

CROMO & COURO: UMA VISÃO EQUILIBRADA DE FATOS E DADOS CIENTÍFICOS

Dr. Dietrich Tegtmeier, Vice-presidente, IULTCS

Dr. Martin Kleban, presidente da TEGEWA – Grupo de Trabalho de Produtos Químicos para Couros

A etapa do curtimento no processo de fabricação de couro é parecida aos sistemas operacionais na informática. 85 % de todos os couros são produzidos com a tecnologia de processos à base de cromo o que pode ser comparado ao sistema *Windows* no mundo dos computadores. O curtimento ao cromo é uma das melhores invenções da história do couro e foi a base do desenvolvimento do setor couro em escala industrial.

Por outro lado, se o mesmo não for operado corretamente existe um risco potencial no uso do cromo quanto à toxicidade do cromo hexavalente. Como o couro é o principal componente de muitos bens de consumo, e infelizmente o processo de fabricação de couro ainda gera subprodutos e resíduos, é importante que a indústria curtidora assuma a responsabilidade de administrar e controlar totalmente esse risco potencial. Para obedecer aos rígidos padrões atuais de sustentabilidade, é necessário garantir 100% de segurança para os trabalhadores dos curtumes, ao meio ambiente e aos usuários finais dos artigos de couro.

A grande maioria dos curtidores leva esse risco potencial muito a sério. A comunidade de P&D trabalha continuamente para encontrar métodos que evitem a formação do cromo hexavalente para que não haja impacto negativo ao meio ambiente nem às pessoas e, para isto, uma boa parte do cromo deverá ser reciclado, se possível.

Infelizmente, uma considerável quantidade de informação falsa ou enganosa sobre o uso de cromo no couro está surgindo na mídia. Alguns casos de curtumes operados de forma ineficiente que não são representativos das tecnologias padrão da nossa indústria são levados em consideração e generalizados, dando a impressão que, em geral, o curtimento ao cromo é um processo que deva cessar e ser proibido imediatamente.

Felizmente, a realidade é totalmente diferente. Com base no conhecimento científico atual, não há motivo para se falar em risco de toxicidade por Cr (VI) para os consumidores se as nossas diretrizes e recomendações forem seguidas.

Este trabalho estabelece um ponto de vista equilibrado sobre as preocupações, riscos e resultados dos estudos científicos e avalia os riscos potenciais da aplicação de couro curtido ao cromo. É importante não menosprezar nem esconder os riscos ou perigos. Entretanto, se um risco for administrável devemos ter certeza que todas as pessoas recebam a informação correta e precisa para que não se gerem falsas histerias. Devemos nos focar na implementação de procedimentos para reduzir ao mínimo quaisquer riscos, ainda que teóricos.

O elemento Cromo não é bom nem ruim!

Cromo elementar Cr(0)	Cromo trivalente Cr(III)	Cromo hexavalente Cr(VI)
	 	
Utensílios cromados & aço inoxidável: <ul style="list-style-type: none">•resistente a corrosão•aprovado para contato com alimentos•implantes cirúrgicos	Pigmento Verde <ul style="list-style-type: none">•Insolúvel•não biodisponível•CLP "não perigoso" Picolinato de Cromo <ul style="list-style-type: none">•Solúvel•micronutriente, oligoelemento•Alimento suplementar	 Intermediário para metalurgia & síntese química <ul style="list-style-type: none">•alta solubilidade, biodisponível•toxicidade aguda, CMR**•forte sensibilizante

2

*Classificação e Rotulagem de Produtos da União Européia
**Carcinogênico, mutagênico e reprotóxico.

O cromo é uma especialidade química utilizada em várias aplicações. Mais de 95 % do cromo é empregado fora da indústria do couro. Somente uma pequena parte de todo o cromo extraído das minas acaba sendo utilizado no couro. A maior parte é empregada em artigos de aço inoxidável de primeira qualidade e em produtos cromados. Este é o motivo pelo qual a taxa total de reciclagem de cromo é muito alta e possivelmente o cromo seja o elemento do sistema periódico com uma das mais altas taxas de reciclagem, se não for a maior.

