

Kromium (VI)

Nama Lain	Kromium Heksavalen, Cr(VI)
Nomor CAS	Zat
18540-29-9	Kromium (VI) (elemen Cr dalam keadaan oksidasi 6+)
Dapat Ditemukan Pada	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Kulit dan bulu samakan krom. ▪ Pigmen anorganik. ▪ Pewarna tekstil (mordan khusus yang digunakan pada wol)

Cr(VI) adalah elemen kromium dalam keadaan oksidasi 6+. Kromium heksavalen dapat terbentuk secara alami di lingkungan dari erosi deposit kromium alami, atau diproduksi melalui proses industri. Cr(VI) dapat terbentuk secara alami dari transformasi Cr(III) dalam kondisi tertentu, seperti paparan sinar UV, suhu tinggi, kelembapan rendah, nilai pH rendah, atau paparan zat pengoksidasi selama proses produksi, transportasi, penyimpanan, dll.

Penggunaan dalam Rantai Suplai

Dalam rantai suplai pakaian dan alas kaki, kromium dalam berbagai keadaan oksidasi dapat digunakan dalam aplikasi berikut:

- Penyamakan kulit sering dilakukan dengan menggunakan kromium trivalen (Cr(III)). Transformasi Cr(III) menjadi Cr(VI) dapat terjadi di bawah kondisi tertentu:
 - Paparan sinar UV, suhu tinggi, kelembapan rendah, dan gas pengoksidasi (ozon, nitrogen oksida, beberapa sulfur oksida), dapat memicu terbentuknya peroksidasi lipid dari zat peminyakan atau lemak alami tak jenuh yang tak terlindungi. Peroksida-peroksida tersebut merupakan molekul yang memiliki potensi oksidan yang kuat.
 - Penggunaan bahan kimia pengoksidasi (bahan pemutih atau penghilang warna, misalnya peroksida atau kalium permanganat).
 - Nilai pH tinggi.
- Pigmen yang mengandung timbal kromat yang digunakan dalam proses pengerjaan akhir kulit: C. I. 77600 Pigmen Kuning 34 dan C. I. 77605 Pigmen Merah 104. Dalam pewarna tekstil, Cr(VI) mungkin digunakan sebagai mordan untuk mewarnai wol.

Mengapa Kromium (VI) Dibatasi

- Perundang-undangan di berbagai pasar utama di seluruh dunia membatasi kandungan kromium (VI) dalam produk jadi, baik tekstil maupun kulit.^{1,2}
- Paparan kromium heksavalen (Cr(VI)) berkaitan dengan banyak masalah kesehatan pada manusia. Paparan akut dan jangka panjang terhadap Cr(VI) berkaitan dengan reaksi alergi pada kulit, masalah pencernaan dan pernapasan, serta kerusakan pada sistem reproduksi pria. Cr(VI) dianggap sebagai karsinogen oleh Badan Penelitian Kanker Internasional (International Agency for Research on Cancer/IARC).³

Mendapatkan Bahan yang Sesuai dari Penyuplai Anda

- Hubungi penyuplai Anda dan jelaskan bahwa Anda ingin bahan yang mereka produksi sesuai dengan batas-batas AFIRM RSL yang berlaku saat ini terkait Cr(VI) yang dapat diekstraksi.⁴
- Wajibkan penyuplai untuk menyerahkan konfirmasi kepatuhan bahan atau laporan pengujian dari laboratorium pihak ketiga.

