



INTERNATIONAL UNION OF LEATHER
TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

Cr

Cromo · 24

CROMO VI

AGGIORNAMENTO

International Union of Leather
Technologists and Chemists Societies

secretary@iultcs.org

1 ottobre 2026

Avvertenza legale

Il presente aggiornamento sul Cromo (VI) è stato preparato dall'International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS) per fornire le informazioni tecniche più accurate e aggiornate disponibili al momento della presentazione. Sebbene sia stato fatto ogni sforzo per garantire l'affidabilità e la validità scientifica dei contenuti, IULTCS non rilascia alcuna dichiarazione o garanzia in merito alla loro completezza o accuratezza.

IULTCS, i suoi membri e i collaboratori non si assumono alcuna responsabilità per eventuali errori, omissioni o conseguenze derivanti dall'uso, dall'interpretazione o dall'applicazione delle informazioni presentate. Gli utenti sono invitati a verificare autonomamente i dati e ad esercitare il proprio giudizio professionale nell'applicare il materiale a situazioni specifiche.

Introduzione

Il cromo si ottiene da un minerale naturale chiamato **cromite** FeCr_2O_4 (semplificato).

Dalla cromite si ottengono i seguenti prodotti a base di cromo:

> 90%

Acciaio inossidabile e leghe

< 10%

Prodotti chimici a base di cromo

2-3%

Produzione di cuoio

2-3%

Altri usi



Licensed by Google

Minerale di cromite · Google

Stati di ossidazione del cromo

Cr(III)

TRIVALENTE



Oligoelemento essenziale
Bassa tossicità

RISCHIO BASSO

Cr(VI)

ESALENTE



Sensibilizzante · Tossico · Cancerogeno (per inalazione)
Altamente mobile (giallo/arancione)

RISCHIO ELEVATO

Comprendere i parametri che regolano l'ossidazione del Cr(III) è essenziale per il controllo del processo e la stabilità del prodotto nella produzione conciaria.

Il Cr(VI) può essere ridotto a Cr(III)



ione bicromato – Cr(VI)*

ione cromo(III)

Condizioni di reazione:

Il Cr(VI) è un forte agente ossidante

La riduzione richiede protoni (H^+) e un agente riducente

La reazione è fortemente favorita in condizioni acide — il Cr(III) rimane solubile

* Bicromato è il nome storico dello ione *dicromato*; *dicromato* è il termine preferito secondo l'attuale nomenclatura IUPAC

Produzione di solfato basico di cromo

Metodo A

Riduzione del bicromato di sodio con acido e anidride solforosa



Bicromato di sodio – Cr(VI)

Solfato basico di cromo – Cr(III)



Cr(VI)
soluzione



**Cr(III) solfato basico
di cromo**

Metodo di produzione più comune.
Produce una composizione molto ben
definita.

Viene commercializzato come prodotto
in polvere.

Produzione di solfato basico di cromo

Metodo B

Riduzione del bicromato di sodio con composti organici, ad es. acidi e zuccheri



Bicromato di sodio – Cr(VI)

Solfato basico di cromo – Cr(III)

Questa reazione produce anche acidi organici che agiscono come agenti complessanti per il cromo, aumentando la stabilità del complesso.

La composizione totale può variare in base alle condizioni di reazione e al tipo di zucchero (glucosio, saccarosio, melassa, ecc.).

Viene commercializzato principalmente come soluzione liquida concentrata.

Il Cr(III) può ossidarsi a Cr(VI)

⚠ Nota: le reazioni di ossidazione e riduzione sono reversibili

La reazione nel cuoio richiede determinate condizioni, ma non tutte sono necessarie per l'ossidazione.

Agenti ossidanti forti	Ossigeno, perossidi, ozono
Temperatura elevata	Accelera la conversione $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$
pH elevato	Le condizioni alcaline favoriscono fortemente l'ossidazione
Luce UV	Percorso di ossidazione fotochimica
Bassa umidità	Condizioni di invecchiamento a calore secco

Condizioni che prevengono l'ossidazione del Cr(III) nel cuoio

Ottimale
pH

3–4

Parametro di controllo critico

Fattori protettivi aggiuntivi:

Antiossidanti: ascorbato, solfito, fenoli, vitamina E, tioeteri, ecc.

