



PREVENCIÓN DEL CROMO HEXAVALENTE EN PIELES PARA CALZADO

INESCOP ha desarrollado durante 2014 y 2015 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. En la presente ficha se muestra un resumen de los principales resultados obtenidos.

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 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 1. Almacén exterior de wet-blue en una tenería

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 1:

	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 1. 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.

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 2).



Figura 2. Ensayos a escala de laboratorio

Buenas Prácticas operativas en la post-curtición	
Etapas	Recomendaciones
Post-curtición	<ul style="list-style-type: none"> - Emplear recurtientes vegetales, como por ejemplo tara y mimosa, evitando recurtir con cromo. - Neutralizar a $\text{pH} \leq 6$ y sin sales amoniacales - Evitar el uso de amoniaco 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 2. 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 3. Buenas Prácticas operativas de carácter general

Una vez comprobados los factores que provocan la formación de Cr (VI) en las etapas de post-curtición y definidas las Buenas Prácticas que eviten su aparición, se han realizado ensayos de post-curtición de pieles a escala semi-industrial en los bombos piloto en INESCOP.

Los ensayos se han realizado empleando pieles wet-blue de vacuno (flor y serraje) y porcino por ser las más utilizadas en la fabricación de zapatos (empeine y forro), siguiendo dos formulaciones diferentes según se utilicen o no las buenas prácticas operativas en la post-curtición (ConBP/SinBP).



Figura 3. Ensayos a escala semi-industrial

En estos ensayos, se ha comprobado que el procesado de las pieles empleando las Buenas prácticas 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.

	Sin envejecimiento	Tras envejecimiento	
		Estufa	Cámara
		80°C, 20% Hr, 24 h	UV, 5 días
Pieles ConBP	Cr (VI) ppm	Cr (VI) ppm	Cr (VI) ppm
ConBP - Flor	<3	<3	<3
ConBP - Serraje	<3	<3	<3
ConBP - Porcino	<3	<3	<3

Tabla 4. Resultados de los análisis de Cr (VI) en pieles procesadas a escala semi-industrial empleando Buenas Prácticas (ConBP)

Por el contrario, 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.

	Sin envejecimiento	Tras envejecimiento	
		Estufa 80°C, 20% Hr, 24 h	Cámara UV, 5 días
Pieles SinBP	Cr (VI) ppm	Cr (VI) ppm	Cr (VI) ppm
SinBP - Flor	< 3	< 3	10
SinBP - Serraje	< 3	< 3	5,1
SinBP - Porcino	< 3	< 3	10,7

Tabla 5. Resultados de los análisis de Cr (VI) en pieles procesadas a escala semi-industrial sin emplear Buenas Prácticas (SinBP)

Estos resultados se han comprobado mediante ensayos a escala pre-industrial en una tenería sobre pieles de vacuno flor, reproduciéndose los resultados obtenidos a escala semi-industrial.

	Sin envejecimiento	Tras envejecimiento	
		Estufa 80°C, 20% Hr, 24 h	Cámara UV, 5 días
Vacuno - flor	Cr (VI) ppm	Cr (VI) ppm	Cr (VI) ppm
ConBP	< 3	< 3	< 3
SinBP	< 3	< 3	4,9

Tabla 6. Resultados de los análisis de Cr (VI) en pieles de vacuno-flor procesadas a escala pre-industrial

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.

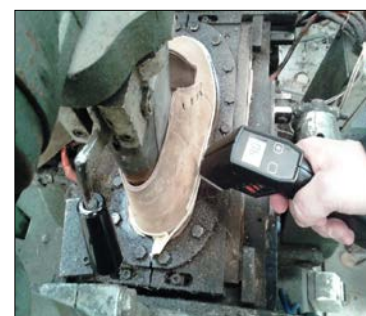


Figura 4. Conformado de calzado



Figura 5. 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 7 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 7. Resultados de los 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.

