

LIBRO DE CALIDAD PARA LA PRODUCCIÓN DE PIEL Y CUERO LIBRE DE CROMO (VI)

J. Font (1); A. Marsal (2)

(1) Escola d'Adoberia d'Igualada
(2) Departamento de Ecotecnologías, CSIC



INTRODUCCIÓN

El sector de curtidos si no existiera habría que inventarlo, ya que recoge parte de los subproductos generados como consecuencia del sacrificio de animales cuyo objeto es suministro para la industria de alimentación.

La industria de curtidos elimina un problema a la sociedad y a su vez genera una gran riqueza a la misma. Por un lado, da utilidad a un subproducto de la industria cárnica que de otra forma debería incinerarse o eliminarse en vertederos, y por otro, crea una riqueza económica con la cadena de valor que inicia y fundamentalmente con la cantidad de puestos de trabajo que genera.

Por otro lado, la sustitución del cuero por materiales de origen sintético significaría retroceder en la cultura de la sustentabilidad. El cuero es un recurso renovable, en contraste con los materiales y fibras de origen petroquímico que se postulan como alternativas.

Las sales de cromo (III) son el producto mas ampliamente utilizado como curtiente. Cerca del 90% de la producción europea de piel y cuero las utiliza. Durante años se han investigado y propuesto muchos procedimientos alternativos pero no es factible sustituir una proporción substancial del proceso de curtición al cromo por otras alternativas como la curtición vegetal o wet-white.

Las noticias acerca de la posible presencia de cromo(VI) en la piel curtida, que no están apoyadas por datos válidos, son un problema que afecta a la imagen de la industria europea del curtido. Sin embargo, este Proyecto ha demostrado que aplicando unas sencillas medidas de prevención en los procesos de tenería es posible garantizar la ausencia de cromo(VI) en las pieles terminadas e incluso durante su vida útil en los productos manufacturados.

Con todos estos razonamientos expuestos sobre el sector curtidos y con las conclusiones obtenidas con el desarrollo de este proyecto podemos afirmar que la Industria de Curtidos es en la actualidad determinante para la protección de nuestro entorno medioambiental.

EL PROYECTO CHROM6LESS

El proyecto CHROM6LESS (Prevención de la formación de cromo hexavalente por la mejora de los procesos de tenería) es un programa de investigación de dos años (2003-2005) que ha involucrado a 11 socios de 3 países europeos. El proyecto ha sido apoyado por la Comisión Europea bajo el programa de crecimiento competitivo y sostenible.

El objetivo del Proyecto CHROM6LESS ha sido la investigación dirigida a identificar los factores y las operaciones que facilitan o dificultan la transformación de Cr(III) a Cr(VI), a determinar las medidas de protección más adecuadas para prevenir esta oxidación, y en definitiva a establecer las condiciones de producción más apropiadas que permitan la producción de cueros y pieles libres de cromo hexavalente, incluso durante su vida útil, en contacto con agentes ambientales como la luz o el calor.

Los participantes en este Proyecto están convencidos de que la curtición al cromo, con una adecuada gestión tanto de las ofertas como de la recuperación del cromo residual, es el mejor sistema de curtición de todos los que se conocen hasta la fecha, y están interesados en demostrar que con un enfoque racional y sistemático el cromo(VI) no es ninguna complicación relevante, que su formación a nivel de trazas puede prevenirse hasta cumplir con las exigencias de la Etiqueta Ecológica Europea y el Decreto Alemán de protección al consumidor.

La tabla siguiente presenta la relación de participantes en el proyecto CHROM6LESS.

Participante	Actividad
Inpelsa (España)	Producción de piel de cordero para confección. Coordinador del Proyecto.
Conceria Il Cigno (Italia)	Producción de cuero vacuno para calzado.
Gmelich Tannery (Alemania)	Producción de cuero para tapicería.
Dercosa (España)	Fabricación de serraje para marroquinería y calzado.
Proquip (España)	Fabricación y suministro de productos
Knoll Sitzleder (Alemania)	Fabricación de mobiliario tapizado con cuero.
Calzaturificio Accademia (Italia)	Fabricación de calzado.
EUETII-Escuela de Tenería (España)	Docencia e investigación.
CID-CSIC (España)	Investigación.
Stazione Experimentale (Italia)	Investigación.
Lederinstitut Gerberschule Reutlingen (LGR) (Alemania)	Docencia e investigación.
Universidad Miguel Hernández de Elche (España)	Asistencia al Coordinador.

