Alluminio	0	5
Ferro	0.6	12
Calcio	1	15
Zolfo (totale)	0.7	7

Tab. 3.5 Composizione media dei fanghi da trattamento degli scarichi

Nella tabella 3.5.1 si fornisce la composizione del fango, dopo essiccazione, prodotto dall'impianto di depurazione di Riva Sinistra del fiume Arno, gestito dal Consorzio Cuoio Depur SpA²¹. La produzione

¹⁹ In base alle tecnologie utilizzate è possibile che il valore indicato arrivi fino al 10%.

²⁰ BREF

²¹ L'impianto di depurazione, situato nel comune di San Miniato, tratta i reflui industriali provenienti dagli stabilimenti conciari localizzati sulla riva sinistra del fiume Arno e le acque nere di civili abitazioni. Le concerie di Riva Sinistra operano essenzialmente con la concia vegetale.

di fanghi indicati nel Piano è valutata in circa 80.000 tonnellate/anno²² con una tendenza a un graduale decremento della produzione.

Parametri		Valori
Peso specifico	kg/mc	1.1- 1.2
Umidità	%	10-20
Sostanze organiche totali	%	50-60
Carbonio organico	%	29-35
Azoto totale	%	3.5-4.2
Fosforo totale	%	0.5-0.7
Cloruri	mg/kg	6000 – 80000
Solfati	mg/kg	2000 - 3000
Piombo	mg/kg	250-300
Nichel	mg/kg	20-30
Cadmio	mg/kg	< 0.1
Rame	mg/kg	50-70
Mercurio	mg/kg	<1
Cromo VI	mg/kg	Assente
Cromo III	%	0.15 – 0.3
Alluminio	%	0.5- 0.6
Zinco	%	0.01 – 0.02
Ferro	%	<1.5
Calcio	%	<10
Salmonelle	%	Assenti

Tab. 3.5.1 Composizione del fango essiccato di Riva Sinistra

Per quanto riguarda, invece, la produzione di fanghi degli impianti di Riva Destra (S. Croce²³, Fucecchio²⁴, Castelfranco²⁵) complessivamente si ha una produzione fanghi di circa 150.000 tonnellate/anno (per i 3 impianti rispettivamente: 120.000; 20.000; 10.000).

Nella seguente tabella 3.5.2 viene fornito un esempio di composizione del fango di Riva Destra.

PARAMETRI		VALORE
Peso specifico	gr/mc	1,0÷1,2
Umidità	%	60÷70
Sostanza organica totale	%	37÷45
Carbonio organico	%	21÷26
Azoto totale	%	2,0÷3,5
Fosforo totale	%	0,4÷0,6
Cloruri	mg/kg	6000÷8000
Solfati	mg/kg	3000÷4000
Piombo	mg/kg	240÷300
Nichel	mg/kg	30÷60
Cadmio	mg/kg	< 0,1
Rame	mg/kg	50÷70
Mercurio	mg/kg	< 2,0
Cromo VI	mg/kg	< 0,1

²² Arrivano all'impianto circa 1.300.000 mc/anno di reflui industriali e 1.200.000 mc/anno di acque nere civili dei comuni associati

²³ L'impianto di S. Croce è gestito dalla Aquarno S.p.A.; il depuratore tratta tutti gli scarichi industriali (ca. 3.600.000 mc/anno di acque del settore conciaro) e civili (ca. 1.000.000 mc/anno)

²⁴ L'impianto di Ponte a Cappiano è gestito dal Consorzio Conciatori di Fucecchio; ha una potenzialità di depurazione di circa 5.000 mc/giorno di scarichi sia del settore conciaro che civili. Depura ca. 800.000 mc/anno di acque del settore conciaro e ca. 400.000 mc/anno di scarichi civili di alcune frazioni del comune di Fucecchio

²⁵ L'impianto di Castelfranco è gestito dal Consorzio depuratore di Castelfranco; tratta 500.000 mc/anno di acque del settore conciaro e 500.000 mc/anno di scarichi civili del Comune di Castelfranco

PARAMETRI		VALORE
Cromo III	%	0,6÷0,8
Alluminio	%	0,3÷0,6
Zinco	%	< 0,2
Ferro	%	< 2,5
Calcio	%	<20
Salmonelle	mpn	< 10 ³

Tab. 3.5.2 Composizione del fango di Riva Destra

Le modalità di smaltimento dei fanghi possono riassumersi essenzialmente in:

- discarica
- digestione anaerobica
- utilizzo in agricoltura
- trattamento termico

Lo smaltimento in discarica, sebbene la modalità più utilizzata, diventerà molto difficile da perseguire in virtù delle “Direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche” approvata in Italia con il D.Lgs 36/2003.²⁶

La digestione anaerobica dei fanghi non risulta essere ancora una tecnologia comune in quanto richiede una gestione complessa per ottenere risultati soddisfacenti; in ogni caso si riesce a conseguire una riduzione del carico organico del rifiuto.

Lo spandimento in agricoltura, sebbene praticato, risulta problematico e, quindi, è da ritenere che in futuro si farà sempre meno ricorso a questa metodologia di smaltimento. I motivi sono da ricercarsi principalmente in:

- contaminazione del terreno con cromo, pesticidi, altri elementi patogeni e inquinanti;
- saturazione del terreno di elementi nutritivi;
- problematiche legate al trasporto dei fanghi;
- problemi legati agli odori emessi nelle aree circostanti il terreno ove avviene lo spandimento.

Il pretrattamento anaerobico o il compostaggio possono ridurre alcuni dei suddetti impatti ma nella maggior parte dei casi non risultano sufficienti (in particolare per i limiti sul carbonio totale).

Il trattamento termico dei fanghi (incenerimento, gassificazione, pirolisi) richiede un forte controllo sulle emissioni con conseguente elevati costi (sia di investimento che di gestione) della tecnologia. Rimane, inoltre, il problema dello smaltimento finale dei residui (sebbene meno difficoltoso rispetto al fango tal quale).²⁷ Anche l'eventuale utilizzo nel settore dei laterizi risulta difficoltosa a causa dei possibili inquinanti emessi.²⁸

²⁶ L'agenzia ambientale tedesca (UBA) ritiene che un trattamento anaerobico oppure la pirolisi dei fanghi non risultano sufficienti a garantire una riduzione del carico organico dei fanghi e il conseguente smaltimento in discarica rispettando i limiti della Direttiva. Il D.Lgs 36/2003 è stato reso completamente operativo con il DM del Ministero dell'Ambiente del 13 marzo 2003, che ha individuato i criteri di ammissibilità dei rifiuti nelle discariche per rifiuti inerti, non pericolosi e pericolosi.

²⁷ Uno studio condotto in Austria ha evidenziato la riduzione di circa il 10% di Cromo III in Cromo VI (cancerogeno) durante l'incenerimento dei fanghi.

²⁸ Il riciclaggio degli scarti provenienti da concerie, siano essi fanghi di smaltimento o residui di pelli conciate appare problematico per via del loro contenuto in elementi inquinanti, in primis cromo. Infatti, tali fanghi sono potenzialmente utilizzabili come combustibili in funzione del loro non trascurabile potere calorico, ma dovrebbero essere sottoposti a continui controlli tossicologici ed ambientali.

Per i reflui del comprensorio di Santa Croce, la presenza, nelle acque da depurare, di un elevato contenuto di sali ammoniacali richiede uno stadio di ossidazione, nitrificazione e denitrificazione; i sali di cromo, invece, vengono in genere recuperati a parte, mediante precipitazione con soda, in modo da evitare la presenza di cromo nell'acqua in ingresso alla fase di depurazione biologica.

I fanghi di idrossido di cromo, derivanti dal suddetto processo di precipitazione, vengono disidratati mediante filtropressa e ridisciolti in acido solforico concentrato; la soluzione ottenuta viene portata a un livello di basicità corrispondente alla formazione di solfato basico di cromo che viene riciclato nel processo di concia. I fanghi dalla depurazione biologica vengono ispessiti su filtropresse e successivamente essiccati presso l'impianto Cuoiodepur.

3.3.4 Altri residui

Di seguito si descrivono brevemente gli altri residui che si producono nelle fasi di lavorazione in conceria e un accenno sulla possibilità di recupero degli stessi all'interno delle stesse conchiere.

Sale: può essere riutilizzato, se sufficientemente pulito, per la conservazione o nei liquori di piclaggio.

Solventi organici: possono essere riutilizzati in processi secondari (pulizia); in alcuni casi i solventi organici possono distillati per essere riutilizzati nel processo.

Residui di prodotti chimici: tali residui non trovano riutilizzo e devono essere smaltiti in appositi impianti di smaltimento.

Residui di sgrassaggio: contengono grassi, solventi organici e tensioattivi. I grassi e i solventi possono essere recuperati oppure inviati a appositi impianti di smaltimento.

Fanghi da finizione: contengono sostanze pericolose e devono essere trattati prima dello smaltimento finale (incenerimento, discarica).

Carboni attivi dall'abbattimento delle emissioni: i carboni attivi possono essere rigenerati varie volte ma poi devono essere trattati e smaltiti.

Imballaggi: conferimento ai consorzi di recupero per il recupero degli stessi

La seguente tabella 3.5.1 riassume le opzioni di recupero/smaltimento delle suddette frazioni.

	Sale	Solventi	Residui chimici	Grasso da sgrassaggio	Fanghi da finizione	Carboni attivi	Imballaggi
Riutilizzo nel processo	x	x					x
Trattamento fisico-chimico	x	x	x	x		x	
Trattamento termico		x	x				
Altri riutilizzi		x		x			
Consorzi di filiera							x
Discarica					x	x	x

Tab. 3.5.1: Opzioni di recupero/smaltimento di alcune frazioni di rifiuti

3.3.5 Dati MUD a livello Regionale

A livello regionale i rifiuti prodotti, desunti dall'elaborazione MUD, risultano i seguenti:

ISTAT	Denominazione	Prodotto (1999)	Prodotto (2000)	Prodotto (2001)
19100	Preparazione e concia del cuoio	199.751,46	218.746,17	225.540,30
19200	Fabbricazione di articoli da viaggio, borse, articoli da correggiaio e selleria	2.069,75	1.228,60	1.210,99
19300	Fabbricazione di calzature	645,25	428,09	552,95
19301	Fabbricazione di calzature non in gomma	4.729,84	4.497,61	4.915,00
19302	Fabbricazione di parti e accessori per calzature non in gomma	9.569,29	10.309,47	10.186,38
19303	Fabbricazione di calzature, suole e tacchi in gomma e plastica	1.394,52	1.687,47	1.567,76
TOTALE		218.160,11	236.897,39	243.973,39

Tab. 3.5.2: Rifiuti prodotti a livello regionale nel settore conciario (elaborazione dati MUD) in funzione della specializzazione (ISTAT)

La seguente tabella fornisce la produzione dei rifiuti specifici di settore in base alla classificazione indicata dalla Decisione 2000/532/CE e s.m.i.

CER	NP/P	Prodotto (1999)	Prodotto (2000)	Prodotto (2001)
040101		2.698,14	-	4.202,15
040102		-	1.965,77	-
040103	P	14,58	-	-
040104		92.834,29	98.131,14	91.430,32
040105		1.524,37	3.004,89	8.786,93
040106		5.018,89	5.059,95	14.626,88
040107		11.187,27	13.868,92	20.838,23
040108		57.757,25	62.670,76	54.748,90
040109		2.571,41	2.521,44	3.149,65
040199		34.046,53	35.386,97	32.758,64

Tab. 3.5.3: Rifiuti principali prodotti a livello regionale nel settore conciario (elaborazione dati MUD)

Dalla precedente tabella si nota come i principali rifiuti prodotti dal settore risultano:

- 040104 liquido di concia contenente cromo
- 040108 cuoio conciato (scarti, cascami, ritagli, polveri di lucidatura) contenenti cromo
- 040106 fanghi contenenti cromo
- 040107 fanghi non contenenti cromo

Ai suddetti quantitativi di rifiuti devono poi essere aggiunti quelli derivanti dalla depurazione, presso i depuratori centralizzati, dei reflui delle concerie.

Tali rifiuti possono essere quantificati in circa **200.000 tonnellate** di fanghi all'anno.

3.4 Aria

Gli idrocarburi alogenati richiedono un'attenzione speciale, poiché alcuni di questi costituiscono un alto rischio ambientale. Sono usati principalmente nello sgrassaggio delle pelli di pecora. Le emissioni in aria più importanti sono: solfuri dal reparto di rinverdimento e depilazione e dal trattamento degli scarichi; ammoniaca dal reparto di rinverdimento e depilazione, dalle fasi di concia e post-concia; H₂S nelle fasi di post-concia; polveri da varie operazioni come per esempio l'immagazzinamento e movimentazione dei prodotti chimici polverosi, rasatura secca, ecc.

3.5 Energia

Circa l'85 % di tutto il consumo di energia è costituita da energia termica e il 15 % da energia elettrica. Molte concerie hanno una o più caldaie per la produzione di vapore. Un'indagine effettuata per confrontare il consumo di energia fra concerie europee ha rivelato che il consumo di energia può variare da 9.3 a 42 GJ per tonnellata di materiale grezzo.

3.6 Rumore

Alcune operazioni meccaniche sono sorgenti di rumore e vibrazioni.

3.7 Consumi e emissioni tipiche delle fasi del processo produttivo

Questa sezione esplora in dettaglio quali emissioni e livelli di consumo è probabile prevedere nelle concerie per quelle fasi per cui è stato ritenuto necessario tale approfondimento.

3.7.1 Rifilatura

I ritagli possono essere smaltiti o possono essere venduti come sottoprodotti, per la produzione di colla o gelatine; per quanto possibile, possono essere sottoposti a un'ulteriore fase di concia. Laddove il pellame grezzo non sia stato trattato per una lunga conservazione, i ritagli risultano essere putrescibili.

3.7.2 Conservazione

C'è una larga scelta di metodi per impedire la degradazione del pellame grezzo che non può essere lavorato immediatamente.

I metodi di conservazione di lunga durata sono:

1. Conservazione con sale
2. Essiccazione
3. Conservazione a secco con sale.

L'obiettivo della **conservazione con sale** consiste nell'inibizione della crescita batterica mediante l'abbassamento del contenuto di umidità nel pellame; per tempi di conservazione molto lunghi potrebbe essere richiesto di ripetere il trattamento. Il trattamento può avvenire cospargendo la pelle distesa con il sale oppure immergendo il pellame in una soluzione salina contenuta in un bottale rotante. La quantità di sale (cloruro di sodio) usata dipende in gran parte dal tempo di immagazzinamento richiesto, ma è in genere il 15 % del peso del pellame.

Le pelli che provengono da paesi con un clima molto caldo possono essere state **essiccate o salate a secco**. In tal caso le pelli possono contenere pesticidi aggiunti o direttamente al pellame o al sale utilizzato per la salatura.

I metodi di breve durata sono:

1. Ghiaccio
2. Conservazione in celle frigorifere
3. Uso di pesticidi

La conservazione a freddo risulta perseguibile laddove il tempo trascorso tra la macellazione e la lavorazione in conceria risulta all'incirca inferiore a 6-8 giorni. A tale scopo possono essere utilizzate alternativamente:

- ghiaccio macinato
- una soluzione di acqua e ghiaccio
- conservazione in celle frigorifere

La conservazione a freddo evita l'utilizzo di sale ma, come controindicazione, possono sorgere problemi laddove i tempi di trasporto (a meno che non avvenga in celle frigorifere) risultino elevati.