Existem diferentes formas de cromo. As formas elementar e trivalente são importantes componentes básicos de muitos bens de consumo. O cromo trivalente é importante na nutrição do corpo humano. O conteúdo médio natural de cromo (III) em muitas madeiras e no solo é de aproximadamente 3-5 ppm – esta também é uma ocorrência natural e não é resultado de contaminação ou aplicação industrial. A forma hexavalente é um importante elemento químico intermediário na purificação do cromo para uso em todas essas aplicações. Sabe-se que, nesta forma hexavalente, o cromo é tóxico para os seres humanos e animais, portanto, deve ser manuseado sob precauções de segurança extrema estabelecidas pelas empresas fornecedoras de produtos químicos e somente dentro de sistemas internos da mesma forma em que são manuseados muitos outros produtos químicos intermediários perigosos. Este é um risco potencial normal com o qual as empresas químicas precisam lidar e é totalmente administrável. O fato de que o cromo (III) possa ser oxidado sob determinadas condições para gerar a perigosa forma hexavalente é um risco similar ao apresentado por muitos outros produtos químicos orgânicos usados em múltiplas aplicações. Portanto, é necessário realizar uma avaliação científica do risco do uso do cromo no curtimento para excluir essas oxidações em condições normais de uso. Isto foi feito em muitos estudos científicos e esses estudos são a base de exigências legais para proteger o consumidor.

Iniciaram na década de 90 os estudos visando o completo entendimento da química do curtimento ao cromo, avaliando o risco potencial e a assegurando que o uso do cromo fosse 100% seguro no curtimento do couro. A UNIDO tem feito recomendações claras de como levar a cabo um processo para evitar a contaminação do meio ambiente pelo Cr (VI). Em especial, o processo de fabricação de couro foi a base de um minucioso estudo científico iniciado na UE chamado "chrome6less". Os resultados estão publicados na Internet, e o resultado geral pode

ser resumido pela frase: "a formação de cromo VI no couro como produto final pode ser evitada eficientemente!"

Agora, a indústria do couro deve assegurar-se de que essas exigências se transformem em norma para todo o setor, sem exceções e sem termos de isenção de responsabilidade.

A formação de Cromo VI pode ser evitada com receitas e processos nas condições corretas

Teoria sobre o equilíbrio Cr (III) \leftrightarrow Cr (VI)	
Dissolvidos, há um equilíbrio entre Cr III e Cr VI. O potencial redox depende de vários fatores como pH, ânions, etc.	$\text{Cr III} \xrightleftharpoons[\text{f (pH, conc, etc)}]{} \text{Cr VI} + 3e$ $\gg 10.000^{**} : 1$
Cromo fixado (Cr - colágeno) deixa disponível quantidades muito pequenas para o equilíbrio redox	$\begin{array}{c} \diagup \text{Cr} - \text{Cr} \diagdown \\ \quad \\ \text{fixado 3-4 \%} \end{array} \xrightleftharpoons{} \text{Cr (III)} \xrightleftharpoons{} \text{Cr (VI)} + 3e$ $\text{extraível 200 ppm}^{**} < 3\text{ppm}^{**}$
Cr ₂ O ₃ na forma sólida começa oxidação diretamente para Cr VI sob condições extremas	$\text{Cr (III)} \xrightarrow[> 500 \text{ }^\circ\text{C}^{**}]{} \text{Cr (VI)} + 3e$
Mecanismo de radicais* pode diminuir a reação de entalpia e a velocidade de oxidação.	$\text{Cr (III)} + 3 \text{R-O}^\bullet \xrightarrow[> 50 \text{ }^\circ\text{C}^{**}]{} \text{Cr (VI)} + 3 \text{R-OI}^-$

4

* Reactive Oxygen Species (ROS)

** valores médios para ilustração, em condições típicas para couro

Para poder gerenciar o risco, a principal condição é entender a química envolvida. Especialmente no caso do couro, os estados trivalente e hexavalente do cromo são importantes.