LA IMPORTANCIA DE LA INDUSTRIA DEL CURTIDO EN EUROPA

La industria del cuero en Europa se encuentra distribuida por todos los países, encontrándose las concentraciones más importantes en Italia y España, seguidas de Francia, Alemania y Gran Bretaña.

En otros países, aunque la industria del cuero no es tan potente, exportan los cueros procedentes de matadero a otros países de la Unión, incrementando el comercio intracomunitario. (caso de Francia o Irlanda, por ejemplo). También otros como Alemania procesan una parte del cuero fresco de su propia cabaña y exporta principalmente a Italia y España el *serraje* de alta calidad que es subproducto de la fabricación de tapicería.

La mayoría de las tenerías europeas son pequeñas empresas familiares con una tradición de años. El año 2000 solo el 20 % de las industrias empleaban más de 20 trabajadores.

En cuanto a la producción, aproximadamente el 50 % se destina a la fabricación de zapatos, el 20 % para confección, el 17 % para tapicería y el 13 % para marroquinería.

Debido a la distribución de la industria por Europa y al comercio intracomunitario que genera el sector, la supuesta detección de cromo(VI) en las pieles es una cuestión que no está restringida a unos pocos países, si no que debe abordarse desde un punto de vista global en la Unión Europea.

EL ESTADO DEL ARTE DE LA NORMATIVA SOBRE Cr(VI) EN EUROPA

Además de ser uno de los criterios de las etiquetas ecológicas no gubernamentales, existe normativa sobre cromo(VI) en la legislación alemana, y se incluye como limitación en la

Norma Europea EN 420 y en la Ecoetiqueta Europea para calzado.

Alemania es uno de los principales mercados para los productos europeos de cuero. El Decreto Alemán de protección al consumidor no permite la comercialización de productos que contengan sustancias nocivas⁶. En consecuencia, estas sustancias no deben ser detectables. Para el cromo(VI) esto significa menos de 3 mg/kg de acuerdo con el método analítico DIN 53314.

La Unión Europea ha sido pionera en el establecimiento de limitaciones en el contenido de cromo hexavalente en artículos de piel. Ya en 1994 la UE incluyó especificaciones sobre el contenido de cromo hexavalente en la Norma EN 420 sobre guantes de seguridad laboral, limitándolo a un máximo de 2 mg/kg.

La Ecoetiqueta Europea para calzado² especifica que la concentración de cromo(VI) en el producto acabado no superará las 10 ppm. No obstante, el propio texto de la Decisión de la Comisión reconoce que *es posible que, al analizar algunos tipos de cuero teñido, haya problemas en la medición debido a interferencias.*

Problemática

El procedimiento DIN 53314, al igual que la versión anterior del método IUC 18, presenta serias dificultades en el análisis de muestras fuertemente coloreadas. Además, el reactivo utilizado para la medición, la difenilcarbácida, puede dar falsos positivos por interacción con algunos colorantes.

El método de análisis de la EN 420 está incluido en el texto de la propia Norma. Como gran parte de los guantes de protección se comercializan sin teñir o con una ligera coloración no se suelen presentar problemas de interferencias en su análisis.

Como respuesta a los manifiestos problemas de los métodos oficiales de análisis vigentes, el Comité Técnico Europeo para la Normalización CEN/TC 289 desarrolló un borrador de un nuevo procedimiento analítico avanzado, adecuado para la medición de cromo hexavalente en pieles teñidas¹.

Esta propuesta utiliza extracción en fase sólida para separar los colorantes coextraídos del cuero junto con los posibles cromatos, permitiendo la posterior aplicación de la difenilcarbácida en un extracto decolorado.

