

La problematica del cromo esavalente nel cuoio

Dott. Biagio Naviglio

**Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle Materie
Concianti Srl
Via Poggioreale 39 - Napoli**

- **La restrizione del cromo VI in ambito REACH (cenni)**
- **La formazione del cromo VI nel cuoio**
- **Cromo VI e invecchiamento**
- **Controllo della formazione del cromo VI nel cuoio**
- **Metodo di analisi del cromo VI nel cuoio (cenni)**
- **L'esperienza della SSIP sul cromo VI nei cuoi analizzati (cenni)**

Ruolo della conceria in ambito REACH

- **Utilizzatore a valle**

(utilizza prodotti chimici per la conversione della pelle grezza in cuoio finito)

- **Importatore di articoli**

(acquista le pelli semilavorate da Paesi extra UE)

- **Produttore di articoli**

(produttore di pelli finite/cuoio)

REACH

Sostanze

Sostanze (in quanto tali)

Sostanze (componenti preparato)

Sostanze (contenute negli articoli)

Attori/Soggetti coinvolti

produttori e importatori di sostanze in quanto tali

produttori e importatori di preparati

produttori e importatori di articoli

contenenti sostanze destinate ad essere rilasciate

produttori e importatori di articoli

contenenti sostanze “estremamente preoccupanti”

“utilizzatori a valle” di sostanze, preparati e articoli

**Articoli a rilascio intenzionale di sostanze
(Sostanze destinate ad essere rilasciate in un uso normale e prevedibile)**

“Oggetti con una funzione propria a cui il rilascio di una sostanza o preparato conferisce una funzione accessoria o un valore aggiunto”

es. oggetti profumati



**Registrazione classica
(quantità \geq 1 t/anno)**

Articoli a rilascio non intenzionale di sostanze

“Oggetti che non sono stati costruiti per rilasciare sostanze o preparati, ma che possono rilasciare sostanze durante il loro ciclo di vita (costruzione, uso, manutenzione, smaltimento)”

esempi: minuteria metallica, oggetti in plastica, abbigliamento, ecc.

Gli adempimenti riguardano solo un elenco di sostanze ritenute particolarmente pericolose o estremamente preoccupanti (Substance of Very High Concern – SVHC)



Sostanze CMR (1 o 2 categoria)
Sostanze PBT
Sostanze vPvB
Sostanze DE

ALLEGATO

Nell'allegato XVII del regolamento (CE) n. 1907/2006, colonna 2, voce 47, sono aggiunti i seguenti paragrafi 5, 6 e 7:

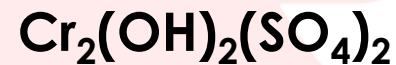
- | | |
|--|---|
| | <p>*5. Gli articoli in cuoio che vengono a contatto con la cute non possono essere immessi sul mercato se contengono cromo VI in concentrazioni pari o superiori a 3 mg/kg (0,0003 % in peso) sul peso totale secco del cuoio.</p> <p>6. Gli articoli con parti in cuoio che vengono a contatto con la cute non possono essere immessi sul mercato qualora una di queste parti in cuoio contenga cromo VI in concentrazioni pari o superiori a 3 mg/kg (0,0003 % in peso) sul peso totale secco di tale parte in cuoio.</p> <p>7. I paragrafi 5 e 6 non si applicano all'immissione sul mercato di articoli usati già nella fase di uso finale nell'Unione prima del 1° maggio 2015».</p> |
|--|---|

- I composti del Cr(VI) sono noti per la relativa classificazione come cancerogeni
- La restrizione imposta dal regolamento UE 301/14 riguarda il rischio di sensibilizzazione cutanea indotto dal contatto della cute con articoli in cuoio
- La restrizione è scaturita su proposta della Danimarca che ha presentato, nel 2012, una indagine in cui si evidenziava che circa il 30% degli articoli in cuoio testati contenevano Cr(VI) in quantità superiore a 3 ppm
- L'aumento dei casi di allergia, trattati in Danimarca, possono derivare dal contatto della cute con gli articoli in cuoio

- **Allergia da contatto da cromo: terza allergia da metallo dopo l'allergia da nichel e cobalto;**
- **Circa 1 - 3 % della popolazione adulta in Europa è allergica al cromo;**
- **Inizio anni '90 gli articoli in cuoio hanno suscitato attenzione come causa di allergia e dermatiti da cromo;**
- **Numerosi articoli in cuoio analizzati evidenziavano la presenza di Cr(VI) al di sopra di 3 ppm.**

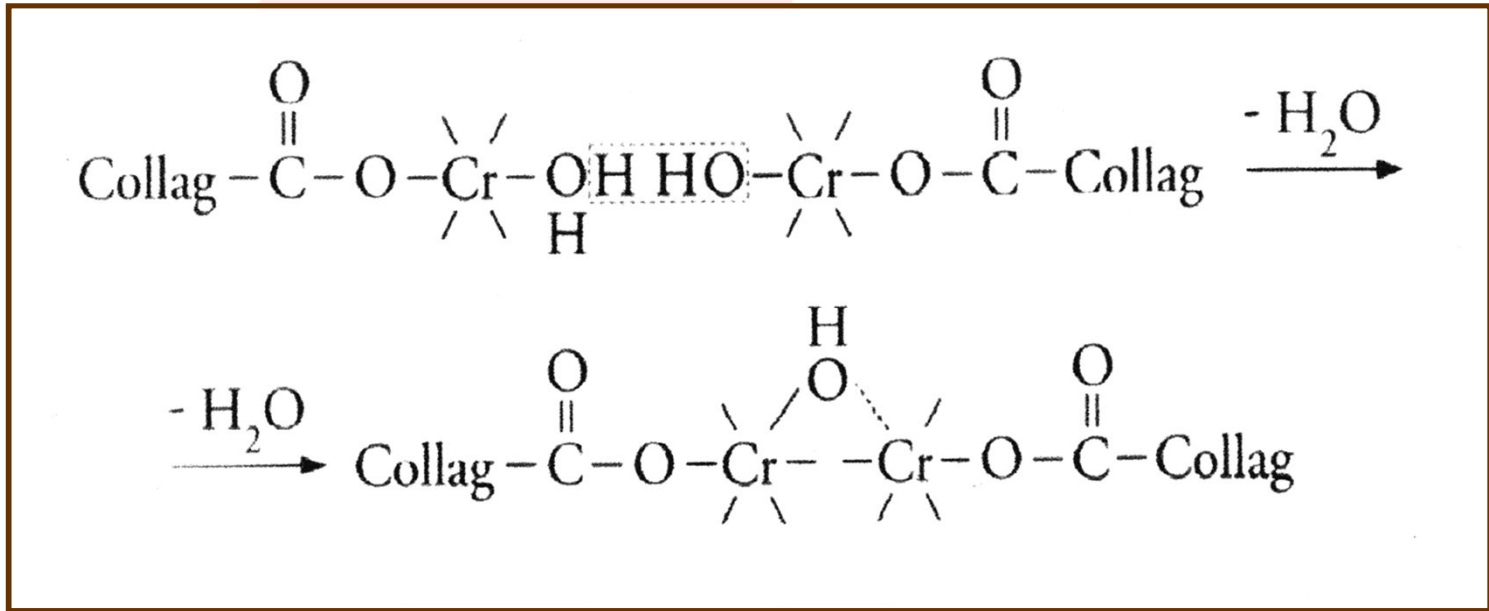
- **Metodo analitico di riferimento: EN ISO 17075 (colorimetrico)**
- **Invecchiamento artificiale preventivo: non previsto dal Regolamento (UE) 301/14 – Cromo VI**

Il processo di concia più diffuso è quello che prevede l'impiego del cromo trivalente ed in particolare del solfato basico di cromo.