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 en las pieles

Una vez abordado el enfoque preventivo para evitar la formación de Cr (VI) en las pieles curtidas, en esta etapa se han abordado 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 fueron: bisulfito sódico (BIS), ácido ascórbico (ASC) y ácido láctico (LAC). Asimismo, se han estudiado diferentes modos de aplicación de estos productos sobre pieles en crust:

- adición del producto en el lavado final de las pieles en el bombo
- aplicación del producto con esponja sobre el lado carne
- aplicación del producto con pistola sobre el lado carne



Figura 6. Ensayos de tratamiento de pieles

Ensayos de tratamiento en bombo

Los ensayos de tratamiento en el bombo de pieles para eliminar el Cr (VI) se han realizado sobre pieles de vacuno, serraje y porcino procesadas sin emplear las Buenas Prácticas, añadiendo en el lavado final de las pieles un 3% del producto antioxidante a ensayar.

Pieles SinBP	Tratamiento	Sin envejecimiento Cr (VI) ppm	Tras envejecimiento	
			Estufa 80°C, 20% Hr, 24 h Cr (VI) ppm	Cámara UV, 5 días Cr (VI) ppm
SinBP - Flor	--	< 3	< 3	10
	BIS	< 3	< 3	< 3
	ASC	< 3	< 3	< 3
	LAC	< 3	< 3	5,0
SinBP - Serraje	--	< 3	< 3	5,1
	BIS	< 3	< 3	< 3
	ASC	< 3	< 3	< 3
	LAC	< 3	< 3	3,8
SinBP - Porcino	--	< 3	< 3	10,7
	BIS	< 3	< 3	< 3
	ASC	< 3	< 3	< 3
	LAC	< 3	< 3	6,9

Tabla 8. Resultados de los análisis de Cr (VI) en los ensayos de tratamiento de pieles mediante lavado en bombo

Los resultados muestran que los tres tipos de pieles tratados con Bisulfito sódico (BIS) y con Ácido ascórbico (ASC), incluso al ser sometidas a ensayos de envejecimiento ultravioleta, no se produce la oxidación del cromo trivalente a hexavalente, obteniéndose en los análisis valores de Cr (VI) por debajo del límite de detección (3 ppm), lo que muestra la efectividad del tratamiento reductor con estos productos.

Por el contrario, en el caso del tratamiento con Ácido láctico, aunque se observa una menor formación, sigue produciéndose la oxidación a Cr (VI) tras el envejecimiento UV, obteniéndose valores por encima de 3 ppm.

Ensayos de tratamiento con esponja / pistola

Los ensayos de tratamiento con esponja y pistola para eliminar el Cr (VI) se han realizado sobre pieles de vacuno, serraje y porcino procesadas sin emplear las Buenas Prácticas añadiendo un 3% en peso de las disoluciones de Bisulfito sódico (BIS) y Ácido ascórbico (ASC).

Pieles SinBP	Tratamiento	Sin envejecimiento Cr (VI) ppm	Tras envejecimiento	
			Estufa 80°C, 20% Hr, 24 h Cr (VI) ppm	Cámara UV, 5 días Cr (VI) ppm
SinBP - Flor	--	< 3	< 3	10
	BIS	< 3	< 3	< 3
	ASC	< 3	< 3	< 3
SinBP - Serraje	--	< 3	< 3	5,1
	BIS	< 3	< 3	< 3
	ASC	< 3	< 3	< 3
SinBP - Porcino	--	< 3	< 3	10,7
	BIS	< 3	< 3	< 3
	ASC	< 3	< 3	< 3

Tabla 9. Resultados de los análisis de Cr (VI) en los ensayos de tratamiento de pieles mediante esponja

Los resultados muestran que en los tres tipos de pieles tratados con disoluciones de Bisulfito sódico (BIS) y con Ácido ascórbico (ASC) aplicadas con esponja, incluso al ser sometidas a ensayos de envejecimiento ultravioleta, se obtienen valores de Cr (VI) por debajo del límite de detección (3 ppm), lo que muestra la efectividad del tratamiento reductor con estos productos aplicados a esponja.

Piel SinBP	Tratamiento	Sin envejecimiento Cr (VI) ppm	Tras envejecimiento	
			Estufa 80°C, 20% Hr, 24 h Cr (VI) ppm	Cámara UV, 5 días Cr (VI) ppm
SinBP - Flor	--	< 3	< 3	10
	BIS	< 3	< 3	< 3
	ASC	< 3	< 3	6,8
SinBP - Serraje	--	< 3	< 3	5,1
	BIS	< 3	< 3	< 3
	ASC	< 3	< 3	< 3
SinBP - Porcino	--	< 3	< 3	10,7
	BIS	< 3	< 3	< 3
	ASC	< 3	< 3	< 3

Tabla 10. Resultados de los análisis de Cr (VI) en los ensayos de tratamiento de pieles mediante pistola

De forma semejante, los resultados muestran que el tratamiento de estas pieles con disoluciones de Bisulfito sódico (BIS) y Ácido ascórbico (ASC) aplicadas con pistola es también efectivo, aunque el ácido ascórbico parece resultar en este caso menos eficaz.

