# OS BISFENOIS E O IMPACTO NA INDÚSTRIA DO COURO

APRESENTAÇÃO FEITA PELO TIME DA IULTOS

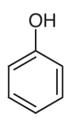
Dr. Luis Zugno (Secretário)

5/8/2024



# O QUE SÃO OS BISFENOIS?

**Bis** = dois **fenois** 



CAS: 108-95-2

Os **Bisfenois** são compostos químicos insolúveis em agua mas solúveis em solventes



Os **Bisfenois** podem ser polimerizados fazendo polímeros solúveis em agua como os taninos sintéticos ou em solvente como as resinas para revestimento



# O QUE SÃO OS BISFENOIS?

Os Bisfenois são produtos químicos amplamente utilizados, encontrados em quase tudo, desde revestimentos de latas de alimentos e bebidas, papel térmico, plásticos, tintas, revestimentos e resinas epóxi. Alguns Bisfenois estão presentes nos taninos sintéticos para couro.

O **Bisfenol A** (**BPA**) é o membro mais conhecido dessa classe química, mas os compostos semelhantes (**BoSC**), como o **Bisfenol S** (**BPS**) e o **Bisfenol F** (**BPF**), são primos químicos que também são preocupantes. Quando os estados e empresas restringiram o uso do **BPA**, muitos fabricantes recorreram a esses compostos semelhantes e também tóxicos. Hoje a proibição do **BPA** praticamente se estende aos compostos semelhantes **BoSC**.

Em estudos com animais, os pesquisadores associaram a exposição aos Bisfenois a danos reprodutivos e de desenvolvimento (Disruptor Endócrino) (ED, *Endocrine Disruptor*).



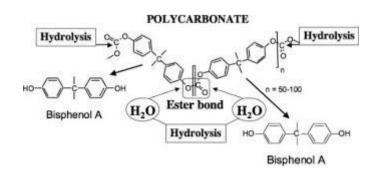
### **BISFENOL A**

(o mais produzido)









# Paris 2024: Olympics-themed water bottles recalled in France over harmful levels of banned chemical BPA

A week before the games kick off, authorities recalled the merchandise, which features images of the Olympic rings, flame, and mascot.



[Photo: Paris 2024 Olympics]



#### **BISFENOL A**

CAS: 80-05-7

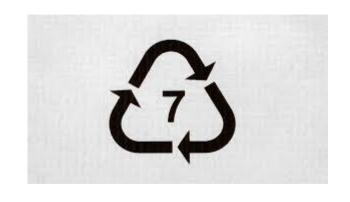
O **Bisfenol A** (4,4'-isopropilidenodifenol) é usado na síntese tradicional de plásticos, sendo a maior parte usada para a fabricação de policarbonatos e de resinas epóxis. Também e usado como estabilizante e antioxidante na fabricação de PVC.

Os polímeros de **Bisfenol** A são encontrado em muitos materiais, como plásticos de uso comum, revestimento interno de latas de alimento, recibos de compras, produtos têxteis, brinquedos e garrafas de agua.

Os polímeros com **Bisfenol A** não são usados na indústria de couros.



# RECICLO DE PLÁSTICOS COM BISFENOIS



Os plásticos que contem **Bisfenol A** não tem classificação própria e são classificados como OUTROS (7)

Todo plástico que contém **Bisfenol A** está no 7 mas nem todos os que estão no 7 tem **Bisfenol A** 



#### BISFENOL S

HO O S O OH

CAS: 80-09-1

O **Bisfenol S** (dihidroxifenilsulfona) é usado na síntese tradicional de taninos sintéticos aromáticos, sejam à base de sulfonas ou de condensados fenólicos.

Uma certa quantidade de monômeros de **Bisfenol S** permanece ao final da reação. O **Bisfenol S** tem baixa reatividade, permanecendo no polímero pronto.

Os taninos sintéticos a base de **Bisfenol S** são amplamente usados para produção de couros brancos, tem ótimo poder de enchimento e são fundamentais para a transformação do *wet white* em couros pois tem poder curtente.



#### BISFENOL F

CAS: 620-92-8

O **Bisfenol F** (metileno difenólico) é produzido por reações secundarias de condensação de fenol com formaldeído. O **Bisfenol F** não é usado diretamente como material para a produção de taninos sintéticos para a indústria do couro.