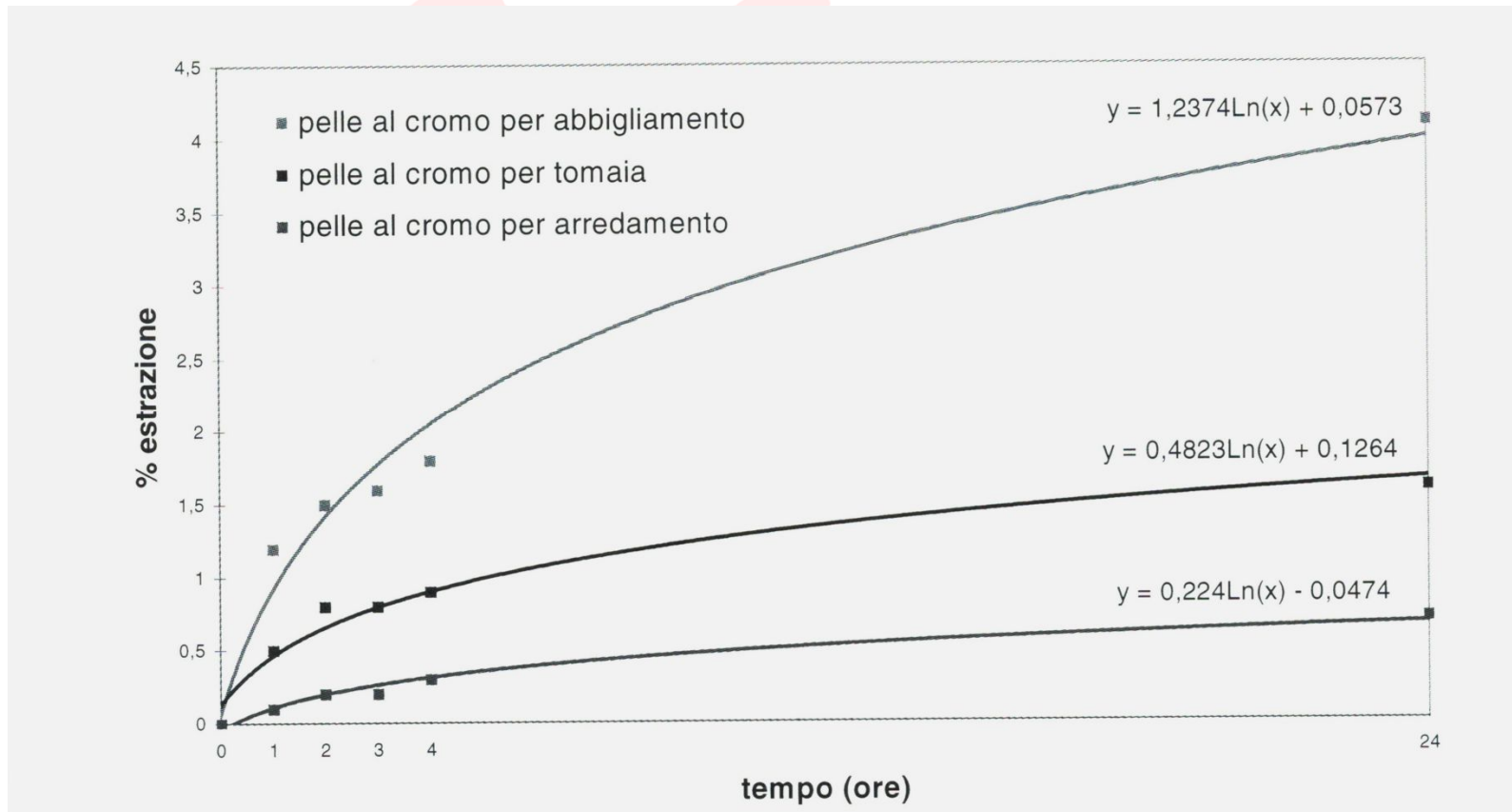


**Tale concia è la più diffusa
(80-90 % delle pelli prodotte nel mondo sono conciate al cromo)**

I sali di cromo formano con la pelle un legame che è il più stabile tra quelli indotti dalle sostanze concianti.



Andamento temporale della percentuale di estrazione del cromo con sudore artificiale alcalino



Cr totale estraibile

| Cr totale: 11360 ppm | | Cr totale: 11360 ppm | | |
|-------------------------|--|------------------------------|---|---------------------------------|
| Tempo di estrazione (h) | Sudore acido (pH 5,5) Cr estraibile (ppm) | Sudore acido % estrazione | Sudore alcalino (pH 8,0) Cr estraibile (ppm) | Sudore alcalino % estrazione |
| 1 h | 56 | 0,5 | 64 | 0,5 |
| 2 h | 70 | 0,6 | 89 | 0,8 |
| 3 h | 92 | 0,8 | 90 | 0,8 |
| 4 h | 101 | 0,9 | 102 | 0,9 |
| 24 h | 239 | 2,1 | 182 | 1,6 |

Pelle al cromo per tomaia : cromo totale estraibile in funzione del tempo

| Tempo di estrazione (h) | Cr totale: 10573 ppm | | Cr totale: 10573 ppm | |
|-------------------------|---|---------------------------|--|------------------------------|
| | Sudore acido (pH 5,5) Cr estraibile (ppm) | Sudore acido % estrazione | Sudore alcalino (pH 8,0) Cr estraibile (ppm) | Sudore alcalino % estrazione |
| 1 h | 69 | 0,6 | 124 | 1,2 |
| 2 h | 108 | 1,0 | 157 | 1,5 |
| 3 h | 114 | 1,1 | 167 | 1,6 |
| 4 h | 112 | 1,1 | 191 | 1,8 |
| 24 h | 317 | 3,0 | 433 | 4,1 |

Pelle al cromo per abbigliamento : cromo totale estraibile in funzione del tempo

| Tempo di estrazione (h) | Cr totale: 16607 ppm | | Cr totale: 16607 ppm | |
|-------------------------|--|------------------------------|--|------------------------------------|
| | Sudore acido (pH 5,5) Cr estraibile (ppm) | Sudore acido % estrazione | Sudore alcalino (pH 8,0) Cr estraibile (ppm) | Sudore alcalino % estrazione |
| 1 h | 15 | 0,1 | 18 | 0,1 |
| 2 h | 32 | 0,2 | 33 | 0,2 |
| 3 h | 53 | 0,3 | 36 | 0,2 |
| 4 h | 65 | 0,4 | 50 | 0,3 |
| 24 h | 130 | 0,8 | 121 | 0,7 |

Pelle al cromo per arredamento : cromo totale estraibile in funzione del tempo

I due stati d'ossidazione più stabili del cromo ed in cui è principalmente presente (cromo trivalente ed esavalente) sono anche i più importanti dal punto di vista biologico e, comportandosi in maniera estremamente diversa, danno luogo a quello che è noto come “paradosso del cromo”.

Cr (III)

- Non ha proprietà genotossiche
- Micronutriente per gli animali e per l'uomo



Cr (VI)

- Induce trasformazioni morfologiche, neoplastiche e mutagenicità



| Cr(III) | Cr(VI) |
|---|---|
| Non supera la membrana eritrocitaria. Presente nel plasma associato alla transferina. | Penetra la membrana eritrocitaria. Si associa alla globina dell'emoglobina dopo riduzione a Cr(III). Forma complessi a basso peso molecolare (Cr-glutazione). |
| Forma forti legami con le proteine. | Forma con le proteine solo legami deboli a bassi pH. |
| Assorbimento modesto. | Assorbimento da 3 a 5 volte più elevato. |
| Graduale accumulo epatico nelle 24 ore. | Decremento epatico nelle 24 ore. |
| In esposizioni croniche concentrazioni tissutali basse ed inferiori rispetto al Cr(VI). | In esposizioni croniche concentrazioni tissutali 9 volte più elevate rispetto a Cr(III). |
| Tossicità molto limitata. | Tossicità 100 volte superiore e differenziata in funzione della specie. |
| Effetti sistemici molto limitati anche ad alte dosi. | Ridotta crescita e danni a livello epatico e renale |
| Nessun effetto irritante. | Ulcere della pelle ed effetti corrosivi del setto nasale. |

- A pH acido il Cr (VI) è un forte ossidante con una tendenza termodinamica ad una riduzione.
- A pH basico, il Cr (VI) è molto più stabile.