- Ketika bahan diterima, pertimbangkan untuk melakukan pengujian berbasis risiko untuk memastikan terpenuhinya batas-batas RSL AFIRM yang berlaku saat ini.
- Dalam kulit samakan krom, di mana Cr(III) ditambahkan ke kulit hewan berbulu tipis/berbulu tipis, Cr(VI) dapat muncul dalam keadaan tertentu. Untuk membantu mengurangi risiko pembentukan Cr(VI), lihat panduan berikut:
 - Hindari penggunaan pigmen berikut ini: C. I. 77600 Pigmen Kuning 34 dan C. I. 77605 Pigmen Merah 104.
 - Bagikan lembar panduan ini kepada penyuplai bahan Anda dan instruksikan mereka untuk berupaya bersama penyuplai bahan kimia mereka demi mendapatkan formulasi bahan kimia yang sesuai batasan-batasan Cr(VI) dengan menggunakan bagian panduan “Mendapatkan Formulasi yang Sesuai dari Penyuplai Bahan Kimia Anda” di bawah ini.
 - Wajibkan penyuplai untuk menyerahkan konfirmasi kepatuhan bahan atau laporan pengujian dari laboratorium pihak ketiga yang memiliki akreditasi ISO 17025:2017 untuk metode pengujian ISO 17075-1:2017 dan ISO 17075-2:2017.
 - Lakukan pemeriksaan berbasis risiko terhadap bahan-bahan dari penyuplai Anda dengan mengirimkan sampel ke laboratorium pihak ketiga (yang memiliki akreditasi ISO 17025:2017 untuk metode pengujian ISO 17075-1:2017 dan ISO 17075-2:2017) untuk diuji guna memastikan batas-batas Cr(VI) tidak terlampaui. Hasil positif dari metode kolorimetri ISO 17075-1:2017 harus dikonfirmasi oleh metode kromatografi ISO 17075-2:2017 untuk mengabaikan setiap hasil positif palsu.
 - Untuk memprediksi karakteristik kulit seiring waktu dan mengetahui kecenderungannya untuk menghasilkan Cr(VI), uji daya tahan dapat dilakukan pada sampel kulit menggunakan metode pengujian ISO 10195:2018. Langkah pemrosesan sampel tambahan ini akan membuat kulit secara artifisial menua dalam kondisi yang akan mendorong pembentukan Cr(VI) jika kulit tersebut belum terlindungi secara memadai, yang mengindikasikan jika perubahan pada kulit dari waktu ke waktu dapat mengakibatkan pembentukan Cr(VI). Hal ini akan memberikan indikasi jika barang kulit Anda dipersiapkan secara memadai agar tahan terhadap kondisi oksidatif dari penggunaan praktis atau harian atas barang tersebut dari waktu ke waktu.

Mendapatkan Formulasi yang Sesuai dari Penyuplai Bahan Kimia Anda

- Untuk semua formulasi, mintalah dokumentasi SDS yang memenuhi persyaratan GHS yang berlaku saat ini.
- Hubungi penyuplai Anda dan jelaskan bahwa Anda memerlukan formulasi yang sesuai dengan batas-batas ZDHC MRSL yang berlaku saat ini sepanjang diperlukan tanpa senyawa Cr(VI) yang ditambahkan secara sengaja.⁵
- Mintalah penyuplai bahan kimia Anda untuk memverifikasi bahwa formulasi kimianya memenuhi batas-batas yang berlaku saat ini dengan menunjukkan sertifikasi atau, bila perlu, dengan memberikan laporan pengujian dari laboratorium pengujian pihak ketiga.
- Diskusikan dengan penyuplai bahan kimia Anda apakah tersedia alternatif yang lebih aman sebagai pengganti yang sesuai dengan kebutuhan produksi Anda.
- Sebelum mendapatkan formulasi apa pun, sifat bahan kimia harus ditinjau untuk memastikan bahwa peralatan pelindung, fasilitas penyimpanan bahan kimia, kontrol teknik fasilitas, dan fasilitas pengolahan/pembuangan terkait sudah tepat untuk bahan(-bahan) kimia tersebut.
- Berikan perhatian khusus pada pemasok mordan pewarna wol, pigmen, dan bubuk penyamakan kulit berbasis kromium.
- Periksa Lembar Data Keamanan (Safety Data Sheets/SDS) atas semua formulasi bahan kimia untuk memastikan bahwa Cr(VI) dan garam kromat, termasuk pewarna dan pigmen, tidak tercantum sebagai bahan penyusunnya.
- Pastikan bahwa setiap zat peminyakan yang digunakan dalam proses penyamakan terlindungi dengan benar dari oksidasi sedemikian rupa sehingga tidak memicu pembentukan Cr(VI). Penyamak harus mendapatkan pernyataan dari pemasok mereka yang menyebutkan bahwa zat peminyakan yang diperoleh terformulasi dengan benar dan terlindungi dari pembentukan Cr(VI). Jika Anda tidak yakin dengan pernyataan tersebut, beralihlah ke produk dari penyuplai bahan kimia internasional ternama atau lakukan pengujian tertentu demi mengetahui kecenderungan zat peminyakan untuk memicu pembentukan Cr(VI). Informasi mengenai pengujian ini tersedia di artikel publikasi JALCA Journal “A Simple Test to Determine the Propensity of a Fatliquor to Trigger the Formation of Chromium (VI) in Leather”⁶