Umidità controllata

Evitare temperature elevate

Protezione UV

Ingrasso adeguato del cuoio — ridurre al minimo gli acidi grassi insaturi, utilizzare ingrassanti stabilizzati con antiossidanti

Nel cuoio, il cromo esiste in due forme

A Cromo legato

STABILE

- Complessato con il collagene
- Insolubile
- Non facilmente ossidabile
- Protetto all'interno della matrice fibrosa

RISCHIO BASSO

B Cromo solubile

REATTIVO — AUMENTA IL RISCHIO DI CR(VI)?

- Non completamente fissato
- Esiste come complessi di Cr(III) (alcuni più stabili e/o non reattivi)
- Mobile ed esposto
- Più suscettibile all'ossidazione (?)

MONITORARE

Prassi chiave di conformità

Cinque controlli sono alla base di ogni fase della prevenzione e verifica del Cr(VI).

1**Test di routine**

ISO 17075-1,2:2017 · ISO 10195:2018 · ISO 19071:2016 · ISO 4048:2018

2**Certificazione e tracciabilità dei fornitori**

Input chimici verificati e documentati lungo tutta la filiera

3**Monitoraggio di grassi, pH e potenziale ossidativo**

Controllo continuo dei principali fattori di formazione del Cr(VI)

4**Documentazione e audit periodici**

Registri mantenuti e verificati in modo indipendente con cadenza regolare

5**Rigorosa aderenza alla MRS� di ZDHC**

Prodotti chimici selezionati per soddisfare i requisiti sulle sostanze limitate

Lavorazioni di riviera e concia

1 Lavorazioni di riviera

- Utilizzare esclusivamente agenti sgrassanti acquosi per uno sgrassaggio efficace
- Evitare prodotti chimici alogenati
- Lavaggio adeguato dopo calcinaio e decalcinazione per rimuovere i sali e ridurre l'alcalinità

2 Concia — Fase wet blue

- Utilizzare agenti concianti al cromo privi di Cr(VI) rilevabile — testati secondo ISO 19071:2016
- Mantenere un rigoroso controllo delle scorte e delle condizioni di stoccaggio
- Evitare o controllare rigorosamente gli agenti ossidanti — neutralizzare l'ossidante prima dell'aggiunta del cromo
- Mantenere il contenuto di grasso naturale nel wet blue bovino al di sotto del 3%
- Applicare un lavaggio finale per rimuovere il cromo non fissato
- Concedere al wet blue tempo sufficiente per "stabilizzarsi" prima delle lavorazioni successive (giorni)

Riconcia, wet-end e ingrasso

3 Riconcia / Wet-end / Rifinizione

- Selezionare agenti riconcianti che migliorino il fissaggio e la stabilità del cromo
- Non utilizzare agenti ossidanti dopo la concia — monitorare il potenziale ossidativo
- Utilizzare antiossidanti durante la riconcia (ad es. tannini vegetali idrolizzabili, preferibilmente tara)
- Assicurarsi che coloranti, pigmenti e ausiliari siano privi di Cr(VI) (ZDHC MRSL)
- Mantenere adeguati controlli di pulizia, stoccaggio e qualità dell'acqua

4 Ingrassanti, oli e cere

- Utilizzare ingrassanti idealmente privi di potenziale ossidativo (numero di iodio prossimo allo zero)
- Utilizzare ingrassanti e cere formulati con antiossidanti per prevenire l'ossidazione
- Garantire uno stoccaggio adeguato del cuoio — controllare calore e luce UV
- Verificare che oli e cere di rifinizione non contribuiscano alla formazione di Cr(VI)

Lavorazioni finali e controllo del pH

5 Controlli delle lavorazioni finali

- Eseguire un lavaggio finale dopo riconcia/fissaggio per rimuovere cromo e sali non fissati
- Se necessario, regolare l'acqua di lavaggio a pH basso
- Evitare l'irraggiamento UV (naturale o artificiale) durante l'asciugatura per ridurre il rischio di ossidazione

6 Controllo del pH — Fattore critico

Mantenere condizioni acide durante tutta la concia e la riconcia / tintura / ingrasso.