Na forma dissolvida existe um equilíbrio entre as formas trivalente e hexavalente. Este equilíbrio é influenciado por vários fatores tais como o pH ou as concentrações. Sendo o Cr (VI) um oxidante extremamente forte, o que é uma das razões do potencial de risco, o equilíbrio sob condições "normais" da matriz de um couro (pH 3,5 - 5, concentração de Cr (III) extraível 50 - 500 ppm, temperatura inferior a 100 °C) situa-se quase completamente do lado da forma trivalente segura; as estimativas se referem a um fator significativamente superior a 10.000 :1. A maior parte do cromo do couro é fortemente fixada ao colágeno durante o processo de curtimento, sendo este fenômeno a razão pela qual foi escolhido para este propósito. Uma vez fixado à fibra, a disponibilidade do mesmo para o equilíbrio do Cr (III) e o Cr (VI) se reduz dramaticamente. Somente a parte extraível do Cr (III) do couro está totalmente disponível para o equilíbrio.

Em um couro padrão curtido ao cromo há um conteúdo de cromo de 3-4 % fixado à fibra. Para um couro assim, o valor padrão de Cr (III) extraível ficará na faixa de 50 - 500 ppm, embora isto dependa muito da receita e das condições do processo. Essas 50 - 500 ppm são a quantidade que está disponível para o equilíbrio e, segundo as considerações acima referentes à distribuição do equilíbrio, isto leva a uma concentração segura de Cr (VI) no couro que fica bem abaixo do atual limite de detecção de 3 ppm. As concentrações que mostraram ser um risco para o consumidor são muito maiores.

Uma oxidação direta que transforme o Cr (III) fixado na forma hexavalente sob condições padrão é muito improvável porque a velocidade de reação é extremamente baixa. A reação de oxidação começará a virar em direção ao Cr (VI)

somente a temperaturas de 800 °C ou mais. Isto se aplica ao couro normal e as condições para o consumidor não correm qualquer risco.

Existe um fator importante a ser considerado, que é um risco potencial: a rota indireta da oxidação via um intermediário de uma **espécie reativa de oxigênio** (ROS). Há produtos químicos que se encontram na indústria do couro que podem gerar esses radicais livres como, por exemplo, por exposição à luz UV ou procedimentos de alvejamento ou limpeza; esses radicais podem, por sua vez, oxidar o cromo trivalente transformando-o na forma hexavalente mesmo sob condições "normais". Os radicais podem ser gerados, por exemplo, por grupos insaturados que formam parte de muitos engraxantes, ceras e óleos baratos ou de baixa qualidade. Para evitar essa reação de oxidação, deverá se gerar na matriz do couro uma quantidade necessária de **seqüestrantes** e auxiliares antioxidantes, ou simplesmente, evitar estes produtos químicos que poderiam causar o problema. Sob a presença desses **seqüestrantes**, os radicais serão seqüestrados imediatamente após a sua geração e eliminados de forma irreversível devido à transformação em componentes estáveis. Sendo esta a situação, um novo processo de oxidação, ainda que mais lento e mais agressivo, não ocorrerá. Estes **seqüestrantes** são uma "reserva de segurança" para evitar a formação do Cr (VI) através de uma via indireta de **espécies reativas de oxigênio**.