Potenziali standard CrVI/CrIII a pH acido ed a pH basico

| | Semireazione | E° |
|-----------|--|----------|
| pH acido | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ | 1.33 V |
| pH basico | $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$ | - 0.13 V |

- **Metà/fine anni '90 inizio problematica della formazione Cr VI nel cuoio;**
- **Lavoro tedesco 1995 : circa il 5 % dei cuoi analizzati conteneva Cr VI nel range 2 – 150 ppm;**
- **1997 su JALCA : workshop esperti settore cuoio affermavano che cuoi prodotti in America ed analizzati in Europa contenevano Cr VI fra 20 – 50 ppm.**

- **Origine del problema: metodo analitico inadeguato (valori falso-positivi per l'interferenza dell'estratto colorato e pH alcalino previsto dal metodo);**
- **La formazione del cromo VI è poco probabile a causa della matrice organica del cuoio (ambiente riducente) e del suo basso valore di pH (pH acido);**
- **Ossidazione sostanze grasse, effetto luce solare (ingiallimento e ossidazione del cromo III a cromo VI da perossidi);**
- **Altre cause suggerite : uso di pigmenti a base di cromato di piombo e uso di sali concianti al cromo non completamente ridotti;**
- **Autori Tedeschi: condizioni normali non provocano la formazione del cromo VI.**

- **L'eventuale presenza di cromo VI può essere eliminata con un lavaggio finale con riducenti (es. acido ascorbico, bisolfito, ecc.);**
- **OK l'uso dell'acido ascorbico in conceria ma quando il cuoio lascia la conceria che succede ?**
- **Autori tedeschi: prove sperimentali indicano che con l'uso dell'acido ascorbico, fino a 12 settimane, il cuoio sottoposto a temperature elevate e a radiazioni UV non evidenzia la presenza di cromo VI.**

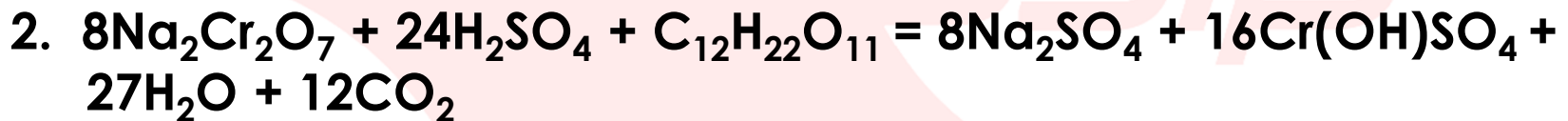
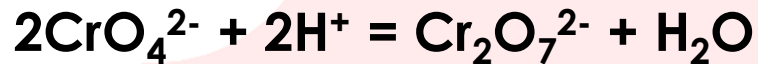
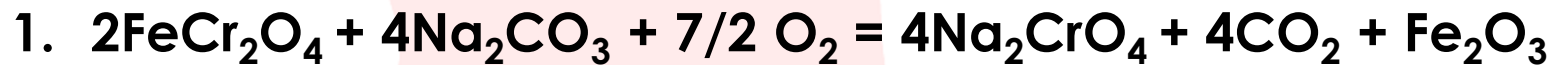
- **Cr(VI) non viene intenzionalmente utilizzato nel processo conciario**
- **Cr(VI) si può formare a seguito dell'ossidazione del Cr(III) impiegato per la concia e/o riconcia delle pelli**

I principali fattori che possono influenzare la formazione del Cr(VI) nelle pelli sono :

- **Ossidazione in presenza di aria, favorita da un elevato pH;**
- **Foto-invecchiamento: ossidazione in presenza di aria quando il cuoio è soggetto all'esposizione della luce solare;**
- **Invecchiamento termico: ossidazione in presenza di aria quando il cuoio è soggetto all'azione del calore**

- **Sale conciante : solfato basico di cromo**
- **Coloranti metallo complessi: cromo complessi**
- **Riconcianti : es. tannini sintetici contenenti cromo**

Sale conciante: solfato basico di cromo (preparazione)