Mencegah Pembentukan Kromium (VI) Saat Menyamak Kulit

- Sekitar 80% produksi kulit global adalah merupakan kulit samakan krom. Alternatifnya umumnya lebih mahal dan menghasilkan karakteristik kulit yang berbeda. Alternatif yang dapat digunakan selain penyamakan berbasis krom antara lain:
 - Garam logam aluminium, zirkonium, atau titanium
 - Senyawa organik sintetis, seperti tetrakis hidroksimetil fosfonium sulfat (THPS), polimerik sintan, atau poli(karbamoil)sulfonat (PCS)
 - Zeolit
 - Glutaraldehida (zat ini akan diatur dalam REACH Uni Eropa dan mungkin bukan alternatif yang memungkinkan untuk bisnis penyamakan yang berlokasi di Uni Eropa tanpa izin tertentu di masa depan).
- Saat menyamak dengan Cr(III), pembentukan Cr(VI) dapat dihindari dengan mengikuti beberapa langkah berikut. Semua langkah ini penting dan harus diikuti satu per satu.
 - Gunakan produk penyamakan yang bebas dari Cr(VI), yang telah diuji terkait kandungan Cr(VI), dan diperoleh dari penyuplai terkemuka.
 - Hindari peminyakan tak jenuh ganda yang tak terlindungi (misalnya minyak ikan, hewani, atau nabati); sebagai alternatifnya, gunakan peminyakan yang tahan oksidasi dan stabil. Hanya gunakan produk peminyakan dari penyuplai yang menjamin bahwa mereka telah menjalankan protokol aktif untuk memastikan bahwa bahan peminyakannya tidak memiliki kecenderungan untuk membentuk Cr(VI) pada kulit hewan berbulu tebal/berbulu tipis yang diberi peminyakan. Zat peminyakan dari penyuplai tersebut harus diformulasikan dengan benar dan terlindungi secara tepat dengan antioksidan yang diperlukan sesuai karakteristik kimiawinya. Jika Anda ragu mengenai perlindungan tersebut, tambahkan zat antioksidan yang memiliki kandungan fenolik-lipidik ke dalam campuran peminyakan (ikuti instruksi TDS untuk aplikasi tersebut dan jangan pernah menggunakan bahan yang tanggal kedaluwarsanya sudah lewat).
 - Pengawaminyakan pada sisi basah harus selalu dilakukan pada kulit hewan berbulu tipis dan belahan kulit dengan zat pengawaminyak. Pada kulit hewan berbulu tebal, pengawaminyakan harus dilakukan jika % kandungan minyak alami tidak terkonfirmasi di bawah 3% dengan melakukan pengujian kandungan minyak.
 - Jaga pH dalam proses netralisasi agar serendah mungkin untuk setiap barang kulit.
 - Penggunaan amonia harus dihindari dan digantikan dengan zat pendispersi. Jika tidak mungkin, pH akhir yang tepat dan pencucian secukupnya akan mengimbangi efeknya. Pastikan untuk menyeimbangkan pH akhir ke kisaran 3.5-4.0, dan kulit harus terendam dalam wadah cukup lama selama proses penyeimbangan pH agar mendapatkan pH yang sesuai pada seluruh penampangnya.
 - Selesaikan pemrosesan sisi basah pada kondisi pH rendah (3.5 – 4.0).
 - Hindari penggunaan pemutih oksidatif selama dan setelah langkah penyamakan.
 - Hindari akumulasi kromium bebas pada permukaan kulit dengan mencucinya setelah langkah netralisasi, setelah setiap tindakan untuk mencapai kekedapan air pada sisi basah, dan pada akhir pemrosesan sisi basah.
 - Pertimbangkan kemungkinan untuk memberi perlindungan tambahan terhadap oksidasi melalui beberapa opsi berikut:
 - Tambahkan bahan kimia antioksidan dalam proses penyamakan ulang (misalnya, tanin nabati).
 - Tambahkan zat antioksidan fenolik-lipidik ke dalam campuran peminyakan.
 - Tambahkan zat pereduksi (yang berbasis asam iso-askorbat) pada ujung sisi basah (jangan pernah mencuci kulit setelah diberi tindakan ini atau membuatnya terpapar suhu tinggi).
 - Sodium ditionit dan sodium metabisulfit (sebagai zat pemutih) juga dapat membantu mereduksi Cr(VI).
- Tindakan-tindakan di atas akan menjamin perlindungan barang kulit jadi terhadap transformasi Cr(III) residual menjadi Cr(VI). Namun, sangat disarankan untuk menghindari penyimpanan dan pengangkutan kulit di lingkungan udara yang sangat tercemar oleh gas pengoksidasi, seperti ozon, nitrogen oksida, dan sulfur oksida. Disarankan juga untuk menyimpan kulit suede/kulit samakan krom di tempat teduh dengan sirkulasi udara yang mencukupi untuk meminimalkan risiko paparan sinar UV dan lingkungan bersuhu tinggi. Hal ini juga berlaku untuk pabrik Tingkat 1 dan Tingkat 2.