LA APORTACIÓN DEL PROYECTO CHROM6LESS

Los participantes en el Proyecto, preocupados por sucesos evidentes de analíticas con resultados de cromo(VI) incoherentes y contradictorios, y por las estimaciones publicitadas en distintos medios acerca de altos porcentajes de curtidos con detecciones positivas de cromo hexavalente apoyaron desde el principio la consecución de un método de análisis que proporcionara resultados reproducibles y libres de interferencias.

En la Fase Exploratoria del Proyecto Chrom6less se organizó un estudio interlaboratorios con el análisis de varias pieles coloreadas aplicando el borrador del nuevo método analítico propuesto por el Comité CEN/TC.

Todos los participantes examinaron las mismas pieles, realizando 5 replicados de cada una. El estudio reveló que el nuevo método se había comportado muy bien, proporcionando unos resultados reproducibles entre laboratorios distintos, y que el color de las pieles había dejado

de ser un problema. Además, los laboratorios participantes demostraron estar capacitados para su puesta en práctica^{3,4}.

Precisamente el primer resultado del Proyecto, y puede que uno de los más relevantes, ha sido la validación de este método analítico después de cientos de análisis efectuados en los laboratorios de los diferentes socios participantes, sin problemas ni interferencias.

Ahora sabemos que es posible determinar con gran confianza el contenido de cromo (VI) en toda clase de pieles, independientemente de su color.

Actualmente, este método de análisis ha sido aprobado en la UE como especificación técnica oficial con la denominación CEN/TS 14495. Este método, debido a las mayores diluciones que practica tiene un límite de detección más alto que los métodos anteriores, de 10 mg/kg. También la Unión Internacional de Asociaciones de Químicos y Técnicos del Cuero ha actualizado la antigua Norma IUC 18 adoptando un procedimiento técnicamente equivalente⁷.

El método aplicado para la determinación del contenido de Cr (VI) ha sido el CEN/TS 14495. Los resultados se han expresado sobre peso seco, habiendo determinado la humedad en una probeta distinta de la utilizada para el análisis. Todos los resultados analíticos se han repetido por duplicado como mínimo.

¿QUÉ HAY QUE TENER EN CUENTA EN LA QUÍMICA DEL Cr(VI)?

El Cr(VI) es inestable a pHs ácidos. A estos valores de pH es un fuerte oxidante que tiende termodinámicamente a reducirse.

Por el contrario, a pH básicos, el Cr(VI) es mucho más estable.

La siguiente tabla muestra los valores de los potenciales normales de reducción del electrodo Cr(VI)/Cr(III) a pH ácido y a pH básico⁵:

	Semireacción	E°
pH ácido	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1'33 V
pH básico	$\text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5 \text{OH}^-$	-0'13 V

En resumen, el Cr(III) es difícilmente oxidable en soluciones ácidas, pero cuanto menos ácido sea el valor pH, más fácil va a ser la oxidación a cromo hexavalente.

Los cromatos sódico y potásico son sales muy solubles. En consecuencia, las operaciones de lavado pueden reducir su concentración en el cuero.

BUENAS PRÁCTICAS Y RECOMENDACIONES CONCRETAS

Las sales y licores de cromo producidos por la industria química europea ofrecen garantía de calidad acerca de la ausencia de restos de dicromato u otras formas de cromo hexavalente.

Además, las condiciones de pH ácido en que se efectúa la curtición proveen de una adicional caución pues hipotéticas trazas de dicromato deberían ser reducidas con facilidad.

Es muy difícil encontrar trazas de Cromo hexavalente en pieles wet-blue, por dos motivos: el pH ácido y la humedad de las pieles.

No se considera el proceso de curtición como un factor especialmente relevante en la formación de cromo(VI). No obstante, puede solicitarse garantía de ausencia de restos de dicromatos al proveedor, especialmente si tales productos no proceden de la UE.

Recomendación

Pedir al proveedor de productos curtientes de cromo que procedan de fuera del territorio de la UE, un certificado de ausencia de cromo hexavalente.