Cromo é unipresente e ambientalmente persistente - "chrome-free" não existe

Cromo: background de seu equilíbrio e persistência do meio ambiente

- íons de Cr (VI) são solúveis em água, íons de Cr (III) são pouco solúveis.
- Cr (VI) é um agente fortemente oxidante, especialmente sob condições ácidas
- Cr (VI) pode ser reduzido para Cr (III) por uma série de compostos orgânicos
- No ambiente, o equilíbrio permanece entre > 99.9 % de Cr (III) e < 0.1 % on Cr (VI); dependendo de pH e concentração.
- Compostos de Cr (III) rapidamente se transformam em, por exemplo, óxido de Cr (III) tornando-se insolúveis e ligados ao solo, este cromo não está mais biodisponível e conseqüentemente removido do equilíbrio.

$$\begin{array}{ccc} \text{Cr}_2\text{O}_3 & \xleftarrow{\quad} & \text{Cr III} + 3 \text{ e} & \xrightleftharpoons{f(\text{conc}, \text{pH})} & \text{Cr VI} + 6 \text{ e} \\ \text{insolúvel} & & \text{(estável)} & & \text{(perigoso)} \end{array}$$

5

Caso o cromo dissolvido seja liberado no meio ambiente, devem ser aplicadas as mesmas normas aplicáveis ao equilíbrio, como explicado antes. Devido ao seu forte poder oxidante, as pequenas quantidades de Cr (VI) geradas reagirão **oxidativamente**, de imediato, com muitos componentes orgânicos presentes no meio ambiente. Isto significa que o Cr (VI) se reduz à forma segura de Cr (III) segundo a distribuição do equilíbrio. Nestas baixas concentrações de Cr (VI) o sistema funciona como um mecanismo "auto-limpante". Devido também ao fato do Cr (VI) ser solúvel, o mesmo poderia ser absorvido por plantas. Neste caso, a planta reage da mesma forma e converte o Cr (VI) na forma segura de Cr (III); em nenhum dos estudos tem se detectado Cr (VI) em qualquer planta. Na forma trivalente no meio ambiente, devido à sua insolubilidade, o Cr (III) envelhece rapidamente transformando-se em óxido de Cr (III) insolúvel. Esta é uma forma final e fixada do cromo sob condições "normais" que, similar à forma fixada no couro, também não está mais disponível para o equilíbrio entre Cr (III) e Cr (VI). Portanto, até na natureza o sistema químico de diferentes estágios de valência do cromo automaticamente trabalhará contra a contaminação com a perigosa forma do Cr (VI), e em favor da forma estável do Cr (III).

Existe a crença de que efeitos similares de fato têm um rol, se o cromo for extraído de um couro, por exemplo, por meio de suor humano. O pH ácido do suor assim como os muitos microorganismos do suor são o ambiente perfeito para reduzir essas pequenas quantidades de Cr (VI) diretamente ao inofensivo Cr (III).

*Carcinogênico, mutagênico e reprotóxico

Uma vez entendida a química referente ao equilíbrio do Cr (III) e Cr (VI), pode se fazer uma avaliação realista do risco que o cromo no couro apresenta ao consumidor.

Quanto ao Cr (III), as coisas são claras e sem qualquer risco como foi estabelecido novamente no Relatório do Anexo XV do REACH (Registro, Avaliação, Autorização e Restrição dos Produtos Químicos), Kap. B 5.8 (ECHA 2011). O Cr (III) nas concentrações empregadas no couro não é sensibilizante, provado que não é prejudicial e não está classificado como CMR.

O cromo hexavalente, entretanto, apresenta os três riscos mesmo em dosagens pequenas: é um forte alergênico; é tóxico e está classificado como carcinogênico e mutagênico de categoria I por inalação.

