

PREVENCIÓN DEL CROMO HEXAVALENTE EN PIELES PARA CALZADO

INESCOP está desarrollando el proyecto “Prevención del cromo hexavalente en pieles para calzado” con el apoyo del Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) y del Fondo Europeo de Desarrollo Regional. El proyecto es bianual y en la presente ficha se muestra un resumen de los principales resultados obtenidos en la primera anualidad (2014).

Etapa 1: Prevención de la formación de Cr (VI) en piel y en calzado

En esta etapa se han definido procedimientos para evitar la presencia de Cr (VI) en las pieles para calzado, facilitando el cumplimiento de las restricciones legales existentes (<3 ppm). Para ello, se ha realizado un estudio de los factores clave en la formación de Cr (VI) en las etapas de curtición de pieles, producción de calzado y transporte y almacenamiento de materias primas y producto acabado.

Influencia del procesado de las pieles

Mediante la realización de ensayos de post-curtición de pieles a escala de laboratorio se han comprobado y definido las condiciones de operación óptimas para prevenir la oxidación del Cr(III) a Cr(VI), considerando tanto los productos químicos como las condiciones de operación.

A partir de los resultados obtenidos, se ha establecido una serie de **Buenas Prácticas operativas en la post-curtición** que permiten prevenir la formación del Cr(VI) en las pieles para calzado (ver tabla 1).



Figura 1. Ensayos a escala de laboratorio

Buenas Prácticas operativas en la post-curtición	
Etapa	Recomendaciones
Post-curtición	<ul style="list-style-type: none"> - Emplear recurtientes vegetales, como por ejemplo tara y mimosa, evitando recurrir con cromo. - Neutralizar a $\text{pH} \leq 6$ y sin sales amoniacales - Evitar el uso de amoníaco como dispersante/penetrador de las tinturas - Evitar el uso de engrases con alto poder oxidante (por ejemplo, grasas insaturadas tipo aceites de pescado)
Acabado	<ul style="list-style-type: none"> - Evitar el uso de ceras naturales en los acabados - Evitar el uso de pigmentos cromados (por ejemplo, algunos pigmentos amarillos y naranjas)

Tabla 1. Buenas Prácticas operativas en la post-curtición

Así mismo, también se han establecido **Buenas Prácticas de carácter general** relativas al aprovisionamiento de materias primas, la etapa de curtición y el producto acabado

Buenas Prácticas generales	
Etapa	Recomendaciones
Materias primas	<ul style="list-style-type: none"> - Confirmar mediante análisis químicos que las sales comerciales de cromo empleadas en el proceso no contengan trazas de Cr(VI) - Si se procesan pieles ya curtidas (wet-blue), confirmar mediante análisis químicos que no contengan trazas de Cr(VI)
Curtición	<ul style="list-style-type: none"> - Realizar la dosificación de las sales de cromo conforme a las formulaciones, evitando añadir cantidades mayores a las indicadas - Intensificar operaciones de lavado finales tras la curtición (a puerta cerrada) - Finalizar la curtición a pH bajo (3,5 – 4,0)
Piel acabada	<ul style="list-style-type: none"> - Realizar análisis químicos periódicos del contenido en Cr(VI) de las pieles producidas, principalmente cuando se realicen modificaciones en los reactivos, las formulaciones y las condiciones de operación del proceso

Tabla 2. Buenas Prácticas operativas de carácter general

Mediante ensayos a escala semi-industrial en bombos piloto en INESCOP y a escala pre-industrial en tenería, se ha comprobado que cuando las pieles son procesadas sin tener en cuenta estas recomendaciones, al ser sometidas a ensayos de envejecimiento, se produce la oxidación del cromo trivalente a hexavalente, obteniéndose en los análisis valores de Cr (VI) superiores a 3 ppm.

Por el contrario, la aplicación de estas buenas prácticas durante el proceso de curtición permite proteger a las pieles de la formación de Cr(VI) incluso después de someterla a ensayos de envejecimiento, obteniéndose en todos los análisis realizados valores inferiores a 3 ppm.

Influencia del proceso de fabricación de calzado

Para evaluar la influencia del proceso de elaboración de calzado en la formación de Cr(VI), se ha estudiado con detalle el proceso en una fábrica de calzado.

Del estudio realizado, se observa que las operaciones críticas del proceso de fabricación del calzado en las que podría formarse Cr(VI), son aquellas que se realizan a elevada temperatura, como son el moldeado de traseras y talones, el montado de puntas, el conformado sobre la horma, la reactivación del adhesivo y la unión de la suela al corte o bien aquellas en las que la piel está en contacto con componentes metálicos.



Figura 2. Conformado calzado



Figura 3. Despiece de zapato para ensayos

Para evaluar la posible formación de Cr(VI) en estas etapas del proceso, se han fabricado diferentes modelos de calzado en los que se han empleado las pieles obtenidas en los ensayos previos a escala semi y pre-industrial. Tras el procesado, se ha analizado el Cr(VI) en muestras de piel de las zonas sometidas a altas temperaturas (puntera y talonera) y la carrillera por estar en contacto con partes metálicas (ojetes).

La tabla 3 muestra los resultados obtenidos en el análisis del Cr(VI) del despiece del calzado tras el conformado y tras los ensayos de envejecimiento:

	Sin envejecimiento	Tras envejecimiento	
		Estufa 80°C, 20% Hr, 24 h	Cámara UV, 5 días
Despiece calzado	Cr (VI) ppm	Cr (VI) ppm	Cr (VI) ppm
Puntera	< 3	< 3	< 3
Talonera	< 3	< 3	< 3
Carrillera	< 3	< 3	< 3

Tabla 3. Resultados análisis Cr(VI) en calzado.