En el Proyecto se ha examinado un intervalo de valores de pH comprendido entre 4.3 y 7.2. Contrariamente a lo que podría haberse supuesto a priori, el valor de pH del neutralizado no ejerce ningún efecto significativo ni en el contenido de Cr(VI) del cuero terminado ni en la tendencia a la formación de Cr(VI) del cuero sujeto a envejecimiento. Este resultado se justifica por que el probable efecto del pH ha sido compensado en las siguientes fases del proceso, incluido el ajuste final con ácido fórmico y los diferentes lavados.

Recomendación

Terminar la fase húmeda a pHs ácidos, entre 3.5 y 4, mediante ácido fórmico, y lavar seguidamente el cuero.

Tampoco se han observado diferencias según se utilice formiato o bicarbonato sódicos.

Un cierto efecto protector en relación al proceso convencional con formiato o bicarbonato se ha observado cuando el neutralizado se ha efectuado con **productos neutralizantes tamponantes con efecto recurtiente**, con capacidad de fijación en el cuero.

La recurtición ejerce una gran influencia, muy superior a la de la curtición o neutralización. Algunos recurtientes no ejercen ningún efecto acusado, otros proveen de moderada protección, como los aldehídos alifáticos o algunos sintéticos fenólicos, aunque no todos, pero en este Proyecto se ha confirmado que el mejor efecto protector contra la formación de Cr(VI) lo proporcionan los extractos tánicos, cualquiera que sea su naturaleza.

La cantidad de estos taninos vegetales que debe usarse para mostrar un suficiente efecto protector es tan pequeña (1-3%) que no afecta la calidad o las características y sensaciones de la piel.

La única propiedad significativamente modificada es el color. En artículos sin acabado como nubucks o afelpados este hecho puede limitar o incluso impedir su aplicación como agentes recurtientes protectores. En estos casos, deberá considerarse el uso de una mezcla de antioxidantes aplicados junto con los engrasantes.

Recomendación

Emplear entre 1 y 3 % de extracto tánico para proporcionar protección antioxidante.

El efecto de la tintura no es tan relevante como el de la recurtición y el engrase. No obstante, la naturaleza química de los colorantes parece que ejerce también una cierta influencia. Por ejemplo, no son convenientes los colorantes de complejo metálico con cromo como metal.

En general, la influencia de los colorantes no es negativa. A ofertas superiores de colorante parece ser que hay menor tendencia a la formación de Cr(VI).

Es muy conveniente fijar bien el colorante, a pH tan bajo como sea posible en el intervalo entre pH 3 y 4. Por el contrario, es un factor de riesgo el uso de amoníaco en los procesos de rehumectado previo a la tintura.

Los productos auxiliares que mejoran la solidez a la luz de las tinturas disminuyen la tendencia a la formación de cromo hexavalente.

Recomendación

Evitar el uso de amoníaco en la tintura.

El engrase ejerce una gran influencia en la formación de Cr (VI) cuando las pieles son sometidas a envejecimiento térmico o fotoenvejecimiento. En el caso concreto de la lecitina, debe vigilarse su uso por su potencial capacidad de formación de Cr (VI) en pieles sin envejecimiento.

En pieles con un contenido elevado de grasa natural es recomendable someterlas a un proceso de desengrase convencional con el fin de disminuir la posible formación de Cr (VI). Esta se ve favorecida por la aplicación superficial de cantidades elevadas de agentes de engrase de origen natural (sebo). El tratamiento de estabilización (aireación y sulfitación) de los agentes engrasantes reduce la capacidad de formación de cromo hexavalente.

Se ha confirmado que los extractos vegetales son altamente eficaces como agentes antioxidantes reduciendo de manera notoria la formación de Cr(VI). En concreto el extracto de tara disminuyó considerablemente el contenido de cromo hexavalente en pieles engrasadas con aceite de pescado crudo o lecitina y posteriormente sometidas a tratamientos de envejecimiento térmico o fotoenvejecimiento.

Recomendación

Evaluar la influencia de los agentes engrasantes de origen natural en la formación de Cr(VI) antes de su uso.

En los artículos sin acabado en los que no sea posible aplicar extracto vegetal por modificar el color de las tinturas, es adecuada la aplicación de una mezcla 1:1 de un antioxidante fenólico y otro amínico por su capacidad protectora.