In generale non ci sono pesticidi usati nella conservazione del pellame grezzo di bovino in Europa. Tuttavia, il pellame importato dal Sudamerica, Estremo-Oriente, Africa o India, può ancora essere trattato con pesticidi già vietati nella CEE (p.es. esacloruro di benzene).

Bisogna rilevare che è possibile incontrare tracce di biocidi a seguito del pretrattamento alla macellazione effettuato in molti impianti di macellazione.

Emissioni

Il sale, i pesticidi e gli antiparassitari possono essere trovati insieme negli effluenti dopo che le specifiche operazioni nelle fasi risultano effettuate. Il pellame salato e in salamoia può produrre una soluzione lisciviale contaminata con sporcizia, batteri, sangue, sale ecc. Ci può anche essere sale residuo solido dal processo di conservazione che deve essere smaltito. Non è comune ri-utilizzare il sale in quanto ciò aumenta il rischio di contaminazione con i batteri che tollerano il sale.

3.7.3 Operazioni nel reparto di Riviera

3.7.3.1 Rinverdimento

Il rinverdimento avviene in reattori (bottali) riempiti di acqua. Il consumo di acqua può essere tra il 200% (pellame pulito) e 3000 % (pellame secco o molto sporco) del peso del pellame. In alcuni casi pesticidi possono essere aggiunti al liquore per minimizzare il danneggiamento batterico del pellame.

Emissioni

Il liquore di rinverdimento è scaricato all'impianto di trattamento. Lo scarico contiene sporcizia, escrementi, sangue, grasso e altri componenti del pellame; ciò provoca un aumento di COD nell'effluente. Inoltre, per pellame conservato con sale, l'effluente contiene la maggior parte del sale e dei pesticidi presenti sul pellame. In più, gli additivi aggiunti in questa fase rimangono nel liquore. I composti organici clorurati generati così come i prodotti di reazione dell'ipoclorito con la materia organica contribuiscono alla formazione di alogeni organici.

Nella seguente tabella 3.6 sono indicati alcuni valori (da quattro conerie diverse in Europa) degli inquinanti presenti nelle acque di scarico provenienti dalla fase di rinverdimento. La sensibile differenza di alcuni parametri è in funzione dal tipo di pellame, del processo adottato di rinverdimento e dalle specifiche richieste sul prodotto finale.

Inquinanti nei reflui	Frequenza	Carichi inquinanti nei processi tradizionali di rinverdimento per pelli bovine salate (kg/tonnellata di pellame grezzo)			
		Fonte n°1	Fonte n°2	Fonte n°3	Fonte n°4
Totale solidi					160
Solidi sospesi	S	15		15	15
COD	S	40		30-50	27
BOD	S	8-10		8-10	10
Cloruri	F	200 ± 50	60 -200	200 ± 50	85
Biocidi	F				
Detergenti	F				
Enzimi	R				
Note per la voce frequenza: S=sempre; F=frequentemente; R=raramente					

Tab. 3.6: Inquinanti nei reflui dalla fase di di rinverdimento²⁹

Il 60% dei cloruri prodotti dalle concerie scaturiscono dal sale usato nella conservazione; il rimanente 40% dalle fasi di piclaggio e di concia.

3.7.3.2 Calcinazione & depilazione

La depilazione e la calcinazione del pellame generalmente avvengono nello stesso liquore. La fase richiede l'uso di agenti alcalini per attaccare i peli. I seguenti prodotti chimici sono comunemente usati a questo fine:

- Solfuro di sodio
- Solfuro idrogenato di sodio
- Calce
- Tensioattivi
- Enzimi
- Ammini

La soluzione liquida maggiormente utilizzata per questa fase risulta essere composta da: acqua 150-400%³⁰, 3-6% di calce idrata, 1-5% solfuro di sodio (qualche volta anche il solfuro idrogenato di sodio).

Alcune concerie possono utilizzare mercaptani, ammini o enzimi in sostituzione dei solfuri.

Emissioni

Gli effluenti di calcinazione e di depilazione sono caratterizzati da un'alta alcalinità, da un alto contenuto di solfuri e di un alto valore di COD e di solidi sospesi. È valutato che il carico di inquinante del processo di calcinazione rappresenta più del 50% dei solidi sospesi totali e più del 70% del carico di BOD del reparto di riviera. Un quarto delle emissioni generalizzate di azoto proviene dalla calcinazione e dalla depilazione. I solfuri potrebbero essere liberati in aria da qualsiasi effluente che trasporta solfuri (liquori spenti, liquori riciclati, acqua di lavaggio, ecc.) così come dal pellame se il pH cala sotto 9.

²⁹ BREF

³⁰ La % indicata per l'acqua tiene conto delle successive fasi di lavaggio.

3.7.3.3 Verniciatura e rimozione per le pelli di pecora

La vernice spruzzata sul lato carne delle pelli di pecora, per la preparazione della fase di rimozione della lana, consiste generalmente di una miscela di acqua, calce e solfuro di sodio o solfuro idrogenato di sodio.

Dopo la spruzzatura, si lascia agire la vernice sulle radici dei peli per facilitare la successiva fase di rimozione della lana.

Emissioni

La vernice utilizzata rimane normalmente nelle pelli e viene trasportata completamente alla fase di calcinazione ove risulta esserci un residuo minimo di vernice da smaltire. La rimozione della lana può comportare che alcune lane siano scartate laddove siano considerate di qualità inferiore o contaminate da vernice.

3.7.3.4 Lavorazione della lana

La lana è lavata prima di essere cardata e asciugata in un tunnel di asciugatura. Dopo questa fase, la lana è imballata e venduta.

Emissioni

L'effluente delle fasi di lavaggio della lana è inviato al trattamento e contiene sporcizia, grasso e solfuri. In questa fase può essere liberato H₂S.

3.7.3.5 Scarnatura

Le operazioni di scarnatura tendono a eliminare grasso e tessuto connettivo dal lato carne del pellame. La fase può avvenire sul pellame appena macellato (prima, quindi, di qualsiasi altra operazione), sul pellame salato, sul pellame calcinato oppure sul pellame piclato. Le macchine utilizzate per la fase di scarnatura utilizzano essenzialmente solo acqua per il lavaggio della pelle e per il trasporto del carniccio.

Emissioni

Dal 10 al 40 % del peso del pellame è rimosso appena dopo la macellazione. Rispetto alla fase in cui avviene, il carniccio può essere putrescibile.

3.7.3.6 Spaccatura

L'operazione di spaccatura avviene sul pellame già trattato in qualche fase del processo di lavorazione e, pertanto, la fase può essere condotta su:

- pelli calcinate
- pelli piclate
- pelli conciate
- croste

Ovviamente, prima avviene la fase di spaccatura e meno materiale inutile deve essere lavorato nelle fasi successive (con conseguente minor consumo di acqua e prodotti chimici). Pertanto risulterebbe consigliabile effettuare la spaccatura sul pellame calcinato. Ciononostante, molte concerie non effettuano la spaccatura in tale fase in onseguenza delle specifiche richieste al prodotto finale.

Emissioni

L'operazione genera uno strato fiore e uno strato carne. Se lo strato carne è abbastanza spesso può essere lavorato per ottenere tipi particolari di pelle. Le spaccature (strato carne) ottenute da pelli già calcinate e che sono troppo sottili per ottenere un prodotto finito possono essere vendute per la produzione di gelatina e colla.

Le spaccature ottenute da pelli già conciate e che sono troppo sottili per ottenere un prodotto finito possono essere vendute per la produzione di cartone speciale oppure inviato in discarica.

Le spaccature contengono residui chimici dipendenti dalla fase in cui avviene l'operazione.

3.7.4 Operazioni nel reparto di concia

3.7.4.1 Decalcinazione e macerazione

Per ridurre l'alcalinità e rimuovere la calce dal pellame calcinato, viene adoperata una combinazione di lavaggi e di agenti di decalcinazione. Generalmente, la calce sulla superficie del pellame può essere rimossa solo con i lavaggi. L'aggiunta di sali di decalcinazione quali il solfato di ammonio o il cloruro di ammonio e sali organici di ammonio può ridurre ulteriormente il pH; il quantitativo aggiunto è circa il 2-3 % del peso del pellame grezzo. Anidride carbonica può essere iniettata nel liquore come sostituto completo o parziale dei sali di ammonio. Quando viene lavorato pellame spesso, la decalcinazione con CO₂ non risulta essere sufficiente e, di conseguenza, composti di ammonio o ausiliari organici o inorganici (per esempio acido borico) sono aggiunti per accelerare la fase di decalcinazione.

Per entrambi i tipi di processi, è necessario un quantitativo di acqua di circa il 200 % del peso del pellame grezzo.

Emissioni

Se il pH è sufficiente basso, i solfuri trasportati insieme al pellame dalla calcinazione provocano un aumento di H₂S (ciò avviene nella fase di decalcinazione con CO₂).

Quando vengono usati sali di ammonio per la decalcinazione, l'ammonio reagisce con i liquori alcalini generando ammoniacca gassosa.

Inoltre, i sali di ammonio contribuiscono in larga misura al rilascio di NH₄-N. Una riduzione di queste emissioni potrebbe essere necessaria per rispettare i limiti di emissione di azoto.

Una riduzione dell'ammonio nei reflui è ottenibile mediante l'utilizzo di CO₂ come agente di decalcinazione. La seguente tabella 3.7 confronta i livelli di emissione, per la fase di decalcinazione, ottenuti nell'uso di sali di ammonio e nell'uso alternativo di CO₂.

Carichi nei reflui di decalcinazione (kg/ton pellame grezzo)	Sali di ammonio	CO ₂
BOD	3	3
COD	6	6
Solidi totali	45	30
Azoto Totale	5	1.5
NH ₄ -N	4.1	0.2

Tab. 3.7: Inquinanti nei reflui provenienti dalla decalcinazione

3.7.4.2 Piclaggio

Il pellame viene piclato in sale e acidi per prepararlo al processo di concia. La combinazione di prodotti usati dipende dal successivo metodo di concia e dalle specifiche richieste per il prodotto finale. Gli acidi più usati sono l'acido solforico e l'acido formico.

Tipicamente, gli acidi sono aggiunti in quantità pari a 0.5-3 % del peso del pellame grezzo.

Sale comune è usato solitamente in concentrazioni tra 6 % e 14 %. (in alternativa possono essere usati anche solfato di sodio e cloruro di potassio).

In considerazione del fatto che pelli piclate possono essere conservate per tempi anche superiore all'anno, spesso viene richiesta l'aggiunta di di fungicidi al liquore di piclaggio (circa 0.2% in peso rispetto al peso del pellame grezzo).

Emissioni

L'effluente dal piclaggio è acido (fino a pH 2) e molto alto nella concentrazione di sale. Insieme ai liquori di rinverdimento, quelli da piclaggio costituiscono le fonti principali di salinità nelle concerie.

3.7.4.3 Sgrassaggio

Vari studi ritengono che i reflui provenienti dalle fasi di sgrassaggio risultano essere tossici.

E' da sottolineare che una fase indipendente di sgrassaggio si presenta normalmente solo per la lavorazione delle pelli di maiale e di pecora mentre per le pelli bovine (ove necessario) avviene durante altre fasi del processo (p.es durante la calcinazione).

I 3 metodi normalmente usati per lo sgrassaggio sono:

1. Sgrassaggio in soluzioni acquose con solvente organico e tensioattivi.

Questo è il metodo tradizionale per le pelli di pecora slanate. La fase avviene aggiungendo solvente con piccole quantità di tensioattivi non-ionici. Il tensioattivo è necessario per emulsionare il solvente. Successivamente, sono effettuati svariati lavaggi con una soluzione salina (a bassa concentrazione con cloruro di sodio) e con l'aggiunta di piccole quantità di tensioattivi non-ionici (etossilati nonilfenolici).

Questo sistema risulta piuttosto inquinante dal punto di vista degli scarichi, poichè solo fino a un massimo del 60 % di solvente risulta riciclabile tramite distillazione e di conseguenza il rimanente solvente causa valori alti di COD e di tossicità nell'effluente.

2. Sgrassaggio in soluzioni acquose con tensioattivi non-ionici.

Con questa tecnica il grasso delle pelli di pecora slanate è emulsionato direttamente in acqua per mezzo di un tensioattivo non-ionico (etossilati nonilfenolici). Anche per questo processo sono richiesti svariati lavaggi con acqua e piccole aggiunte di tensioattivi. Il grasso emulsionato viene rimosso per drenaggio.

La quantità di acqua in tutto il processo di sgrassaggio è di circa 8-10 l/pelle. Dopo questa fase è richiesto un trattamento fisico-chimico per il liquore.

3. Sgrassaggio a secco in una soluzione di solvente organico.

Il processo è applicato mediante estrazione, ad una temperatura intermedia, direttamente in solvente (solventi clorurati: tricloroetilene o percloroetilene). Lo sgrassaggio è effettuato a secco in reattori chiusi; il solvente usato viene distillato in automatico e riutilizzato.

A causa della necessità di avere pelli asciutte, questa metodologia di sgrassaggio può essere adoperata solo pelli conciate (solo queste infatti permettono di ottenere una perfetta asciugatura).

In conseguenza delle ridotte dimensioni delle macchine, questa tecnica di sgrassaggio viene usata solo quando le altre metodologie non risultano applicabili o quando non risultano completamente efficaci.

Il grasso residuo rimane con una quantità considerevole di solvente clorurato. Inoltre, gli scarichi contengono solvente clorurato che può essere rimosso usando carboni attivi.

3.7.4.4 Concia

Per rendere il pellame non putrescibile risulta necessario sottoporre lo stesso al processo di concia dove agenti concianti vengono fissati al collagene.

Nei diversi processi di concia utilizzabili è necessaria una grande varietà di prodotti chimici e soltanto una parte di questi prodotti chimici è inglobata nel pellame. I seguenti paragrafi illustrano il consumo e le emissioni nella concia al cromo, in quella vegetale e in altre tipologie di concia (queste ultime meno usate).

3.7.4.5 Concia al cromo (III)

La concia al cromo avviene per circa il 90 % del pellame prodotto nel mondo. Il conciante è il solfato di cromo trivalente (Cromo III). Per un processo convenzionale i sali di cromo sono aggiunti principalmente in polvere in quantità del 8-12 %. Per il processo di concia ad alto-esaurimento basta il 5-6 %. Per ottimizzare la velocità di penetrazione, possono essere aggiunti agenti mascheranti (acido formico, ftalati o sali di acidi bicarbossilici).

In un processo di concia convenzionale, tra il 60 e l'80 % di ossido di cromo può essere fissato sul cuoio mentre la rimanente quantità è rilasciata nella fase liquida.

Il contenuto di inquinanti nei reflui dipende molto dalle modalità di lavorazione e dalla combinazione o meno di varie fasi di lavorazione (p.es. fase di piclaggio e di concia nello stesso liquore).

Gli scarichi hanno un pH basso (3-4) e contengono cromo, una miscela di sali, agenti complessanti, grasso e tracce di fungicida.

La seguente tabella 3.8 mostra i carichi inquinanti, riferiti a una tonnellata di pellame grezzo, per un processo di concia al cromo condotto contemporaneamente al piclaggio.