Los ensayos realizados muestran que los procesos de fabricación de calzado no parecen influir en la formación de Cr(VI), si se han aplicado las buenas prácticas antes citadas, obteniéndose en todos los análisis valores de Cr(VI) inferiores a 3 ppm. Así mismo, tras los ensayos de envejecimiento, tampoco se ha observado la formación de Cr(VI) en las pieles.

Influencia del almacenamiento y transporte de la materia prima (pieles wet-blue)

En la Comunidad Valenciana más del 90% de las empresas procesa pieles ya curtidas (wet-blue). Estas pieles proceden en su mayoría de Rusia, India, Perú, Brasil, Argentina, etc. por lo que son transportadas por barco/carretera en contenedores de carga, estando sometidas a diferentes condiciones de temperatura y humedad. Una vez se reciben en las tenerías, las pieles suelen ser almacenadas sobre palets de madera y recubiertas con plásticos generalmente en zonas cubiertas no refrigeradas. Sin embargo, es también frecuente el almacenaje de pieles en wet-blue en el exterior sin ningún tipo de protección del sol, lluvia, viento, etc.



Figura 4. Almacén exterior de wet-blue

Con objeto de evaluar la influencia de estas condiciones extremas, se han realizado ensayos de envejecimiento de muestras de piel en wet-blue de diferente procedencia, cuyos resultados se muestran en la tabla 4:

	Sin envejecimiento	Tras envejecimiento	
		Estufa 80°C, 20% Hr, 24 h	Cámara UV, 5 días
Pieles wet-blue	Cr (VI) ppm	Cr (VI) ppm	Cr (VI) ppm
WB 1	< 3	< 3	< 3
WB 2	< 3	< 3	< 3
WB 3	< 3	< 3	< 3
WB 4	< 3	< 3	< 3
WB 5	< 3	< 3	< 3
WB 6	< 3	< 3	< 3
WB 7	< 3	< 3	5,1

Tabla 4. Muestras piel wet-blue almacenadas: resultados análisis Cr(VI) en piel

Estos análisis realizados sobre pieles en wet-blue muestran que sólo la radiación UV parece tener incidencia en la formación de Cr(VI), por lo que se recomienda evitar el almacenamiento de pieles en wet-blue a la intemperie antes de su procesado.

Evaluación del Cr (VI) en los baños residuales de post-curtición

Las tenerías de la Comunidad Valenciana vierten sus aguas residuales a redes de alcantarillado en las que el contenido de Cr(VI) está limitado a 0,5 mg/l por las Ordenanzas de Vertido Municipales. Para comprobar su cumplimiento se han realizado análisis de los baños residuales de post-curtición, cuyos resultados muestran un **contenido en Cr(VI) inferior a 0,5 mg/l**, por lo que no se considera necesario realizar un tratamiento específico de estos baños antes de su mezcla con el resto de efluentes residuales para su vertido, quedando también exentos de Cr(VI) los lodos de depuración, lo que simplifica su gestión.

Etapa 2: Eliminación del Cr(VI) una vez formado

Una vez abordado el enfoque preventivo para evitar la formación de Cr (VI) en las pieles curtidas, en esta etapa se abordan los posibles tratamientos para eliminarlo en aquellos casos en los que inevitablemente se haya formado el Cr (VI). Para ello, se ha realizado el estudio y selección de productos capaces de evitar la posible oxidación del Cr (III) a Cr (VI), así como reducir el posible Cr(VI) que se hubiese formado.

Estos productos deben tener capacidad antioxidante y actúan bloqueando la formación de radicales libres, de manera que se evita la oxidación. Los productos seleccionados para la realización de los ensayos de reducción del Cr(VI) en piel son: bisulfito sódico, ácido ascórbico y ácido láctico.

Durante la primera anualidad del proyecto se han realizado los ensayos de reducción del Cr(VI) con bisulfito sódico, añadiéndolo en el lavado final de las pieles en el bombo. Finalizado el ensayo, las pieles se secan para el análisis del Cr(VI) en las muestras en crust, tras envejecimiento forzado. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5, comparándolos con los valores de las pieles sin tratamiento:

Pieles crust	Cr (VI) ppm
CRUST-VACUNO FLOR	10
CRUST-VACUNO FLOR + BISULFITO SÓDICO	< 3
CRUST-VACUNO SERRAJE	5,1
CRUST-VACUNO SERRAJE + BISULFITO SÓDICO	< 3
CRUST-PORCINO	10,7
CRUST-PORCINO + BISULFITO SÓDICO	< 3

Tabla 5. Caracterización de las pieles tratadas con bisulfito sódico: análisis de Cr(VI)

Los resultados muestran que el tratamiento con bisulfito sódico es efectivo, obteniéndose valores de Cr(VI) por debajo de 3 ppm.

La presente ficha resumen tiene como finalidad suministrar una información de carácter general. Si desea más información, puede ponerse en contacto con el Departamento de Medio Ambiente de INESCOP en el teléfono +(34) 96 539 52 13 o escribir a la dirección de correo electrónico medioambiente@inescop.es



INESCOP

P.I.C.A. Apartado 253
03600 Elda (Alicante)
Tel. 965395213

Fax 965381045

e-mail: inescop@inescop.es
<http://www.inescop.es>

© INESCOP.

Prohibida su reproducción
sin autorización expresa



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de
Desarrollo Regional

Una manera de hacer Europa