Aunque esta mezcla de antioxidantes posee una capacidad protectora menor que la del extracto de tara, disminuye convenientemente la formación de Cr (VI). El ácido ascórbico exhibió, asimismo, una capacidad antioxidante notoria.

En general, en las pieles acabadas se detecta menor cantidad de cromo hexavalente que en las mismas pieles en estado crust.

Sin embargo, el uso de ciertas ceras y pigmentos puede facilitar la detección de cromo(VI). La mayor parte de los pigmentos utilizados en acabados proporcionan una protección adicional. No obstante, algunos pigmentos contienen en su composición cromo(VI) en forma de cromatos, como se muestra en la tabla siguiente:

Naturaleza	Color	Referencia Colour Index
Cromato de plomo (PbCrO ₄)	Amarillo	C.I. 77600 Pigment Yellow 34
Sulfocromato de plomo (PbCrO ₄ . xPbSO ₄)	Amarillo verdoso	C.I. 77603 Pigment Yellow 34
Cromato-molibdato de plomo.	Anaranjado	C.I. 77605 Pigment Red 104

Tales compuestos tienen un producto de solubilidad muy bajo y en consecuencia son muy insolubles en agua. Aún así, y dado que los límites permitidos de cromo hexavalente son del orden de las partes por millón, las pequeñas cantidades de cromato solubles que liberan son suficientes para impedir el cumplimiento de las normativas.

Con las cantidades comunes en un acabado pigmentado y aplicaciones del orden de 8 gramos de solución de acabado/pie² o superiores se puede exceder fácilmente el límite de los 10 mg/kg de Cr(VI). Se ha comprobado incluso como en pieles de curtición vegetal con un acabado con *amarillo de plomo* entre otros pigmentos se detecta cromo(VI) efectuando el análisis con el método CEN/TS 14495.

Recomendación

Evitar completamente el uso de pigmentos inorgánicos amarillos y anaranjados

Los siguientes pigmentos orgánicos son alternativas que si bien tienen un poder de cobertura algo inferior son seguros desde el punto de vista de la detección de cromo hexavalente:

- Pigmento anaranjado: Colour Index Pigment Orange 5
- Pigmento amarillo: Colour Index Pigment Yellow 13

En cuanto a las ceras, hay que ser cuidadoso con el uso de los productos de origen natural. De forma análoga a los engrasantes, su capacidad para resistir el efecto del envejecimiento en la formación de cromo (VI) debería comprobarse antes de su uso. Cuando sea posible, es preferible utilizar ceras sintéticas o purificadas.

El reticulado de los acabados de poliuretano con poliaziridinas no presenta ningún problema para la prevención del cromo(VI).

Como se ha manifestado anteriormente, es muy posible que un resultado analítico positivo obtenido aplicando el procedimiento DIN 53314 o la versión antigua de la norma IUC 18 en pieles intensamente teñidas haya procedido de una interferencia.

En estos casos el interesado debería exigir la confirmación del presunto positivo de cromo (VI) por un método analítico alternativo, como el procedimiento CEN/TS 14495 o las versiones actualizadas de la IUC 18.

Estos procedimientos son ligeramente más complejos y exigen la disponibilidad de material de extracción en fase sólida, pero son los únicos que garantizan la medición con confianza del posible cromo hexavalente.

Por otro lado, dado que el envejecimiento puede modificar el contenido de cromo hexavalente de la piel, los laboratorios de análisis han de tomar las medidas adecuadas para preservar las muestras de cuero al abrigo de fuentes de la luz y calor hasta el momento de efectuar los análisis.

Recomendación

Exigir al laboratorio la aplicación del método CEN/TS 14495 para las determinaciones de cromo hexavalente en pieles y cueros teñidos.

CONCLUSIONES

El primer resultado del Proyecto, y uno de los más relevantes, ha sido la verificación del nuevo método analítico CEN/TS 14495. Después de cientos de análisis efectuados en los laboratorios de los diferentes socios participantes no se han encontrado problemas ni interferencias.

