Estudio de la variación en el contenido de cromo (VI) en la piel

M Fontaine [1], M JOUINEAU[1], Dr Nicolas BLANC[1], Dr Jean-Claude CANNOT [1], Dr. Claire Demesmay[2],

[1] CTC, Comité professionnel de Développement Economique, Cuir, Chaussure, Maroquinerie, 4 rue Hermann Frenkel, 69367 Lyon cedex 07, France - Tel +33 472 761 010 -
Emails : mfontaine@ctcgroupe.com jccannot@ctcgroupe.com

[2] ISA, Institut des Sciences Analytiques, Université Claude Bernard de Lyon 1, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France

Resumen

El objetivo de este estudio es el de validar las numerosas hipótesis ofrecidas hasta la fecha sobre la presencia de Cr(VI) en el cuero, para estimar qué parámetros tienen una mayor contribución, y desarrollar nuevas prácticas que ayudarán a limitar la aparición y/o desarrollo de Cr(VI) en la piel. Se organizó un ensayo interlaboratorio (ILT) entre todos los laboratorios europeos para evitar que se cuestionaran ciertas conclusiones por las controversias en torno al método de ensayo EN ISO 17075. El CTC, en colaboración con CEN TC 289 y la IULTCS, llevaron a cabo el ILT implementando los dos métodos para futuras normas, que se espera sean publicados a principios de 2017: pr EN ISO 17075-1 (IUC 18-1): detección colorimétrica (método antiguo) y pr EN ISO 17075-2 (IUC 18-2): detección cromatográfica (nuevo método).
Se estudió la influencia del proceso de curtición en el desarrollo de Cr (VI) bajo dos líneas de investigación: pieles que contienen aceites alimentarios insaturados y pieles que han sido recurtidas con taninos vegetales. Por otro lado, se han desarrollado procesos de envejecimiento acelerado en cámara climática aplicando temperatura y humedad relativa para determinar su influencia en la formación de Cr (VI) en la piel. Tras este estudio, el método pr EN ISO 17075-3 (IUC 18-3): "Cuero - Determinación química del contenido de cromo (VI) en el cuero - Parte 3: Pre-envejecimiento térmico del cuero y determinación del cromo hexavalente" ha sido preparado, y se someterá a consulta pública en 2017.

Palabras clave: Cr (VI); cuero, aceites alimenticios insaturados, taninos vegetales, ensayo de envejecimiento de la piel.

1. Cromo (VI) y la piel — situación actual

Actualmente, el 85% de las pieles en el mundo se procesan a través de la curtición al cromo. El curtiente utilizado es un sulfato básico de cromo trivalente (Cr (III)). El Cr (III) que se encuentra en la piel es una forma química que no plantea ningún riesgo para la salud del consumidor. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, una fracción de este Cr (III) puede oxidarse a cromo hexavalente (Cr (VI)).

El Cr (VI) es un alérgeno, que puede causar erupciones cutáneas. Por esta razón, desde el 1 de mayo de 2015, la Unión Europea ha introducido una restricción en la cantidad de Cr (VI) permitida en la piel que entra en contacto con la piel humana. El umbral fijado es de 3 mg Cr (VI)/kg de piel (sin materias volátiles). El análisis se lleva a cabo de acuerdo con la norma ISO EN 17075. El trabajo realizado con dicha norma ha sido extenso desde 1993.

1.1 Desarrollo de las normas relacionadas con la determinación del Cr(VI)

La primera norma que describe un método para analizar el contenido de Cr (VI) fue publicada por la Unión Internacional de Tecnólogos del Cuero y la Sociedad de Químicos (IULTCS). La norma IUC 18:1993 describió la preparación de la piel mediante trituración y extracción con una solución tampón a pH 8, seguido de un análisis colorimétrico después de una reacción característica con

difenilcarbazida. El límite de cuantificación (LoQ) se situó entre 2 y 3 mg Cr(VI) por kilogramo de piel (mg/kg).