< 4,0

Fissaggio finale
pH del bagno

< 4,5

Pellame finito
(sezione trasversale
completa)

Eseguire audit regolari e mantenere la documentazione di tutte le fasi di lavorazione.

Importanza del limite di Cr(VI) nel cuoio

ECHA
LIMITE
NORMATIVO

3

mg/kg

Fonte: Commissione Europea -
REACH, All. XVII, voce 47 [1]

Un sensibilizzante cutaneo

Il cromo esavalente può scatenare reazioni cutanee allergiche al contatto. Per questo motivo i limiti nel cuoio finito sono rigorosamente regolamentati.

EVOLUZIONE NORMATIVA

2014

ECHA impone un limite di 3 mg/kg di Cr(VI) nel cuoio nell'Unione Europea

Futuro

La revisione scientifica in corso contribuirà a garantire che il limite rimanga basato su evidenze scientifiche

Determinazione del Cr(VI) nel cuoio

ISO 17075-1 (Colorimetrico) vs. ISO 17075-2 (Cromatografico — Metodo di riferimento)

Metodo	ISO 17075-1 Colorimetrico	ISO 17075-2 Cromatografico — Metodo di riferimento
Scopo	Determinazione del Cr(VI) per colorimetria mediante il reagente DPC.	Metodo cromatografico (IC anionica/HPLC) con rilevazione e conferma UV/PDA.
Principio di rilevazione	Il Cr(VI) ossida la 1,5-difenilcarbazide (DPC) a difenilcarbazone, formando un complesso rosso-violetto misurabile a 540 nm.	Ione cromato separato per IC. Quantificato mediante: misurazione diretta a 372 nm, oppure reazione post-colonna con DPC a 540 nm.
Interferenze / Sensibilità	Elevata — soggetta a effetti di matrice.	Molto bassa — metodo preferito.

Determinazione del Cr(VI) nel cuoio

Stato, sensibilità ed estrazione del campione

Metodo	ISO 17075-1 Colorimetrico	ISO 17075-2 Cromatografico — Metodo di riferimento
Stato	Accettato ma non di riferimento — in caso di esecuzione di entrambi i metodi, fanno fede i risultati del metodo 2.	Metodo di riferimento secondo la norma.
Limite di quantificazione	3 mg/kg (come nella Parte 2).	3 mg/kg.
Soluzione di estrazione	Tampone fosfato a pH 8 (come nella Parte 2). Al termine dell'estrazione del cuoio il pH deve rimanere nell'intervallo 7-8*.	Estrazione identica alla Parte 1; i metodi differiscono solo nella fase analitica.

* Perché pH 7–8? L'equilibrio Cr(III)/Cr(VI) dipende fortemente dal pH. Le condizioni alcaline possono favorire l'ossidazione del Cr(III); un pH più basso può favorire la riduzione del Cr(VI). Mantenere l'estrazione a pH 7–8 rappresenta il compromesso più conservativo e tecnicamente appropriato per ridurre al minimo gli artefatti redox durante l'analisi.

Esiste una correlazione tra il Cr(III) solubile e il Cr(VI)?

NO

Sulla base dei seguenti studi sottoposti a revisione paritaria:

Cannot et al. (2017) [3]

Moretto (2015) [4]

Meyndt e Germann [5]

Anderie e Schulte [6]

La letteratura scientifica attuale non supporta alcuna correlazione tra la quantità di Cr(III) solubile nel cuoio e la presenza o formazione di Cr(VI).