Ahora sabemos que es posible determinar con gran confianza el contenido de cromo (VI) en toda clase de pieles, independientemente de su color.

El proyecto Chrom6less ha demostrado que la gran mayoría de pieles y cueros no contienen cromo hexavalente.

En más del 99% de las pieles producidas y analizadas en el transcurso del proyecto no sometidas a tratamiento acelerado de envejecimiento no se detectó cromo (VI).

En las pocas pieles restantes en las que se detecta cromo hexavalente, las causas están claramente identificadas. De acuerdo con los resultados del Proyecto, es fácil y simple evitarlas en la producción industrial, aplicando las recomendaciones previamente expuestas.

Esto significa que las estimaciones y previsiones de un alto porcentaje de pieles conteniendo Cr(VI) que fueron publicadas poco tiempo atrás estaban sobreestimadas probablemente porque fueron realizadas a partir de datos obtenidos por una metodología que daba resultados inexactos.

Además, la aplicación de las medidas protectoras desarrolladas en el Proyecto permiten que el cuero resista el efecto del envejecimiento sin que llegue a formarse cromo (VI).

Se ha comprobado que un inadecuado engrasante puede facilitar la formación de cromo hexavalente en las pieles sometidas a un acelerado envejecimiento. También se ha demostrado que una adecuada recurtición puede proporcionar protección antioxidante duradera.

Un 1 % de extracto tánico vegetal en la recurtición, sobre peso wet-blue, ha de ser suficiente para cumplir las especificaciones más exigentes en la práctica totalidad de pieles comerciales.

Si lo que se desea es dar un paso más y cerciorarse de que las pieles resisten un proceso acelerado de envejecimiento sin que se forme Cr(VI), para muchas pieles la protección conferida por ese 1% será suficiente. Pero para otras clases de piel será necesario incrementar la oferta de extracto vegetal hasta llegar a un 2-3%, en función sobretodo del engrase, pero también del grosor de la piel, de la tintura y del tipo de acabado.

En los artículos sin acabado en los que no sea posible aplicar extracto vegetal por que modifique el color de las tinturas, es adecuada la protección proporcionada por una mezcla 1:1 de un antioxidante fenólico y otro amínico.

El uso de pigmentos inorgánicos amarillos y anaranjados debe ser completamente evitado.

AGRADECIMIENTOS

Los participantes en el proyecto agradecen a la Unión Europea la subvención recibida a través del Proyecto CHROM6LESS (CRAFT-1999-71638), en el marco del programa CRAFT, que ha permitido la realización del presente trabajo.

REFERENCIAS

1. Documento WI00298055 del Comité CEN/TS 289.
2. DECISIÓN DE LA COMISIÓN de 18 de marzo de 2002 por la que se establecen criterios ecológicos revisados para la concesión de la etiqueta ecológica comunitaria al calzado. Decisión Notificada con el número C (2002) 1015, D.O.C.E. de 20/3/2002, L 77/50 a L 77/56.
3. A.Rius, J.Font, R.Cuadros, S.Cuadros, M.Santiago, E.Verdú, A.Marsal, *Inter-laboratory Study On Hexavalent Chromium Determination In Dyed Skins*. Journal of the American Leather Chemists Assoc., **97(7)**, 261, 2002.
4. J.Font, A.Rius, R.Cuadros, M^aR.Reyes, A.Marsal. *Nuevos avances en los estudios sobre prevención del cromo hexavalente*, XXVII Congreso de la IULTCS, Cancún (México), 2003.
5. Encyclopedia of Chemical Technology. Kirk-Othmer. Wiley-Interscience. Third Edition. Vol. 6. Page 87.
6. “Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz” from 1997. § 30 of this Act says that it is not allowed to use harmful substances in their production and the consumer goods must not contain harmful substances. That means that such substances have to be “not detectable”; for chromate < 3 ppm of Cr according to the DIN method 53 314.
7. R.Meyndt, C.Hauber, H.-P.Germann: Anmerkungen zur Chrom(VI)-Bestimmung nach IUC 18/CEN/TS 14495. Leder- und Häute Markt 8/9 2004, p. 7-9.