



INTERNATIONAL UNION OF LEATHER
TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

Cr

Cromo · 24

CROMO VI

ATUALIZAÇÃO

International Union of Leather
Technologists and Chemists Societies

secretary@iultcs.org

1 de outubro de 2026

Aviso legal

Esta atualização sobre o Cromo (VI) foi preparada pela International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS) para fornecer as informações técnicas mais precisas e atualizadas disponíveis no momento da apresentação. Embora todos os esforços tenham sido feitos para garantir a confiabilidade e a validade científica do conteúdo, a IULTCS não oferece nenhuma declaração ou garantia quanto à sua integralidade ou precisão.

A IULTCS, seus membros e colaboradores não assumem qualquer responsabilidade por eventuais erros, omissões ou consequências decorrentes do uso, interpretação ou aplicação das informações apresentadas. Os usuários são incentivados a verificar os dados de forma independente e a exercer seu julgamento profissional ao aplicar o material a situações específicas.

Introdução

O cromo é obtido a partir de um minério natural chamado **cromita** FeCr_2O_4 (simplificado)

A partir da cromita, são fabricados os seguintes produtos de cromo:

> 90%

Aço inoxidável e ligas

< 10%

Produtos químicos de cromo

2-3%

Produção de couro

2-3%

Outros usos



Minério de cromita · Google

Estados de Oxidação do Cromo

Cr(III)

TRIVALENTE



Oligoelemento essencial
Baixa toxicidade

BAIXO RISCO

Cr(VI)

HEXAVALENTE



Sensibilizante · Tóxico · Cancerígeno (por inalação)
Altamente móvel (amarelo/laranja)

ALTO RISCO

Compreender os parâmetros que regem a oxidação do Cr(III) é essencial para o controle do processo e a estabilidade do produto na fabricação de couro.

O Cr(VI) Pode Ser Reduzido a Cr(III)



Íon bicromato – Cr(VI)*

Íon cromo – Cr(III)

Condições da reação:

O Cr(VI) é um forte agente oxidante

A redução requer prótons (H⁺) e um agente redutor

A reação é fortemente favorecida em condições ácidas — o Cr(III) permanece solúvel

*Bicromato é o nome histórico do íon dicromato; dicromato é o termo preferido pela nomenclatura atual da IUPAC.

Produção de Sulfato Básico de Cromo

Método A

Redução do bicromato de sódio com ácido e dióxido de enxofre



Bicromato de sódio – Cr(VI)

Sulfato básico de cromo – Cr(III)



Cr(VI)
solução



Cr(III) básico
sulfato de cromo

Método de fabricação mais comum.
Produce uma composição muito bem definida.

É comercializado como produto em pó.

Produção de Sulfato Básico de Cromo

Método B

Redução do bicromato de sódio com compostos orgânicos, por exemplo, ácidos e açúcares



Bicromato de sódio – Cr(VI)

Sulfato básico de cromo – Cr(III)

Essa reação também produz ácidos orgânicos que atuam como agentes complexantes do cromo, aumentando a estabilidade do complexo.

A composição total pode variar de acordo com as condições da reação e o tipo de açúcar (glicose, sacarose, melaço, etc.).

É comercializado principalmente como solução líquida concentrada.

O Cr(III) Pode Se Oxidar a Cr(VI)

⚠ Nota: as reações de oxidação e redução são reversíveis

A reação no couro requer determinadas condições, mas nem todas são necessárias para a oxidação.

Agentes oxidantes fortes	Oxigênio, peróxidos, ozônio
Temperatura elevada	Acelera a conversão Cr(III) → Cr(VI)
pH elevado	Condições alcalinas favorecem fortemente a oxidação
Luz UV	Via de oxidação fotoquímica
Baixa umidade	Condições de envelhecimento a calor seco

Condições que Previnem a Oxidação do Cr(III) no Couro

Ideal
pH

3–4

Parâmetro crítico de controle

Fatores protetores adicionais:

Antioxidantes: ascorbato, sulfito, fenólicos, vitamina E, tioéteres, etc.

