



2017 INESCOP

INFORME RESULTADO

PROYECTO:

SIN CROMO + II
PREVENCIÓN DEL
CROMO HEXAVALENTE

INESCOP ha desarrollado el proyecto “Persistencia en el tiempo de la efectividad del tratamiento antioxidante para la prevención de cromo hexavalente en piel y calzado (IMDEEA/2017/46)” con el apoyo del Instituto Valenciano de Competitividad empresarial (IVACE) y del Fondo Europeo de Desarrollo Regional. El presente informe muestra un resumen de los principales resultados obtenidos en su segunda anualidad (2017).

Introducción

Aproximadamente el 90% de las pieles empleadas en la fabricación del calzado son curtidas empleando sales de cromo trivalente [Cr (III)] como agente curtiente, debido a las excelentes prestaciones que le confiere a la piel.

El cromo es un metal de transición duro, frágil y brillante que presenta diferentes estados de oxidación. Sus óxidos y sales se emplean en la fabricación de colorantes y pinturas, catalizadores, curtición de pieles, etc.

La utilización de Cr (III) como agente curtiente no supone problemas puesto que se trata de un compuesto inocuo. Sin embargo, en determinadas circunstancias (altas temperaturas, luz, humedad, pH alcalino, presencia de compuestos oxidantes, etc.) esta sustancia, inicialmente inocua, puede experimentar un proceso de oxidación espontáneo que provoca la formación de cromo hexavalente [Cr (VI)].

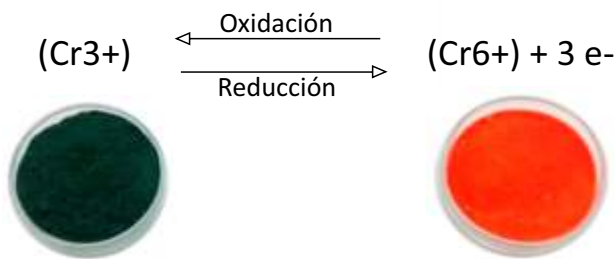


Figura 1: Proceso de oxidación del cromo trivalente a cromo hexavalente

La posible presencia de Cr (VI) en pieles o zapatos es una preocupación en las empresas del sector dado que esta sustancia, potencialmente perjudicial para la salud y el medio ambiente, está restringida por diferentes regulaciones (no pudiendo superar los 3 ppm o 3 mg/kg), y cuyo incumplimiento puede causar importantes pérdidas económicas y de imagen para la empresa.

CROMO VI			
UE.	3mg/kg	Este límite se aplica para calzado de seguridad.	Directiva 1989/686/CE Norma EN ISO 20347:2012
ESP.	3mg/kg		RD 1407/1992
UE.	3mg/kg	Los artículos de cuero o con partes de cuero en contacto con la piel no se comercializarán si cualquiera de dichas partes contiene cromo VI en las concentraciones iguales o superiores a 3 mg/kg del peso total en seco del cuero.	Reglamento (UE) 301/2014 (Modificación Anexo XVII Reglamento REACH)
ESP.	3mg/kg	El contenido en Cr VI en calzado no debe ser superior a 3 mg/kg (valor límite fijado por la norma UNE EN ISO 20347:2013)*. * Este límite, según nos consta, es el límite exigido por el Servicio Oficial de Inspección, Vigilancia y Regulación del Comercio Exterior (SOIVRE) el Instituto Nacional de Consumo (INC), en aplicación del RD 1801/2003, sobre seguridad general de los productos, que establece que cuando la legislación no fije límites de seguridad de obligado cumplimiento se podrá tener en cuenta los límites recogidos en otros documentos, tales como Normas Españolas (UNE), normas del Comité Europeo de Normalización (CEN), o códigos de prácticas en materia de seguridad de productos.	RD 1801/2003 + Norma UNE EN ISO 20347:2013
ALE.	3mg/kg	En productos de cuero en contacto con la piel.	Regulación de productos (BedGastVAndV, anexo 4, sección 2)

Figura 2: Restricción del Cr VI en Cr (VI) en Europa

Ante esta situación, INESCOP ha realizado estudios de prevención de la formación de Cr (VI) en las pieles para calzado y, en los casos en los que el Cr (VI) ya se había formado, ha probado diferentes tratamientos antioxidantes para su reducción, siendo de especial interés para las partidas de pieles o calzado retenidas en aduanas por la presencia de este compuesto.



Figura 3: Control de mercancía en aduanas

Actualmente, si se detecta en aduana un artículo de piel con un contenido en Cr (VI) por encima del valor permitido (3 ppm), pueden darse dos situaciones:

-Si se detecta en partes intercambiables (por ejemplo en la plantilla), se puede hacer una sustitución in situ de esta parte.

-Si se detecta en partes no intercambiables (por ejemplo en el empeine), no se admite la corrección anterior y no se permite introducir la mercancía en el mercado (debe ser destruida o devuelta).