Cr(III) solubile e Cr(VI): perché la vecchia correlazione non è più valida

Scenario A — Cromo tradizionale (SO_4 soltanto)

- Lavorazione corretta → basso Cr(III) solubile nel cuoio
- Un elevato Cr(III) solubile segnala uno scarso controllo di processo
- Uno scarso controllo si ripercuote a catena: ingrassi scadenti, condizioni ossidative, pH errato
- Questi problemi successivi determinano in modo indipendente la formazione di Cr(VI)

Conclusione: il cromo solubile era un indicatore indiretto della qualità della conceria — non una causa del Cr(VI)

Scenario B — Cromo moderno (complessato, bagno breve/zero)

- Progettato per il massimo esaurimento del cromo → Cr(III) estraibile più elevato per progettazione
- I conciatori competenti che utilizzano questi processi presenteranno Cr(III) solubile elevato
- Questo NON indica un rischio elevato di Cr(VI) quando vengono seguite le buone prassi
- I processi sono più sensibili — richiedono un controllo esperto

Conclusione: in questo caso il Cr(III) solubile elevato è un esito chimico, non un difetto di qualità

Cosa stabilisce la scienza — e cosa significa per i limiti del Cr(III) solubile

X

Non esiste alcuna evidenza scientifica che una maggiore concentrazione di Cr(III) solubile nel cuoio aumenti la probabilità di formazione di Cr(VI). (Cannot [3]; Moretto [4]; Meyndt e Germann [5]; Anderie e Schulte [6])

✓

Un Cr(III) solubile costante entro un intervallo definito **È un indicatore utile del controllo di processo lotto per lotto** e conferma un basso rischio di Cr(VI) — come segnale di qualità, non come predittore di Cr(VI).

?

La soglia di sicurezza per il Cr(III) solubile nel cuoio rimane **indeterminata**. Non esistono dati su come il tipo di cromo (fresco / riciclato / complessato organicamente) influisca sulla formazione di Cr(VI).

!

I moderni processi di concia (cromo mascherato, bagno zero, elevato esaurimento) producono intrinsecamente un Cr(III) estraibile più elevato. Applicare una vecchia soglia del tipo "basso solubile = sicuro" **penalizza processi moderni tecnicamente corretti. I limiti basati sulla correlazione non sono più scientificamente validi.**

Riferimenti tecnici e normativi

1**DANIMARCA — Restriction on Chromium (VI) in Leather (2016) [7]**

Il Cr(VI) è involontario e si forma per ossidazione del Cr(III) nel cuoio. Evitabile mantenendo i processi a umido a basso pH, utilizzando antiossidanti ed evitando l'uso di ammoniaca prima dell'asciugatura.

2**INDITEX — Protocol of Good Manufacturing Processes for Cr(VI)-free Leather 2025 [8]**

Sottolinea: il raggiungimento di un pH finale del cuoio di 3,2–4,0, l'uso di antiossidanti e una corretta lavorazione wet-end.

3**TÜV SÜD — White Paper on Minimizing Cr(VI) in Leather (2019) [9]**

Spiega come si forma il Cr(VI) nel cuoio e sottolinea: una concia corretta, un adeguato controllo del pH e la prevenzione dell'ossidazione durante l'invecchiamento.

Test di invecchiamento del cuoio

Obiettivo: valutare la resistenza del cuoio alla conversione ossidativa $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$ sotto stress termico controllato.

1 ISO 10195 [10]

Metodo	Condizioni	Uso tipico
A1	24 h @ 60 °C, UR < 20%	Pellami generici (abbigliamento, guanti, pelletteria)
A2	24 h @ 80 °C, UR < 10%	Pellami per usi critici (calzature, automotive e arredamento)

Test non-ISO

2 Non-ISO

Molti laboratori accreditati (Eurofins BLC, TÜV SÜD, ecc.) utilizzano l'invecchiamento UV o termico come secondo test di stress per simulare i fattori di ossidazione reali.