Umidade controlada

Evitar temperaturas elevadas

Proteção UV

Engraxe adequado do couro — minimizar ácidos graxos insaturados, usar engraxantes estabilizados com antioxidantes

No Couro, o Cromo Existe em Duas Formas

A Cromo ligado

ESTÁVEL

- Complexado ao colágeno
- Insolúvel
- Não facilmente oxidável
- Protegido dentro da matriz fibrosa

BAIXO RISCO

B Cromo solúvel

REATIVO — AUMENTA O RISCO DE CR(VI)?

- Não totalmente fixado
- Existe como complexos de Cr(III) (alguns mais estáveis e/ou não reativos)
- Móvel e exposto
- Mais suscetível à oxidação (?)

MONITORAR

Práticas-Chave de Conformidade

Cinco controles sustentam cada etapa da prevenção e verificação do Cr(VI).

1**Testes de rotina**

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

2**Certificação e rastreabilidade de fornecedores**

Insumos químicos verificados e documentados em toda a cadeia de suprimentos

3**Monitoramento de gorduras, pH e potencial oxidativo**

Controle contínuo dos principais fatores de formação de Cr(VI)

4**Documentação e auditorias periódicas**

Registros mantidos e revisados de forma independente em ciclo regular

5**Adesão rigorosa à ZDHC MRSL**

Produtos químicos selecionados para atender aos requisitos de substâncias restritas

Processamento de Ribeira e Curtimento

1 Processamento de ribeira

- Usar apenas agentes desengraxantes aquosos para um desengraxe eficaz
- Evitar produtos químicos halogenados
- Lavagem adequada após caleiro e desencalagem para remover sais e reduzir a alcalinidade

2 Curtimento — Fase wet blue

- Usar agentes curtentes de cromo sem Cr(VI) detectável — testados conforme ISO 19071:2016
- Manter rigoroso controle de estoque e condições de armazenamento
- Evitar ou controlar rigorosamente agentes oxidantes — neutralizar o oxidante antes da adição do cromo
- Manter o teor de gordura natural no wet blue bovino abaixo de 3%
- Aplicar lavagem final para remover o cromo não fixado
- Conceder ao wet blue tempo suficiente para “estabilizar” antes de prosseguir com o processamento (dias)

Recurtimento, Wet-End e Engraxe

3 Recurtimento / Wet-end / Acabamento

- Selecionar agentes recurtentes que melhorem a fixação e a estabilidade do cromo
- Não usar agentes oxidantes após o curtimento — monitorar o potencial oxidativo
- Usar antioxidantes durante o recurtimento (por ex., taninos vegetais hidrolisáveis, preferencialmente tara)
- Garantir que corantes, pigmentos e auxiliares não contenham Cr(VI) (ZDHC MRSL)
- Manter controles adequados de limpeza, armazenamento e qualidade da água

4 Engraxantes, óleos e ceras

- Idealmente usar engraxantes sem potencial de oxidação (índice de iodo próximo de zero)
- Usar engraxantes e ceras formulados com antioxidantes para prevenir a oxidação
- Garantir armazenamento adequado do couro — controlar calor e luz UV
- Confirmar que óleos e ceras de acabamento não contribuem para a formação de Cr(VI)

Processamento Final e Controle do pH

5 Controles do processamento final

- Realizar lavagem final após recurtimento/fixação para remover cromo e sais não fixados
- Ajustar a água de lavagem para pH baixo, se necessário
- Evitar irradiação UV (natural ou artificial) durante a secagem para reduzir o risco de oxidação

6 Controle do pH — Fator crítico

Manter condições ácidas durante todo o curtimento e recurtimento / tingimento / engraxe.

< 4.0

Fixação final
pH do banho

< 4.5

Couro acabado
(seção transversal completa)

Realizar auditorias regulares e manter a documentação em todas as etapas do processamento.

Importância do Limite de Cr(VI) no Couro

ECHA
LIMITE
REGULATÓRIO

3

mg/kg

Fonte: ECHA [1]

Um sensibilizante cutâneo

O cromo hexavalente pode desencadear reações alérgicas na pele ao contato. É por isso que os limites no couro acabado são rigorosamente regulamentados.