O **Bisfenol F** não é formado quando o **Bisfenol S** é polimerizado, somente com a condensação de fenol com formaldeído



### BISFENOIS DE MESMO INTERESSE

## (BoSC Bisphenols of Same Concern)

Substances	Index No	EC No	CAS No
4,4'-isopropylidenediphenol (Bisphenol A)	604-030-00-0	201-245- 8	80-05-7
4,4'-(1-methylpropylidene)bisphenol (Bisphenol B)	N/A	201-025-	77-40-7
4,4'-sulphonyldiphenol (Bisphenol S)	N/A	201-250- 5	80-09-1
4,4'-methylenediphenol (Bisphenol F)	N/A	210-658- 2	620-92-8
4,4'-[2,2,2-trifluoro-1- (trifluoromethyl)ethylidene]diphenol (Bisphenol AF)	N/A	216-036- 7	1478-61- 1



#### **BISFENOL S**

O **Bisfenol S** foi classificado pela ECHA\* como Substancia de Preocupação Muito Alta (SVHC – *Substance of Very High Concern*) em 17 de Janeiro de 2023 https://echa.europa.eu/candidate-list-table

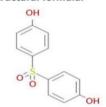
Substance name	EC No. 🗘	CAS No.	Date of inclusion 🤤	Reason for inclusion 💸
<b>4,4'-sulphonyldiphenol</b> Process related name: <b>Bisphenol S</b>	201-250-	80-09-1	17-Jan-2023	<ul> <li>Toxic for reproduction (Article 57c)</li> <li>Endocrine disrupting properties (Article 57(f) - environment)</li> <li>Endocrine disrupting properties (Article 57(f) - human health)</li> </ul>

- Art.57.c: Tóxico para a Reprodução
- Art.57.f: **Interferente Endócrino** substâncias que podem apresentar riscos semelhantes para os seres humanos e para o ambiente endócrino



#### **BISFENOLS**

#### Structural formula:



Substance Name: 4,4'-sulphonyldiphenol

EC Number: 201-250-5 CAS Number: 80-09-1

MEMBER STATE COMMITTEE SUPPORT DOCUMENT FOR IDENTIFICATION OF

4,4'-SULPHONYLDIPHENOL

AS A SUBSTANCE OF VERY HIGH CONCERN BECAUSE OF ITS TOXIC FOR REPRODUCTION (ARTICLE 57C), ENDOCRINE DISRUPTING PROPERTIES (ARTICLE 57(F) - ENVIRONMENT), ENDOCRINE DISRUPTING PROPERTIES (ARTICLE 57(F) - HUMAN HEALTH) PROPERTIES

Adopted on 28 November 2022

CLASSIFICADO SVHC EM 17 JANEIRO DE 2023

Table 1: Substance identity			
EC number:	201-250-5		
EC name:	4,4'-sulphonyldiphenol		
CAS number (in the EC inventory):	80-09-1		
CAS number:	80-09-1		
IUPAC name:	4-(4-hydroxybenzenesulfonyl)phenol		
Index number in Annex VI of the CLP Regulation	604-098-00-1		
Molecular formula:	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S		
Molecular weight range:	250.27 g/mol		

4,4'-sulphonyldiphenol	201-250-5	80-09-1	Toxic for reproduction (Article 57c): Endocrine disrupting
			properties (Article 57(f) – environment);
			Endocrine disrupting
			properties (Article 57(f) -
			human health)



# REGULAMENTAÇÃO DOS BISFENOIS

#### **PROPOSICÃO INICIAL 2023**

O QUE FOI RETIRADO (TEMPORARIAMENTE) em agosto de 2023:

Bisfenois de Preocupação Similar (**BoSC**) previu para o couro um limite de 500 mg/kg **BPS/BPF** até 2025 e reduzindo esse limite para 10 mg/kg até 2030. O Escritório Federal de Produtos Químicos (BfC), a autoridade alemã para REACH, decidiu retirar temporariamente o dossiê sem mais informações.

#### O QUE PERMANECE:

Para produtos químicos (taninos sintéticos contendo BPS) (SÓ NA EUROPA): Reportar na ficha de dados de segurança (FISPQ):

- Se o conteúdo do **BPS** for superior a 0,1%, isso deve ser relatado na seção 3 da FISPQ
- Se o teor de BPS for superior a 0,3%, todo o produto (tanino sintético) será classificado como tóxico para a reprodução (H360FD), categoria 1B



# REGULAMENTAÇÃO DOS BISFENOIS

#### **PROPOSIÇÃO INICIAL 2023**

O QUE PERMANECE:

#### **Para Couros:**

Informar a ECHA se o artigo (couro) que produzem contém um material SVHC (neste caso, **BPS**) numa concentração superior a 0,1% (por peso) e se a quantidade desta substância for superior a uma tonelada por produtor/importador por ano (ou seja aproximadamente 1000 toneladas de couro)

A obrigação de apresentar uma notificação (SCIP) abrange todos os artigos colocados no mercado da Comunidade Européia que contenham uma substância da Lista de Substâncias Candidatas SVHC numa concentração superior a 0,1% (por peso)

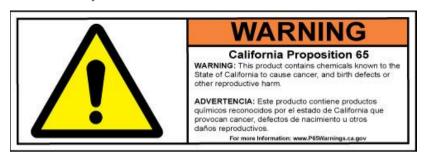


## BISFENOL S e Proposição 65

Nos Estados Unidos, o **Bisfenol S (BPS)** foi listado como um "tóxico reprodutivo" na "Proposição 65 da Califórnia" (Prop 65). O requisito de advertência para exposição significativa ao **BPS** de artigos de couro para o consumidor entrará em vigor em dezembro de 2024.