Baseado no status atual dos estudos, a toxicidade aguda do Cr (VI) está longe de ser um risco relevante para o consumidor

Cromo (VI): toxicidade aguda	
<ul style="list-style-type: none">▪ A segurança de consumidores e trabalhadores não é questão de elemento químico individual, mas a exposição a este agente.▪ Somente uma análise de risco pode conduzir a uma informação “segura”.<ul style="list-style-type: none">→ Sem Efeitos Adversos Observados (NOAEL) e Dose Letal (LD)▪ Há um razoável banco de dados sobre a toxicidade do Cr (VI) em animais.▪ Pouca informação disponível sobre humanos, mas há chance potencial de que tenha o mesmo comportamento.	
Modelo: 1 par de calçado → ~ 2 ft ² de couro 2 ft ² de couro → ~ 200 g de peso	NOAEL: 2.5 mg/kg bw (1 mg Cr (VI) /kg bw = 70 mg /70 kg) → 1.8 g = 2 mg/pair x 35 LD _{50, oral} : 74 mg/kg bw (26 mg Cr (VI) / kg bw = 1.8 g/70 kg) → 1.8 g = 2 mg/pair x 900
Pior cenário razoável: 10 ppm Cr (VI) → 2 mg/par de calçado	LD _{50, dermal} : 1.150 mg/kg bw (410 mg Cr (VI) / kg bw = 28 g/70 kg) → 28 g = 2 mg/pair x 14.000

7

* Data for potassium dichromate: ECB**, 2005 and EPA***, Integrated Risk Information System, 2002

*Limite de Não Observância de Efeitos Adversos

**Serviço Europeu de Substâncias Químicas

***Agência de Proteção Ambiental (EUA)

Portanto, aqui enfrentamos um risco potencial que precisa ser avaliado cuidadosamente. Para uma maior compreensão, em primeiro lugar é importante entender a lógica geral referente à toxicidade:

Existem muitos produtos químicos classificados como mais ou menos perigosos, mas para avaliar o verdadeiro risco sempre é preciso relacionar a toxicidade à exposição do produto na sua aplicação específica. Como todo cientista sabe, este não é um problema específico de algumas substâncias químicas perigosas. É a lógica geral aplicável a todos os produtos químicos porque, em algum momento da exposição, todas as substâncias se tornam prejudiciais e até perigosas.

O exemplo clássico é o do sal de cozinha, NaCl. Todos sabem que este sal é necessário à vida, entretanto se consumido em excesso é uma ameaça para a saúde e até para a vida. O mesmo é verdadeiro para algumas vitaminas essenciais! Portanto, quando devemos considerar o cloreto de sódio uma substância boa ou ruim? A resposta é que depende do nível de exposição, mas certamente nunca devemos esquecer que não podemos viver sem sal ou sem cromo!

Esta lógica deve estar presente inclusive quando se faz a avaliação de substâncias químicas tóxicas. Com base em estudos em animais, sempre se definem uma dose letal e uma dose mais baixa que não mostra efeitos: o nível que mostra ameaça à vida, chamado de dose letal (LD₅₀ em mg/kg) é definido pela taxa de mortalidade de 50% em ratos aos qual se ministrou este nível de dosagem por kg de peso corporal.

O nível mais baixo chama-se **NOAEL** (Sem Efeitos Adversos Observados) que, de fato, marca o nível de inexistência de toxicidade.

Hoje, está à disposição uma base de dados razoavelmente boa referente à toxicidade do Cr (VI); é claro que a maior parte dessa base de dados é gerada por estudos baseados em mamíferos, e é amplamente aceito que os resultados podem, em grande medida, ser aplicáveis aos seres humanos.

Um simples cálculo prova que se um determinado couro contém 10ppm Cr (VI), o **NOAEL** e, particularmente, os níveis de LD₅₀ estão muito, muito além de qualquer cenário potencial que poderia ser preocupante para o consumidor.

Teoricamente, uma pessoa precisaria comer 350 pares de sapatos com esse nível de contaminação por dia para ficar numa área acima do **NOAEL** para, talvez, ser afetado. Acho que é justo dizer que, com base na ciência, o risco de toxicidade aguda do Cr (VI) pode ser excluído porque ele se encontra muito além de qualquer risco relevante ao consumidor.