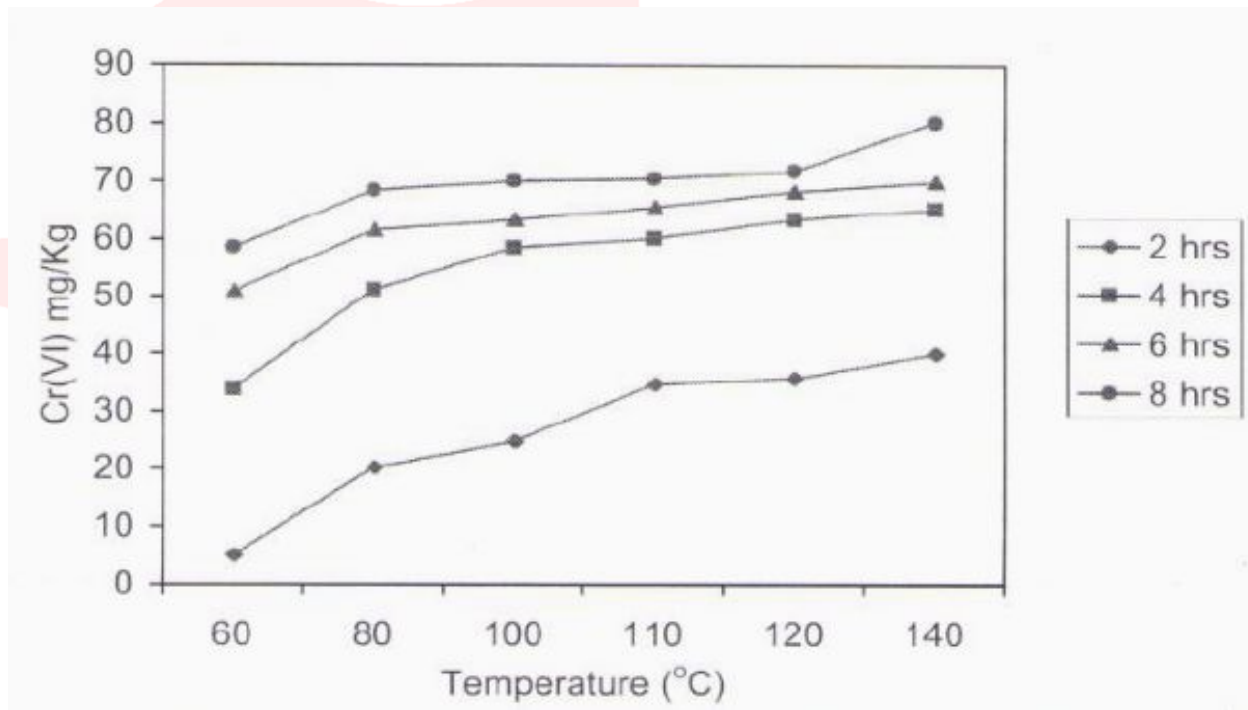


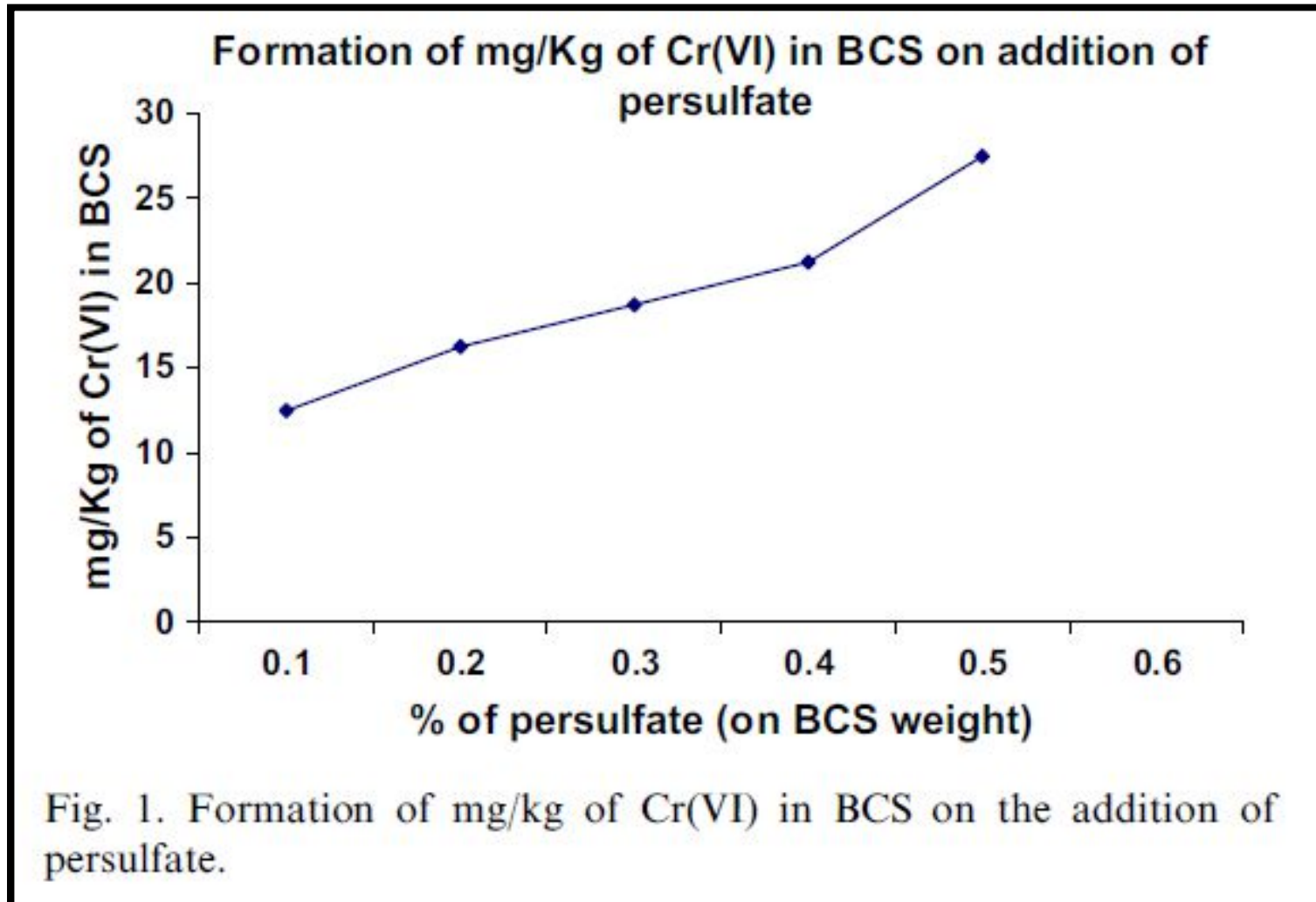
- **Prova 1 : Influenza della temperatura (30, 40 e 50°C) e del pH (2,7 e 4,0) sul sale di cromo, Bs 33%;**
- **Prova 2: Influenza di H₂O₂ sul sale di cromo (pH 2,7 e T =102°C);**
- **Prova 3: influenza del pH (2, 3 e 4) su soluzione di cromato in assenza e in presenza di H₂O₂**

- **Risultati (prova 1):** a pH 2,7 non si ha formazione di cromo VI in nessun caso;
a pH 4,0 , T = 50°C Cr VI = 5 ppm
leggera acidificazione (pH 2,7-3,0) Cr VI = non rilevabile;
- **Risultati (prova 2):** no formazione di Cr VI
- **Risultati (prova 3):** quanto più è basso il pH la riduzione del cromo VI è più consistente (a pH 2 ed in assenza di H₂O₂ 30% in meno di Cr VI rispetto al valore iniziale della soluzione di cromato); in presenza di H₂O₂ la riduzione è più marcata (70% in meno di Cr VI)
- **Il perossido di idrogeno risulta essere un forte riducente in ambiente acido**

Influence of the temperature on the formation of chromium (VI) in basic chromium sulphate for the time intervals 2, 4, 6, and 8 hrs

(fonte: JALCA, 2001)





- **Pelli conciate al cromo e successivamente neutralizzate sono state riconciate con resine, ingrassate e tinte**
- **Pelli conciate al cromo e successivamente neutralizzate sono state solo ingrassate e tinte**
- **Pelli conciate al cromo e successivamente neutralizzate sono state solo ingrassate**
- **pH investigati (2,6 - 3,2 - 3,6 - 4,2 e 4,5)**

Quantità di Cr(VI) rilevata nei campioni dopo essiccazione

| Tipologia di processo | <u>CrVI</u> | | | | |
|--|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | pH 2,6 | pH 3,2 | pH 3,6 | pH 4,2 | pH 4,5 |
| <i>Pelle cromata</i> | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| <i>Riconcia Ingrasso Tintura</i> | 0 | 0 | 0 | 0 | 25 |
| <i>Ingrasso Tintura</i> | 0 | 0 | 0 | 6 | 28 |
| <i>Ingrasso</i> | 0 | 0 | 0 | 8 | 32 |

Quantità di Cr(VI) rilevata nei campioni sottoposti all'azione dei raggi U.V. dopo essiccazione

| Tipologia di processo | <u>CrVI</u> | | | | |
|--|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | pH 2,6 | pH 3,2 | pH 3,6 | pH 4,2 | pH 4,5 |
| <i>Pelle cromata</i> | 0 | 0 | 0 | 0 | 9 |
| <i>Riconcia Ingrasso Tintura</i> | 0 | 0 | 0 | 0 | 20 |
| <i>Ingrasso Tintura</i> | 0 | 0 | 0 | 8 | 29 |
| <i>Ingrasso</i> | 0 | 0 | 0 | 9 | 48 |

- L'ossidazione del Cr(III) a Cr(VI) non può prodursi fino a quando il pH della pelle presenta una acidità di circa 3,0 - 3,5;
- L'ossidazione, spesso osservata da alcuni Autori, per riscaldamento dei cuoi o per l'azione della luce deve ritenersi come conseguenza di una inadeguata acidificazione finale;
- Si può evitare la conversione Cr(III)- Cr(VI) operando una adeguata acidificazione finale dopo tintura, pH in sezione preferibilmente non superiore a 3,2.

Indicazioni per la prevenzione in conceria (Progetto Chrom6less):

- Terminare la fase ad umido in condizioni di pH acido (3,5-4,0)
- Usare, nella fase di riconcia, 1-3% di tannini naturali (antiossidanti)
- Evitare l'uso di ammoniaca prima della fase di tintura
- Usare agenti ingrassanti con limitato grado di insaturazione
- Usare degli antiossidanti (es. acido ascorbico) in alternativa ai tannini vegetali

- **Clienti delle concerie: “è insufficiente per il conciatore assicurare semplicemente che il Cr(VI) non sia presente nelle pelli finite, ma deve esserci una continua responsabilità nel garantire l’assenza del Cr(VI) anche a valle della catena di approvvigionamento”**
- **Nel corso degli anni si è visto che la presenza del Cr(VI) può essere riscontrata anche dopo una fornitura del cuoio, inizialmente certificata come esente da Cr(VI)**
- **Ciò deriva anche dal fatto che sono state valutate le condizioni termoclimatiche del trasporto delle pelli via mare, e nei container sono stati riscontrati valori elevati di temperatura(circa 60°C) e più bassi valori di umidità relativa.**

- **La letteratura riporta che: condizioni di bassa umidità ed alta temperatura favoriscono la formazione di Cr(VI);**
- **Non è possibile escludere che l'ossidazione del cromo (III) possa avvenire anche durante il trasporto e/o stoccaggio delle pelli finite;**
- **Guida pratica (Marks & Spencer): "Trasporto e stoccaggio del cuoio"- in condizioni di bassa umidità, alta temperatura ed esposizione diretta alla luce solare, il cuoio che non è stato processato utilizzando le migliori pratiche ha mostrato la propensione a generare Cr(VI) ("cuoio instabile")**

- I calzaturieri definiscono “Cuoio stabile”: il cuoio che non mostra Cr(VI) dopo invecchiamento in condizioni di elevata temperatura e bassa umidità
- Il cuoio con valore di Cr(VI) inferiore a 3 ppm , sul tal quale, non è “sicuro”
- Per tali motivi si è diffusa la valutazione del Cr(VI) dopo invecchiamento accelerato

