

A PRESENÇA DO CROMO NAS EMBALAGENS METÁLICAS

Daniela Mary Yamashita

O cromo é um metal de transição da tabela periódica que não é encontrado na forma livre na natureza e sim como parte integrante de minerais como a cromita (FeOCr_2O_3), o mineral mais importante comercialmente para a obtenção do cromo.

Na natureza, o cromo se apresenta de forma mais estável nos estados de oxidação 3+ e 6+. O cromo na sua forma trivalente representa um nutriente essencial ao organismo humano, sendo que o mínimo que o homem necessita está estimado em 1 $\mu\text{g}/\text{dia}$ (HARRISON, 2001). Por outro lado, doses elevadas podem ser prejudiciais à saúde, levando ao seu acúmulo nos rins e no fígado.

A exposição aguda a compostos de cromo hexavalente (ingestão de 1 a 5 g) pode resultar em úlceras cutâneas, doenças gastrointestinais, convulsões, mutação, câncer pulmonar, afetar o crescimento e ainda levar à morte (WHO, 2003).

É importante, portanto, que se diferenciem esses dois estados no que diz respeito à sua toxicidade e uma análise específica é recomendada para uma avaliação mais criteriosa do material em estudo.

Aplicações industriais do cromo

O cromo e os cromatos derivados de minerais como a cromita são utilizados em muitas categorias de trabalho, como o processo de galvanoplastia, tanto para fins estéticos como para proteção à corrosão, em ligas metálicas principalmente com o ferro e o níquel para formar o aço inoxidável ou com outros metais para formar ligas especiais. Podem ser citadas outras aplicações de compostos de cromo: fabricação de pigmentos, tratamento do couro, agentes antioxidantes, inibidores da corrosão, preservantes da madeira, reagentes químicos em geral e fabricação de elementos refratários, sendo que a indústria metalúrgica é a principal utilizadora do cromo no Brasil (WÜNSCH, 1995).

No setor de embalagens metálicas para alimentos e bebidas, o cromo está presente nas folhas de aço cromadas, folhas-de-flandres, algumas ligas de alumínio, vernizes, vedantes e em alguns pigmentos e aditivos para tintas.

Embalagens metálicas

Nas folhas-de-flandres o cromo é aplicado sobre a camada de estanho livre através de um tratamento químico ou eletroquímico utilizando-se uma solução de dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), formando uma camada de óxidos de cromo e cromo metálico, processo conhecido como tratamento de passivação. Essa camada tem a finalidade de proteger a camada de estanho contra a corrosão, inibir o crescimento de óxidos de estanho, favorecer a aderência dos vernizes e tintas de litografia e ainda prevenir a formação de manchas de sulfuração (DANTAS *et al.*, 1999). A espessura dessa camada tem aproximadamente de 1 a 2 nm, e pode conter diferentes teores de

compostos de cromo, que normalmente variam de 3,5 mg/m² a 8,0 mg/m², salvo requisitos específicos de utilização (ABNT, 2010).

Teoricamente, o processo de passivação das folhas-de-flandres não causa disponibilidade de Cr(VI) para o meio ambiente, uma vez que na produção desse material a deposição do cromo metálico e do cromo trivalente é realizada em banho eletrolítico de Cr(VI), etapa intermediária, com posterior redução à sua forma metálica ou para a forma trivalente na eletrodeposição (CEN, 2000).

SÉBY *et al.* (2003) levantaram a hipótese de que a camada protetora passivante de sistemas de fixação de peças de automóveis, como por exemplo o parafuso, apesar de ser formada pelo cromo na forma trivalente, pode apresentar também cromo VI residual. Isso pode levantar suspeita de que o mesmo pode ocorrer em folhas cromadas e folhas-de-flandres, apesar de se tratar de diferentes materiais e processos diferentes de fabricação.

Devido aos efeitos nocivos do cromo para o ser humano, estudos vêm sendo realizados para substituição do cromo como agente passivante por revestimentos considerados ambientalmente amigáveis. Pré-tratamentos com compostos de titânio (CATALÁ *et al.*, 2005) e titânio, zircônio, cério e oxalatos (ALMEIDA *et al.*, 2004) foram testados, sendo que as melhores performances foram obtidas com os revestimentos de titânio e cério. De acordo com Catalá *et al.* (2005) a passivação da folha-de-flandres feita com compostos de titânio e posterior envernizamento oferece boas perspectivas para seu uso. Entretanto, para aceitação dos novos tratamentos de passivação em folhas-de-flandres para alimentos enlatados pela indústria alimentícia, experimentos com maiores períodos de condicionamento devem ser testados para assegurar a eficiência da substituição.

Nas folhas cromadas o cromo é eletrodepositado sobre o aço-base a partir do ácido crômico (CrO₃), em ambas as faces, formando uma camada de cromo metálico e logo acima uma camada de óxidos de cromo, totalizando cerca de 15 nm de espessura. A camada de cromo das folhas cromadas teoricamente também não disponibiliza o elemento na forma hexavalente para o meio ambiente, pois durante o processo de deposição, o cromo VI originário do ácido crômico é reduzido para o estado trivalente.