Por ello, las administraciones públicas afectadas como por ejemplo el SOIVRE (Servicio Oficial de Inspección, Vigilancia y Regulación del Comercio Exterior dependiente del Ministerio de Industria, Turismo y Comercio) necesitan disponer de evidencias científicas en cuanto a la persistencia en el tiempo de la efectividad de los tratamientos antioxidantes sobre pieles y zapatos, lo que en función de los resultados obtenidos permitiría a la administración considerar la revisión de los protocolos de actuación para el tratamiento de las partidas de calzado y su posterior puesta en el mercado.

Objetivo del proyecto

En este contexto, el objetivo del proyecto **SIN CROMO + II** es evaluar la persistencia en el tiempo de la efectividad del tratamiento antioxidante para la prevención de cromo hexavalente en piel y calzado, garantizando que los artículos comerciali-

zados cumplen de forma duradera las limitaciones legales establecidas respecto al contenido de Cr (VI), evitando la retención y/o devolución de partidas y las importantes pérdidas económicas que ello supone.

Etapas del proyecto

Etapa 1: Preparación y caracterización de pieles y calzado para ensayos

En esta etapa, que se realizó durante la primera anualidad del proyecto (2016), se obtuvieron pieles de vacuno, cordero y porcino con exceso de Cr (VI) a las que poder aplicar los tratamientos antioxidantes. Se seleccionaron pieles de vacuno y cordero por ser las más utilizadas en el empeine de calzado, y pieles de porcino por ser las empleadas habitualmente para el forro del calzado.

Una vez procesadas las pieles, se procedió a su tratamiento con productos antioxidantes, aplicando a bombo, pistola y esponja los productos reductores seleccionados (bisulfito sódico y ácido ascórbico), en una dosis del 2%, con el fin de evaluar su capacidad de eliminación del Cr (VI) detectado en las pieles y la persistencia de estos tratamientos.



Figura 4: Aplicación de productos antioxidantes sobre piel en bombo

A continuación, se procedió al análisis del contenido en Cr (VI) de las muestras de piel preparadas (sin tratamiento y con tratamiento) conforme a la norma ISO 17075:2007, empleándose los resultados obtenidos como valores iniciales de referencia.

Las pieles preparadas contenían entre 40–60 ppm de Cr (VI) que, tras los tratamientos con bisulfito sódico y ácido ascórbico se redujeron a menos de 3 ppm.

Posteriormente, se procedió a la fabricación de calzado con las pieles obtenidas en las etapas anteriores con alto contenido en Cr (VI), para realizar también su tratamiento con productos antioxidantes, aplicándose a pistola y esponja los productos seleccionados (bisulfito sódico y ácido ascórbico) en una dosis del 2%.



Figura 5: Aplicación de productos antioxidantes sobre calzado con pistola



Figura 6: Aplicación de productos antioxidantes sobre calzado con esponja

Etapa 2: Evaluación de la persistencia de los tratamientos sobre pieles y calzado almacenados frente a la exposición periódica de agentes externos.

Las pieles y los zapatos tratados con los productos antioxidantes fueron sometidos a diferentes condiciones de almacenamiento (cubierto e intemperie) con el fin de representar las situaciones de almacenamiento de las empresas de calzado y curtidos.

A continuación, con el fin de evaluar la persistencia en el tiempo de los distintos tratamientos antioxi-

dantes aplicados, se tomaron muestras, con una periodicidad bimensual, de las pieles y calzado almacenados para analizar su contenido en Cr (VI).

Los análisis de Cr (VI) se realizaron sobre las muestras sin envejecer y tras ser sometidas a diferentes envejecimientos (exposición a temperatura, a luz UV y a altas temperaturas y humedad) con el fin de evaluar la efectividad de los tratamientos en condiciones de oxidación extremas.



Figura 7: Almacenamiento de pieles y calzado a cubierto



Figura 8: Almacenamiento de pieles y calzado a la intemperie

Etapa 3: Difusión

Con el objetivo de hacer la mayor difusión posible del proyecto **SIN CROMO + II** entre las empresas de curtidos, calzado, marroquinería, confección en piel, tapicería, etc., en esta etapa se han preparado diferentes materiales informativos sobre el proyecto

y sus resultados, la publicación de noticias en los boletines de INESCOP y la difusión en ferias, congresos, etc. relacionadas con el sector. Más información del proyecto disponible en la web de INESCOP (www.inescop.es).

Resultados del proyecto

Los resultados obtenidos en el proyecto se muestran en las siguientes tablas (tabla 1 - 4), las cuales comparan el contenido en Cr (VI) del calzado y de las pieles tratadas con bisulfito sódico y ácido ascórbico, aplicado con bombo (solo para las pieles), pistola y esponja, y almacenado a cubierto (C) y a la intemperie (I).

En el tratamiento con bisulfito sódico, como se aprecia en la tabla 1, en noviembre de 2017 (tras 15 meses de exposición), el contenido en Cr (VI) supera

el límite establecido cuando se almacenan las pieles a la intemperie, independientemente de que el tratamiento haya sido aplicado con pistola o esponja.