- Con l'invecchiamento termico del cuoio (80°C, 24h, U.R. 0-20%) si cerca di accelerare la conversione del cromo (III) a Cr (VI) in quanto è noto che la velocità di una reazione chimica aumenta all'aumentare della temperatura in base alla legge di Arrhenius
- In sostanza, misurando il Cr (VI) prima e dopo invecchiamento artificiale, è possibile valutare se i trattamenti effettuati per la produzione del cuoio siano stati efficaci o meno ai fini dell'ossidazione del cromo (III)

CEN/TC 309 WG 2 N120 “Footwear”

“Test methods to assess the propensity Chromium VI formation in footwear materials”

- **condizioni di invecchiamento**

T= 80°C

U.R.= 0-20%

t = 24 h

- **metodo di prova (Cr VI) = UNI EN ISO 17075**

Metodo di prova (Cr VI) = UNI EN ISO 17075

Principio

- **Il cromo (VI) è estratto dal campione con una soluzione tampone fosfato a pH compreso tra 7,5 e pH 8,0.**
- **La determinazione analitica viene effettuata per via spettrofotometrica a 540 nm con difenilcarbazide.**

Lavoro SSIP: verificare la possibilità di formazione di cromo (VI) delle pelli semilavorate e finite mediante l'uso di due tipi di invecchiamento artificiale:

- **invecchiamento a secco, in stufa (40°C, 60°C, 80°C)**
- **invecchiamento ad umido, in camera climatica con controllo della temperatura (40°C, 60°C, 80°C) e dell'umidità relativa (20%)**

La presenza del cromo VI è stata altresì valutata sui campioni di cuoio invecchiati e condizionati in ambiente con umidità relativa variabile fra il 60-70% per un determinato periodo di tempo.

- **Pelli wet-blue (pelli solo conciate al cromo)**
- **Pelli in crust (pelli conciate, tinte ed ingrassate)**
- **Pelli finite (pelli con pelo, pelli stampate e laminate, ecc.)**

| Campione | Tal quale | Camera climatica 20% (U.R.), 80°C, 24 h | Stufa 80°C, 24h |
|-----------------|------------------|--|----------------------------|
| Wet-blue (A) | < 3,0 ppm | < 3,0 ppm | < 3,0 ppm |
| Wet-blue (B) | < 3,0 ppm | < 3,0 ppm | < 3,0 ppm |
| Wet-blue (C) | < 3,0 ppm | < 3,0 ppm | < 3,0 ppm |
| Wet-blue (D) | < 3,0 ppm | < 3,0 ppm | < 3,0 ppm |

| Campione | Tal quale | Camera climatica U.R. 20% - 24h | | | Stufa 24 h | | |
|--|-----------|------------------------------------|-------|-------|---------------|-------|------|
| | | 40°C | 60 °C | 80 °C | 40°C | 60°C | 80°C |
| | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | |
| Pelle ovina crust | < 3,0 | < 3,0 | 4,0 | 5,6 | < 3,0 | < 3,0 | 15,0 |
| Pelle al cromo con pelo (stampa lato carne) | 3,1 | 5,1 | 6,6 | 11,7 | 4,8 | 7,0 | 13,3 |
| Pelle bovina al cromo finita | 18,5 | 18,5 | 18,5 | 23,5 | 18,5 | 18,5 | 25,7 |
| Pelle ovina laminata | 8,5 | 10,8 | 12,2 | 16,0 | 8,5 | 8,5 | 24,6 |
| Pelle ovina stampata | 4,4 | 6,9 | 10,7 | 18,4 | 6,7 | 8,6 | 19,8 |

Risultati pelli finite Valutazione cromo (VI) in funzione del tempo (2h e 24 h)

| Campione | Tal quale | Camera climatica U.R. 20% T=80°C, t=2h | Camera climatica U.R. 20% T=80°C, t=24h |
|--|-----------|--|---|
| | ppm | ppm | ppm |
| Pelle ovina crust | < 3,0 | < 3,0 | 5,6 |
| Pelle al cromo con pelo (stampa lato carne) | 3,1 | 5,2 | 11,7 |
| Pelle bovina al cromo finita | 18,5 | 23,5 | 23,5 |
| Pelle ovina laminata | 8,5 | 10,0 | 16,0 |
| Pelle ovina stampata | 4,4 | 5,7 | 18,4 |

Valutazione cromo VI Invecchiamento in stufa e condizionamento più lungo (12g)

| Campione | Stufa 24h, 80°C | Condizionamento 288h | Diminuzione cromo VI |
|----------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| | ppm | ppm | % |
| Pelle ovina crust | 15,0 | 7,9 | 47,3 |
| Pelle ovina laminata | 24,6 | 12,6 | 48,8 |
| Pelle ovina stampata | 19,8 | 9,1 | 54,0 |

| Campione | Ossido di Cromo % | Cromo totale estraibile in acqua (mg/kg) | Cromo totale estraibile in sudore artificiale acido (mg/kg) | Cromo totale estraibile tampone fosfato (mg/kg) | Cr VI | |
|--|-------------------|--|---|---|-------|------|
| | | | | | t.q. | 80°C |
| Pelle ovina crust | 2,8 | 26,5 (pH= 3,9) | 28,2 | 171,3 | < 3,0 | 5,6 |
| Pelle al cromo con pelo (stampa lato carne) | 1,9 | 62,0 (pH= 4,7) | 93,1 | 252,7 | 3,1 | 11,7 |
| Pelle bovina al cromo finita | 5,7 | 10,9 (pH=5,6) | 40,7 | 86,2 | 18,5 | 23,5 |
| Pelle ovina laminata | 4,0 | 87,4 (pH=4,8) | 99,1 | 239,8 | 8,5 | 16,0 |
| Pelle ovina stampata | 2,1 | 34,3 (pH=4,5) | 47,5 | 267,4 | 4,4 | 18,4 |

- Il metodo di invecchiamento proposto dal CEN/TC 309 “Calzature” non è realistico
 - Le condizioni di invecchiamento ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$) sono troppo drastiche
 - Non rispecchiano le condizioni d’uso del cuoio
 - Non rispecchiano le condizioni di montaggio delle calzature
- le pelli wet-blue non hanno dato origine alla formazione di cromo (VI) neppure a temperatura di 80°C
- la maggior parte delle pelli finite tende a formare cromo (VI) dopo invecchiamento
- I campioni di cuoio condizionati a temperatura ambiente, dopo “invecchiamento”, evidenziano una tendenza alla riduzione del contenuto di cromo (VI) rispetto a quello riscontrato subito dopo la prova di invecchiamento