Nas embalagens de alumínio o cromo é encontrado em ligas ou como impureza, sendo que sua presença nas ligas tem o objetivo de auxiliar na resistência mecânica do material, na resistência à corrosão e na significativa melhora da soldabilidade do alumínio (DANTAS *et al.*, 1999). Tratamentos superficiais são realizados com sais de cromo trivalente, aprovados para uso em embalagens de alimentos, portanto o cromo VI não é encontrado nessas embalagens. Além disso, seu comportamento químico frente à incineração ou quando em aterros sanitários impede a oxidação para a forma mais tóxica (CEN, 2000). Aparentemente a concentração de cromo hexavalente em embalagens que contenham ligas de alumínio está abaixo do limite permitido e é, portanto, insignificante.

Em uma embalagem metálica também são encontrados materiais orgânicos, os quais englobam os vernizes, vedantes e tintas de impressão. Os vernizes são utilizados como barreiras protetoras da interação lata/alimento minimizando possíveis reações de sulfuração ou corrosão interna da lata ou contaminação do alimento por metais. Quando aplicados externamente protegem a lata contra a corrosão causada pelo meio em que ela se encontra. Além de sua ação protetora, permite que as folhas metálicas possuam menor revestimento de estanho ou ainda que não sejam revestidas, refletindo em uma redução do custo da embalagem. Um verniz é composto basicamente de uma ou mais resinas, solvente, aditivos, utilizados para conferir ao verniz características especiais e pigmentos, utilizados para conferir cor e certas propriedades de melhoria (DANTAS *et al.*, 1999).

O vedante é uma dispersão de borracha natural (látex) ou sintética, cargas e aditivos em água ou solvente orgânico. Ele é utilizado como elemento vedante em tampas metálicas para frascos plásticos ou de vidro e na recravação de latas, preenchendo todos os espaços vazios, garantindo assim o fechamento hermético da lata. Sem a presença do vedante, a recravação por si só não

seria suficiente para evitar a entrada de bactérias, contaminantes e de alguns gases como o oxigênio bem como não impediria a saída de líquidos, alimentos e do vácuo – necessário para manter a integridade do alimento envazado (DANTAS *et al.*, 1999 e SILVEIRA, 2008).

As tintas são usadas para proteger a lata, decorá-la e passar as informações necessárias sobre os produtos embalados para o consumidor. Elas podem ser aplicadas diretamente no material metálico (litografia) ou podem estar nos rótulos fixados nas latas.

Em tese, os metais chumbo, cádmio, mercúrio e cromo VI estão presentes em tintas como impurezas de algum componente ou podem ser adicionados intencionalmente na forma de pigmentos, biocidas ou aditivos. Os pigmentos de vernizes e vedantes também podem conter esses metais. Há alguns anos, por exemplo, os cromatos de chumbo eram utilizados como pigmentos, compostos orgânicos de mercúrio como fungicidas e compostos orgânicos de chumbo como secantes. Estudos mais atuais mostram que caso existam teores desses metais em pigmentos, a quantidade é mínima e eles aparecem como impurezas (CEN, 2000).

Diretiva 94/62/EC

A diretiva europeia relativa às embalagens e resíduos de embalagens (Diretiva 94/62/EC), lançada pelo Conselho da União Europeia de 20 de dezembro de 1994 e pelo Parlamento Europeu, impõe limites para a concentração total de quatro diferentes metais tóxicos que podem ser encontrados nas embalagens de alimentos e seus resíduos. São eles: chumbo (Pb), cromo hexavalente (Cr(VI)), cádmio (Cd) e mercúrio (Hg) e a concentração total desses metais, juntos, não deve ultrapassar 100 ppm em peso. Portanto, nos países os quais a diretiva tem alcance existe um controle do uso desses metais nas embalagens, entretanto não é possível garantir que os países fora de sua abrangência sigam corretamente esses requisitos.

O descarte de materiais que contenham o elemento na sua forma hexavalente em aterros sanitários pode levar à contaminação de solo, lençóis freáticos, rios e outros meios naturais, o que representa um risco para a saúde humana caso exista contato com essas fontes. A situação se agrava com a falta de padronização de coleta seletiva de resíduos. Apesar das iniciativas isoladas, ainda não há um controle do que deve ser separado para reciclagem e o que chega aos aterros sanitários.

Especiação de cromo VI

A determinação do cromo total em uma amostra não é indicador do potencial toxicológico de uma embalagem. Uma vez que o cromo hexavalente é o estado de oxidação desse elemento que representa maior risco para a saúde humana, faz-se necessário uma análise exclusiva dessa espécie, chamada de especiação. Uma especiação química consiste na combinação de duas técnicas, que devem ser empregadas na ordem apresentada: separação e detecção da espécie estudada. Existem diversas técnicas de separação que podem ser utilizadas, sendo que a cromatografia e a extração com reagentes são alguns exemplos, dependendo da matriz da amostra. Como técnicas de detecção são exemplos a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e a Espectrofotometria de UV-Visível (UV-Vis).