Volume di acqua	Sali di cromo nei liquori spenti	Sale	Solidi disciolti	Solidi sospesi	BOD	COD	Azoto totale	NH4-N
mc/t	mc/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t
3	5-10	30-100	175	5	3	14	1	0.5

Tab. 3.8: Inquinanti nei reflui, per tonnellata di pellame grezzo, per la concia al cromo³¹

Oltre al cromo, sono utilizzati (per le operazioni di pre-concia, concia e post-concia, di alcuni prodotti), alluminio, zirconio e titanio che, però, non possono essere usati come sostituti del cromo nel processo di concia.

3.7.4.6 Concia vegetale

Gli estratti vegetali utilizzati per questa tipologia di concia possono essere composti polifenolici o esteri di glucosio.

³¹ BREF

I tannini più usati sono:

- quebracho naturale
- quebracho solubile
- castagno
- mimosa.

La concia può avvenire con due metodologie diverse: in controcorrente mediante liquori con concentrazione di tannino via via crescente³²; in bottali con alte concentrazioni di tannino³³.

La prima tecnologia comporta un maggior utilizzo di acqua, un maggior tempo di concia (almeno 30 gg) e valori dei carichi inquinanti minori nei liquori spenti rispetto alla seconda tecnologia.

Normalmente le concerie del distretto di S. Croce utilizzano per la produzione del cuoio suola un processo misto di concia vegetale (tannini usati: quebracho, castagno, mimosa) che prevede prima il sistema in controcorrente e poi il sistema in bottali.

Nella concia del cuoio suola vengono usati circa 450 kg di estratti/ton pellame grezzo: Questi estratti contengono al massimo fino al 70 % di tannini mentre la rimanente parte è composta principalmente di gomme, acidi organici, sali minerali e materiale insolubile. Il cuoio suola risulta normalmente molto pesante (pieno); tipicamente è possibile produrre circa 650 kg di cuoio suola/ton pellame grezzo contro i circa 250 kg di pelle conciata al cromo.

Ciò che rimane essenzialmente in soluzione sono i componenti non tanninici. Gli scarichi della concia vegetale hanno tipicamente alti valori di COD. Il volume dell'effluente varia in base alle caratteristiche del processo adottato nelle diverse concerie ma valori caratteristici variano tra 3 e 5 mc per tonnellata di pellame grezzo.

La seguente tabella 3.9 fornisce valori medi degli inquinanti nei reflui per la concia vegetale³⁴.

	Tecnologia con vasche controcorrenti: valori medi per ciascuna vasca	Tecnologia a bottale
Volume di acqua mc/t	3-4	3-4
Solidi totali kg/t	110-200	65-100
Solidi sospesi kg/t	10-15	10-15
BOD kg/t	40-75	25-35
COD kg/t	120-220	70-110
Cloruri kg/t	50	4 (1)
Note: (1) piclaggio senza sale		

Tab. 3.9: Inquinanti nei reflui dalla fase di concia vegetale

3.7.4.7 Altri processi organici di concia

Concianti sintetici, resine, e poliacrilati

I concianti sintetici sono composti aromatici solfonati. Alcuni concianti sintetici stanno sostituendo altri concianti oppure sono usati nella pre e ri-concia (per esempio: polimeri acrilici); alcuni sono usati come ausiliari per aggiungere determinate proprietà al cuoio.

Gli scarichi possono avere un alto valore di COD e mostrare una bassa biodegradabilità.

³² Questa tecnologia richiede l'utilizzo di vasche sequenziali con liquori aventi una concentrazione di tannini via via crescenti (il pellame passa da una vasca alla successiva).

³³ Questa tecnologia accelera la fase di concia.

³⁴ BREF: i carichi si riferiscono a una lavorazione che comprende anche piclaggio, candeggio e lavaggio)

Aldeidi

La glutaraldeide e glutaraldeidi modificate sono usate per pre-concia e ri-concia e anche come concianti per la produzione di pelli con proprietà speciali. Non comporta generalmente problemi ambientali.

Concia all'olio

Una procedura di concia tradizionale è la concia all'olio di animali e pesci marini effettuata con olii animali insaturi, specialmente per le pelli di pecora e cervi.

L'olio ha un odore particolare che può provocare alcuni problemi di odore. La concia all'olio può provocare negli scarichi un alto valore di COD.

3.7.4.8 Drenaggio e riduzione dell'umidità

Gli scarichi provenienti dal drenaggio e dalla riduzione dell'umidità del pellame dopo il processo di concia potrebbero contenere varie concentrazioni di concianti a seconda dell'efficienza del processo di concia.

3.7.4.9 Rasatura

Questo processo coinvolge un cilindro di rasatura che raschia piccole strisce di cuoio dal lato carne.

I residui sono rasature che possono costituire fino al 20 % in peso del pellame conciato. Le rasature costituiscono un rifiuto solido da smaltire o essere venduto come materia prima.

3.7.5 Operazioni di post-concia

3.7.5.1 Neutralizzazione

I seguenti agenti di neutralizzazione possono essere usati:

- carbonato e bicarbonato di sodio
- bisolfito di sodio, tiosolfato di sodio
- ammoniaca
- borace
- acetato di sodio, formiato di sodio, formiato di calcio
- polisolfati
- concianti sintetici di neutralizzazione.

Gli scarichi da tutte le operazioni di post-concia e dal lavaggio sono raccolti insieme. Le fasi di post-concia rappresentano normalmente circa il 10-20 % di COD di tutti gli scarichi di una conceria.

3.7.5.2 Ri-concia

Gli agenti più utilizzati sono:

- tannini vegetali
- concianti sintetici
- aldeidi
- concianti minerali.

I problemi ambientali principali provengono dall'alto valore di COD dovuto all'esaurimento incompleto dei prodotti chimici e contenuti in parte nei tannini vegetali, ai monomeri residuali contenuti nei concianti sintetici (formaldeide e fenolo) e nei concianti polimerici, al cromo dai concianti minerali e ai sali inorganici che provengono dai concianti sintetici.

3.7.5.3 Decolorazione e candeggio

Le lavorazioni di questa sono effettuate per pulire la pelle dall'agente conciante in eccesso e per migliorare l'uniformità del colore.

È facoltativo decolorare il cuoio con carbonato di sodio, bicarbonato di sodio, borace o acido ossalico. L'operazione prepara il pellame per la ri-concia e per la tintura in specifici reattori.

Per l'operazione di candeggio, possono essere usati acido solforico e perossido di idrogeno per rimuovere le macchie e per preparare le pelli alla tintura di colori pallidi.

Gli agenti di candeggio possono potenzialmente ossidare il cromo III, presente nella pelle, in cromo VI.

3.7.5.4 Tintura

Tinture tipiche per il cuoio sono sia tinture anioniche (acide, solforiche, reattive e premetallizzate) sia tinture basiche, queste ultime poco usate. Dal punto di vista chimico i coloranti sono principalmente coloranti azoici, o coloranti antrachinonici.

I coloranti vegetali possono dare una gamma di colori che è limitata confrontata alla gamma fornita da altri tipi di coloranti.

L'operazione di tintura è completata aggiungendo principalmente acidi organici, per esempio acido formico o acetico.

La quantità di colorante usata può variare da un 0.5 % (colori pallidi) a un 20 % (colori scuri) del peso della pelle rasata.

L'esaurimento del bagno di tintura dipende molto dal tipo di colorante usato, dagli agenti concianti usati nella fase di concia, dal tipo di pelle e dai parametri di processo (pH, tempo, concentrazione).

Le emissioni si presentano principalmente negli scarichi. Le emissioni di ammoniaca in aria e i residui dai coloranti e dagli ausiliari, che devono essere smaltiti, sono di importanza secondaria.

La tintura è uno dei processi più costosi effettuati in conceria dovuto al costo dei coloranti. Le concerie quindi cercano di elevare l'esaurimento del bagno (sono raggiungibili valori pari al 90 % di esaurimento del colorante).

I prodotti chimici applicati nel processo ma non inglobati nel pellame sono liberati negli scarichi. Questi prodotti chimici aumentano non soltanto il valore di COD ma possono anche provocare rilasci di alogeni organici (specialmente se si usano coloranti contenenti alogeni). Le tinture presenti negli scarichi sono difficili da rimuovere e possono provocare una colorazione degli acquiferi ricettori.

3.7.5.5 Ingrassaggio

L'ingrassaggio è effettuato generalmente dopo la ri-concia e la tintura. La quantità dell'agente aggiunto è circa il 3-15 % del peso del pellame rasato.

Prima dell'aggiunta, gli agenti di ingrasso devono essere emulsionati. Queste emulsioni sono generalmente emulsione di olio in acqua, ma in alcuni casi possono essere usate emulsioni di acqua-in-olio. L'operazione è effettuata generalmente in liquori ad alte temperature (fino a 65 °C). L'acidificazione completa il processo di fissaggio del prodotto al pellame. I prodotti chimici più comunemente usati per la correzione del pH del liquore sono l'ammoniaca e l'acido formico.

Le emissioni negli scarichi contribuiscono all'aumento di COD e di BOD. Gli agenti di ingrasso sono una causa principale della presenza di olio e grasso negli scarichi. Inoltre, quando vengono usati agenti clorurati, l'effluente può contenere alogeni organici.

La seguente tabella 3.10 mostra valori tipici degli inquinanti dei reflui provenienti dalle operazioni di post concia.

Inquinanti nei reflui	Kg/ton pellame grezzo
Solidi totali	65
Solidi sospesi	7
BOD	14
COD	20-30
Azoto totale	0.8-1
NH4+	0.6-0.8
Cr	1
Cloruri	2-5

Tab. 3.10: Inquinanti nei reflui dalle operazioni di post concia³⁵

3.7.5.6 Asciugatura

L'asciugatura è uno dei processi a maggior consumo di energia e può rappresentare fino al 45 % del consumo totale di energia.

3.7.6 Rifinitura

3.7.6.1 Operazioni meccaniche di rifinitura

Le operazioni meccaniche consumano energia. La maggior parte di tali operazioni genera rumore, sia ad alta frequenza che a bassa frequenza. Possono anche generare vibrazioni.

Dopo la successiva operazione di rivestimento, operazioni meccaniche di rifinitura consistono essenzialmente nella rifilatura delle pelli; i ritagli che vengono prodotti sono raccolti in modo differenziato e riutilizzati per la produzione in alcuni casi di altri articoli di piccola pelletteria e in altri casi per la produzione di rigenerato di fibra di pelle.

3.7.6.2 Rivestimento di rifinitura

L'applicazione del rivestimento può essere effettuata manualmente o con macchine. Nei processi a umido, vernici a base di acqua o di solvente sono applicate mediante pistole a spruzzo.

Vari prodotti di rifinitura, per esempio cere e lacche, possono essere applicati.

La maggior parte dei prodotti a base d'acqua possono ancora contenere piccole quantità di solventi organici.

Le soluzioni possono anche contenere colloidali protettivi o agenti di ammorbidimento.

Il problema principale con gli agenti a base di solvente è l'emissione di solventi organici volatili (VOC) liberati durante e dopo il processo.

I rifiuti generati includono i fanghi dagli impianti di abbattimento delle emissioni in aria e i metalli pesanti contenuti negli scarichi.

³⁵ BREF

Negli ultimi anni si è assistito a una graduale sostituzione di molti prodotti di rifinizione a base solvente con equivalenti a base acquosa; ciò ha contribuito notevolmente al miglioramento della qualità delle emissioni.

4 LE MIGLIORI TECNOLOGIE DISPONIBILI (BAT)

Per le concerie i punti focali da considerare sono il consumo dell'acqua, l'uso efficiente e la sostituzione degli agenti chimici di processo potenzialmente nocivi e la riduzione dei rifiuti all'interno del processo insieme a opzioni di riutilizzazione e di riciclaggio.

Utilizzo dei prodotti chimici e sostituzione delle sostanze

Le BAT per l'uso dei prodotti chimici consistono in:

1. Assicurarsi della disponibilità di un database per tutti i prodotti chimici e additivi che contenga informazioni sulla composizione chimica delle sostanze, degradabilità, tossicità.
2. Perseguire il principio di sostituzione dei prodotti con altri meno pericolosi.
3. Implementare misure di gestione per evitare scarichi accidentali nel terreno e nelle acque.

Nei prossimi paragrafi vengono fornite indicazioni sulla sostituzione degli agenti chimici.

Misure integrate nei processi produttivi

Con l'implementazione di misure integrate nel processo piuttosto che misure di trattamento finali si ottengono miglioramenti che riguardano:

- consumo di prodotti chimici;
- sostituzione di sostanze pericolose con altre meno pericolose;
- gestione delle acque e degli scarichi;
- emissioni in aria
- consumo di energia.

Nei prossimi paragrafi vengono fornite le BAT integrate nei processi produttivi.

Gestione e trattamento delle acque

In ordine di priorità le BAT sono:

- prevenzione;
- riduzione;
- riutilizzo;
- riciclo/recupero
- trattamento termico con recupero energetico

Nei prossimi paragrafi vengono fornite le BAT per migliorare la gestione degli scarichi nelle concerie.

Nei paragrafi che seguono sono elencate tutte le tecnologie più rilevanti attualmente disponibili per la prevenzione o la riduzione di rifiuti per concerie sia nuove che esistenti.

Le schede che seguono sono organizzate nelle seguenti sottosezioni:

- Descrizione della tecnologia;
- Applicabilità;
- Prestazioni ambientali;
- Effetti trasversali;
- Dati operativi;
- Dati economici;
- Punti di forza;
- Esempi di impianti.

L'assenza di alcune delle suddette voci per alcune tecnologie esaminate è dovuta alla mancanza di informazioni in merito.

4.1 Sostituzione delle sostanze

4.1.1 Sostituzione dei tensioattivi

L'impatto ambientale in relazione ai tensioattivi consiste principalmente nella loro biodegradabilità e nella tossicità dei metaboliti.

L'attenzione è posta attualmente sull'uso di etossilati fenolici alcalini, una gamma di tensioattivi non-ionici. Gli etossilati più comunemente usati nell'industria di cuoio sono etossilati nonilfenolici.

Le alternative principali nell'industria del cuoio sono gli **etossilati alcolici**.

Enzimi (lipasi) possono essere usati per degradare il grasso naturale durante il processo di rinverdimento del pellame bovino. Lo sgrassaggio con soluzioni acquose mediante detersivi è comunemente usato in sostituzione di solventi alogenati e non alogenati.

4.1.2 Sostituzione dei composti organici alogenati

I composti organici clorurati provocano rilasci di alogeni organici.

In molti casi, un confronto con altre opzioni non è possibile, poiché nessuna valutazione completa è stata fatta in relazione all'impatto ambientale dei possibili sostituti.

4.1.2.1 Sostituzione dei composti organici alogenati per il rinverdimento

Gli alcani clorurati possono essere usati come conservanti nel processo di rinverdimento.

4.1.2.2 Sostituzione dei composti organici alogenati per lo sgrassaggio

Le possibilità per la sostituzione dei composti organici alogenati stanno nell'uso di solventi non alogenati o nel cambiare sistema adottandone uno con sgrassaggio in soluzione acquosa.

4.1.2.3 Sostituzione dei composti organici alogenati per agenti di ingrassaggio, per ausiliari e per agenti di post- concia

Agenti di ingrassaggio

Ci sono agenti disponibili che non richiedono la stabilizzazione mediante solventi organici, non contribuiscono ad aumentare i livelli degli alogeni organici, per esempio estratti di pesce, e raggiungono un miglior esaurimento della soluzione.

Agenti idro-repellenti

Gli agenti idro-repellenti possono anche contenere solventi organici e composti organici alogenati.