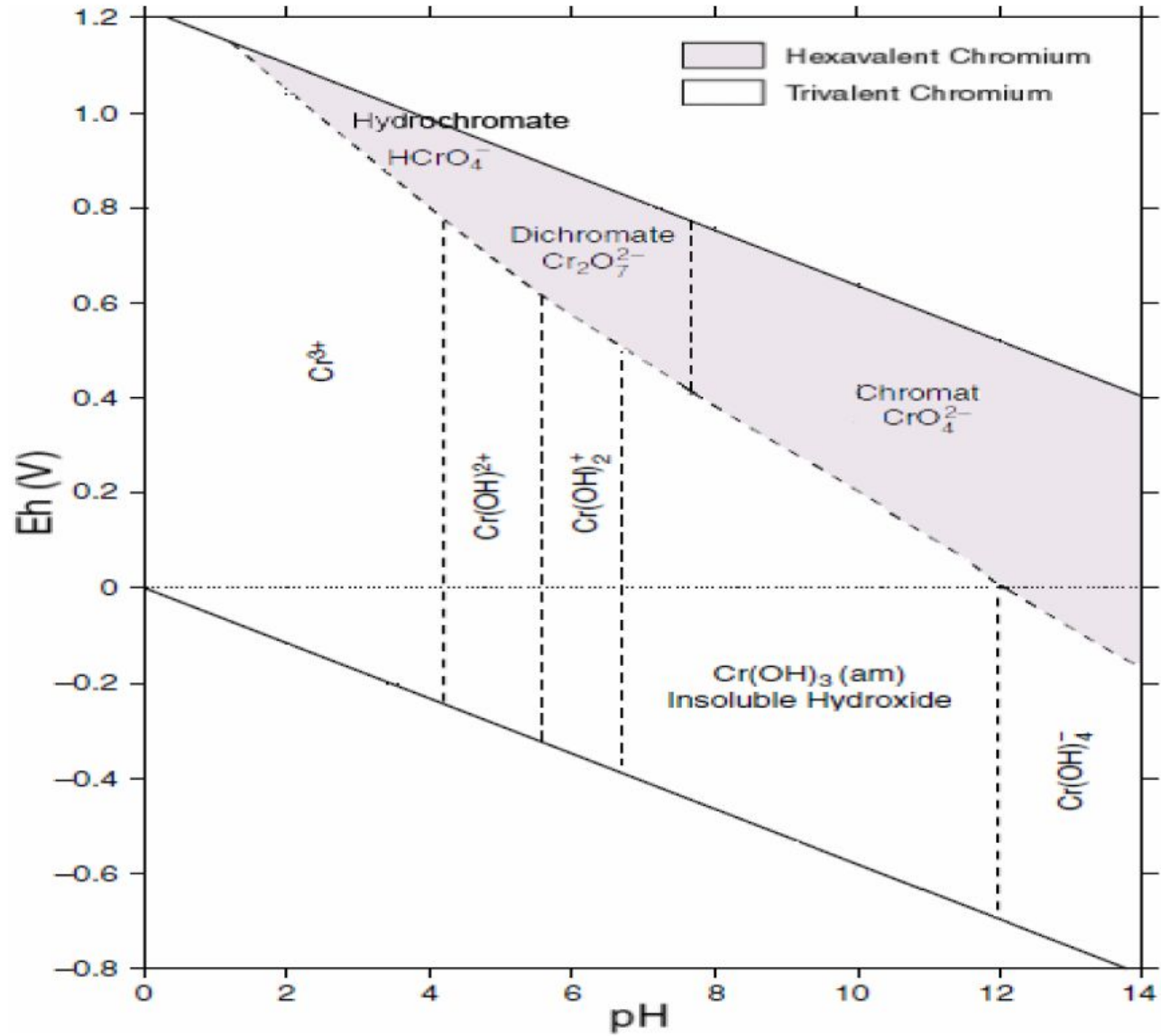
| Fase | Cromo VI (ppm) dopo invecchiamento |
|--|------------------------------------|
| “Rinverdimento”/pulizia fiore Acido ossalico, sgrassante | Minore di 3 |
| Riconcia I Tannino sintetico con cromo | 10 |
| Neutralizzazione Bicarbonato, Sali alcalini neutralizzanti | 40 |
| “preingrasso” Esteri grasso solfatato, lecitina, esteri fosforici | 45 |
| Ingrasso Olio di pesce solfitato, estere grasso solfatato | 58 |
| Riconcia II Tannini sintetici | 22 |
| Acidificazione Acido formico | 13 |
| | |

| Fase | Cr VI (ppm) dopo invecchiamento |
|--|---------------------------------|
| “Rinverdimento” e Riconcia I | 15 |
| Neutralizzazione | 29 |
| “Preingrasso” | 27 |
| Riconcia II e 3% Tara | Minore di 3 |
| Acidificazione (ac. Formico e ac. Ascorbico) | Minore di 3 |

| Fase | Cromo VI (ppm) dopo invecchiamento |
|---|---|
| “Rinverdimento” e Riconcia I Sgrassante, grasso sintetico, aldeide, tannino con cromo | 3,4 |
| Neutralizzazione Acetato di sodio, Sali neutralizzanti | 13 |
| Riconcia II/ingrasso/acidificazione Tannino sintetico, resina, ingrasso, ac. formico | 24 |

- Con l'impiego della tara e dell'acido ascorbico anche in questo caso il cromo esavalente non è stato riscontrato
- L'azienda produceva pelli, prima delle prove, che presentavano dopo invecchiamento termico valori di cromo esavalente dell'ordine di 80 ppm

Diagramma di Pourboix



State of the Science of Hexavalent Chromium in Drinking Water

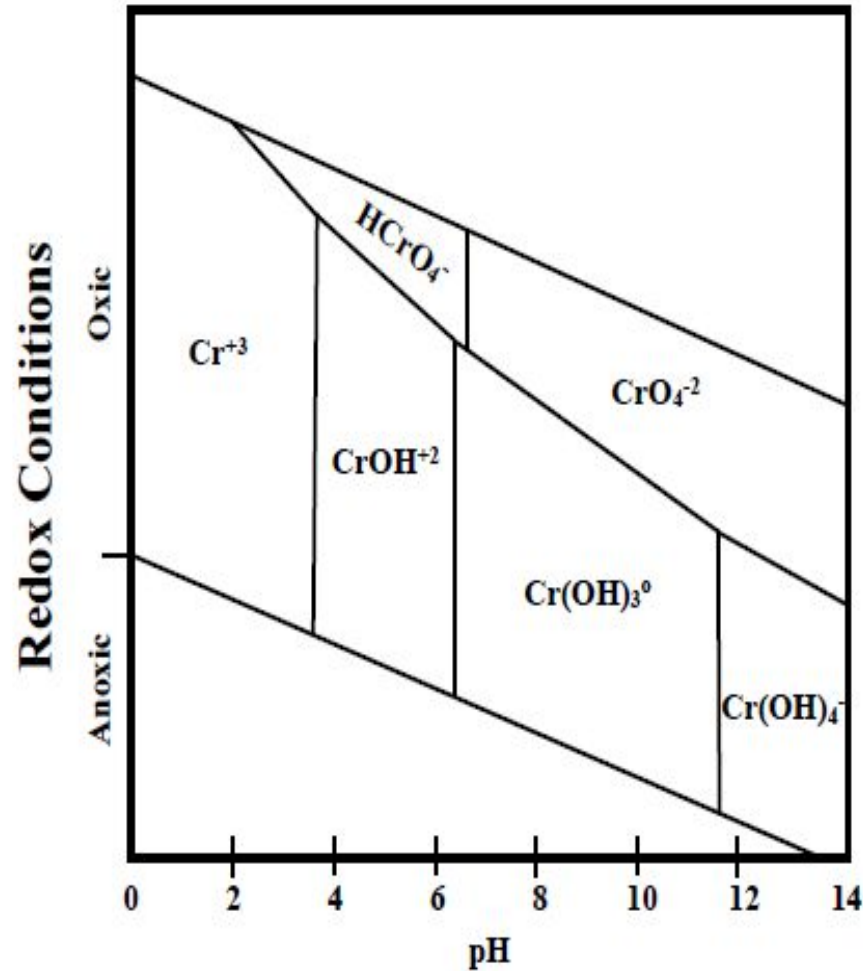


Figure 2. Speciation diagram for aqueous chromium

Table 3 General Reactions of Cr(III) and Cr(VI) in Water Treatment and Distribution

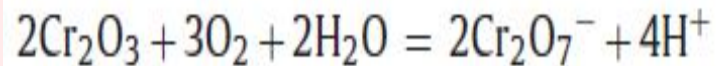
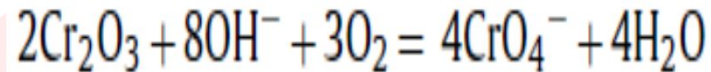
| Description | Occurs in the Presence of... | Typical Location |
|------------------------------------|--|--|
| Cr(III) Oxidation to Cr(VI) | | |
| Fast (minutes to hours) | <p>MnO₂ solids $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}^+$</p> <p>Chlorine, H₂O₂, KMnO₄ $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{HOCl} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Cl}^- + 13\text{H}^+$ $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$ $5\text{Cr}^{3+} + 3\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_2\text{O} = 5\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Mn}^{2+} + 16\text{H}^+$</p> | Oxygenated high pH groundwater, water treatment, distribution system |
| Slower (hours to days) | <p>Chloramine $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{NH}_2\text{Cl} + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{NH}_3 + 3\text{Cl}^- + 13\text{H}^+$</p> | Distribution system |
| Slowest (days to years) | <p>Dissolved Oxygen $4\text{Cr}^{3+} + 3\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} = 4\text{CrO}_4^{2-} + 20\text{H}^+$</p> | Groundwater, distribution system |

| Description | Occurs in the Presence of... | Typical Location |
|---|--|--|
| Cr(VI) Reduction to Cr(III) | | |
| Fast (minutes to hours) | Fe^{+2} , Stannous chloride, sulfites $\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Sn}^{2+} + 16\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{Sn}^{4+} + 8\text{H}_2\text{O}$ $2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{SO}_3^{2-} + 10\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$ | Lower DO groundwater, water treatment, distribution system |
| Slower (days to years) | Absence of dissolved oxygen, sulfides, numerous bacteria $2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{S}^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{S}^0 + 8\text{H}_2\text{O}$ | Groundwater, potentially in iron mains/dead ends |
| Conversion of Soluble Cr to Particulate Cr | | |
| Fast (seconds to hours) | Water pH > 5.0 | Possible whenever soluble Cr(III) is above $\approx 1 \mu\text{g/L}$ |
| | Fe or Al oxides | Addition of coagulant |