Esta norma fue adoptada por Alemania, que la publicó bajo la referencia DIN 53314, y posteriormente a nivel europeo, donde fue incluida en la norma EN 420:1994 (Requisitos generales para los guantes de seguridad). Los organismos notificados responsables de la certificación de los guantes de protección descubrieron rápidamente que este método no era robusto y no permitía determinar concentraciones tan bajas del analito. Se introdujo una corrección y se aumentó el valor del LQ a 10 mg/kg.

La IUC 18 fue revisada en 1996 para definir el ensayo con mayor precisión, y nuevamente revisada en el año 2000 para poder llevar a cabo el análisis de las pieles muy coloreadas. No obstante, estas mejoras resultaron ser insuficientes y los organismos notificados siguieron aplicando el valor de LQ de 10 ppm. En 2003, las normas europeas publicaron la norma experimental CEN TS 14495, una copia de la IUC 18: 2000. Este texto fue reproducido en varias regulaciones clave (EN 420: 2003, EN ISO 20344: 2004 para calzado de seguridad, legislación alemana, etc.). No obstante, la Comisión Europea decidió que era necesaria una reducción del límite de cuantificación establecido.

Después de varios años de trabajo, los organismos ISO y CEN publicaron conjuntamente la norma EN ISO 17075: 2007. Los principales datos técnicos se mantuvieron próximos al método inicial, pero se realizaron varias mejoras (cartucho de purificación de colorantes, condiciones del análisis colorimétrico, etc.). Los cambios finalmente hicieron posible la aplicación de un LoQ de 3 mg/kg.

El objeto del estudio sigue siendo un tema de discusión actual, y las organizaciones de investigación, a petición de las autoridades públicas, siguen trabajando en el problema. A finales de 2016, la norma será revisada y dividida en dos partes. Se están haciendo más cambios para mejorar la reproducibilidad entre los laboratorios. Por ejemplo, las pieles ya no serán trituradas, sino cortadas. La norma EN ISO 17075-1 volverá al método antiguo. El nuevo método de referencia será el EN ISO 17075-2, en el que la cromatografía iónica es la técnica analítica requerida. Este es un avance importante, que reduce el riesgo de errores (falsos positivos). Los ensayos de validación entre laboratorios han confirmado el valor de referencia a 3 mg/kg para ambos métodos. Estos avances complejos sirven como un estudio de caso, de hecho pocos temas han generado tanto trabajo normativo o legislativo.

1.2 Estudios previos, "buenas prácticas"

Varias publicaciones han estudiado y discutido las mejores condiciones de producción de piel para minimizar la formación de Cr (VI):
• evitar el uso de agentes oxidantes antes y después de la curtición (agente blanqueador);
• terminar el proceso a un pH entre 3,5 y 4;
• Reposo después de la curtición;
• lavado al final de la curtición, y un nuevo lavado al comienzo de los mecanizados;
• limitar o evitar el uso de amoníaco para la penetración de los colorantes;
• utilizar aceites alimentarios saturados (no oxidables);
• no utilizar pigmentos con cromato;
• Uso de taninos vegetales en la recurtición (1 a 3%).

La adición de antioxidantes en la fase húmeda es un método complementario para asegurar el cumplimiento del umbral de 3 mg/kg de Cr (VI) en las pieles. Muchos proveedores químicos tienen antioxidantes para la venta a la industria del cuero.

El objetivo de este trabajo es validar las numerosas hipótesis ofrecidas hasta la fecha sobre la presencia de Cr (VI) en la piel, estimar cuáles son los parámetros principales que tienen las mayores contribuciones en los resultados y desarrollar nuevas prácticas o nuevas sustancias que ayuden a limitar la aparición y/o desarrollo de cromo hexavalente en la piel.

2. Cr (VI) y la piel, el estudio de CTC

2.1 ¿Es la norma de ensayo EN ISO 17075 segura?