A listagem da Proposição 65 exige que os consumidores que compram um artigo sejam informados de que ele contém **BPS**, como: "AVISO: Este artigo pode expô-lo a produtos químicos, incluindo **BPS**, que são conhecidos no Estado da Califórnia por causar defeitos congênitos ou outros danos reprodutivos.

https://oehha.ca.gov/proposition-65/crnr/bisphenol-s-bps-added-proposition-65-list-following-2023-meeting-developmental





## BISFENOL S e Proposição 65















Proposition 65 Bisphenol S (BPS) Added to Proposition 65 List ...

#### Bisphenol S (BPS) Added to Proposition 65 List Following 2023 Meeting of the Developmental and Reproductive Toxicant Identification Committee

Jan 23, 2024

#### Bisphenol S Listed as Reproductive Toxicant

Effective December 29, 2023, the Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA) has added bisphenol S (BPS) to the Proposition 65 list as a reproductive toxicant (female reproductive endpoint). This listing was done via the "State's Qualified Experts" mechanism, based on the Developmental and Reproductive Toxicant Identification Committee's (DARTIC) determination that this chemical was clearly shown to cause female reproductive toxicity.

The warning requirement for significant exposures to BPS will take effect on December 29, 2024.





# LISTA DE SUBSTANCIAS RESTRITAS E BISEENOIS

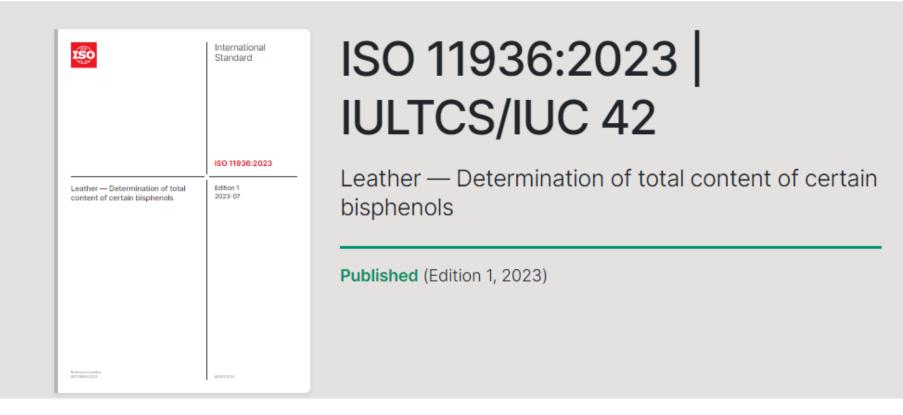
(RSL RESTRICTED SUBSTANCES LIST)

As marcas estão implementando de forma independente suas próprias Listas de Substâncias Restritas (RSLs) não apenas antes de qualquer legislação, mas com valores também que podem ser mais restritos, forçando os curtumes a cumprir o limite baixo de **Bisfenois** (ou nenhum **Bisfenol**) no couro fornecido.

Hoje algumas marcas estão exigindo zero Bisfenois no couro.



# MÉTODO ISO/IULTCS PARA DETERMINAÇÃO DE BISFENOIS NOS COUROS



Bisfenois A, B, S e F

Limite de detecção:

10 mg/kg por LC-MS/MS e 100 mg/kg por LC-UV



# MÉTODO ISO/IULTCS PARA DETERMINAÇÃO DE BISFENOIS NOS TANINOS SINTÉTICOS



Bisfenois A, AF, B, S e F

Limite de detecção:

10 mg/kg por LC-MS/MS e LC/MS e 100 mg/kg por LC-UV



#### COMO PLANEJAR O FUTURO?

- ❖ É improvável que no futuro tenhamos menos restrições regulatórias para a presença de Bisfenois (BoSC) no couro
- Os taninos sintéticos com baixo BoSC são uma solução temporária. O objetivo será ter novos produtos com zero BoSC (sem possibilidade de formar ou se decompor produzindo BoSC)
- Mais restrições poderão vir das marcas e legislação, restringindo as quantidades ou exigindo "zero" BoSC no couro
- A nova geração de taninos sintéticos terá um custo maior e pode ter comprometimento nas propriedades, abrindo a oportunidade para novas químicas ou mudanças de processo



# OBRIGADO EM NOME DA IULTCS

# **PERGUNTAS?**