

Cromo VI

Otras denominaciones	Cromo hexavalente, Cr(VI)
Número CAS	Sustancia
18540-29-9	Cromo (VI) (el elemento Cr en estado de oxidación +6)
Puede encontrarse en	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cuero y peletería curtidos al cromo ▪ Pigmentos inorgánicos ▪ Tintes textiles (mordientes especiales utilizados en la lana)

Cr(VI) es el elemento de cromo en su estado de oxidación +6. El cromo hexavalente puede encontrarse de forma natural en el medio ambiente como resultado de la erosión de depósitos crómicos naturales, o puede crearse artificialmente durante procesos industriales. El Cr(VI) se puede generar de forma natural a consecuencia de la transformación de Cr(III) en determinadas condiciones, por ejemplo, con exposición a luz UV, altas temperaturas, niveles reducidos de humedad, valores de pH altos o exposición a agentes oxidantes durante procesos de fabricación, transporte, almacenamiento, etc.

Usos en la cadena de suministro

En las cadenas de suministro de prendas de vestir y calzado, es posible que se utilice el cromo en distintos estados de oxidación en las aplicaciones siguientes:

- El curtido de pieles implica en muchos casos el uso de cromo trivalente o Cr(III). La transformación de Cr(III) a Cr(VI) puede producirse en determinadas condiciones:
 - La exposición a luz UV, las altas temperaturas, los niveles reducidos de humedad y los gases oxidantes (ozono, óxidos de nitrógeno y algunos óxidos sulfúricos) pueden dar lugar a la formación de peróxidos lipídicos a partir de los agentes engrasantes no saturados o las grasas naturales sin protección. Estos peróxidos son moléculas con un fuerte potencial oxidante.
 - El uso de sustancias químicas oxidantes (agentes blanqueadores o decolorantes como los peróxidos o el permanganato potásico).
 - Valores de pH altos.
- Pigmentos de cromato de plomo empleados durante el proceso de acabado de pieles: C. I. 77600 Pigmento Amarillo 34 y C. I. 77605 Pigmento Rojo 104. En los tintes textiles el Cr(VI) puede utilizarse como mordiente para el teñido de lana.

Motivos de restricción del cromo (VI)

- La legislación aplicable en mercados principales de todo el mundo restringe la presencia de cromo (VI) en productos y materiales acabados, tanto en materiales textiles como de piel.^{1,2}
- La exposición a cromo hexavalente, Cr(VI), se ha asociado a numerosos problemas de salud en los seres humanos. La exposición intensa y a largo plazo al Cr(VI) se ha vinculado a reacciones alérgicas en la piel, problemas gastrointestinales y respiratorios, y daños en el sistema reproductor masculino. El Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (IARC, International Agency for Research on Cancer) ha clasificado el Cr(VI) como elemento cancerígeno.³

Obtención de materiales aceptables de sus proveedores

- Explique a sus proveedores que requiere que sus materiales manufacturados observen los límites actuales de AFIRM RSL con respecto a Cr(VI) extraíble.⁴
- Solicite a sus proveedores confirmación del cumplimiento normativo de sus materiales o un informe de pruebas obtenido de un laboratorio independiente.
- Someta los materiales recibidos de los proveedores a comprobaciones basadas en riesgos para verificar que cumplen los límites actuales de AFIRM RSL.
- En el cuero curtido con cromo, el cual se ha tratado con Cr(III), determinadas circunstancias pueden dar lugar a la formación de Cr(VI). A fin de mitigar el riesgo de generación de Cr(VI), guíese por las directrices siguientes:
 - Evite el uso de los pigmentos siguientes: C. I. 77600 Pigmento Amarillo 34 y C. I. 77605 Pigmento Rojo 104.
 - Comparta esta hoja informativa con sus proveedores de materiales, e ínsteles a colaborar con sus propios proveedores de productos químicos para obtener formulaciones que permitan cumplir los requisitos de Cr(VI). La sección "Obtención de fórmulas aceptables de sus proveedores de sustancias químicas", incluida más adelante, puede ser muy útil en este sentido.
 - Solicite a sus proveedores confirmación del cumplimiento normativo de sus materiales o un informe de pruebas obtenido de un laboratorio independiente que posea la acreditación ISO 17025:2017 para los métodos de ensayo ISO 17075-1:2017 e ISO 17075-2:2017.
 - Someta los materiales de sus proveedores a comprobaciones basadas en riesgos mediante el envío de muestras a laboratorios independientes (con la acreditación ISO 17025:2017 para los métodos de ensayo ISO 17075-1:2017 e ISO 17075-2:2017) a fin de garantizar la observación de los límites de Cr(VI). Un resultado positivo por el método colorimétrico ISO 17075-1:2017 deberá confirmarse por el método cromatográfico ISO 17075-2:2017 para descartar posibles resultados falsos positivos.
 - Para predecir el comportamiento del cuero con el tiempo y saber su propensión a desarrollar Cr(VI), puede llevarse a cabo un ensayo de envejecimiento en muestras de cuero con el método de ensayo ISO 10195:2018. Este paso adicional de procesamiento de muestras envejecerá artificialmente el cuero en condiciones que favorecerán la generación de Cr(VI) en caso de que el cuero no se haya protegido adecuadamente. Esto permitirá vislumbrar si los cambios observados en la piel con el transcurso del tiempo podrían dar lugar a la creación de Cr(VI). Así se podrá saber de forma aproximada si sus productos de cuero están debidamente preparados para resistir las condiciones oxidantes del uso práctico o diario de los productos con el transcurso del tiempo.