Se organizó una prueba inter-laboratorio (ILT) entre todos los laboratorios europeos, para evaluar de nuevo la relevancia de este método de ensayo y evitar que ciertas conclusiones sean cuestionadas por controversias alrededor de la norma EN ISO 17075.

Esta norma se está revisando actualmente, en particular, con la inclusión de una nueva técnica de detección de Cr (VI) mediante cromatografía iónica. El CTC, en colaboración con los organismos de la CEN TC 289 y la IULTCS, puso a prueba el test interlaboratorio (ILT) implementando los dos métodos para las normas futuras, que se espera sean publicados a principios de 2017:

• pr EN ISO 17075-1 (IUC 18-1): detección colorimétrica (método antiguo)

• pr EN ISO 17075-2 (IUC 18-2): detección cromatográfica (nuevo método).

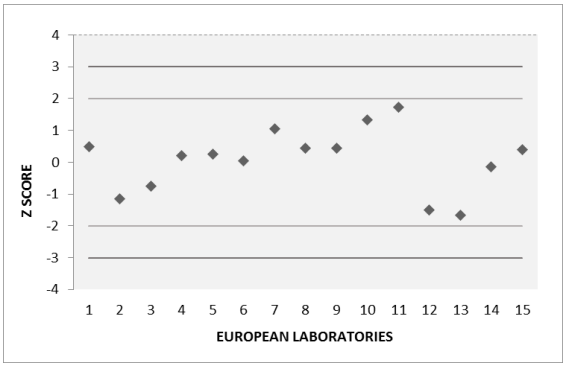


Figura1: ***Resultados del test interlaboratorio de 2015*** *(valor medio de 3.4 ppm desviación estándar de la reproducibilidad de 1.1 ppm)*

Los resultados de los resultados del ILT (ver Figura 1) muestran que:

• los dos métodos conducen a resultados equivalentes;

• el nuevo método de preparación de la piel mediante el corte de ésta en pequeños trozos mejora la reproducibilidad (resultados entre laboratorios);

• con un panel de 16 laboratorios, el resultado sigue siendo consistente y confirma los estudios previos y la aplicabilidad de los dos métodos

• el límite de cuantificación se mantiene en 3 ppm con ambos métodos. La homogeneidad de la piel, junto con su preparación y extracción, siguen siendo las fases críticas de este método. Aunque la cromatografía iónica tiene muchas ventajas sobre la colorimetría, los resultados del ILT no revelaron ninguna ganancia en el límite de cuantificación (recalcar que el LoQ es la concentración correspondiente a una incertidumbre de medición del 50%).

2.2 Desarrollo de Cr(VI) en la piel — influencia de la curtición

La bibliografía plantea dos interesantes líneas de investigación:

• los cueros que contienen aceites alimenticios insaturados (como los aceites de pescado) parecen ser más propensos al desarrollo de Cr (VI);

• los cueros recurtidos con taninos vegetales parecen menos afectados por este problema.

También debe tenerse en cuenta que los niveles de Cr (VI) no son constantes con respecto al tiempo. Todos los laboratorios han comprobado que éste es el caso, pero aún no se han determinado los parámetros que permiten el desarrollo de los niveles de Cr (VI) con respecto al tiempo. El Departamento de Cuero del CTC ha preparado un protocolo a partir de un solo lote de piel de bovina en estado wet-blue:

• **piel A**, preparada de acuerdo a todas las buenas prácticas del proceso de curtido, con un agente reductor y recurtición vegetal. Por lo tanto, este cuero no debe desarrollar Cr (VI);

• **piel B**, idéntica a la piel A, pero en la que se utilizan aceites alimentarios insaturados (aceite de pescado oxidado y sulfatado);

• **piel C**, preparada sin tener en cuenta todas las buenas prácticas de fabricación. En esta piel se debe, por lo tanto, observar un desarrollo de Cr (VI);

• **piel D**, idéntica a la piel C, pero con recurtición vegetal.