Baseado no status atual dos estudos, a toxicidade aguda do Cr (VI) está longe de ser um risco relevante para o consumidor

Cromo (VI): carcinogênico

- Atualmente, não há NOAEL para substâncias carcinogênicas e mutagênicas (CM)
 - Estudos sobre carcinogenicidade em animais realizados com Cr (VI) claramente indica tumores de pulmão em ratos por inalação crônica ou aplicação intrabronquial
 - Há boas razões para preocupar-se com potencial carcinogênico do Cr (VI) pela inalação por humanos
 - Não há disponível estudos sobre carcinogenicidade do Cr (VI) via oral ou cutânea
- Cr (VI) é classificado como categoria I por inalação
- Preocupações de carcinogenicidade do Cr (VI) não aplicam-se a produtos de couro, pois estes efeitos requerem exposição crônica por inalação

Com referência ao risco de carcinogenicidade e mutagenicidade faz-se necessário um ponto de vista diferente. Nisto, atualmente, nenhum NOAEL é definido, não obstante já ocorrem discussões sobre este assunto atualmente na EPA e na ECHA; no atual estágio do conhecimento simplesmente este tema se situa como uma evidência "sim" ou "não", de que uma substância química seja classificada ou não

como um CMR. O Cr (VI) está sim classificado como substância carcinogênica categoria I, mas somente por inalação. Isto significa que fumaça que contém Cr (VI) será relevante, por se tratar de um importante fato de segurança do interesse de, por exemplo, os trabalhadores da indústria de galvanoplastia ou pessoas que fazem soldagem em aço inoxidável. Uma única contaminação com fumaça que contém Cr (VI), como seria o caso da fumaça procedente da combustão de couro poderia ser comparado, em termos de risco de contrair câncer, a fumar um cigarro ou respirar os gases da descarga dos veículos num engarrafamento. Portanto, mesmo nesses casos, acredito que seja justo dizer que, com base no estágio atual da ciência e da realidade, não existe risco mensurável da carcinogenicidade do Cr (VI) por uso e até por ter contato oral (no caso dos bebês, por exemplo) com couro curtido ao cromo.

Estatísticas mostram, que o Cr(VI) não é a maior preocupação para dermatite de sensibilidade ao couro como frequentemente é dito publicamente

Estudos na Alemanha para investigar a sensibilidade potencial do Cr (VI)

28.000 pacientes testados durante 5 anos
85 com histórico relacionado a couro e calçado
30 pessoas com “teste especial para couros”

Descobertas:

- De 80 milhões de pessoas, 6000 relatam alguma dermatite nos pés
- 350 (< 5 ppm da população) reagiram ao Cr(VI).
- 4 x mais do que a reação a qualquer outro químico usado em couro

test substance	average population	background leather & shoes	special test leather
nickel sulfate	18	21	
potassium dichromate	6	13	4
glutaraldehyde	5	16	27
formaldehyde	3	5	
mercaptobenzothiazole	1	5	10
phenylene diamine	5	10	
Σ non chromate	100	155	

**Resultados de 5 anos de pesquisa
% de reação cutânea para cada agente químico**

Finalmente, é preciso discutir o assunto “sensibilização”. Sabe-se que o Cr (VI) é um forte alergênico. Como assinalado na literatura (Integrated Risk Information System, EPA: <http://www.epa.gov/iris/subst/0144.htm>), na primeira etapa (indução) de um possível contato, o cromo (VI) é absorvido pela pele e desencadeia a próxima etapa – uma resposta auto-imune (sensibilização). Os indivíduos sensíveis exibirão uma resposta sob a forma de dermatite por contato com substância alergênica quando expostos a cromo acima do limite, pelo resto de suas vidas.

Infelizmente, este limite ou nível do efeito não sensibilizador abrange uma gama de vários ppm de Cr (VI). Isto significa que, uma pessoa sensível pode, teoricamente, ser afetada por um couro que possa conter estas quantidades de Cr (VI).