En el caso del tratamiento con ácido ascórbico, la tabla 2 muestra ya en junio de 2017 (tras 10 meses de exposición) que el contenido en Cr (VI) supera el límite establecido cuando las pieles son tratadas con ácido ascórbico y almacenadas a la intemperie (en el caso de la aplicación con esponja).

Contenido de Cr (VI) inferior a 3ppm				
Toma de muestra	Pistola		Esponja	
	C	I	C	I
Feb 2017	√	√	√	√
Abr 2017	√	√	√	√
Jun 2017	√	√	√	√
Sep 2017	√	√	√	√
Nov 2017	√	X	√	X

Tabla 1: Contenido en Cr (VI) en calzado tratado con bisulfito sódico

Contenido de Cr (VI) inferior a 3ppm				
Toma de muestra	Pistola		Esponja	
	C	I	C	I
Feb 2017	√	√	√	√
Abr 2017	√	√	√	√
Jun 2017	√	√	√	X
Sep 2017	√	√	√	X
Nov 2017	√	X	X	X

Tabla 2: Contenido en Cr (VI) en calzado tratado con ácido ascórbico

Contenido de Cr (VI) inferior a 3ppm																			
Toma de muestra	Bombo						Pistola						Esponja						
	Vacuno		Cordero		Porcino		Vacuno		Cordero		Porcino		Vacuno		Cordero		Porcino		
	C	I	C	I	C	I	C	I	C	I	C	I	C	I	C	I	C	I	
Feb 2017	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Abr 2017	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Jun 2017	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	X	√	√	√	√	√	√	√
Sep 2017	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	X	√	√	√	√	√	√	X
Nov 2017	√	√	√	√	√	X	√	X	√	X	X	X	√	X	√	X	√	X	X

Tabla 3: Contenido en Cr (VI) en pieles tratadas con bisulfito sódico

La tabla 3 muestra un contenido en Cr (VI) superior a 3 ppm en algunas de las pieles tratadas con bisulfito sódico y almacenadas a la intemperie en junio de 2017. Para noviembre de 2017, casi todas las pieles almacenadas a la intemperie y algunas de las que se encuentran a cubierto ya superan el límite establecido.

Finalmente, la tabla 4 muestra, en noviembre de 2017, un contenido en Cr (VI) superior al límite establecido en todas las pieles tratadas con ácido ascórbico almacenadas a la intemperie y en algunas de las que se encuentran a cubierto.

Contenido de Cr (VI) inferior a 3ppm																			
Toma de muestra	Bombo						Pistola						Esponja						
	Vacuno		Cordero		Porcino		Vacuno		Cordero		Porcino		Vacuno		Cordero		Porcino		
	C	I	C	I	C	I	C	I	C	I	C	I	C	I	C	I	C	I	
Feb 2017	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Abr 2017	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Jun 2017	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	X	√	√	√	√	√	√	
Sep 2017	√	√	√	√	√	√	√	√	√	X	√	X	√	√	√	√	√	√	
Nov 2017	√	X	√	X	√	X	√	X	X	X	X	X	√	X	√	X	√	X	

Tabla 4: Contenido en Cr (VI) en pieles tratadas con ácido ascórbico

Conclusiones

Podemos concluir que de los dos tratamientos reductores utilizados, el bisulfito sódico se ha mostrado más eficaz que el ascórbico. Asimismo, la aplicación con pistola resultó más efectiva que con esponja en el caso del calzado, mientras que en pieles es más efectiva con bombo. Respecto a las condiciones de almacenamiento, como era de esperar, la efectividad del tratamiento fue mejor a

cubierto que a la intemperie en todos los casos. No obstante, a partir de Junio de 2017 (tras 10 meses de exposición) se detectó Cr (VI) por encima de 3 ppm y, posteriormente, en noviembre de 2017 se evidencia la pérdida de efectividad de los tratamientos, por lo que se hace necesario investigar en otras técnicas paliativas alternativas.

DATOS DEL PROYECTO

TÍTULO: PERSISTENCIA EN EL TIEMPO DE LA EFECTIVIDAD DEL TRATAMIENTO ANTIOXIDANTE PARA LA PREVENCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN PIEL Y CALZADO

ACRÓNIMO: SIN CROMO + II

PROGRAMA: PROYECTOS DE I+D EN COOPERACIÓN CON EMPRESAS 2017

PERIODO EJECUCIÓN: ENERO 2017 - DICIEMBRE 2017

FINANCIACIÓN:

Convocatoria de ayudas del Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE) dirigida a centros tecnológicos de la Comunitat Valenciana para proyectos de I+D de carácter no económico realizados en cooperación con empresas para el ejercicio 2017. Proyecto apoyado por el IVACE (Generalitat Valenciana) y cofinanciado en un 50% por la Unión Europea a través del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), dentro del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2014-2020, con número de expediente IMDEEA/2017/46.

Desarrolla:



Financia:



Una manera de hacer Europa