Cada una de estas pieles se dividió en 2 hojas, longitudinalmente. Una de las hojas de la piel se almacenó en una habitación fría (protegida de la luz a 4 ± 3 ° C) y la otra en la planta de curtición del CTC sin precauciones especiales (expuesta a la luz del día entre 15 y 25°C, a temperatura ambiente y con humedad relativa).

Estas cuatro pieles fueron analizadas regularmente para seguir el desarrollo del contenido de Cr (VI) en función del tiempo. Se realizaron cuatro análisis de la hoja de piel de la sala fría y de la otra hoja conservada en la planta de curtidos con muestra de piel triturada y muestra de piel cortada (ver Figura 2).

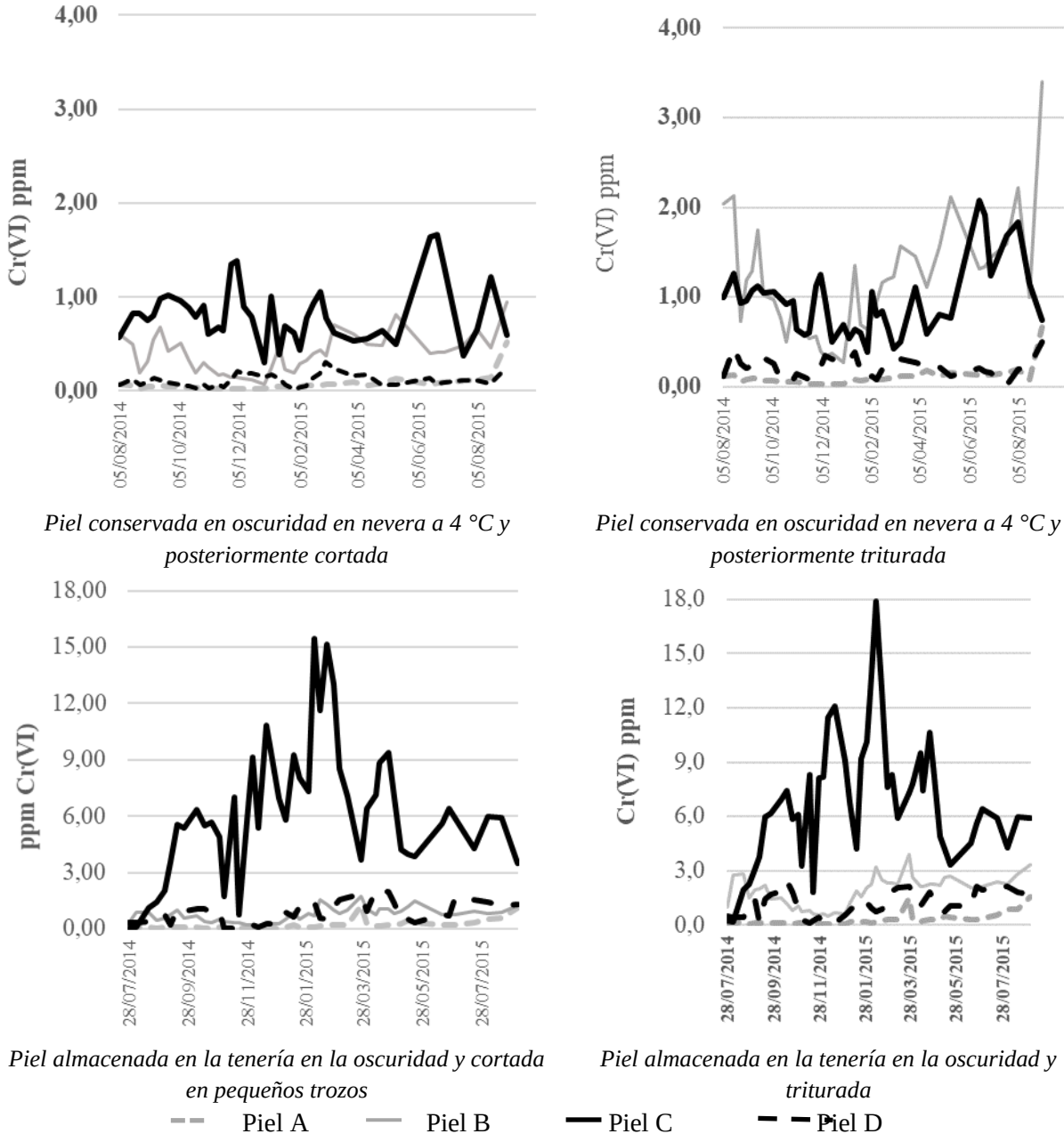


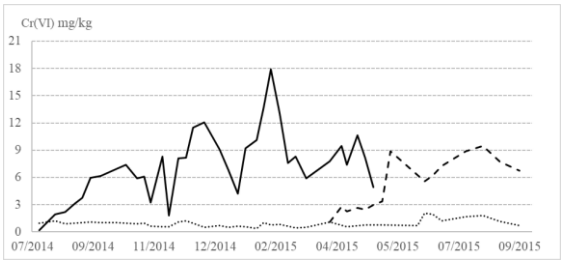
Figura 2 Desarrollo de Cr(VI) en función del tiempo de las cuatro pieles

Los primeros resultados muestran que:

• la **piel A**, después de más de un año de almacenamiento, no desarrolla y nunca ha contenido Cr (VI), lo que confirma los estudios anteriores y confirma la importancia de aplicar buenas prácticas de curtido (incluyendo un agente reductor y recurtición vegetal);
• la **piel B**, confirma el impacto potencial de los aceites alimentarios. El simple uso de éstos (en ausencia de agente reductor) conduce al caso no-cumplimiento de la piel, ya que el valor oscila en el valor de 3 ppm;