Finalmente, con objeto de comprobar la calidad de las pieles tras los diferentes tratamientos, tanto en bombo como en la aplicación a esponja/pistola, se realizaron diferentes ensayos físicos normalizados (tracción, desgarró, etc.).

En todas las muestras ensayadas se observa el cumplimiento de las recomendaciones de calidad exigidas para la fabricación de calzado, de manera que los tratamientos realizados no influyen en la calidad ni en el aspecto final de las pieles.



Figura 7. Control de calidad de las pieles

Etapa 3: Eliminación del Cr (VI) una vez formado en el calzado

Una vez abordado el tratamiento para eliminar el Cr (VI) en las pieles curtidas, en esta etapa se han abordado posibles tratamientos para eliminarlo de los zapatos ya conformados.

Para ello, de forma semejante los ensayos sobre pieles, en esta etapa se han realizado ensayos de tratamiento con esponja y pistola sobre zapatos fabricados con pieles de vacuno, serraje y porcino procesadas sin emplear las Buenas Prácticas. En estos ensayos, se ha añadido un 3% en peso de las disoluciones de Bisulfito sódico (BIS) y Ácido ascórbico (ASC).



Figura 8. Ensayos de tratamiento de calzado

Los resultados muestran que, en todos los casos, se obtienen valores de Cr (VI) por debajo del límite de detección (3 ppm), incluso al ser sometidas a ensayos de envejecimiento ultravioleta, lo que muestra la efectividad de ambos tratamientos aplicados tanto a esponja como a pistola.

Ensayos de envejecimiento acelerado: ozonización

Finalmente, con objeto de evaluar la eficacia con el paso del tiempo del tratamiento con sustancias antioxidantes, se ha realizado un ensayo de simulación de condiciones de oxidación extrema mediante ozonización de muestras de pieles de calzado (vacuno flor, vacuno serraje y porcino), procesadas Con y Sin Buenas Prácticas y mediante diferentes tratamientos con sustancias antioxidantes.

En estos ensayos, las pieles han permanecido durante 90 minutos a una atmósfera saturada de ozono, con un concentración de $62 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3$, observándose en la figura adjunta la agresividad del tratamiento realizado dado el diferente aspecto de las pieles antes y después del mismo.



Figura 9. Ensayos de envejecimiento acelerado y aspecto de las muestras de calzado antes y después del tratamiento de ozonización

Los resultados de estos ensayos muestran que la utilización de las Buenas Prácticas en el procesado de las pieles (Con BP), reduce del orden del 55% la cantidad de Cr (VI) formado respecto a las pieles procesadas sin emplear las Buenas Prácticas.

De forma semejante, en las pieles procesadas sin utilizar las Buenas Prácticas, se observa que el tratamiento final con Bisulfito sódico reduce del orden del 40% la cantidad de Cr (VI) formado respecto a las pieles sin tratamiento, mientras que el tratamiento con Ácido ascórbico parece perder su eficacia.

Piel		Tras envejecimiento		
		Estufa 80°C, 20% Hr, 24 h	Cámara UV, 5 días	Ozonización 90', saturación
Piel		Cr (VI) ppm	Cr (VI) ppm	Cr (VI) ppm
ConBP	Empeine	< 3	< 3	43,0
	Serraje	< 3	< 3	24,2
	Forro	< 3	< 3	64,1
SinBP	Empeine	< 3	10	109,5
	Serraje	< 3	5,1	76,7
	Forro	< 3	10,7	109,1
SinBP + BIS	Empeine	< 3	< 3	62,9
	Serraje	< 3	< 3	31
	Forro	< 3	< 3	84,9
SinBP + ASC	Empeine	< 3	< 3	127,4
	Serraje	< 3	< 3	97,4
	Forro	< 3	< 3	250,3

Tabla 11. Resultados de los ensayos de envejecimiento acelerado (ozonización)

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