Então, o quão significativo é o risco na realidade? O que podemos dizer é que, embora o couro tenha sido usado como principal material para a fabricação de calçados e artigos que têm contato com a pele como, por exemplo, bolsas e pulseiras de relógio durante décadas, a pesquisa científica tem demonstrado que a percentagem da população que é hipersensível ao Cr (VI) é baixa. Pareceria que há um mecanismo que permite, de alguma forma, minimizar o risco do contato. Uma das razões poderia ser que, como foi explicado antes com referência ao equilíbrio e a redução no meio ambiente, o cromo trivalente Cr (III) se forme antes do contato e da penetração na pele. A quantidade remanescente de Cr (VI) seria inferior a um nível de efeito observado.

Entretanto, esta é a única explicação teórica possível e lógica baseada em observações científicas; ainda não foi comprovado que seja cientificamente correta.

É fato que o número de pessoas hipersensíveis ao Cr (VI) é baixo. E, os casos computados de dermatite por sensibilização devido ao contato com couro na população de hoje não é uma preocupação tão freqüente quanto a mídia informa. A implementação de tecnologias disponíveis e resultados adicionais de P&D farão com que esse número diminua ainda mais.

Portanto, para termos margem de segurança, deve-se produzir couros sem quantidades detectáveis de Cr (VI). Isto é facilmente administrável. Tudo o que os curtidores devem fazer é seguir estritamente determinadas normas e usar os produtos químicos corretos.

Estas diretrizes da tecnologia de processo não são exatamente "um bicho de sete cabeças". Para falar a verdade, a maioria dos curtidores já as observa hoje e exigem certa disciplina na fabricação.

9 pontos chave foram desenvolvidos para evitar a formação de Cr (VI) durante o processo e criar uma matriz de couro que possua uma "segurança intrínseca" para evitar a geração de Cr (VI) durante a estocagem e o uso:

1. Sempre utilizar sais de cromo de primeira qualidade;
2. Não usar agentes oxidantes (por exemplo, alvejantes) para couro após o curtimento;
3. Terminar as operações de recurtimento com pH baixo (3,5 - 4);
4. Realizar uma lavagem final;
5. Evitar o uso de amônia em excesso antes do processo de tingimento;
6. Utilizar engraxantes de alto desempenho (não usar lipídios ou ceras insaturadas);
7. Evitar o uso de pigmentos à base de cromato (pigmentos inorgânicos amarelos e alaranjados);
8. Usar entre 1 e 3% de extratos tanantes vegetais que proporcionem proteção antioxidante;
9. Utilizar antioxidantes sintéticos quando não for possível aplicar agentes vegetais.*

Seguindo estes princípios, o curtidor estará produzindo couro de primeira qualidade cumprindo todas as exigências que evitam quaisquer problemas com cromo hexavalente no couro.

Resumo e conclusão

Com base em todos os fatos e números, podemos afirmar o seguinte:

1. Como descrito no Relatório mais recente do REACH, Anexo XV, Kap. B 5.8 (ECHA 2011), não há problemas com o Cr III em couro.
2. Segundo as pesquisas do projeto *chrome6less* da UE, a formação de cromo VI no produto final "couro" pode ser evitada eficientemente.
3. Com base no conhecimento científico atual e nas possibilidades teóricas possíveis de contaminação por Cr (VI) no couro, não existe risco razoável de toxicidade ou

carcinogenicidade derivado do cromo (VI) nem para os trabalhadores nem para os consumidores de artigos de couro.

4. O risco de hipersensibilidade ao cromo (VI) por contato direto ainda existe para uma percentagem muito pequena da população.

5. A implementação de tecnologia que aplique as melhores práticas resultará em um couro livre de Cr VI.

6. Visando salvaguardar o curtimento ao cromo e para ficar dentro das margens de segurança e em conformidade com a legislação, o couro livre de Cr (VI) deve se tornar um standard básico de mercado.