• la **piel C** desarrolló un contenido significativo de Cr (VI). Los lavados durante su producción probablemente produjeron una piel altamente heterogénea (de ahí las fluctuaciones de las curvas en función del tiempo). Esta piel, almacenada en una habitación fría, no desarrolló virtualmente Cr(VI). Después de seis meses, fue retirada de la habitación fría. Un trozo de esta piel fue trasladado a la plataforma de curtido de CTC (temperatura ambiente, humedad relativa y variaciones de luz). El contenido de Cr (VI) se

desarrolló de la misma manera que la piel en t = 0 en la plataforma de curtidos (ver Figura 3);
• la **piel D** confirma el efecto beneficioso de la recurtición vegetal. El simple uso de este tratamiento permite respetar el límite máximo de 3 ppm, incluso si el resto del protocolo de curtición era conscientemente defectuoso.

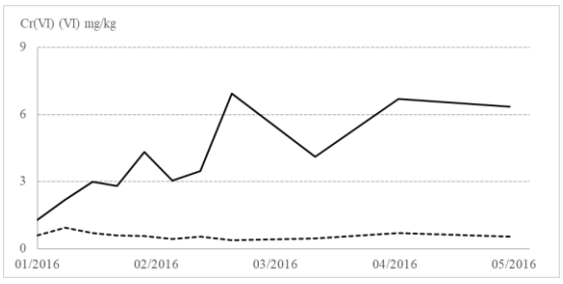


▬ En la tenería desde 07/2014
····· En la habitación fría desde 07/2014
▬ ▬ En la tenería desde 03/2015

Figura 3 *Desarrollo del contenido de Cr(VI) en función del almacenaje.*

Sin embargo, se registran fluctuaciones: el recurtido vegetal no lo resuelve todo. Los resultados en las pieles trituradas son casi siempre superiores a los de las pieles cortadas. Para niveles inferiores de Cr (VI) (entre 0,3 y 4 mg/kg), existe una diferencia, pero sigue siendo limitada. Para las muestras donde el contenido es más marcado, los valores determinados permanecen en el mismo orden de magnitud. El estudio no reveló ningún efecto importante debido a este parámetro de "preparación de la muestra".