EVOLUÇÃO REGULATÓRIA

2014

A ECHA impõe um limite de 3 mg/kg de Cr(VI) no couro na União Europeia

Futuro

A revisão científica contínua ajudará a garantir que o limite continue a ser baseado em evidências

Determinação de Cr(VI) no Couro

ISO 17075-1 (Colorimétrico) vs. ISO 17075-2 (Cromatográfico — Método de referência)

Método	ISO 17075-1 Colorimétrico	ISO 17075-2 Cromatográfico — Método de referência
Finalidade	Determinação de Cr(VI) por colorimetria usando o reagente DPC.	Método cromatográfico (IC aniônica/HPLC) com detecção e confirmação por UV/PDA.
Princípio de detecção	O Cr(VI) oxida a 1,5-difenilcarbazida (DPC) a difenilcarbazona, formando um complexo vermelho-violeta mensurável a 540 nm.	Íon cromato separado por IC. Quantificado por: medição direta a 372 nm, ou reação pós-coluna com DPC a 540 nm.
Interferência / Sensibilidade	Alta — sujeita a efeitos de matriz.	Muito baixa — método preferido.

Determinação de Cr(VI) no Couro

Status, sensibilidade e extração da amostra

Método	ISO 17075-1 Colorimétrico	ISO 17075-2 Cromatográfico — Método de referência
Status	Aceito, mas não é a referência — se ambos forem executados, prevalecem os resultados do método 2.	Método de referência conforme a norma.
Limite de quantificação	3 mg/kg (igual à Parte 2).	3 mg/kg.
Solução de extração *	Tampão fosfato em pH 7–8 (igual à Parte 2).	Extração idêntica à Parte 1; os métodos diferem apenas na etapa analítica.

* Por que pH 7–8? O equilíbrio Cr(III)/Cr(VI) depende fortemente do pH. Condições alcalinas podem promover a oxidação do Cr(III); um pH mais baixo pode favorecer a redução do Cr(VI). Manter a extração em pH 7–8 representa o compromisso mais conservador e tecnicamente adequado para minimizar artefatos redox durante a análise.

Existe uma Correlação entre o Cr(III) Solúvel e o Cr(VI)?

NÃO

Com base nos seguintes estudos revisados por pares:

Cannot et al. (2017) [3]

Moretto (2015) [4]

Meyndt e Germann [5]

Anderie and Schulte [6]

A literatura científica atual não sustenta qualquer correlação entre a quantidade de Cr(III) solúvel no couro e a presença ou formação de Cr(VI).

Cr(III) Solúvel e Cr(VI): Por Que a Antiga Correlação Não É Mais Válida

Cenário A — Cromo tradicional (SO₄ apenas)

- Processamento correto → baixo Cr(III) solúvel no couro
- Alto Cr(III) solúvel sinaliza controle de processo deficiente
- Controle deficiente se propaga: engraxantes ruins, condições oxidativas, pH incorreto
- Essas falhas subsequentes impulsionam de forma independente a formação de Cr(VI)

Conclusão: o cromo solúvel era um indicador indireto da qualidade do curtume — não uma causa do Cr(VI)

Cenário B — Cromo moderno (complexado, banho curto/zero)

- Projetado para máximo esgotamento do cromo → Cr(III) extraível mais elevado por projeto
- Curtidores competentes que utilizam esses processos apresentarão Cr(III) solúvel elevado
- Isso NÃO indica risco elevado de Cr(VI) quando as boas práticas são seguidas
- Os processos são mais sensíveis — exigem controle especializado

Conclusão: nesse caso, o Cr(III) solúvel elevado é um resultado químico, não uma falha de qualidade

O Que a Ciência Estabelece — E o Que Isso Significa para os Limites de Cr(III) Solúvel

X

Não existe evidência científica de que uma maior concentração de Cr(III) solúvel no couro aumente a probabilidade de formação de Cr(VI). (Cannot [3]; Moretto [4]; Meyndt e Germann [5]; Anderie e Schulte [6])

✓

Um Cr(III) solúvel constante dentro de uma faixa definida **É um indicador útil do controle de processo lote a lote** e confirma baixo risco de Cr(VI) — como sinal de qualidade, não como preditor de Cr(VI).

?

O limite seguro para o Cr(III) solúvel no couro permanece **indeterminado**. Não existem dados sobre se o tipo de cromo (fresco / reciclado / complexado organicamente) afeta a formação de Cr(VI).

!