Condizioni tipiche

- Esposizione UV per un periodo definito
- Invecchiamento a calore secco (simile a ISO 10195 ma talvolta con parametri diversi)

I test determinano il rischio di formazione di Cr(VI) durante:

- Stoccaggio e trasporto
- Esposizione alla luce solare
- Fasi di lavorazione ad alta temperatura

Cosa stabiliscono i dati scientifici ad oggi (1)



È noto che alcuni fattori e parametri riducono o prevengono la formazione di Cr(VI) nel cuoio e risultano più efficaci nell'evitarne la formazione su crust e pellame finito. I cuoi possono essere progettati con proprietà antiossidanti.



Non esiste alcuna evidenza scientifica che una maggiore concentrazione di Cr(III) solubile nel cuoio aumenti la probabilità di formazione di Cr(VI).



La soglia di sicurezza per i livelli di Cr(III) solubile nel cuoio rimane sconosciuta, e non esistono dati su come il tipo di cromo (fresco, riciclato o complessato organicamente) influisca sulla formazione di Cr(VI).

Cosa stabiliscono i dati scientifici ad oggi (2)



Mantenere una concentrazione costante di Cr(III) solubile entro un intervallo specifico costituisce un buon indicatore del controllo di processo e conferma il basso rischio di formazione di Cr(VI) lotto per lotto.



Sebbene protocolli di invecchiamento come ISO 10195 e test specializzati di esposizione UV-calore possano riprodurre diversi fattori ambientali noti per favorire la formazione di Cr(VI), questi metodi non possono cogliere pienamente la complessità e la variabilità delle condizioni industriali reali.



Un pellame che supera positivamente i test di invecchiamento controllati in laboratorio può comunque presentare formazione di Cr(VI) durante la fabbricazione dell'articolo in pelle (ad es. in un calzaturificio), nell'uso effettivo o nel servizio a lungo termine.

Bibliografia

1. ECHA, Official Journal of the European Union, Commission Regulation (EU) No 301/2014 of 25 March 2014
2. ISO 17075-1,2. Leather — Chemical determination of chromium(VI) content in leather (ISO 17075:2017), 2017
3. Cannot, J.C., et al. Study of the variation of chromium (VI) content inside leathers used in footwear, CADS Seminar in Köln, 2017
4. Moretto, A., Hexavalent and trivalent chromium in leather: What should be done?, Reg. Toxicol. Pharmacol. 73:681-686, 2015
5. Meyndt, V.R. and Germann, H.P.; Zusammenhänge der Chrom (VI)-Bildung (Teil 1); Pro-Leder, 4, 12-18, 2011
6. Anderie, V.I. and Schulte, K.; Zusammenhänge der Chrom (VI)-Bildung (Teil 2); Pro-Leder, 5, 16-20, 2011
7. Restriction on Chromium (VI) in Leather, Lars Fock, Ministry of Environment and Food of Denmark, Chemical Division, Denmark, June 2016
8. Protocol of Good Manufacturing Processes for the Production of Chromium (VI)-free Leather, INDITEX, A Coruña, Spain, 2025
9. Minimising Chromium (VI) in leather products, white paper, TÜV SÜD AG, Munich, Germany, 2019
10. ISO 10195. Leather — Thermal pre-ageing of leather and determination of hexavalent chromium (ISO 10195:2018), 2018

Collaboratori scientifici

1. Dott.ssa Tiziana Gambicorti, Gruppo Biokimica e IULTCS, Italia
2. Dott. Biagio Naviglio, ex-SSIP, Italia
3. Dott. Joaquim Font, Università di Lleida, Spagna
4. Dott. Martin Kleban, VDL, Germania
5. Istituto FILK Freiberg, Freiberg, Germania
6. Dott. Ivo Reetz, Pulcra Chemicals, Germania
7. Dott. Luis Zugno, IULTCS, USA (Curatore)

IULTCS ringrazia il Dott. Giancarlo Lovato per la traduzione in italiano.



INTERNATIONAL UNION OF LEATHER
TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

Cr

Cromo · 24

Grazie

International Union of Leather
Technologists and Chemists Societies

secretary@iultcs.org

1 ottobre 2026