Un estudio similar fue llevado a cabo por CTC en pieles de reptiles (cocodrilo) demostrándose el mismo comportamiento (véase la figura 4]



▬ ▬ Envejecimiento en tiempo real a 4 °C, en la oscuridad
▬ Envejecimiento en tiempo real en la tenería

Figura 4: *Desarrollo del contenido en Cr(VI) en función del almacenaje en pieles de reptil*

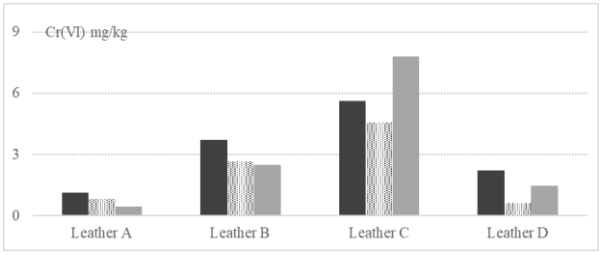
3. Envejecimiento

El contenido de Cr (VI) en la piel no es constante con respecto al tiempo, ya que tiene una tendencia a la alta. Los fabricantes de piel desean cada vez más poder predecir el desarrollo de los niveles de Cr (VI) en sus productos de piel. Este enfoque garantizaría el cumplimiento de la piel durante todo su ciclo de vida. Muchos laboratorios europeos están trabajando en este problema simulando un envejecimiento acelerado de la piel durante unas horas en cámaras climáticas, actuando sobre dos factores: la temperatura y la humedad relativa. Estos experimentos han demostrado que una alta temperatura y una atmósfera seca favorecen la formación de Cr (VI) en la piel. Sin embargo, las prácticas de envejecimiento aún no están estandarizadas y cada laboratorio impone sus propias condiciones particulares. Además, pocos estudios actualmente en curso tienen en cuenta la influencia de la exposición a la luz.

Las cuatro pieles bovinas (A, B, C, D) fueron envejecidas bajo diferentes condiciones en una cámara climática (xenotest), con variaciones en los siguientes parámetros:
• tiempo (24 horas y 48 horas);
• humedad relativa (20% y 50% HR)
• temperatura (40 ° C y 80 ° C);
• Luz (con y sin).
El envejecimiento con la presencia de luz se realizó utilizando un xenotest Alpha.

Los primeros resultados muestran que:
• la **piel A** no muestra desarrollo y permanece por debajo de 3 mg/kg, cualquiera que sea la condición de envejecimiento aplicada. Confirma la importancia de respetar las buenas prácticas de fabricación;
• la **piel B** reacciona a altas temperaturas (80°C) y atmósfera seca (20% RH) con valores superiores a 3 mg/kg. La presencia de luz acentúa el fenómeno y da como resultado la formación de Cr (VI) en una concentración de más de 10 mg/kg.
• la **piel C** sigue la misma tendencia que la **piel B**, respondiendo a la alta temperatura (80°C), a la atmósfera seca (20% RH) y a la presencia de luz.
• la **piel D** también desarrolló Cr (VI) en las condiciones de envejecimiento más severas (80°C, 20% RH, con UV). La adición de un agente de recurtición vegetal no parece neutralizar completamente la formación de Cr (VI).

Estas pruebas confirman la influencia de los cuatro parámetros seleccionados: luz, baja humedad relativa, temperatura y tiempo.
Sobre la base de estas pruebas de envejecimiento acelerado, el resto del estudio consiste en una comparación de estos resultados con 16 meses de envejecimiento en tiempo real en las cuatro pieles bovinas almacenadas a temperatura ambiente en la plataforma de curtición del CTC. El objetivo es verificar que el envejecimiento acelerado es, de hecho, representativo del envejecimiento que se produce en condiciones "naturales". La comparación de los resultados se presenta en la figura 5.