Ci sono agenti disponibili che non contengono solventi organici e che non richiedono sali di metallo per il fissaggio. Provocano una diminuzione del COD e l'eliminazione degli alogeni organici negli scarichi.

Agenti igro-ritardanti

I ritardanti possono essere "a durata illimitata" e "a durata limitata":

- 1) **I ritardanti a durata limitata** sono sali inorganici solubili in acqua, per esempio: borace, acido borico, borato di ammonio e bromuro di ammonio. L'EPA sottolinea che non ci sono motivi di credere in un negativo impatto ambientale di questa tipologia di agenti.
- 2) **I ritardanti a durata illimitata.**

Il composto idrossimetilico di fosfonio è uno dei ritardanti più usati.

4.1.3 Sostituzione dei reticolanti

Resine con basso contenuto di monomeri sono disponibili in commercio e sono usate nella rifinitura per sostituire prodotti polimerici convenzionali.

4.1.4 Sostituzione di solventi organici nella rifinitura

Nel processo di rifinitura, sistemi a base d'acqua stanno avendo sempre un maggior successo (in sostituzione dei processi con solventi organici) grazie al minor impatto ambientale.

Il vantaggio principale delle vernici solubili in acqua è la riduzione considerevole del consumo e dell'emissione di solvente organico. La maggior parte dei prodotti di rifinitura a base d'acqua ancora contengono una quantità bassa di solventi organici.

Per raggiungere caratteristiche soddisfacenti con sistemi a base d'acqua, è spesso necessario usare reticolanti. La tossicità di questi agenti risulta problematica.

4.1.5 Sostituzione dei pesticidi

Composti organici alogenati, per esempio il bronopol e tiadiazina, sono stati usati a lungo e pesticidi alogenati sono ancora venduti. Il dimetilditiocarbonato di potassio o di sodio è considerato come un battericida a minor impatto ambientale, dovuto ai più bassi livelli di tossicità.

4.1.6 Sostituzione degli agenti complessanti

Gli agenti complessanti, quali per esempio etilen-diamminotetracetato e nitrilotriacetato, sono introdotti in acqua come agenti sequestranti. Oltre a rendere il trattamento degli scarichi, gli agenti complessanti hanno un effetto avverso sull'ambiente. Alternative sono etilen-diamminodisuccinato, molto biodegradabile, e metilglicindiacetato, anch'esso molto biodegradabile ma costoso.

4.2 Misure integrate nei processi produttivi

4.2.1 Conservazione e rinverdimento

Il sale e gli altri additivi applicati nel trattamento di conservazione e rinverdimento sono emessi negli scarichi. La conseguenza principale è l'alto contenuto salino e di COD negli scarichi. Determinati battericidi (ipoclorito di sodio) e determinati tensioattivi possono anche contribuire al livello degli alogeni organici negli scarichi.

Per tali operazioni le BAT per la riduzione delle emissioni sono in ordine prioritario:

- sostituzione del sale;
- riduzione del sale;
- recupero del sale;
- sostituzione di alcune sostanze: pesticidi, tensioattivi
- ottimizzazione nella gestione e trattamento delle acque.

Alcune di queste opzioni sono di seguito discusse.

A seguito dell'applicazione delle tecnologie risulta possibile raggiungere i seguenti risultati per quanto concerne i carichi inquinanti nei reflui provenienti dalla conservazione e rinverdimento:

	Tecnologia tradizionale	BAT Pelli conservate con sale	BAT Pelli conservate senza sale
Volume di acqua mc/t	10	4	2
Solidi totali kg/t	160	130	45
Solidi sospesi kg/t	15	10	10
BOD kg/t	10	10	12
COD kg/t	27	23	23
Azoto totale kg/t	3.8	1.5	2
Cloruri kg/t	85	55	5

Tab. 4.1: Abbassamento dei carichi inquinanti nei reflui con l'applicazione delle BAT

4.2.1.1 Sostituzione del sale

- Sostituzione del cloruro di sodio con cloruro di potassio

Vantaggi: Il cloruro di potassio, sebbene chimicamente abbastanza simile al cloruro di sodio, non presenta le stesse problematiche ambientali. Infatti, mentre il sodio va a sostituire metalli nel terreno che risultano essenziali per la crescita delle piante, il potassio risulta essere un elemento nutritivo e di conseguenza migliorerebbe le caratteristiche del terreno.

Svantaggi: Uno svantaggio è la solubilità (più bassa) del cloruro di potassio. Quando la temperatura cala, il livello di cloruro di potassio richiesto nel pellame non risulta sufficiente e pertanto è necessario un battericida per rallentare la biodegradazione della pelle.

Effetti trasversali: E' ancora necessario un battericida.

Dati economici: Costa circa quattro volte di più del cloruro di sodio.

- Essiccazione

Nei paesi con umidità relativa bassa e temperature alte, un metodo di conservazione di lunga durata e basso impatto ambientale consiste nell'essiccazione delle pelli sempreché vengano usati battericidi a basso impatto ambientale.

- Conservazione a freddo del pellame

Descrizione:

Il raffreddamento del pellame è considerato un metodo di conservazione di breve durata. Ci sono, tuttavia, alcune limitazioni da considerare quando si usa tale metodo:

- L'impianto di macellazione deve essere nelle vicinanze della conceria³⁶;
- Il pellame grezzo deve essere lavorato al massimo entro 2-3 settimane³⁷;
- Non è possibile approvvigionarsi in grandi quantità (riduzione degli sconti sull'acquisto);
- Costi di trasporto maggiori;
- Consumi di energia per la conservazione molto alti per periodi di conservazione oltre una settimana;

Il costo delle macchine per la produzione di ghiaccio non è alto quanto l'investimento richiesto per le celle frigorifere.

Questa tecnologia ha trovato un uso esteso in Australia ed in Nuova Zelanda.

Per piccoli impianti di macellazione, il raffreddamento a CO2 risulta una tecnologia conveniente in quanto è possibile raffreddare rapidamente le pelli; inoltre, in molti casi tali sistemi già esistono presso gli impianti per permettere la conservazione della carne.

Vantaggi

- Niente sale negli scarichi provenienti dalla fase di rinverdimento
- Qualità migliore del pellame; le pelli sono più morbide e più facili da lavorare

Svantaggi

³⁶ Normalmente il trasporto, dall'impianto di macellazione alla conceria, avviene in mezzi non refrigerati

³⁷ Se il pellame viene conservato ad almeno 2°C

- L'operazione di spaccatura risulta più difficoltosa
- E' possibile avere un incremento nell'uso di pesticidi

Prestazioni ambientali

Una riduzione del 100 % nel consumo di sale.

Effetti trasversali: La conservazione a freddo richiede più energia. Ci potrebbe essere un maggiore mercato per i ritagli e il carniccio. Più pesticidi potrebbero essere necessari³⁸.

Esempi di impianti: Numerosi in Europa

4.2.1.2 Riduzione del sale

Utilizzo di pesticidi

Con l'aggiunta di pesticidi inorganici o organici è possibile ridurre il consumo di sale; queste operazioni avvengono presso gli impianti di macellazione.

Effetti trasversali: I sottoprodotti che contengono i pesticidi come il carniccio e le spaccature non possono essere usati dall'industria alimentare.

4.2.1.3 Riduzione del consumo di acqua durante il rinverdimento e riutilizzo dei liquori salini

Descrizione: È possibile riutilizzare alcuni liquori di processo come l'acqua che deriva dal processo di macerazione, usata per risciacquare e raffreddare il pellame prima del piclaggio.

I liquori di piclaggio e quelli provenienti dai processi di concia ad alto-esaurimento possono essere riciclati, riducendo, pertanto, il consumo di sale.

È necessario installare adeguati serbatoi e impianti di dosaggio per trattare i liquori recuperati prima della riutilizzazione. Il trattamento può prevedere una separazione dei solidi in sospensione, l'aggiunta di battericidi, l'aggiunta di acqua, la precipitazione e il recupero dei prodotti chimici di processo come per esempio il cromo.

Prestazioni ambientali: Il consumo di acqua può essere ridotto notevolmente (fino al 200% sul peso del pellame grezzo).

Il riciclaggio dei liquori di rinverdimento, di calcinazione e di piclaggio può portare a una riduzione fino al 30% dei solidi sospesi, fino al 25% del COD, fino al 99% di cromo, fino al 60% di solfuri e fino al 40% di cloruri.

Effetti trasversali: E' necessario valutare l'influenza dei pesticidi per il riutilizzo dei liquori, specialmente per ciò che riguarda gli scarichi, e per il recupero del carniccio.

³⁸ Bisogna proteggere il pellame dall'attacco di batteri per il tempo necessario al raffreddamento

4.2.2 Scarnatura in verde

Descrizione: La scarnatura effettuata subito dopo la macellazione è una procedura utile per produrre residui solidi esenti da sostanze chimiche e permette, nelle successive fasi presso la conceria, una penetrazione più veloce e uniforme dei prodotti chimici nel pellame.

Purtroppo, il processo è difficile e ci sono rischi di danneggiamento del pellame a causa della variabilità degli spessori del pellame grezzo.

Questa lavorazione può essere complicata o resa impossibile se gli escrementi, la sporcizia ecc. non sono sufficientemente rimossi nelle fasi di lavaggio.

Prestazioni ambientali e effetti trasversali: La presenza di un eccesso di escrementi può impedire la scarnatura in verde. E' importante prendere in considerazione le specifiche di prodotto dell'acquirente per valutare l'opportunità di effettuare la scarnatura in questa fase.

Inoltre, le macchine devono avere un'ottima messa a punto per evitare di dover ripetere l'operazione di scarnatura dopo la fase di calcinazione.

Sebbene la qualità del sego recuperato dalla scarnatura sia superiore a quello proveniente dalla scarnatura post calcinazione, possono esserci problemi laddove siano stati applicati pesticidi.

Con la scarnatura effettuata in questa fase, il consumo di prodotti chimici e acqua nel successivo reparto di rinverdimento e depilazione risulta ridotto del 10-20 %.

Esempi di impianti: Fa. HELLER-Leder, Germania

Dati economici: Investimenti per il cambiamento delle fasi di lavoro e nell'acquisto di nuove macchine sono dell'ordine di milioni di Euro. Il risparmio sui prodotti chimici e il maggior prezzo di vendita del carniccio non sono sufficienti per un ritorno dell'investimento in tempi ragionevoli.

4.2.3 Calcinazione e Depilazione

4.2.3.1 Tecnologie di recupero dei peli

Descrizione: La tecnologia richiede di gestire lo stato di alcalinità e ridurre gli agenti di calcinazione in modo che i peli escano dal follicolo senza essere spappolati.

Un sistema di ricircolazione con filtro viene usato per separare i peli intatti. Invece di essere immesso negli scarichi, questo rifiuto può essere smaltito in discarica oppure usato, se possibile, come nuova materia prima altrove³⁹.

La tecnologia determina una riduzione dei livelli dei solidi e del BOD (i peli comportano un carico organico molto alto che provoca un'alta produzione di fango).

Una tecnologia di preservazione dei peli delle pelli di pecora consiste per esempio nell'applicazione di una pasta semifluida dal lato carne; la pasta è composta da materiale inerte (caolino o altro) che contiene solfuri e calce. Il trattamento è effettuato in un ambiente caldo (massimo 30°C) e richiede alcune ore.

Prestazioni ambientali: Il volume di fanghi che provengono dall'impianto di trattamento degli scarichi è ridotto del 15-30 %. La quantità di pelo preservato varia da 30-50 kg di pelo asciutto per tonnellata di pellame grezzo di bovino fino a più di 100 kg per tonnellata di pellame di vitello, pecora o capra.

³⁹ Per esempio per la produzione di spazzole, feltro

Questi valori si riferiscono a due conerie di riferimento in Europa per i quali si fornisce, nella seguente tabella 4.2, i miglioramenti ottenuti anche sugli altri parametri che caratterizzano gli scarichi.

Reflui dalla calcinazione e depilazione	Impianto di rif. N°1 (% di riduzione rispetto al caso senza recupero/riciclaggio)	Impianto di rif. N°2 (% di riduzione rispetto al caso senza recupero/riciclaggio)
Solidi Sospesi	- 80	
BOD	- 60	
COD	- 65	- 30 – 40
Azoto totale	- 57	
Solfuri	- 92	- 30 – 40
NH4-N	- 25	- 20 – 30

Tab. 4.2 Miglioramenti ottenuti sul carico di inquinanti adottando la tecnologia di recupero dei peli

Effetti trasversali: Gli effetti positivi per l'ambiente sono:

- riduzione dei carichi organici negli scarichi
- un volume inferiore di fanghi da smaltire in discarica
- un risparmio sui prodotti chimici di trattamento degli scarichi.

Questa tecnologia non è consigliabile dove:

- la discarica è l'unica opzione di smaltimento dei peli;
- l'impianto di trattamento degli scarichi può gestire l'alto carico organico degli scarichi da trattare,
- l'alta produzione di fango non risulta un problema perché il fango, dopo opportuno trattamento, risulta adatto a essere riutilizzato come fertilizzante.

Impianti di riferimento: Igualada (Spagna), Swewi (Danimarca), Fa. HELLER-Leder (Germania), Elmo Calf AB (Svezia).

Dati economici: Ci sono poche opzioni per la riutilizzazione dei peli recuperati. Quando sono usati enzimi nel processo, i peli non sono più adatti alla produzione di feltro. La tecnologia richiede alti investimenti per conerie esistenti. Inoltre, la calce da utilizzare per questa tecnologia risulta più costosa rispetto a quella utilizzata nei processi tradizionali.

4.2.3.2 Riduzione del consumo di solfuri

Descrizione: Una sostituzione totale dei solfuri usati come agenti di depilazione non è attualmente possibile in pratica, ma il loro utilizzo può essere ridotto considerevolmente.

Enzimi e ammine possono essere aggiunti per facilitare la depilazione e ridurre il consumo dei solfuri e facilitare la rimozione meccanica dei peli.

Molti conciatori non si sentono abbastanza sicuri nell'uso degli enzimi in questa fase poiché ritengono che ci sia un rischio significativo di danni al fiore.

Attualmente non ci sono esperienze di sostituzione dei solfuri con ammine o enzimi per la depilazione delle pelli ovine.

Prestazioni ambientali: Sia il COD che i solfuri sono ridotti del 40-70 % ciascuno.

Effetti trasversali: Quando vengono usati gli enzimi il consumo di acqua aumenta perché una fase di lavaggio supplementare è richiesta per bloccare l'attività enzimatica; inoltre, i peli non sono adatti alla produzione di feltro. E' difficile individuare uno smaltimento per il rifiuto che non sia la discarica. I solfuri presentano il vantaggio non solo di eliminazione dei peli, ma anche di preparazione della pelle per un processo di concia migliore; gli enzimi non hanno questa caratteristica.

Dati economici: 1 kg di enzimi costa da 6 a 7 volte più dei solfuri

4.2.3.3 Riciclaggio dei liquori esausti di solfuri

Descrizione: I solidi in sospensione e disciolti sono un problema per il riciclaggio dei liquori. Solidi di maggiori dimensioni possono essere filtrati mediante centrifugazione e/o sedimentazione.

Dopo la filtrazione i liquori di depilazione devono essere analizzati e la loro concentrazione deve essere corretta prima di riciclarli nel processo.

Possono essere aggiunti enzimi alcalini stabili alla fine del processo di depilazione per chiarificare i liquori ma bisogna fare attenzione affinché l'attività degli enzimi sia interrotta prima che il liquore sia riciclato.