Obtención de formulaciones aceptables de sus proveedores de sustancias químicas

- Para todos los productos, solicite hojas de seguridad que cumplan los requisitos actuales del Sistema Globalmente Armonizado (GHS, Globally Harmonized System).
- Explique a sus proveedores que requiere que sus formulaciones estén libres de compuestos de Cr(VI) añadidos intencionalmente y observen, según proceda, los límites de la Lista de Sustancias Restringidas en Fabricación (MRSL, Manufacturing Restricted Substances List) más reciente de la iniciativa Vertido Cero de Sustancias Químicas Peligrosas (ZDHC, Zero Discharge of Hazardous Chemicals).⁵
- Pida a sus proveedores de productos químicos que verifiquen que sus fórmulas cumplen los límites actuales mediante certificación o, en caso necesario, mediante un informe de análisis obtenido de un laboratorio independiente.
- Consulte a su proveedor de productos químicos sobre la disponibilidad de alternativas más seguras que pudieran ser apropiadas para sus necesidades de producción.
- Antes de adquirir cualquier producto, se deben comprobar sus propiedades químicas para verificar su compatibilidad con el equipo de protección, las instalaciones de almacenamiento, los controles de ingeniería y las instalaciones de tratamiento/eliminación asociadas que se utilizarán.
- Preste especial atención a proveedores de mordientes para el teñido de lanas y de sales de cromo para el curtido de pieles.

- Consulte las hojas de seguridad de todas las formulaciones químicas para verificar la ausencia de Cr(VI) y cromatos, incluidos tintes y pigmentos, como ingredientes.
- Verifique que cada uno de los agentes engrasantes empleados en los procesos de curtido estén debidamente protegidos frente a la oxidación, de modo que no se active la formación de Cr(VI). Los curtidores deben obtener de sus proveedores una declaración en la que afirmen que los agentes engrasantes adquiridos están debidamente formulados y protegidos frente a la formación de Cr(VI). En caso de que no confíe plenamente en dicha declaración, cambie a productos de proveedores de sustancias químicas con reputación internacional o lleve a cabo ensayos específicos para comprobar la propensión los agentes desengrasantes a activar la formación de Cr(VI). Información sobre este ensayo disponible en la publicación de la revista Revista de la Asociación Estadounidense de Químicos del Cuero (JALCA): “*A Simple Test to Determine the Propensity of a Fatliquor to Trigger the Formation of Chromium (VI) in Leather*”.⁶

Prevención de la formación de cromo (VI) durante la producción de cuero

- El curtido al cromo se utiliza en aproximadamente el 80 % de la producción global de pieles. Por lo general, las alternativas son más caras y producen características de piel distintas. Las alternativas viables al uso del cromo en procesos de curtido incluyen:
 - Sales metálicas de aluminio, zirconio o titanio
 - Compuestos sintéticos orgánicos: sulfato de tetrakis hidroximetil fosfonio (THPS), sintanes poliméricos o poli(carbamoil)sulfonato (PCS)
 - Zeolitas
 - Glutaraldehído (se está estudiando la inclusión de esta sustancia en la lista REACH de la UE y podría no ser una alternativa viable para tenerías/curtidurías ubicadas en la UE sin una autorización específica en el futuro)
- Durante el curtido de pieles con Cr(III), se puede evitar la formación de Cr(VI) siguiendo estos pasos. Todos los pasos son importantes y deben seguirse uno por uno.
 - Utilizar productos para curtido sin Cr(VI), certificados como libres de Cr(VI) y obtenidos de proveedores acreditados.
 - Evitar engrasantes poliinsaturados sin protección (por ejemplo, aceites animales, vegetales o de pescado); en su lugar, utilizar engrasantes estabilizados resistentes a la oxidación. Utilizar solo productos engrasantes de proveedores que garanticen que han implementado protocolos activos para asegurar que sus agentes engrasantes no tengan propensión a formar Cr(VI) en pieles o cueros engrasados. Sus agentes engrasantes deben estar formulados adecuadamente y protegidos debidamente con el antioxidante requerido por sus características químicas. En caso de tener alguna duda sobre esta protección, añada un agente antioxidante fenólico-lipídico en la mezcla engrasante (siga las instrucciones de la hoja de datos técnicos para la aplicación y no utilice nunca el producto tras la fecha de caducidad).
 - Siempre debe desengrasarse en el procesamiento húmedo de pieles y serrajes/carnazas con un agente desengrasante. En cuero vacuno debe hacerse si el porcentaje de contenido de grasa natural no está confirmado que sea inferior al 3 % mediante análisis de contenido de grasa.
 - Mantener el pH de neutralización lo más bajo posible para cada artículo.
 - Debe evitarse el uso de amoníaco y sustituirse por agentes dispersantes. Si no fuera posible, un pH final correcto y suficientes lavados pueden contrarrestar su efecto. Asegurarse de ajustar el pH final a 3,5-4,0, y la piel debe permanecer en el tambor el tiempo suficiente durante el proceso de ajuste del pH para obtener el pH ajustado en todo su corte o sección transversal.
 - Concluir el procesamiento húmedo con valores de pH bajos (3,5 – 4,0).
 - Evitar el uso de blanqueantes oxidantes durante y después del paso de curtido.
 - Evitar la acumulación de cromo libre en la superficie de la piel mediante el lavado posterior al proceso de neutralización, con posterioridad a cualquier tratamiento de hidrofugación, y al concluir los procesos húmedos post-curtición.