Alternatif yang Lebih Aman

- Seperti yang telah disebutkan di atas, ada beberapa alternatif untuk proses penyamakan berbasis krom. Namun, berbagai alternatif tersebut mungkin akan menghasilkan kulit dengan karakteristik performa yang sangat berbeda. Bahan kimia dan proses alternatif juga memiliki efek lingkungan dan keselamatan tersendiri yang patut dipertimbangkan.
- Ada banyak alternatif untuk pigmen dan pewarna kromat. Sebagian besar penyuplai bahan kimia utama telah menghentikan produksi zat warna kromat ini.
- Untuk bahan wol, terdapat banyak mordan pascapewarnaan alternatif, selain kromat, termasuk kalium aluminium sulfat, aluminium asetat, dan besi sulfat. Upayakan bersama penyuplai bahan kimia dan pewarna Anda untuk mengonfirmasi bahwa alternatif yang dipilih telah sesuai dengan ZDHC MRSL.⁵

Referensi

¹ Zat-zat yang dibatasi dalam REACH.

<https://echa.europa.eu/substances-restricted-under-reach/-/dislist/details/0b0236e1807e2bc1>

² Jurnal Resmi Uni Eropa - PERATURAN KOMISI (UE) 2018/1513.

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018R1513> Diakses pada April 2019

³ Organisasi Kesehatan Dunia, Badan Penelitian Kanker Internasional. "Monografi IARC tentang Evaluasi Risiko Karsinogenik pada Manusia: Kromium, Nikel dan Pengelasan." Volume 49 (1990). <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol49/mono49-1.pdf>

⁴ Apparel and Footwear International RSL Management Group Restricted Substances List (AFIRM RSL) <http://afirm-group.com/afirm-rsl/>

⁵ ZDHC Manufacturing Restricted Substances List (ZDHC MRSL) https://www.roadmaptozero.com/mrsl_online/

⁶ Compte, I.; Cuadros, R.; Izquierdo, F.; Combalia, F.; Bacardit, A. 2022. A Simple Test to Determine the Propensity of a Fatliquor to Trigger the Formation of Chromium VI in Leather. *Journal of the American Leather Chemists Association (JALCA) Journal*, 117: 480-488. <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/6294>