Questa tecnica è stata in uso per oltre 10 anni nelle concerie. Il bagno riciclato può essere riutilizzato un massimo di dieci volte.

La qualità del cuoio potrebbe cambiare se il processo non venisse attentamente controllato, perché l'efficienza della depilazione è ridotta dalle sostanze organiche e dai sali dei prodotti chimici di depilazione che si accumulano nei liquori riciclati.

Prestazioni ambientali: Nel trattamento degli scarichi è ridotto il quantitativo di prodotti chimici immessi e la quantità di fango prodotta è ridotta. Tra il 50 e 70 % del liquore può essere recuperato e riciclato.

Effetti trasversali: I fanghi potrebbero essere riciclati dopo ulteriore trattamento, ma non possono essere riutilizzati nel processo produttivo. E' difficile individuare una destinazione di smaltimento diversa dalla discarica per tali fanghi.

Esempi di impianti: S. Croce.

Dati economici: Il processo richiede un serbatoio di stoccaggio dei liquori per effettuare la filtrazione.

4.3 Operazioni nel reparto di concia

4.3.1 Decalcinazione e macerazione

4.3.1.1 Decalcinazione con CO₂ e riduzione dell'ammoniaca

Descrizione: La decalcinazione con anidride carbonica è considerata come una tecnologia non inquinante, praticabile e che può ridurre considerevolmente l'impatto ambientale di questa fase.

Una sostituzione completa degli agenti di ammonio di decalcinazione è possibile per il pellame bovino, ma il processo può essere molto lento per pelli più spessi; a volte potrebbero essere usati, oltre ai sali di ammonio, agenti ausiliari quali per esempio acidi organici.

L'anidride carbonica si dissolve prontamente in acqua, formando acido carbonico (acido debole), che causa la riduzione graduale voluta del pH nel pellame.

I vantaggi nell'uso di anidride carbonica gassosa consistono nel minor controllo del processo e nella facilità di iniezione del gas nei reattori di processo.

Se la CO₂ è usata nella decalcinazione, il pH finale alla conclusione del processo può essere più basso (pH 6.7 - 6.9) di quello che si riscontra usando sali di ammonio (pH 8.8 - 9.2). Il problema con l'uso di CO₂ per le pelli ovine è che nei processi precedenti una grande quantità di solfuro deve essere usata. La grande quantità di solfuro liberata, originata dall'applicazione di CO₂, non può essere compensata con l'ossidazione mediante perossido di idrogeno, a causa del grande quantitativo richiesto e l'alto costo.

Prestazioni ambientali: La decalcinazione con CO₂ può eliminare gli scarichi azotati e ridurre il carico di BOD. E' possibile conseguire un decremento del 20-30 % nelle emissioni totali di azoto e del 30-50 % di riduzione in BOD negli scarichi provenienti dal processo di concia.

Effetti trasversali: Se il pH finale della decalcinazione è più basso del pH dopo la decalcinazione con ammonio, c'è un rischio di produzione di H₂S.

La qualità del prodotto finale sarà la stessa o migliore rispetto ai metodi convenzionali. La quantità di prodotti chimici usati diminuirà. Uno svantaggio nella decalcinazione convenzionale è che l'acido è aggiunto in forma concentrata; ciò comporta un calo localizzato nel pH con conseguente apertura dei pori che si riflette in un pellame più grossolano. L'uso di anidride carbonica elimina questo effetto poiché non causa un calo improvviso nel pH essendo aggiunto gradualmente o in modo intermittente in piccole dosi: c'è una riduzione graduale al pH voluto.

Dati economici: L'economia del processo è influenzata dai tempi prolungati di produzione e dal costo di CO₂ rispetto al costo dei sali di ammonio. Riduzioni dei costi sono ottenibili in particolar modo nel trattamento dell'ammonio e del COD negli scarichi.

Esempi di impianti: La decalcinazione con anidride carbonica è usata in vari impianti in Europa. In Finlandia alcune concerie utilizzano questa tecnologia, di cui due stanno usando il metodo di decalcinazione del AGA; Lapuan Nahka Oy in Lapua e Geson ab in Kronoby.

4.3.1.2 Sostituzione dell'ammonio con acidi organici

Descrizione: L'acido borico, il lattato di magnesio, acidi organici quali acido lattico, acido formico e acido acetico, o esteri di acidi organici possono essere usati per sostituire gli agenti di ammonio. Il vantaggio nella sostituzione dei sali di ammonio è che i livelli di ammoniaca negli scarichi sono ridotti.

Prestazioni ambientali: Riduzione di azoto negli effluenti.

Effetti trasversali: Questi agenti aumentano il carico di COD. Nessun dato è stato messo a disposizione per permettere un confronto dei risultati nella sostituzione di ammonio con i suddetti agenti che di contro comportano un più alto carico di COD.

Dati economici: Gli agenti organici sono più costosi.

4.3.2 Piclaggio

4.3.2.1 Riciclaggio del liquore di piclaggio

Descrizione: Il riciclaggio del liquore nella stessa fase di processo riduce la quantità di sale e di scarichi in fogna. Il liquore, prima di essere riutilizzato, deve subire, all'interno di serbatoi dedicati, una correzione del contenuto salino e di acidi.

L'applicazione della tecnologia richiede un attento controllo analitico dei bagni da personale specializzato.

La tecnologia è molto adatta dove il piclaggio e la concia sono effettuati separatamente. Le concerie del pellame di bovino riutilizzano il liquore di piclaggio nel processo di concia (per esempio in Germania e Spagna). In queste situazioni, potrebbe essere un'opzione il riciclaggio del liquore esausto al cromo proveniente dalla fase di concia per il piclaggio nel caso sia stata usata la concia al cromo ad alto esaurimento.

Prestazioni ambientali: E' conseguibile un risparmio di sale fino all'80 %. La riduzione del consumo di acidi è tra il 10-25 % grazie al risparmio sul numero di bagni nuovi di piclaggio.

Esempi di impianti: Per l'impianto di S. Croce, è segnalato un risparmio di acqua del 50 % grazie al riutilizzo dei bagni di piclaggio.

4.3.2.2 Riutilizzo dei liquori di concia al cromo per il piclaggio

Descrizione: Liquori esausti dal successivo processo di concia al cromo possono essere riciclati nella fase di piclaggio se l'esaurimento dei liquori risulta abbastanza alto. Il vantaggio è una riduzione del consumo e dei rilasci di sale.

4.3.2.3 Sistemi di piclaggio senza sale

Descrizione: I sistemi senza sale, basati sull'uso di acidi solfonici polimerici sono disponibili. C'è la possibilità di una sostituzione parziale dei cloruri usando per esempio gli acidi solfonici aromatici.

Prestazioni ambientali: Lo scarico di sali di solfato e di cloruri è ridotto a circa 1 kg per tonnellata di pellame grezzo. L'esaurimento del bagno nella successiva fase di concia risulta aumentato.

Effetti trasversali: L'impatto ambientale degli acidi solfonici (aromatici) confrontati con sale non è ancora chiaro; certamente il COD risulta aumentato.

4.3.3 Sgrassaggio

Le tecniche di riduzione delle emissioni per questa fase sono:

1. utilizzo di tensioattivi basati su alcoli etossilati
2. sostituzione dei solventi organici alogenati con solventi non alogenati che non contribuiscano all'incremento dei livelli degli alogeni organici.
3. macchine a circuito chiuso (lavaggio a secco) con adeguati impianti di abbattimento per le emissioni dei solventi organici.

Non ci sono abbastanza informazioni per concludere se la sostituzione di sistemi di sgrassaggio a solvente con sistemi di sgrassaggio a base acquosa comporti prestazioni ambientali migliori.

4.3.4 Concia

4.3.4.1 Miglioramento dell'efficienza della concia al cromo

Per migliorare l'esaurimento dei bagni nei sistemi convenzionali di concia le seguenti azioni risultano rilevanti:

1. l'immissione di cromo deve essere ottimizzata durante la concia al cromo convenzionale per ridurre i possibili rifiuti prodotti
2. Devono essere ottimizzati i parametri di processo, per esempio il pH e temperatura, per aumentare l'assorbimento del cromo
3. Valutare correttamente il tempo per la penetrazione e la reazione del cromo con il substrato.

Senza introdurre alcuni nuovi prodotti chimici o tecnologie, è possibile migliorare significativamente l'assorbimento del cromo; infatti può essere realizzato l'80% di assorbimento del cromo alterando i parametri fisici (aumento di temperatura da 20 a 50 °C, pH da 3.5 a 4.5) della concia⁴⁰.

4.3.4.2 Concia al cromo ad alto esaurimento

Descrizione: Ci sono due tipi di sistemi ad alto esaurimento:

1. i conciati sono modificati in modo che un conciante in polvere a bassa basicità penetri per primo nella sezione della pelle. Poi, un'altra polvere al cromo ad alta basicità è aggiunta e la temperatura viene aumentata.
2. ci sono speciali composti al cromo (acidi ftalici, acido gliossilico), che migliorano l'assorbimento del cromo nella struttura della pelle.

Alcuni prodotti non possono essere conciati con un processo ad alto esaurimento.

⁴⁰ Nel normale funzionamento si arriva a un assorbimento di circa il 60 %.

Prestazioni ambientali: Nella concia convenzionale, circa 2-5 kg di sali di cromo per tonnellata di pellame bovino grezzo sono liberati nei liquori spenti. Con la concia al cromo ad alto-esaurimento questa quantità può essere ridotta a 0.05- 0.1 kg per tonnellata di pellame bovino. Man mano che l'esaurimento del cromo aumenta si riduce la concentrazione di cromo nel fango e negli scarichi finali. I solfati di sodio o i cloruri spesso diluiscono i prodotti disponibili in commercio. Riducendo il cromo immesso è ridotto allo stesso tempo il rilascio di questi sali.

Effetti trasversali: Il cromo non può essere precipitato completamente se sono usati acidi bicarbossilici aromatici (per esempio acido ftalico).

L'alto esaurimento dei liquori rende non appetibile economicamente il recupero del cromo residuo nei liquori.

Infatti, nella regione di Alcanena nel Portogallo c'è un impianto che ricicla i liquori al cromo (ad alto esaurimento) prodotti dalle concerie in quella regione. In questo caso specifico il riciclaggio non giustifica i costi di immagazzinamento, di trasporto e del processo di riciclaggio.

Esempi di impianti: Parecchi impianti in Europa.

Dati economici: Il risparmio in cromo può compensare i più alti costi dei suddetti prodotti chimici nel caso venga raggiunto un rendimento di esaurimento di almeno il 70 %.

4.3.4.3 Riciclaggio e riutilizzo delle soluzioni al cromo

Descrizione: L'effetto del riciclaggio del cromo sui bagni di concia dipende dall'efficienza dei processi esistenti di concia, ma in media circa il 50 % del liquore può essere riciclato.

Ci sono due opzioni per il riciclaggio dei liquori spenti:

1. riciclare i liquori nella fase di piclaggio
2. riciclare i liquidi nella fase di concia
1. **Riciclare i liquori nella fase di piclaggio:** Il liquore spento viene filtrato e, dopo 24 ore, passato in un serbatoio in cui è mescolato con l'acido di piclaggio. Il pellame viene agitato in una soluzione salina e successivamente viene aggiunto il suddetto liquore riciclato. Dopo il tempo di piclaggio standard viene immesso altro cromo.
2. **Riciclare i liquidi nella fase di concia:** Se i liquori sono riciclati al processo di concia allora il pellame viene tolto dai bottali alla conclusione del processo, permettendo che circa il 60 % del liquore sia recuperato.

Le tecniche sono semplici da applicarsi, flessibili e utilizzabili per la maggior parte dei tipi di cuoio. Tuttavia, non sono state adottate nelle concerie europee per timore di un decadimento della qualità del prodotto finito.

Prestazioni ambientali:

Opzione 1:

In media circa il 50 % di liquore di concia può essere riciclato; ciò corrisponde fino al 20 % di cromo. Il sale presente nel liquido spento permette una riduzione del 40 % in sale per la soluzione della salamoia. L'emissione di cromo negli scarichi può essere ridotto fino al 50 %.

Opzione 2:

L'immissione di cromo può essere ridotto del 25 % per il pellame bovino e fino al 50 % per le pelli di pecora. L'emissione di cromo negli scarichi può essere ridotto fino al 60 %.

Effetti trasversali: Quando esiste un impianto di recupero cromo nel distretto industriale, il riciclaggio dei liquori con le suddette tecniche può non essere conveniente.

Esempi di impianti: Questa opzione è stata adottata in alcune concerie in Australia ed in America del Nord. Questa tecnologia è stata usata in Germania per la produzione di cuoio di bassa qualità, ma non è più usata.

Dati economici: I costi di investimento e di gestione sono bassi.

4.3.4.4 Recupero del cromo attraverso precipitazione e separazione

Descrizione: Il cromo può essere recuperato dai liquori spenti dal processo convenzionale di concia al cromo ma non da quello ad alto esaurimento. I liquori sono raccolti in un serbatoio di stoccaggio; in questi avviene la precipitazione del cromo tramite l'aggiunta di un alcali. Qualsiasi alcali precipiterà il cromo ma ovviamente più forte è l'alcali e più rapida sarà la precipitazione.

Di conseguenza, le seguenti opzioni di precipitazione possono essere adottate:

- idrossido di sodio o carbonato di sodio permettono una precipitazione rapida e un fango voluminoso;
- la precipitazione rapida mediante l'uso di agenti supplementari come i polielettroliti presenta il vantaggio che successivamente risulta necessaria solo una semplice disidratazione;
- una precipitazione lenta, per esempio con ossido di magnesio, dà un fango più denso che permette la decantazione.

Questa tecnica è applicabile per il trattamento dei liquori al cromo che devono però essere raccolti in modo separato da tutti gli altri scarichi della conceria.

Dal punto di vista chimico, il recupero del cromo è un processo semplice con risultati ambientali eccellenti, ma ha bisogno di un attento controllo analitico e richiede apparecchiatura speciale.

Laddove risultasse necessaria una doppia precipitazione, mediante l'uso di farina fossile per assorbire i grassi e altri prodotti chimici presenti nei liquori spenti, allora sono richiesti più filtropresse, più prodotti chimici, più tempo e maggiori costi. Nel distretto conciario di S. Croce è presente un impianto di riciclaggio, del Consorzio Recupero Cromo, che riceve 400-500 mc di liquori spenti al giorno e serve circa 250-300 concerie.

Prestazioni ambientali: I rendimenti di precipitazione del cromo sono del 99-99.9 %. La soluzione recuperata di solfato di cromo può rimpiazzare fino al 35 % del sale di cromo come materia prima.

Effetti trasversali: Il recupero del cromo richiede l'uso di alcali, acidi e ausiliari. Di conseguenza, risulta aumentata la quantità di sali neutri scaricati.

Esempi di impianti: Alcuni impianti distrettuali di recupero del cromo sono stati costruiti in distretti conciari europei per trarre beneficio dalle economie di scala. Tuttavia, alcune concerie di grandi dimensioni hanno installato impianti in-sito, per esempio in Germania, in Italia ed in Svezia.

Dati economici: Un'indagine in Italia ha rivelato che per una singola conceria medio-grande, l'installazione di tutta l'apparecchiatura necessaria per il recupero del cromo attraverso precipitazione può costare circa 550.000 Euro (valore stimato).