State of the Science of Hexavalent Chromium in Drinking Water

Updated May 2012

The role of oxygen in the oxidation/reduction of chromium is deserving of additional research. For example, it is predicted that the oxidation of Cr(III) to Cr(VI) is thermodynamically favored in the presence of detectable oxygen. However, studies attempting to confirm this reaction at pH 4.0, 5.9, 8.6, and 9.9 quantified conversion of Cr(III) to Cr(VI) of only 3% after 50 days (Eary & Rai, 1987; Schroeder & Lee, 1975). The transformation might be more significant at warmer temperatures found in household water heaters. Schroeder and Lee (1975) found the conversion rate of Cr(III) to Cr(VI) to be three times faster at 45°C than at room temperature (22 - 26°C), although they only tested that temperature for one week.



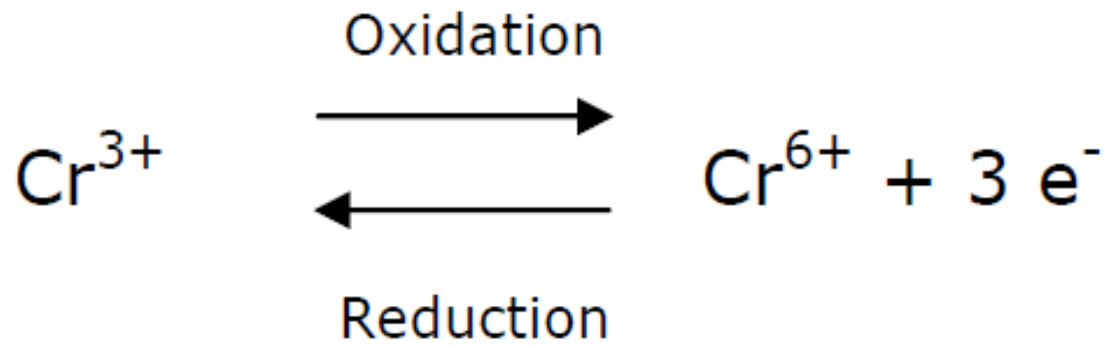
$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= -4 \times 727.85 - 4 \times 228.61 - (2 \times 1053 - 8 \times 157.28) \\ &= -459 \text{ kJ}\end{aligned}$$

for alkali medium and

$$G^0 = -2 \times 1301.2 - (2 \times 1053 - 2 \times 228.61) = -22.12 \text{ kJ}$$

for acid medium.

The negative values of both thermodynamic functions prove the possibility of spontaneous oxidation within a wide range of pH. This



- L'ossidazione indiretta del Cr(III) può avvenire per la presenza di ROS (Reactive Oxygen Species) cioè di specie reattive dell'ossigeno o specie radicaliche dell'ossigeno che risultano essere dei potenti agenti ossidanti



REACTIVE OXYGEN SPECIES (ROS)

COMPOSTI RADICALICI

- Superossido $O_2^{\cdot -}$
- Idrossile OH^{\cdot}
- Idroperossile HO_2^{\cdot}
- Alchil Perossile ROO^{\cdot}
- Alcossile RO^{\cdot}

COMPOSTI NON RADICALICI

- Perossido di Idrogeno H_2O_2
- Acido Ipocloroso $HOCl$
- Ozono O_3
- Ossigeno (singoletto) $^1O_{2(g)}$
- Lipidi Perossidici $ROOH$

Tabella 1.1 : elenco dei più frequenti ROS.

Meccanismo di formazione dei perossidi (Reactions of peroxydes formation)



- **Gli antiossidanti sono sostanze che presenti in piccola quantità sono in grado di proteggere substrati organici naturali e sintetici dall'attacco dei radicali liberi**
- **Antiossidanti proposti: Tannini vegetali, Acido ascorbico, Fenoli stericamente impediti**
- **Tannini vegetali: Tara, mirabolano, ecc.**

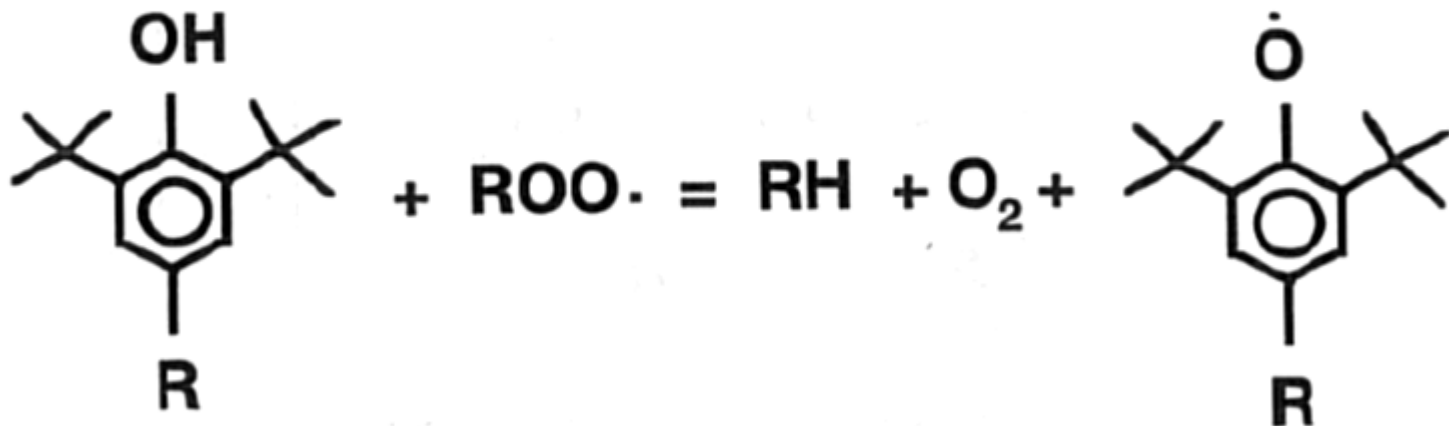
Esempi di antiossidanti specifici pubblicizzati per la prevenzione del cromo VI:

- “Antiossidante da applicare alla fine del processo ad umido in quantità del 2-4 % sul peso rasato per una durata di 30-60 minuti. La scheda tecnica del prodotto suggerisce anche l’uso di agenti risoncianti a base di tannini vegetali e/o sintetici, l’uso di ingrassanti sintetici, l’eliminazione dell’ammoniaca e l’applicazione di un adeguato sgrassaggio per le pelli grasse. Viene inoltre indicato che il prodotto può ritardare o prevenire la formazione di Cr(VI) durante il trasporto o lo stoccaggio delle pelli finite.
- “ Prodotti che sono commercializzati per trattare gli articoli in cuoio (es. calzature) che già contengono cromo esavalente .