Envejecimiento 40 °C, 20% RH, con UV, 24 h
Envejecimiento 40 °C, 50% RH, con UV, 24 h
Envejecimiento en tiempo real, 16 meses en la tenería

***Figura5**: Comparación del envejecimiento acelerado y natural*

Una tendencia similar se observa a 40°C con la presencia de luz durante 24 horas. Estos primeros resultados sobre el envejecimiento acelerado demuestran que la luz es un factor importante, especialmente en la piel no acabada. Se están realizando ensayos sobre otros cueros para confirmar qué proceso de envejecimiento acelerado de la piel es más representativo de la realidad.

2.4 Validación de la nueva norma de envejecimiento prEN ISO 17075-3

El CTC organizó un ILT en colaboración con los organismos del CEN TC 289 y la IULTCS, con todos los laboratorios involucrados en la validación de la relevancia del método de ensayo e imponiendo la luz como parámetro esencial.

Conclusiones:
• Los ensayos interlaboratorio proporcionaron buenos resultados, no se dieron evaluaciones erróneas con 5 pieles 3 preparaciones y 7 laboratorios (sólo 2 exclusiones para 96 resultados)
• El efecto térmico parece ser ligeramente más severo, pero para la piel acabada los resultados con envejecimiento térmico y ligero son muy cercanos.
• Los resultados para el envejecimiento ligero son ligeramente mejores que para el envejecimiento térmico. La dispersión de los resultados en el caso de la luz es menor.

El método escogido establece el tratamiento de la piel a 80ºC, con una humedad relativa inferior al 10% y un tiempo de envejecimiento de 24 horas.

Después de este estudio, el método de ensayo prEN ISO 17075-3 (IUC 18-3): "Cuero - Determinación química del contenido de cromo (VI) en cuero - Parte 3: Pre-envejecimiento térmico del cuero y determinación de cromo hexavalente" ha sido preparado, y será puesto a la investigación pública en 2017.

2.5 Parámetros de fabricación del cuero y contenido en Cr(VI).

Se publican las buenas y las malas prácticas que pueden tener un impacto en el contenido de Cr(VI) [1]. Este estudio tiene como objetivo evaluar el impacto del envejecimiento en dichas prácticas. De todos los parámetros capaces de promover la formación de Cr (VI), no todos tienen influencia. Era un hecho esencial evaluar los parámetros que presentaban el máximo riesgo.

Se han identificado y probado diferentes prácticas:

- Sin enjuague después de la curtición con cromo
- Sin reposo después de la curtición con cromo
- Sin lavado durante los mecanizados en húmedo
- Uso de amoníaco
- Uso de engrasantes oxidables
- Finalización del proceso húmedo a pH = 5/5.5

y comparaciones

- Todas las buenas prácticas son respetadas
- Todas las malas prácticas se aplican

Este estudio también se llevó a cabo simultáneamente en pieles ovinas y en pieles bovinas piqueladas. La producción no tiene un proceso de tintura o recurtición.

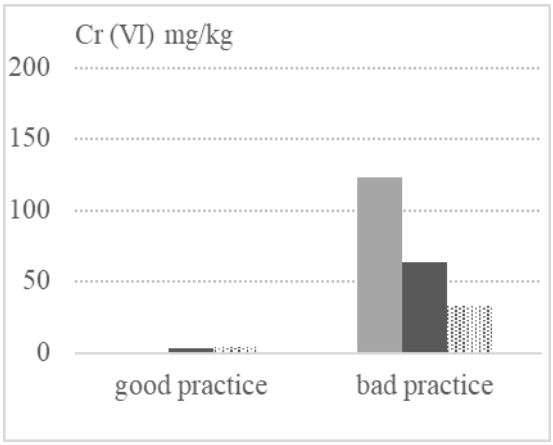
Los resultados muestran que las pieles ovinas y bovinas se comportan de manera similar. No existe una diferencia importante, sin embargo se observa que las pieles ovinas tienden a desarrollar un poco más de Cr (VI) bajo condiciones idénticas en nuestro estudio. También se probó la influencia del envejecimiento en la tenería y el envejecimiento acelerado de dichas pieles (ver Figura 6).