4.3.4.5 Pre-concia con concianti non al cromo – wet-white

Descrizione: La pre-concia cambia le caratteristiche fisiche e chimiche del cuoio e può essere usata come meccanismo per migliorare l'assorbimento del cromo e conseguentemente il consumo di cromo. Alcuni agenti di pre-concia possono aumentare significativamente la temperatura di restringimento del collagene. Il cuoio pre-conciato può essere spaccato e rasato, così evitando la rasatura al cromo e in più riducendo ulteriormente il consumo di cromo.

La pre-concia può essere seguita dai diversi processi di concia.

Concianti di pre-concia sono sali di alluminio, a volte alluminio combinato con poliacrilati, derivati della glutaraldeide, concianti sintetici, sali di titanio.

La pre-concia con agenti esenti da cromo non può essere applicabile se l'effetto della concia al cromo deve essere mantenuto nel prodotto finale, o quando la pre-concia provoca una colorazione inaccettabile del cuoio.

Prestazioni ambientali: La pre-concia con concianti non al cromo può essere usata per migliorare l'assorbimento del cromo nella successiva fase di concia e per ridurre il consumo di cromo, ma l'impatto ambientale degli agenti deve essere valutato con attenzione. È noto per esempio che l'alluminio comporta rischi ambientali maggiori del cromo a causa della maggiore solubilità.

Nella successiva fase di concia l'esaurimento del cromo può essere portato fino al 97 % del totale presente.

Un caso di letteratura evidenzia che il dosaggio del cromo nel liquore di concia è stato ridotto da 15 kg per tonnellata di pellame grezzo nel processo convenzionale a 6.5 kg.

Le rasature e i ritagli, essendo materiali organici, dimostrano di avere proprietà eccellenti come fertilizzanti, le stesse di quelli dal processo convenzionale.

Effetti trasversali: I ritagli conciati senza cromo tendono a diventare putridi e collosi.

Dati economici: La tecnologia wet-white richiede un processo supplementare e di conseguenza un tempo di lavorazione maggiore e costi maggiori per i prodotti chimici.

4.3.4.6 Concia vegetale (al tannino)

Descrizione: Ci sono parecchi tipi di sistemi di concia vegetale; la casistica dimostra che le pelli prodotte con qualsiasi tipo di tannino non hanno caratteristiche paragonabili a quelle delle pelli conciate al cromo (per esempio resistenza ad alte temperature, morbidezza, ecc.)

Gli estratti vegetali utilizzati per questa tipologia di concia possono essere composti polifenolici o esteri di glucosio.

I tannini più usati sono:

- quebracho naturale
- quebracho solubile
- castagno
- mimosa.

La concia può avvenire con due metodologie diverse: in controcorrente mediante liquori con concentrazione di tannino via via crescente⁴¹; in bottali con alte concentrazioni di tannino⁴².

La prima tecnologia comporta un maggior utilizzo di acqua, un maggior tempo di concia (almeno 30 gg) e valori dei carichi inquinanti minori nei liquori spenti rispetto alla seconda tecnologia.

Normalmente le concerie del distretto di S. Croce utilizzano per la produzione del cuoio suola un processo misto di concia vegetale (tannini usati: quebracho, castagno, mimosa) che prevede prima il sistema in controcorrente e poi il sistema in bottali.

Nella concia del cuoio suola vengono usati circa 450 kg di estratti/ton pellame grezzo: Questi estratti contengono al massimo fino al 70 % di tannini mentre la rimanente parte è composta principalmente di gomme, acidi organici, sali minerali e materiale insolubile. Il cuoio suola risulta normalmente molto pesante (pieno); tipicamente è possibile produrre circa 650 kg di cuoio suola/ton pellame grezzo contro i circa 250 kg di pelle conciata al cromo.

La maggior parte degli agenti non-concianti sono emessi negli scarichi. Questi contengono solfuri, sali (solfati), valori molto alti di COD, alto BOD e hanno colore marrone. Gli scarichi sono trattati con trattamento biologico.

Effetti trasversali: A causa dell'alta concentrazione organica, aumenta il volume di fango dall'impianto di trattamento degli scarichi.

Esempi di impianti: La concia vegetale è praticata da svariate concerie.

4.4 Operazioni di post-concia

4.4.1 Neutralizzazione e Ri-Concia

Nelle operazioni di post-concia possono essere rilasciate nei reflui quantità considerevoli di sostanze organiche (COD) e di cromo.

Una riduzione di cromo negli scarichi può essere ottenuta usando sistemi di concia al cromo ad alto-esaurimento o aumentare il tempo di stagionatura del pellame prima dei successivi processi di post-concia.

Neutralizzazione

L'uso dei seguenti sali nella neutralizzazione è da considerarsi una tecnica applicabile:

- bicarbonato di sodio
- formato di sodio
- acetato di sodio
- borace
- concianti sintetici di neutralizzazione

⁴¹ Questa tecnologia richiede l'utilizzo di vasche sequenziali con liquori aventi una concentrazione di tannini via via crescenti (il pellame passa da una vasca alla successiva).

⁴² Questa tecnologia accelera la fase di concia.

L'uso di ammoniaca, di sali di ammonio, di bisolfito di sodio, di solfito di sodio, di tiosolfato di sodio è considerato più problematico dal punto di vista ambientale.

Ri-concia

Agenti di ri-concia applicabili sono:

- materiali sintetici con basso contenuto di fenoli/formaldeide (riduzione del contenuto di monomeri)
- agenti di ri-concia con basso contenuto di sali inorganici.

Il riciclaggio dei liquori di ri-concia è difficile e questo è dovuto alla vasta gamma di prodotti chimici usati nelle varie fasi del processo produttivo.

4.4.2 Tintura

Tecniche e tecnologie applicabili per ridurre l'effetto sull'ambiente sia dei coloranti che del processo di tintura sono:

- minimizzare l'uso dei prodotti chimici usati, sia coloranti che ausiliari
- selezionare coloranti e ausiliari con minimo impatto ambientale, per esempio: sostituzione dei coloranti a basso esaurimento con quelli ad alto esaurimento, sostituzione di coloranti con elevato contenuto di sali con quelli a contenuto limitato,
- evitare l'uso di ammoniaca come agente penetrante in quanto l'ammoniaca può essere sostituita completamente nella maggior parte dei casi
- sostituire coloranti in polvere con quelli liquidi per ridurre le emissioni polverose.

La penetrazione del colorante attraverso il substrato può essere aumentata da una completa neutralizzazione usando concianti sintetici neutralizzanti, agenti di ri-concia anionici sia naturali che sintetici prima della tintura, da un controllo migliore del pH della sezione del pellame prima della tintura e, se necessario, da un aumento del tempo di penetrazione.

L'uso di coloranti liquidi può causare i seguenti problemi:

- prezzo maggiore,
- problemi di spazi nel magazzino
- problemi di invecchiamento dei coloranti in magazzino
- costi di modifiche delle macchine per la fase di tintura.

4.4.2.1 Coloranti che non contribuiscono al rilascio di alogeni organici

Ove possibile, coloranti alogenati dovrebbero essere sostituiti per evitare il rilascio di alogeni organici.

I prodotti chimici applicati nel processo che non sono trattiene nel pellame sono liberati negli scarichi. Essi contribuiscono al COD e agli alogeni organici e colorano gli effluenti.

4.4.2.2 Coloranti e pigmenti che contengono metalli

Tinture che contengono ioni metallici quali cromo, ferro, cobalto e rame sono usate nell'industria del cuoio per le loro proprietà di fissaggio. La sostituzione di tali coloranti è possibile con l'uso di tinture

acide, ma le proprietà di fissaggio saranno ridotte. Non ci sono informazioni complete attualmente disponibili circa l'effetto sulla salute e sull'ambiente dei suddetti coloranti e delle alternative citate.

Pigmenti organici possono sostituire i suddetti coloranti ma devono essere scelti con attenzione in relazione al loro effetto potenziale sull'ambiente.

4.4.3 Ingrassaggio

I prodotti usati possono essere una causa significativa di contaminazione degli scarichi, particolarmente nella produzione delle pelli morbide, che richiedono grandi quantità di oli di ingrasso. Una selezione attenta del tipo di olio usato può ridurre il carico di inquinamento causato sia dai solventi organici (oli a base di solventi), sia dai composti organici clorurati (oli clorurati) che aumentano i livelli di alogeni organici.

Sono da preferire, quindi, gli oli che non causano i suddetti rilasci.

4.5 Rifinitura

4.5.1 Rivestimento

Ci sono differenze fondamentali tra padding, rivestimento a tendina, rivestimento a rullo e rivestimento a spruzzo.

“Padding”

Il riempimento è il più vecchio metodo di rifinitura e consiste nell'applicazione, per contatto, delle resine o dei liquidi acquosi mediante un sistema di spazzole. Questo metodo sostanzialmente non è inquinante.

Rivestimento a tendina

Il pellame attraversa una tendina di film liquido, che si deposita sulla superficie. La tecnica è usata solo per l'applicazione di strati spessi di rivestimento. Applicabile in alternativa al rivestimento a rullo non può essere usata per sostituire il rivestimento a spruzzo. Risulta una tecnica adeguata per l'applicazione di rivestimenti con alto contenuto di solventi organici.

Rivestimento a rullo

Il rivestimento è applicato mediante rulli, simile al processo usato nella stampa della carta. Questa tecnica è considerata di applicazione generale (40% delle operazioni di rifinitura in Europa). La tecnica non è flessibile quanto quella a spruzzo sebbene dal punto di vista ambientale consuma livelli molto bassi di prodotti chimici rispetto al sistema a spruzzo.

Rivestimento a spruzzo

Si possono usare due tecniche che migliorano l'efficienza di rivestimento:

- **Pistole a spruzzo a bassa pressione e grandi portate:** La pistola spruzza con grandi portate di aria a pressione bassa. La tecnica non fornisce risultati completamente soddisfacenti per alcuni articoli e viene usata principalmente per tappezzeria.

- **Sistema Airless:** In questo sistema, il rivestimento è espulso dalla pistola senza aria e così si riduce l'essiccamento del vapore durante la spruzzatura.

Le suddette tecniche, di alto costo (fino a 500.000 Euro), richiedono adeguati sistemi di abbattimento.

4.6 Trattamento degli scarichi

Gli scarichi possono essere trattati in continuo o in batch.

Per effettuare il trattamento nel modo più efficace risulta utile la separazione dei flussi per permettere il trattamento preliminare di flussi di scarichi concentrati, in particolare per i liquori che contengono cromo e per quelli che contengono solfuri. Gli effluenti contengono generalmente un alto carico organico, misurato dal BOD, COD e dai solidi totali, disciolti e sospesi.

Oltre alle misure per il risparmio di acqua, misure primarie per il trattamento degli scarichi per minimizzare l'impatto ambientale sono le seguenti:

- è pratica comune ossidare scarichi che contengono solfuri prima della miscelazione con effluenti acidi perché a un pH inferiore a 9 è possibile la formazione del gas tossico H_2S
- poiché la precipitazione del cromo risulta più efficace se effettuata in scarichi non mescolati, risulta pratica corrente, nel processo convenzionale di concia al cromo, separare gli scarichi che contengono cromo da quelli in cui tale sale è assente. Dove tale separazione non risulta possibile, bisogna miscelare completamente gli scarichi contenenti cromo con gli altri flussi in modo da evitare di abbassare eccessivamente l'efficienza dell'impianto di trattamento degli scarichi.

Oltre ai solfuri e al cromo, gli scarichi possono trasportare specifici inquinanti delle fasi di processo dove sono generati e precisamente:

- contenuti salini elevati sono liberati nel rinverdimento, nel piclaggio, nella neutralizzazione e nella tintura. Scarichi dalla depilazione e calcinazione e dalla decalcinazione comportano un livello elevato di solfuri e di azoto (azoto totale e ammonio) e sono alcalini;
- i tensioattivi possono provenire da qualsiasi processo a umido. Oltre all'impatto ambientale, i tensioattivi causano problemi legati alla produzione di schiuma nel trattamento degli scarichi. Per questo problema l'uso di specifici agenti può essere necessario
- i pesticidi potrebbero essere aggiunti nelle fasi di conservazione, rinverdimento, piclaggio, concia e post-concia
- i solventi (alogenati e non aloginati) possono provenire dalle fasi di sgrassaggio, tintura, ingrassaggio, rifinitura. L'uso di solventi aloginati comporta un aumento degli alogeni organici negli scarichi. La presenza di alogeni organici può anche derivare dall'uso di ipoclorito di sodio nel rinverdimento e da altri agenti usati nel rinverdimento e nella tintura
- altri inquinanti quali i metalli usati nei coloranti e in agenti di rifinitura, l'antimonio nell'ingrassaggio, sostanze organiche aromatiche e alifatiche usate come agenti antischiuma, reticolanti, leganti, ecc.

4.6.1 Riduzione del consumo di acqua e misure integrate nel processo

Il primo passo per il trattamento efficiente degli scarichi consiste nell'ottimizzazione del consumo di acqua e nell'abbassamento del consumo dei prodotti chimici usati nel processo e nel trattamento degli scarichi.

Sebbene una riduzione del consumo di acqua non riduce la quantità di molte sostanze inquinanti, scarichi concentrati sono spesso più facili e più efficienti da trattare.

L'efficienza nell'uso di acqua può essere aumentata attraverso:

- (a) aumento del monitoraggio sui volumi di acqua di processo⁴³
- (b) lavaggi in "batch" piuttosto che in continuo⁴⁴
- (c) riutilizzo degli scarichi di una fase del processo in una fase meno critica del processo⁴⁵
- (d) riciclaggio dei liquori delle singole fasi di lavorazione⁴⁶
- (e) manutenzione.

4.6.2 Impianto di trattamento degli scarichi

Le misure puntano alla riduzione delle sostanze potenzialmente nocive prima che gli scarichi siano liberati nell'ambiente. Il tipo di trattamento varia fra le diverse concerie ma generalmente può consistere in uno o più dei seguenti trattamenti:

- trattamento meccanico
- trattamento chimico-fisico
- trattamento biologico
- gestione dei fanghi

Nella maggior parte dei casi i reflui sono trattati presso impianti di depurazione consortili.

4.7 Gestione dei rifiuti

Misure integrate nel processo risultano essenziali per un trattamento ottimizzato dei rifiuti.

Per quanto riguarda la riduzione degli scarichi, le misure primarie sono:

- riduzione dell'immissione di agenti di processo e specialmente agenti di precipitazione nelle fasi di trattamento degli scarichi
- separazione di frazioni specifiche di residui e di flussi differenti di scarichi per un trattamento più efficiente
- implementazione di misure di recupero/riutilizzazione
- riduzione della quantità di scarichi da trattare.

Una grande quantità di rifiuti è rappresentata da frazioni organiche quali peli o lane, ritagli, carniccio, spaccature, rasature, grassi. Finché queste frazioni non risultano contaminate o appena contaminate con prodotti chimici, possono essere considerate opzioni di recupero che offrono vantaggi economici e ambientali.

⁴³ Per rilevare eventuali perdite lungo le linee

⁴⁴ Il sistema di lavaggi batch possono essere applicati dopo la decalcinazione, dopo la concia al cromo, dopo la tintura

⁴⁵ Per esempio acque di lavaggio della fase di decalcinazione possono essere riciclate per l'utilizzo nei bagni di rinverdimento.