- Considerar la posibilidad de aplicar protección adicional frente a la oxidación mediante alguna de las siguientes opciones:
 - Agregar sustancias químicas antioxidantes en el proceso de recurtido (taninos vegetales).
 - Agregar agentes antioxidantes fenólico-lipídicos en la mezcla engrasante.
 - Agregar agentes reductores (con base de ácido isoascórbico) al final de los procesos húmedos (no se debe lavar nunca después del tratamiento ni aplicar temperaturas altas).
 - El ditionito de sodio y el metabisulfito de sodio (como agentes blanqueadores) también pueden contribuir a reducir el Cr(VI).
- Las medidas anteriores garantizarán la protección de los productos acabados de piel frente a la transformación del Cr(III) residual en Cr(VI), pero se recomienda encarecidamente evitar el almacenamiento y el transporte de pieles en aire altamente contaminado con gases oxidantes, como el ozono, los óxidos de nitrógeno y los óxidos sulfúricos. También se recomienda guardar la piel y el ante curtidos al cromo en zonas resguardadas con una circulación de aire adecuada para minimizar el riesgo de exposición a la luz UV y a entornos de altas temperaturas. Esto se aplica igualmente a fábricas de Tier 1 y Tier 2.

Alternativas más seguras

- Como se indicó anteriormente, hay alternativas al proceso de curtido al cromo, pero estas pueden dar lugar a pieles con propiedades de comportamiento diferentes. Los productos químicos y los procesos alternativos también tienen sus propias consideraciones medioambientales y de seguridad.
- En cuanto al uso de tintes y pigmentos de cromato, existen numerosas alternativas. La mayoría de los proveedores químicos principales han suspendido la producción de estos pigmentos a base de cromatos.
- Para materiales de lana hay muchas alternativas de mordientes de posteñido que permiten eliminar el uso del cromato, entre ellas, el sulfato de aluminio y potasio, el acetato de aluminio y el sulfato ferroso. Colabore con sus proveedores de sustancias químicas y colorantes para confirmar que cualquier alternativa seleccionada observa la MRSL del programa ZDHC.⁵

Referencias

-
- ¹ Sustancias restringidas incluidas en la lista REACH.
<https://echa.europa.eu/substances-restricted-under-reach/-/dislist/details/0b0236e1807e2bc1>
- ² Diario Oficial de la Unión Europea: REGLAMENTO (UE) 2018/1513 DE LA COMISIÓN.
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018R1513> Obtenido en abril de 2019
- ³ Organización Mundial de la Salud, Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer. "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Chromium, Nickel and Welding." Volume 49 (1990).
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol49/mono49-1.pdf>
- ⁴ AFIRM RSL: Lista de sustancias restringidas del grupo AFIRM (Apparel & Footwear International RSL Management)
<http://afirm-group.com/afirm-rsl/>
- ⁵ ZDHC MRSL: Lista de Sustancias Restringidas en Fabricación (MRSL, Manufacturing Restricted Substances List) del programa Vertido Cero de Sustancias Químicas Peligrosas (ZDHC, Zero Discharge of Hazardous Chemicals) https://www.roadmaptozero.com/mrsl_online/
- ⁶ JALCA: "A Simple Test to Determine the Propensity of a Fatliquor to Trigger the Formation of Chromium (VI) in Leather". I. Compte, R. Cuadros, F. Izquierdo, F. Combalía, A. Bacardit. Revista de la Asociación Estadounidense de Químicos del Cuero. Vol. 117. No. 11 (2022). Pages 480-488 <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/6294>