Para amostras sólidas, a separação do cromo VI fica restrita à extração com um reagente que possua características as quais garantirão que apenas essa espécie seja disponibilizada para o meio. Hoje, a combinação entre uma técnica de extração e uma técnica de determinação de Cr(VI) para amostras sólidas ainda não está estabelecida, não sendo possível implantar uma metodologia baseada em normas ou legislação.

Entretanto trabalhos independentes tentam encontrar um meio de se determinar essa espécie em amostras sólidas, como fez Matos (2006). Em seu trabalho, foi descrito um procedimento para

determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras de solo, cimento, derivados de cimento (ceramicola, cimenticola e rejunte), peças de compressores de geladeira e multimistura. Para a extração de Cr(VI) foi utilizada uma solução extratora alcalina de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o meio básico garantiu que não ocorresse a conversão das espécies ($\text{VI} \rightarrow \text{III}$). O cromo VI extraído foi quantificado em espectrofotômetro UV-Vis após reação com 1,5 – difenilcarbazida, agente complexante que confere cor violeta ao se ligar com o cromo na sua forma hexavalente.

Com base nesse trabalho, o CETEA testou uma amostra de folha-de-flandres e três de pigmentos quanto à presença do Cr(VI) após a extração com solução alcalina de carbonato de sódio e determinação de cromo em espectrofotômetro UV-Vis (MORENO, 2009). Para a amostra de folha-de-flandres foi encontrada uma média entre as repetições de 15,5 ppb e para as amostras de pigmento foram encontradas as médias: amostras 1, 2 e 3: 3,5; 3,4 e 3,3 ppm, respectivamente. O procedimento de especiação utilizado para amostras metálicas e pigmentos se mostrou satisfatório, mas deve ainda ser otimizado em alguns parâmetros, sendo um deles a sua exatidão. A dificuldade em se encontrar materiais certificados de referência de amostras sólidas contendo Cr(VI) mostra-se um obstáculo para o aperfeiçoamento da técnica.

Ainda assim, o método testado representa uma possível alternativa para detecção de cromo VI em amostras metálicas e pigmentos, mas a confirmação de sua eficiência deverá ser comprovada com maior quantidade de avaliações. Além disso, é interessante que sejam realizados também testes experimentais para outras matrizes, como vernizes e litografias de latas.

Referências bibliográficas

ALMEIDA, E.; COSTA, M. R.; CRISTOFARO, N.; MORA, N.; BASTIDAS, J. M.; PUENTE, J. M. Environmentally friendly coatings for tinplate cans in contact with synthetic food media. **JCT Research**, 2004. 1(2): 103-109p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 6665**: folhas laminadas de aço-carbono revestidas eletroliticamente com estanho ou cromo ou não revestidas - especificação. Rio de Janeiro, 2010. 23 p.

CATALÁ, R.; ALONSO, M.; GAVARA, R.; ALMEIDA, E.; BASTIDAS, J. M.; PUENTE, J. M.; CRISTAFORO, N. Titanium-passivated tinplate for canning foods. **Food Science and Technology International**, 2005. 11(3): 223-227p.

DANTAS, S. T.; GATTI, J. A. B.; SARON, E. S. **Embalagens metálicas e a sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: CETEA/ITAL, 1999. 232 p.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION – CEN. CR 13695-1:2000: packaging requirements for measuring and verifying the four heavy metals and other dangerous substances present in packaging and their release into the environment – Part 1: Requirements for measuring and verifying the four heavy metals present in packaging. Brussels, 2000. 65 p.

HARRISON, N. Inorganic contaminants in food. In: WATSON, David H. (Ed.). **Food Chemical Safety**. Vol 1: Contaminants. Cambridge, UK: CRC / Woodhead, 2001. Chapter 7, p. 148-168.

MATOS, W. O. **Estudo de procedimentos analíticos para determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras sólidas**. 2006. 79pf. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

MORENO, Carolina M. **Implantação de método para determinação de cromo hexavalente em embalagens para alimentos e seus componentes, destinados ao descarte**. Campinas: ITAL/CETEA, jul. 2009. Relatório parcial FAPESP processo nº. 2008/04258-4

SÉBY, F.; GAGEAN, M.; GARRAUD, H.; CASTETBON, A.; DONARD, O. F. X. Development of analytical procedures for determination of total chromium by quadrupole ICP-MS and high-

resolution ICP-MS, and hexavalent chromium by HPLC-ICP-MS, in different materials used in the automotive industry. *Anal. Bioanal. Chem*, 2003. 377:685-694p.

SILVEIRA, R. **Controle e qualidade para fundos de latas redondas, quadradas e fibrolatas.** Grace Brasil Ltda. 2008, 25 p.

THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste of 20 December 1994. *Official Journal*, L 365, p. 0010 - 0023, 31 dec.1994.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Chromium in drinking-water.** Geneva: World Health Organization, 2003. 13 p. WHO/SDE/WSH/03.04/04. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium.pdf>. Acesso em: 12 abr. 2011.

WÜNSCH, V. F. Riscos ocupacionais e câncer de pulmão. *Jornal de Pneumologia*, 1995. 21(1): 34-42p.