⁴⁶ Come descritto nei paragrafi precedenti

4.7.1 Rifiuti organici

Le opzioni principali per la gestione dei residui non conciati e conciati consistono nella lavorazione presso produttori specifici o nell'applicazione di processi che permettono la separazione delle frazioni. I possibili prodotti ottenibili e i rifiuti conciati utilizzabili sono di seguito elencati:

- gelatine e colle dai residui non conciati;
- sego dai ritagli del pellame grezzo, dal carniccio e dalle spaccature grezze. Ritagli, carniccio e spaccature calcinate possono avere bisogno di un pre trattamento prima del loro utilizzo presso le aziende specifiche.
- il grasso (raramente) può essere separato e riciclato
- Il recupero di proteine per esempio dalle spaccature per la produzione di fertilizzante
- Il recupero del collagene per esempio dai ritagli e spaccature calcinate. Il collagene ha vari usi come additivo alimentare, nell'industria farmaceutica e cosmetica e come additivi nei prodotti di gomma
- rifiuti conciati possono essere usati nella produzione di pannelli di riciclato di pelle.

Ulteriori opzioni di trattamento per rifiuti organici e per fanghi sono il compostaggio, il riciclaggio in agricoltura, la digestione anaerobica, la discarica e il trattamento termico con recupero energetico.

I possibili trattamenti dei residui in funzione del tipo di rifiuto è di seguito riportato:

Peli/Lana

Se non ci sono opzioni di riutilizzo, i peli devono essere smaltiti in discarica. In alcuni casi i peli non sono separati durante il processo e sono smaltiti in discarica insieme ai fanghi di trattamento degli scarichi della depilazione.

In funzione dei processi di pulizia e di lavaggio, i prodotti chimici della fase di depilazione sono fissati nei peli. Pertanto, dopo il lavaggio, i solfuri devono a volte essere rimossi mediante ossidazione. I peli possono essere utilizzati in un processo di compostaggio o utilizzati come fertilizzanti grazie all'alto contenuto di azoto. La lana di pecore viene utilizzata nell'industria tessile.

Ritagli/Carniccio/Spaccature/Rasature

Le modalità di trattamento/smaltimento per ritagli, carniccio, spaccature e rasature differiscono da conceria a conceria e dipendono dalla disponibilità di impianti/aziende che possono riciclarli e dalla quantità di rifiuti generati. Inoltre, la convenienza economica del riciclaggio dipende dalla domanda delle aziende per l'utilizzo di tali rifiuti come sottoprodotti e dal costo di riciclaggio confrontato con altre modalità di smaltimento (p.es. discarica).

I **ritagli** originano nelle varie fasi del processo (dal pellame grezzo, dopo la scarnatura, dopo la calcinazione, dopo la spaccatura e rasatura, dopo la concia, prima e dopo la rifinitura) e quindi contengono inquinanti differenti. Durante l'emergenza BSE, tutti i sottoprodotti del pellame non-conciato sono stati gestiti separatamente e successivamente distrutti.

Il **carniccio** può essere prodotto prima o dopo la calcinazione. Il contenuto di calce e di solfuri e l'alto pH nel carniccio calcinato riducono l'accettabilità dei residui (sono in pratica scartati a causa del contenuto chimico). Lo sbocco tradizionale è la produzione di colla o il mercato dei mangimi.

La **spaccatura** può essere realizzata sul pellame solo calcinato o sul pellame che è già stato conciato. A seconda della fase in cui avviene la spaccatura, il materiale può subire ulteriori trasformazioni.

In funzione della qualità, le spaccature non conciate possono essere usate per produrre colla, gelatina; è possibile inviare tali residui anche al compostaggio e alla digestione anaerobica.

Le **rasature** sono prodotti in dimensioni differenti. Molte opzioni di riciclaggio disponibili sono le stesse di quelle per le spaccature conciate. Spaccature e rasature conciate al cromo possono essere

idrolizzate per produrre fango contenente cromo, grasso e proteine idrolizzati. Alcuni rifiuti conciat sono biodegradabili, quali le rasature wet-white e le rasature dalla concia vegetale. Questo permette di utilizzarle come fertilizzante.

Polvere

La polvere di cuoio, dalle lavorazioni alle macchine e dalla lucidatura, è generalmente smaltita in discarica o trattata termicamente. Nella maggior parte dei casi le fibre fini contengono agenti di concia e di post-concia.

Dalle polveri di smerigliatura si possono ottenere colle, carton-cuoio o cuoio rigenerato.

Grassi/oli

I grassi e gli oli sono sottoprodotti del pellame oppure prodotti chimici residui di processo provenienti dalle fasi di sgrassaggio e di post-concia (fase di ingrassaggio). Il grasso proveniente dallo sgrassaggio a secco della pelle di pecora contiene solventi organici che possono essere recuperati e venduti sul mercato.

Nel caso venga utilizzato lo sgrassaggio con acqua, sia con un'emulsione al solvente che senza (usando tensioattivi), le emulsioni devono subire una fase di cracking. Non è stato ancora individuato un mercato per il grasso recuperato dal processo di sgrassaggio acquoso con l'uso di tensioattivi.

I residui di olio di follone, adoperato per l'ingrassaggio delle pelli, possono essere utilizzati come distaccante per casseforme per calcestruzzo.

Se questi residui non sono riciclati e non riutilizzati è possibile inviarli al trattamento termico e alla digestione anaerobica poiché danno un buon rendimento di energia.

Fanghi dal trattamento degli scarichi

Tipi differenti di fanghi originano dal trattamento primario (fisico-chimico) e secondario (biologico) degli scarichi. Ulteriori possibili trattamenti/smaltimenti dipendono dalla contaminazione dei fanghi e possono includere le seguenti opzioni: compostaggio, spandimento in agricoltura, digestione anaerobica/aerobica, trattamento termico, produzione di laterizi e l'utilizzo nei cementifici.

5 TECNOLOGIE EMERGENTI

In questa sezione sono presentate le tecnologie emergenti in fase di studio o per le quali sono state già realizzati prototipi.

La seguente tabella 5.1 riassume le tecnologie emergenti indicando anche in quale fase del processo risultano applicabili.

Fasi del ciclo di lavorazione	Descrizione della tecnologia
Sostituzione del sale per la conservazione	Processo con soluzione di ghiaccio
Calcinazione e depilazione	Sostituzione dei solfuri
Sgrassaggio	Applicazione di fluidi supercritici
Concia	Processo thru-blu; concia con concianti organici
Rifinitura	Rifinitura elettrostatica
Tecnologie a membrana	Applicazione delle tecnologie a membrana ai reflui nelle varie fasi del processo
Utilizzo di enzimi	Utilizzo degli enzimi nelle varie fasi del processo

Tab. 5.1: Tecnologie emergenti

5.1 Conservazione

5.1.1 Conservazione di breve periodo con "flo-ice"

Descrizione

Il Flo-ice è prodotto da un sistema di raffreddamento che usa una soluzione salina⁴⁷ al 3-5 % per generare un liquido ad una temperatura tra 0 e -10 °C. La tecnologia è applicata ampiamente nell'industria del pesce come mezzo per conservare il pesce. Si stanno effettuando studi per l'applicazione del metodo per la conservazione di breve periodo del pellame delle concerie.

Vantaggi e svantaggi ambientali

L'uso di flo-ice provoca una riduzione di sale nell'impianto di trattamento degli scarichi, in quanto solo un 3-5 % di sale viene usato anziché il 20 % nei processi tradizionali. L'energia richiesta per produrre flo-ice è equivalente o inferiore all'energia richiesta per produrre il ghiaccio a fiocchi (flake-ice).

Dati economici

il processo richiede l'investimento in un generatore di flo-ice. I costi sono approssimativamente di circa 50.000 Euro per un'unità portatile avente una capacità di conservazione di 10 tonnellate di pellame grezzo.

Stato di ricerca e sviluppo

L'applicazione della tecnologia è stata finanziata con fondi del programma LIFE della comunità europea; il progetto è stato completato verso la fine del 1997.

⁴⁷ In alternativa si possono usare soluzioni con glicoli

5.1.2 Rinverdimento

Descrizione

La fase di rinverdimento è responsabile dell'elevata salinità degli effluenti che viene ridotta dai normali trattamenti di depurazione. E' da sottolineare che la conservazione risulta una fase non sotto il controllo delle concerie (fase attuata presso gli impianti di macellazione); pertanto più interessanti risultano essere i trattamenti terziari di depurazione basati su tecniche di osmosi inversa. Con queste tecniche si potrebbe ottenere un concentrato salino riutilizzabile nella fase di piclaggio e un permeato a bassissimo contenuto di sali utilizzabile, in miscela con l'acqua di pozzo, per impieghi generali di processo.

Vantaggi e svantaggi ambientali

Con ta tecnologia si otterrebbe una sensibile riduzione del contenuto di sale nei reflui e una sostanziale riduzione nel prelievo di risorse idriche.

5.2 Depilazione e Calcinazione

5.2.1 Sostituzione dei Solfuri

Descrizione

- a) Le seguenti alternative ai solfuri, che sono agenti di riduzione in condizioni alcaline, possono essere usate come agenti di depilazione:
- b)
 - Mercaptani
 - Ammine a basso peso molecolare
 - prodotti enzimatici.

Il componente dei suddetti agenti responsabile della distruzione dei peli è di tipo organico con un effetto riducente. Il quantitativo in eccesso del componente, non usato durante il processo di depilazione, viene immediatamente ossidato da ossigeno atmosferico in modo che nessuna sostanza nociva risulta introdotta negli scarichi.

Esistono sul mercato formulazioni riservate (ricette industriali). È noto che questi prodotti sono usati in concerie fuori dall'Europa, ma non è chiara quanto ampiamente questi sono stati adottati come alternativi ai solfuri nelle concerie europee.

- a) Un'altra tecnologia promettente risulta essere l'utilizzo di ultrasuoni come coadiuvanti nella depilazione. La tecnologia consente di ridurre notevolmente la quantità di solfuri, rendendo il pelo riutilizzabile.
- b) In sostituzione dei solfuri risulta possibile trattare il cuoio con CO₂ (progetto LIFE '94, ENEA di Pisa)

Vantaggi e svantaggi ambientali

- a) Vengono ridotti i solfuri negli scarichi. Una variante della tecnica consiste nella sostituzione solo parziale dei solfuri per motivi di costi. Le formulazioni sul mercato possono contenere prodotti chimici tossici per gli esseri umani e per l'habitat acquatico.

- b) Anche gli ultrasuoni permettono una riduzione nell'utilizzo dei solfuri e la possibilità di riutilizzare i peli.
- c) Oltre ai benefici che derivano dall'assenza di solfuri, il trattamento con CO₂ consente di evitare l'uso di sali di ammonio nella fase di decalcinazione.

Dati economici

a) Le formulazioni sul mercato sono generalmente più costose degli agenti di depilazione tradizionali.

Stato di ricerca e sviluppo

Disponibile sul mercato, benché non sia noto il grado di utilizzo.

5.3 Sgrassaggio

5.3.1 Utilizzo di fluidi supercritici

Descrizione

I fluidi supercritici cominciano a esibire proprietà estrattive significative quando sono compressi a densità paragonabili a quelle dei liquidi; prove effettuate indicano che grassi e oli possono essere estratti dal pellame con questi fluidi.

Oltre all'estrazione, la tecnologia può anche essere usata per impregnare un substrato di prodotti chimici. Applicazioni possibili, in fase di studio, includono la fase di tintura del pellame.

Vantaggi e svantaggi ambientali

I parametri richiesti per produrre CO₂ supercritico (31.1.°C e 73.8 bar) consentirebbero la fase di estrazione per cuoio non conciato, eliminando quindi l'uso di solventi organici e di detersivi. In più non ci sarebbero scarichi dal processo e il grasso recuperato sarebbe pulito e commercializzabile come materia prima. Il CO₂ supercritico non produce né rifiuti tossici né emissioni volatili.

Dati economici

Il processo richiede alti investimenti che possono essere proibitivi nel breve termine.

Stato di ricerca e sviluppo

Ricerca effettuata su scala di laboratorio in alcuni istituti di ricerca conciari europei.

5.4 Concia

5.4.1 Concia al cromo

Descrizione

- a) Processo Thru-blu. Questa tecnica richiede la modifica dei complessi del cromo per aumentare l'esaurimento nel processo di concia al cromo. L'esaurimento nei processi convenzionali di concia al cromo può essere aumentato rimuovendo i complessi non ionici o aggiungendo agenti polimerici di complessazione come la poliammide per produrre un conciante più reattivo. Il processo Thru-blu è una modifica del processo di concia al cromo che facilita l'assorbimento dei complessi non-ionici e anionici del cromo, permettendo di iniziare la concia a un pH più alto (dopo la decalcinazione e la macerazione).

- b) Concia a caldo. La tecnologia utilizza agenti complessanti che facilitano la penetrazione del cromo nei tessuti, in modo da conseguire una riduzione della concentrazione di cromo presente nei bagni esausti (questa tecnologia è stata proposta dalla stazione sperimentale pelli di Napoli)
- c) Recupero cromo. Invece dell'attuale processo di precipitazione con alcali è stato proposto il recupero del cromo mediante resine a scambio ionico (progetto LIFE '96); questa tecnologia consente anche il recupero del ferro e dell'alluminio che possono essere riutilizzati come flocculanti nell'impianto di depurazione delle acque.

Vantaggi e svantaggi ambientali

L'esaurimento nel processo di concia Thru-blu arriva fino al 99 %. Si realizza una riduzione del consumo di prodotti chimici poiché non è necessario il piclaggio e non sono necessari agenti mascheranti. Di conseguenza, si hanno riduzioni di costi nella fase di concia e nel trattamento degli scarichi.

Per gli altri processi i vantaggi principali sono una riduzione dell'uso di cromo (concia al caldo) e un miglior recupero del cromo (resine a scambio ionico) che si riflettono entrambe in una minor concentrazione di cromo nei reflui.

Stato di ricerca e sviluppo

Il processo è coperto da brevetto. Prove sono state condotte in laboratorio e in scala ridotta in Nuova Zelanda.

Riferimenti

Minimising the environmental impact of chrome tanning: the "thrublu" Process, DasGupta S, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, Vol 82, Jan/Feb 1998, p15-21

Lasra's "Thrublu" process: Minimising the environmental impact of chrome Tanning, DasGupta S, Leather Manufacturer, Vol 115, Dec. 1997, p. 11-13 & 23

Lasra's "Thrublu" Process: Part Two, DasGupta S, Leather Manufacturer, Jan.1998, p. 18-24 & 39.

5.4.2 Concia con concianti organici

Descrizione

Lo sviluppo dei concianti organici sintetici è stato stimolato in risposta alle pressioni di mercato e alla regolamentazione ambientale che richiedono sempre di più alternative alla concia al cromo. La ricerca si sta orientando verso l'uso di resine polimeriche di melammina-formaldeide, da usarsi da sole o congiuntamente a tannini vegetali.

Vantaggi e svantaggi ambientali

Alternativi al cromo.

Stato di ricerca e sviluppo

Ricerca effettuata su scala di laboratorio in alcuni istituti di ricerca conciari europei.

5.5 Rifinitura

5.5.1 Spruzzatura elettrostatica

Descrizione

Il rivestimento a polvere utilizza polveri fini il cui contenuto tipico consiste in resine, reticolanti, pigmenti e altri additivi. È applicato sul cuoio che viene poi inviato in un forno. La polvere si fonde e forma una pellicola liscia e morbida. Le tecnologie più appropriate per il rivestimento a polvere includono la spruzzatura elettrostatica, la deposizione a letto fluido con pellame preriscaldato e deposizione elettrostatica a letto fluido.

Vantaggi e svantaggi ambientali

Eliminazione del solvente organico.