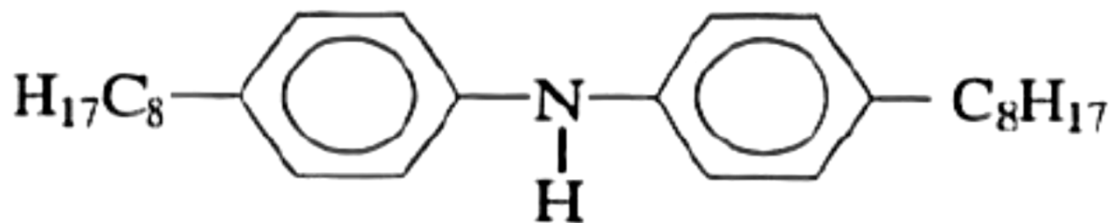
La reazione dell'acido ascorbico con il bicromato, in condizioni sia acide che alcaline, è qui di seguito riportata :

- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{ acidoascorbico} + 8 \text{ H}^+ = 2 \text{ Cr}^{3+} + 3 \text{ deidroacidoascorbico} + 7 \text{ H}_2\text{O}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{ acidoascorbico} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ Cr(OH)}_3 + 3 \text{ deidroacidoascorbico} + 2 \text{ OH}^-$

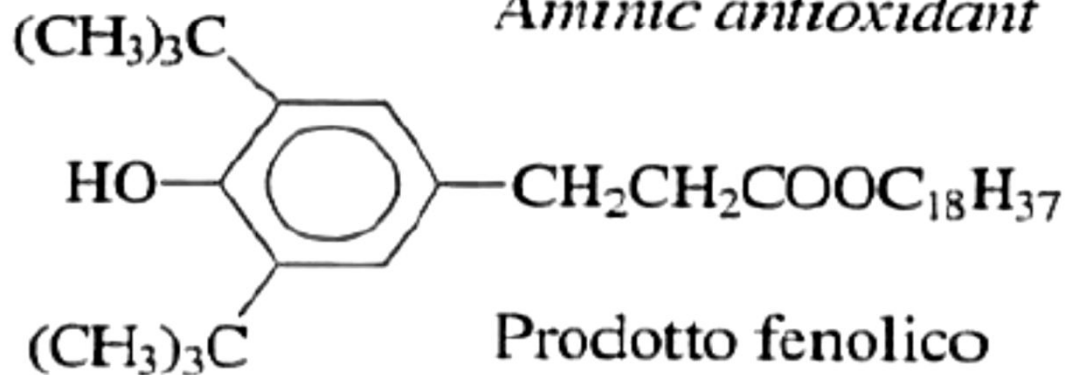
Reaction with primary Antioxidants



Phenol + Radical = Substrate + Phenol Radical



Prodotto amminico
Aminic antioxidant



Prodotto fenolico
Phenolic antioxidant

TABLE 30 INFLUENCE OF ANTIOXIDANTS ON THE FORMATION OF CHROMIUM (VI) BY THERMAL AGEING AND UV IRRADIATION

| | mg/kg dry matter | | | | | | |
|-------------------------------|------------------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|
| | Total Cr | Original state | | Thermal ageing | | UV-irradiation | |
| | | Soluble Cr | Cr(VI) | Soluble Cr | Cr(VI) | Soluble Cr | Cr(VI) |
| Upper leather (crust) | | | | | | | |
| No treatment | 28,391 | 486 | 7.05 | 434 | 13.05 | 471 | 9.39 |
| Ascorbic acid | 26,249 | 1,542 | 0.92 | 1,517 | 1.18 | 1,517 | 0.90 |
| Product X | 28,316 | 791 | 1.49 | 743 | 2.21 | 744 | 2.12 |
| Leather lining (crust) | | | | | | | |
| No treatment | 32,267 | 377 | 2.98 | 322 | 12.89 | 365 | 5.98 |
| Ascorbic acid | 30,239 | 1,904 | < 0.75 | 1,651 | <0.75 | 1,752 | <0.75 |
| Product X | 29,814 | 870 | < 0.75 | 754 | 0.84 | 833 | <0.75 |

Source: Meyndt *et al.*, 2011 (same data as described in PFI, 2011)

- **17075 – 1 (IUC 18 – 1): Chemical determination of chromium (VI) content in leather – Part 1; Colorimetric method**
- **17075 – 2 (IUC 18 – 2): Chemical determination of chromium (VI) content in leather – Part 2; Chromatographic method**
- **I metodi di prova non prevedono il preinvecchiamento del cuoio**
- **Preinvecchiamento (in via di sviluppo): esposizione alla luce**

Dati relativi alle determinazioni effettuate presso la SSIP su cuoi di produzione italiana, nel periodo 2003-2006

| | 2003 | | 2004 | | 2005 | | 2006 | | Totale | |
|-----------------------|------------|------|------------|------|------------------|------|------------------|------|------------|------|
| Campioni Analizzati | 128 | | 109 | | 105 | | 132 | | 474 | |
| Metodo di prova | IUC 18 | | prEN 14495 | | UNI CEN/TS 14495 | | UNI CEN/TS 14495 | | | |
| Positività, di cui | 12 | 9,4% | 2 | 1,8% | 3 | 2,9% | 7 | 5,3% | 24 | 5,1% |
| 3 < Cr(VI) < 10 mg/Kg | 8 | 6,3% | 2 | 1,8% | 2 | 1,9% | 2 | 1,5% | 14 | 3,0% |
| Cr(VI) > 10 mg/Kg | 4 | 3,1% | 0 | 0,0% | 1 | 1,0% | 5 | 3,8% | 10 | 2,1% |
| Valore Medio | 12,0 mg/Kg | | 9,0 mg/Kg | | 14,2 mg/Kg | | 13,4 mg/Kg | | 12,2 mg/Kg | |
| Valore Massimo | 35,6 mg/Kg | | 9,6 mg/Kg | | 30 mg/Kg | | 22 mg/Kg | | 36,6 mg/Kg | |

Anno 2013

Cromo(VI), tal quale, > 3 ppm : 8,7%

Cromo(VI), dopo invecchiamento, > 3 ppm : 42,0%

Anno 2015

Cr(VI), tal quale, > 3 ppm : 11,9%

Cr (VI), dopo invecchiamento, > 3 ppm : 44,4%

Anno 2016

Cr(VI), tal quale, > 3 ppm : 14,6%

- **La possibile formazione di Cr(VI) nel cuoio costituisce sicuramente un problema che influenza l'industria conciaria italiana ed europea, sia per le richieste dei clienti (invecchiamento preventivo) che alla luce delle restrizioni in ambito REACH.**
- **Garantire l'assenza di cromo esavalente nelle pelli finite, anche durante la vita dei manufatti in cuoio, non è un problema di facile soluzione tenuto conto che "la stabilità della pelle conciata al cromo" è funzione anche delle condizioni termoclimatiche del trasporto e dello stoccaggio del cuoio finito e di quelle applicate nel corso della realizzazione degli articoli finiti.**

- Le misure di prevenzione indicate nell'ambito del progetto Chrom6less possono contribuire a migliorare, in concerta, "l'instabilità della pelle conciata al cromo".
- In ogni caso per rendere il cuoio più "sicuro", "più stabile" in termini del suo invecchiamento, e quindi ai fini dell'ossidazione del Cr(III) nel corso dell'intero ciclo di vita, risulta necessario aggiungere nel processo produttivo ulteriori additivi come ad esempio specifici agenti ossidanti.
- L'impiego sia della Tara (3%) che dell'acido ascorbico (2%) sembra essere la misura preventiva più efficace per mantenere il contenuto di cromo VI al di sotto dei limiti previsti dalle normative vigenti, anche dopo l'invecchiamento del cuoio.

- Circa l'uso del sale di cromo conciante alcuni autori tedeschi affermano che non vi è correlazione fra la quantità impiegata e il livello di cromo VI riscontrato nelle pelli (la presenza del cromo VI nel cuoio non dipende da un maggior uso di solfato basico di cromo).
- Contrariamente a questa affermazione altri autori indiani hanno trovato che le quantità di sali di cromo usate nella concia e in riconcia hanno una certa influenza sulla concentrazione di Cr(VI) nel cuoio; in sostanza è possibile riscontrare un più elevato contenuto di cromo esavalente impiegando maggiori quantità di solfato basico di cromo nei processi di concia e riconcia.

- **Personalmente ritengo che il cromo utilizzato in riconcia possa avere una notevole influenza sulla comparsa del Cr(VI); in pratica, a mio avviso, è il cromo libero, cioè la parte più facilmente estraibile del cromo III, che può essere disponibile per la formazione del cromo VI. In sostanza il cromo legato al collagene è meno disponibile, meno propenso ad ossidarsi.**
- **Il cromo III del processo di riconcia, più debolmente legato al collagene rispetto al cromo III fissato in concia, può avere un ruolo attivo nella generazione di cromo VI**