Os processos modernos de curtimento (cromo mascarado, banho curto/zero, alto esgotamento) produzem, por natureza, um Cr(III) extraível mais elevado. Aplicar um antigo limite do tipo "baixo solúvel = seguro" **penaliza processos modernos tecnicamente corretos. Limites baseados em correlação não são mais cientificamente válidos.**

Referências Técnicas e Regulatórias

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

O Cr(VI) é indesejado e se forma pela oxidação do Cr(III) no couro. Evitável finalizando os processos úmidos em pH baixo, usando antioxidantes e evitando o uso de amônia antes da secagem.

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

Destaca: alcançar um pH final do couro de 3.2–4.0, usar antioxidantes e garantir um processamento de recurtimento adequado.

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

Explica como o Cr(VI) se forma no couro e destaca: curtimento adequado, controle correto do pH e prevenção da oxidação durante o envelhecimento.

Testes de Envelhecimento do Couro

Objetivo: avaliar a resistência do couro à conversão oxidativa $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$ sob estresse térmico controlado.

1 ISO 10195 [10]

Método	Condições	Uso típico
A1	24 h @ 60 °C, UR < 20%	Couros gerais (vestuário, luvas, artigos de couro)
A2	24 h @ 80 °C, UR < 10%	Couros para uso crítico (calçados, automotivo e estofamento)

Testes não-ISO

2 Não-ISO

Muitos laboratórios credenciados (Eurofins BLC, TÜV SÜD, etc.) utilizam envelhecimento por UV ou por calor como um segundo teste de estresse para simular os fatores de oxidação do mundo real.

Condições típicas

- Exposição a UV por um período definido
- Envelhecimento a calor seco (semelhante à ISO 10195, mas às vezes com parâmetros diferentes)

Os testes determinam o risco de formação de Cr(VI) durante:

- Armazenamento e transporte
- Exposição à luz solar
- Etapas de fabricação em alta temperatura

O Que os Dados Científicos Até Agora Estabelecem (1)



Sabe-se que determinados fatores e parâmetros reduzem ou previnem a formação de Cr(VI) no couro e são mais eficazes em evitar sua formação no crust e no couro acabado. Os couros podem ser projetados com uma propriedade antioxidante.



Não existe evidência científica de que uma maior concentração de Cr(III) solúvel no couro aumente a probabilidade de formação de Cr(VI).



O limite seguro para os níveis de Cr(III) solúvel no couro permanece desconhecido, e não existem dados sobre se o tipo de cromo (fresco, reciclado ou complexado organicamente) afeta a formação de Cr(VI).

O Que os Dados Científicos Até Agora Estabelecem (2)



Manter uma concentração constante de Cr(III) solúvel dentro de uma faixa específica serve como um bom indicador do controle de processo e confirma o baixo risco de formação de Cr(VI) lote a lote.



Embora protocolos de envelhecimento como a ISO 10195 e testes especializados de exposição a UV-calor possam reproduzir vários dos fatores ambientais conhecidos por promover a formação de Cr(VI), esses métodos não conseguem captar totalmente a complexidade e a variabilidade das condições industriais reais.



Um couro que apresenta desempenho satisfatório em testes de envelhecimento controlados em laboratório ainda pode exibir formação de Cr(VI) durante a fabricação do artigo de couro (por exemplo, em uma fábrica de calçados), no uso real ou no serviço a longo prazo.

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

Colaboradores Científicos

1. Dott.ssa Tiziana Gambicorti, Gruppo Biokimica e IULTCS, Itália
2. Dott. Biagio Naviglio, ex-SSIP, Itália
3. Dr. Joaquim Font, Universidade de Lleida, Espanha
4. Dr. Martin Kleban, VDL, Alemanha
5. Instituto FILK Freiberg, Freiberg, Alemanha
6. Dr. Ivo Reetz, Pulcra Chemicals, Alemanha
7. Dr. Luis Zugno, IULTCS, EUA (Editor)

A IULTCS agradece ao Sr. Diego Utzig pela tradução para o português.



INTERNATIONAL UNION OF LEATHER
TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

Cr

Cromo · 24

Obrigado

International Union of Leather
Technologists and Chemists Societies

secretary@iultcs.org

1 de outubro de 2026