Stato di ricerca e sviluppo

Studi in fase di sviluppo.

Riferimenti

Powder coating for leather finishing, J.F. Ding, M Tozan, G.E. Attenburrow, In: IULTCS Congress Proceedings, 11 - 14 September 1997, London.

5.5.2 Rifinitura con rivestimenti organici esenti da solvente

Descrizione

La gamma dei rivestimenti organici senza o a basso contenuto di solvente sta aumentando continuamente. Gli acrilati e i poliuretani sono stati identificati come particolarmente adatti a produrre rivestimenti organici.

Un problema associato con tali rivestimenti è che esso può formare goccioline sul cuoio a causa della bassa fluidità. Un esempio di agenti sono i polimeri acrilici poliuretanici ibridi. Questi polimeri ibridi offrono la possibilità di sistemi di rifinitura completamente senza solventi.

Vantaggi e svantaggi ambientali

Nessun emissione di SOV. Reticolanti potenzialmente tossici potrebbero essere richiesti per migliorare le prestazioni del rivestimento.

Stato di ricerca e sviluppo

Alcune formulazioni già disponibili sul mercato.

Riferimenti

Advances in Aqueous Polymers for Surface Coating, Leather, July 1997, p. 33-36. The Best of Both Worlds, L. van der Heijen, Leather, October 1995, p. 28-29

5.6 Applicazione delle tecnologie a membrana nelle varie fasi del processo produttivo

Descrizione

Grazie al rapido sviluppo delle prestazioni delle membrane e alla riduzione continua del loro costo, alcuni istituti conciarci di ricerca in Europa stanno verificando l'applicazione della tecnologia nell'industria del cuoio. Alcune applicazioni industriali sono già presenti nelle concerie come sistema di trattamento degli scarichi, come sistema di separazione delle emulsioni oleose in acqua nei processi di sgrassaggio e come sistema di riciclaggio dei liquori spenti nei processi di rinverdimento e di calcinazione.

Un'altra applicazione importante è il bioreattore a membrana per il trattamento biologico spinto degli scarichi.

Tre concerie in Europa funzionano con bioreattori a membrana per concentrare il fango attivo e per ridurre il volume dei fanghi. Sono: Jules V. Paermentier, Oeselgem, Belgio; Lederfabriek P. Driesen, Dongen, Paesi Bassi; Bayern-Leder GmbH & Co Kg, Neutraubling, Germania.

Il motivo principale dell'utilizzo questo sistema è il rispetto dei limiti legislativi mediante la riduzione dei solidi sospesi, i livelli di BOD e di COD.

Questo sistema è un trattamento secondario: è particolarmente efficace dove gli scarichi sono inviati direttamente nell'ambiente acquatico; è meno importante dove lo scarico è in fogna (reflui che vengono inviati a successivi trattamenti di depurazione)

Si stanno effettuando ulteriori ricerche per studiare la fattibilità economica e tecnica per le diverse applicazioni in conceria.

Vantaggi e svantaggi ambientali

Una riduzione di acqua, di prodotti chimici e di scarichi fino all'80 % quando la tecnologia viene applicata per il riciclaggio dei liquori di processo.

L'applicazione al trattamento degli scarichi riduce la produzione di fanghi.

Dati economici

I costi di investimento e il consumo di energia possono essere alti.

Stato di ricerca e sviluppo

Si stanno effettuando ulteriori ricerche su impianti pilota in parecchi paesi Europei.

Riferimenti

Membrane Technologies for the Treatment of Tannery Residual Floats, M. Aloy and B. Vulliermet, Journal of Society of Leather Technologists and Chemists, Vol. 82, 1998.

Membrane technologies and the leather industry. S. Barefield and F. Turan, World Leather, Vol. 10, Nov. 1997.

Integration of ultrafiltration into depilazione and degreasing operations. A. Cassano, E. Drioli and R. Molinari, Journal of Society of Leather Technologists and Chemists, Vol. 82, 1998.

Weitergehende biologische Behandlung von Gerbereiabwasser einschliesslich Kreislaufführung des Brauchwassers, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, Professor Dr. Ing. Kh Krauth, Dipl. Ing. K.F. Staab, Dezember 1999

5.7 L'utilizzo degli enzimi nelle varie fasi del processo produttivo

Descrizione

Negli ultimi anni si è assistito sempre più ad un crescente interesse della ricerca, prima, e dell'industria, dopo, ad inserire nei propri processi l'utilizzo di enzimi⁴⁸.

La loro applicazione dipende dalle caratteristiche richieste all'enzima scelto che possono essere classificate in:

- *proteolitici*: coadiuvanti di processo ovvero hanno la capacità di idrolizzare le proteine;
- *carboidrasi*: idrolizzano e modificano zuccheri complessi (amido, cellulosa, etc.);
- *lipasi*: idrolizzano i trigliceridi.

Per quanto riguarda il processo di produzione del cuoio l'enzima interessato é del tipo proteolitico. Il loro impiego può trovare posto in diversi stadi del processo come:

- *rinverdimento*: in questo caso le proteasi rimuovono le proteine non fibrillari;
- *calcinazione e depilazione*: utilizzate assieme al solfuro di sodio, diminuisce notevolmente la quantità necessaria di quest'ultimo, riduce il pH del bagno, abbassa il carico inquinante delle acque di scarico, migliora la qualità del cuoio prodotto;
- *macerazione*: gli enzimi agiscono sulle pelli donando morbidezza, lavorabilità e rendendoli pronti per la fase di concia.

Vantaggi e svantaggi ambientali

Gli enzimi possono essere utilizzati come potenti catalizzatori biologici per sostituire o ridurre la quantità di prodotti chimici richiesti nella lavorazione del pellame. Inoltre, l'uso degli enzimi può ridurre il carico di inquinante negli scarichi come per esempio quando sono usati in un processo di preservazione dei peli. Gli enzimi possono essere rapidamente inattivati e biodegradati.

Dati economici

Gli enzimi possono essere costosi benché potenzialmente applicabili in tutti i processi.

⁴⁸ Oggi l'inserimento degli enzimi come parte integrante dei processi industriali rappresenta una applicazione reale ed operativa in molti settori produttivi. Lo si vedono in processi come: farine e prodotti da forno, birreria e vinificazione, produzione di formaggi, derivati di frutta (succhi e aromi), industria dell'amido e derivati, tessile ed abbigliamento, detergenza casalinga e industriale, concia e cuoio, sintesi di esteri e di peptici, chimica clinica e terapeutica medica.

5.8 Progetti LIFE

Di seguito si forniscono alcune informazioni sui progetti LIFE più recenti dei Paesi della Comunità Europea.

Alcuni progetti risultano conclusi e altri in fase di svolgimento.

Per quelli già conclusi, si forniscono (laddove disponibili) i risultati delle sperimentazione.

5.8.1 Riduzione degli scarichi di azoto

Obiettivi

L'obiettivo generale del progetto è di migliorare la qualità degli acquiferi ricettori tramite la riduzione degli scarichi di azoto provenienti dalle concerie.

La nuova tecnologia di trattamento dei reflui sarà implementata nella conceria Elmo AB in Svezia. La tecnologia includerà i processi di nitrificazione e di denitrificazione nel trattamento dei reflui per ridurre lo scarico di azoto. La riduzione prevista degli scarichi di azoto è dell'80%, rispetto al 30% normalmente ottenibile dalle attuali tecnologie disponibili sul mercato.

Il progetto prevede anche la costruzione di un nuovo impianto di trattamento degli scarichi con la tecnologia proposta.

Budget:	5,078,239.00 €
Contributo Life:	913,999.00 €
Durata:	Dal 01-Dic-2002 al 31-Mag -2006
Codice progetto:	LIFE03 ENV/S/000595

5.8.2 Impianto dimostrativo per il riciclaggio dei grassi prodotti durante lo sgrassaggio delle pelli

Obiettivi

Le azioni necessarie per l'implementazione e la convalida di questo processo dimostrativo di riciclaggio del grasso proveniente dallo sgrassaggio delle pelli di pecore saranno essenzialmente:

- la messa a punto della tecnologia di solfatazione, sviluppata dal soggetto proponente INQUIMICA, che utilizza olio di pesce solfonato con una concentrazione del 6% di SO₃ come vettore di assorbimento dei grassi riciclabili.
- uno studio sulla composizione dei campioni di grasso che provengono dalle varie concerie, per mettere a punto il processo.
- studi sui prodotti di ingrasso delle concerie in cui questo grasso naturale può essere utilizzato, stabilendo le percentuali ottimali del grasso in tali prodotti.
- prove dei prodotti ottenuti sul pellame, per valutare i loro parametri qualitativi.
- progettazione dell'impianto di riciclaggio del grasso.
- realizzazione e messa a punto dell'impianto dimostrativo.

Budget:	811,620.00 €
Contributo Life:	162,186.00 €
Durata:	Dal 01-Apr-2002 al 30-Nov -2003
Codice progetto:	LIFE02 ENV/E/000236

5.8.3 Recupero dei bagni di solfato di cromo e di piclaggio mediante il processo di termocompressione

Obiettivi

Il progetto mira a risolvere sia il problema di salinità delle acque di scarico sia del recupero dei sali di cromo. Oltre 3000 concerie in Europa possono essere interessate a questa tecnologia.

La tecnologia a membrana già utilizzata nelle concerie non ha dato risultati positivi a causa della complessa gestione del processo. Anche la pressofiltratura per il recupero del cromo non ha dato risultati positivi poiché aumenta la salinità totale degli scarichi. Il progetto LIFE proposto mira all'evaporazione del fango mediante la tecnologia di termocompressione.

Una parte del vapore prodotto sarà usata per il riscaldamento mentre il resto andrà al condensatore per un recupero parziale.

La conceria di Tre Effe (provincia di Vicenza) svilupperà il prototipo, lo metterà a punto e riutilizzerà le soluzioni recuperate. La Provincia di Vicenza coopererà per la diffusione dei risultati dell'esperimento. Gli obiettivi della conceria sono una riduzione della salinità da 5000 a 3600 ppm e una riduzione del cromo nei fanghi a un valore finale di 0.15%.

I risultati attesi sono:

- riduzione del 97% dei cloruri di sodio usati nel piclaggio
- riduzione del 30% del solfato di cromo usato nella concia

Verrà attentamente valutata la qualità delle pelli finali lavorate mediante l'utilizzo delle acque di riciclaggio.

Dal processo potrà essere recuperato cloruro di sodio cristallino di elevata purezza destinabile alla conservazione delle pelli oppure al de-icing delle strade.

Il progetto si prefigge di individuare una soluzione innovativa per il problema della salinità delle acque di scarico causata dalla presenza di solfati e di cloruri. La tecnologia consentirà anche il recupero dei sali di cromo dai bagni esausti.

Budget:	1,438,797.28 €
Contributo Life:	424,744.48 €
Durata:	Dal 20-Nov-1999 al 20-Nov -2002
Codice progetto:	LIFE99 ENV/IT/000004

5.8.4 Produzione di pelle ecologica con macchine e prodotti chimici innovativi

Obiettivi

Il progetto, proposto da aziende italiane, ruota intorno a tre obiettivi principali:

1. Sperimentazione di diversi agenti di concia (alluminio, estratti naturali, polimeri sintetici) con lo scopo di produrre pelle ecologica wet-white (essente da cromo e da agenti tossici) con caratteristiche estetiche e proprietà fisiche paragonabili al cuoio ottenuto con i processi di concia al cromo.

2. Sperimentazione di un processo ecologico di produzione mediante l'uso di prodotti di riconcia, di ingrasso e di tintura in un nuovo tipo bottale rotante con l'uso di ultrasuoni.
3. Valutazione della possibilità di utilizzo dei residui di lavorazione del processo proposto per la produzione di fertilizzanti.
 - a) Sebbene la la concia convenzionale al cromo produca sostanze con alto contenuto organico utilizzabili quindi per la produzione di fertilizzanti, il contenuto di cromo nelle sostanze limita il loro uso.

I fertilizzanti ottenibili tramite il processo della conceria Maiora, pur mantenendo le buone qualità organiche dei sottoprodotti della concia al cromo, hanno il vantaggio di essere esenti da cromo e da agenti pericolosi.

Risultati del progetto

Gli obiettivi del progetto sono stati raggiunti; inoltre, la conceria ha implementato una nuova sezione di business consistente nella vendita di fertilizzanti.

Il nuovo impianto (bottale rotante) ha permesso una riduzione dell'uso di acqua, di agenti chimici e di energia.

Le novità più significative dell'impianto consistono in: materiale con cui è costruito il bottale (polipropilene); un nuovo sistema di filtrazione; un sistema a ultrasuoni installato direttamente all'interno del bottale.

Budget:	1,497,109.83 €
Contributo Life:	365,059.87 €
Durata:	Dal 01-Sett-1997 al 31-Mar -2000
Codice progetto:	LIFE97 ENV/IT/000096

6 BIBLIOGRAFIA

- EcoMondo 2003 Rimini. F. Cecchi, L. Innocenti, D. Bolzonella: *Digestione anaerobica e compostaggio di rifiuti solidi urbani e /o fanghi da impianti di trattamento acque reflue.*
- EcoMondo 2003 Rimini. G. Mininni, A.C. Di Pinto, R. Passino: *Le strategie nella gestione dei fanghi di depurazione alla luce dei decreti legislativi 22/97, 152/99 e 258/2000.*
- EcoMondo 2003 Rimini. G. Mininni: *Aspetti innovativi del trattamento dei fanghi di depurazione finalizzati alla prevenzione.*
- EcoMondo 2003 Rimini. F. Degli Atti, N. Di Franco: *IPPC e prevenzione nella produzione di rifiuti industriali: analisi dei BREFs.*
- Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC): *Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins.* May 2001
- Ambiente: n°6 Giugno 2003
- EcoMondo 2003 Rimini. L. Morselli, R. Mezzogori, F. Passarini, E. Scaglia: *Aspetti emergenti nella problematica ambientale e dei rifiuti a livello europeo. I rifiuti nel settore conciario e possibili soluzioni.*
- EcoMondo 2003 Rimini. M. Pizzichini, M. Rosi, F. Ruscio, R. Montani: *Recupero del Cromo III da bagni esausti di conceria con tecniche di ultra e microfiltrazione.*
- Unione Nazionale Industria Conciaria: *Rapporto Ambientale 2003*
- Ingegneria Ambientale n° XXXI. P. Maranghi, V. Prescimone, F. Barresi, F. Tonarelli, L. Tognotti: *Ossidazione con ozono come alternativa al metodo "Fenton" nel trattamento terziario dei reflui conciari.*
- Ingegneria Ambientale n° XXXI. P. Maranghi, V. Prescimone, F. Barresi, F. Tonarelli, L. Tognotti: *Trattamento di finitura a membrane sulle acque reflue del comparto conciario di S. Croce sull'Arno.*

Siti WEB

- <http://www.recycle.net/recycle>
- <http://www.rcl.it>
- <http://www.epa.gov>
- <http://www.europa.eu.int/comm/life>
- <http://www.caddet-re.org>
- <http://www.cordis.lu>
- <http://www.enviroaccess.ca>
- <http://www.environet.ea.gov.au>
- <http://www.eco-web.com>
- <http://www.greentie.org>
- <http://www.iges.or.jp>
- <http://www.iswa.org>
- <http://www.unep.or.jp/maestro2>
- <http://www.nett21.gec.jp>
- <http://www.oceta.on.ca>
- <http://www.undp.org>