En esta fase de "buenas prácticas" del estudio se proponen las siguientes observaciones:

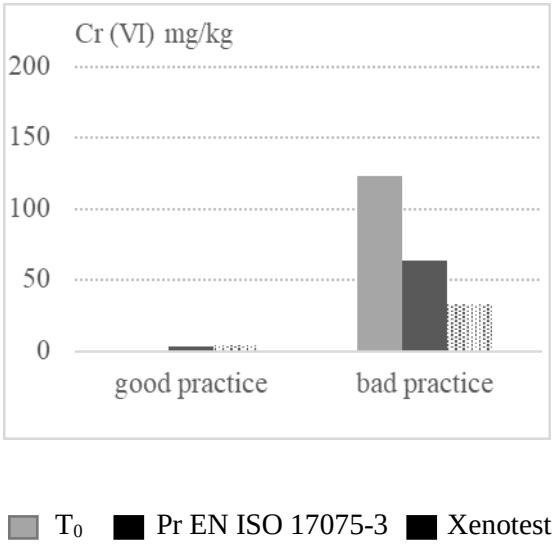
- En T_0, inmediatamente después de la fabricación, las buenas prácticas permiten fabricar un cuero sin Cr(VI).
- Se observa que el parámetro "materia grasa: uso de aceites oxidables" es el parámetro más importante, confirmando nuestra hipótesis inicial (cueros B y C).
- Hay una sinergia entre los parámetros, pieles que proviene de "malas prácticas" tienen un mayor contenido de Cr(VI) respecto todas las demás.
- La luz es un factor crítico en el cuero sin acabado.
- Después del envejecimiento (ya sea acelerado o no), algunos de los cueros producidos en este estudio generan Cr (VI), incluso con buenas prácticas.

Esta última observación es particularmente importante, por eso nuestras próximas investigaciones se dedicarán en su mayor parte al estudio de los antioxidantes:

- su naturaleza, mineral u orgánica
- concentraciones óptimas
- posibles combinaciones



Piel: Ovina
Desarrollo del contenido de Cr(VI) en una tenería

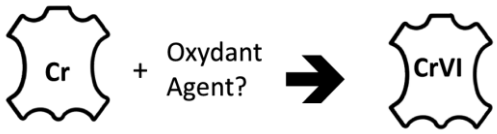


Piel: Ovina
Desarrollo del contenido de Cr(VI) después de un envejecimineto acelerado

Figura 6: *Influencia de los parámetros de fabricación en la aparición de Cr(VI) en la piel*

3. Conclusiones

Para recapitular la información obtenida después de esta investigación, se describe la siguiente ecuación química:



Nuestras principales conclusiones son las siguientes:

- La naturaleza de la reacción del cromo es actualmente desconocida. En una comunicación anterior[1] se demostró que no existe correlación entre el cromo libre o el cromo total con la presencia de Cr(VI).

• La presencia de oxígeno es primordial. Cuando se realizaron las pruebas bajo atmósfera de nitrógeno, las pruebas de envejecimiento no revelaron apariencia de Cr(VI)

• Un aumento de la temperatura favorece la aparición de Cr(VI)

- La presencia de grasas no saturadas parece ser un parámetro esencial (tal vez incluso un parámetro esencial)

• La luz también promueve el desarrollo de Cr (VI) en pieles no acabadas.

• Un aumento de la humedad hace posible reducir los niveles de Cr(VI).[1]

¿Debe considerarse una reacción química "catalítica" cuando los puntos insaturados asociados con la luz y el oxígeno permiten la formación de un oxidante capaz de reaccionar con el cromo III en la piel?

Los próximos estudios sobre antioxidantes deberían ayudarnos a entender estos fenómenos.

4. Referencias

1. CANNOT JC , BLANC N, FONTAINE M, DEMESMAY D, Study of the variation of chromium VI content inside the leather used in footwear , IUTIC 2016 Chennai