

DETERMINAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE EM EMBALAGENS PARA ALIMENTOS

Daniela Mary Yamashita

Pesquisadora Analítico-Tecnológica - Cetea

Sílvia Tondella Dantas

Gerente da Área de Embalagens Metálicas e de Vidro - Cetea

Carolina Melo Moreno

Aluna de Iniciação Científica FAPESP 2009

O Conselho da União Europeia e o Parlamento Europeu introduziram em 20 de dezembro de 1994 uma diretiva relativa às embalagens e resíduos de embalagens (Diretiva 94/62/EC) que impõe limites para a concentração total de quatro 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). De acordo com essa diretiva, a somatória da concentração desses metais não deve ultrapassar 100 ppm em peso.

A norma CR 13695-1:2000 (CEN, 2000) apresenta os requisitos aplicáveis à medição e verificação dos quatro metais pesados presentes nas embalagens e sua liberação para o ambiente. Ela indica os diferentes tipos de embalagens para alimentos e o potencial poluidor desses materiais com relação aos metais citados, sendo que seu campo de aplicação abrange somente os países europeus. Ainda assim é uma boa base para orientação sobre o assunto para outros países, como o Brasil, por exemplo, onde a sistemática da reciclagem ainda não está totalmente organizada e grande parte dos resíduos que poderiam ser reciclados são dispostos em aterros sanitários e lixões.

A decomposição da embalagem como consequência do seu descarte e a posterior lixiviação dos seus componentes pode gerar migração desses metais para o solo, levando à contaminação de águas subterrâneas, rios e outros ambientes, o que pode gerar malefícios devido ao caráter tóxico destas substâncias.

O elemento químico cromo se encontra em diferentes estados de oxidação, sendo estável principalmente como Cr^{3+} e Cr^{6+} . A diferenciação entre esses estados é muito importante, pois a toxicidade do estado hexavalente comparado com o estado trivalente é significativamente maior. Na forma trivalente o Cr apresenta funções biológicas essenciais ao organismo animal e humano. Por outro lado, na forma hexavalente ele se torna altamente tóxico e nocivo, dependendo de sua concentração.

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não degradáveis, de maneira que podem se acumular nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade.

A presença do cromo nos seres humanos pode gerar dermatites e úlceras cutâneas quando em exposições ocupacionais, a curto prazo, e perfuração do septo nasal em exposições a longo prazo. Já em exposições agudas, por via oral, podem ocorrer vômitos, diarreias com hemorragia intestinal grave (LARINI, 1987). O

elemento pode entrar no organismo por via oral, dérmica ou pulmonar e sua absorção depende do estado de oxidação em que se encontra. Por exemplo, a absorção gastrointestinal do Cr^{6+} é maior que a do Cr^{3+} .

De acordo com a norma CR 13695-1:2000 (CEN, 2000), embalagens de vidro, alumínio, papel e papelão são isentas de cromo hexavalente e, portanto, não são fontes de contaminação por esse elemento neste estado de oxidação. Não foram encontrados registros de casos atuais em que a concentração desses metais exceda os limites de tolerância em tintas para impressão em embalagens (CEN, 2000).

Os materiais plásticos fabricados após a implantação da diretiva 94/62/EC também estão praticamente isentos de metais tóxicos, sendo os plásticos azuis claros e brancos, livres desses elementos. As únicas fontes possíveis de metais para plásticos são os pigmentos, lubrificantes e materiais adicionados, como os aditivos de carbonato de cálcio (CEN, 2000).

Segundo a norma, em latas produzidas com folha de flandres, o revestimento e a camada de cromo não causam a disponibilidade de Cr(VI) para o meio ambiente, uma vez que a deposição de Cr metálico e Cr(III) é realizada em banho eletrolítico de Cr(VI) , etapa intermediária do processo. O Cr(VI) é então reduzido para a forma metálica e para a forma trivalente na eletrodeposição.

Os dados informados são assegurados pela norma para os países europeus, onde ela deve obrigatoriamente prevalecer, mas não necessariamente para os países dos outros continentes. Torna-se importante, portanto, investigar a presença dos metais em questão, nas quantidades máximas estabelecidas na diretiva, em embalagens em geral.

A norma apresenta diferentes métodos analíticos para a determinação do teor dos quatro metais em amostras de embalagens dos diferentes materiais existentes, assim como a forma de preparação das amostras. Dentre eles estão os métodos não destrutivos que necessitam apenas da preparação inicial das amostras, como a separação dos componentes da embalagem, corte, moagem e mistura para homogeneização, como a fluorescência de raios-X, por exemplo.

Métodos espectrométricos como a espectroscopia de absorção atômica, espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrofotometria de UV-Visível requerem, após o preparo inicial, a digestão da amostra, que pode ser feita pelo método convencional (digestão por sistema aberto) ou por micro-ondas (sistema fechado), ambos utilizando-se de ácidos inorgânicos. Após a digestão, a análise é realizada na solução aquosa, entretanto a norma não especifica um método único para a detecção dos metais.

Os métodos de lixiviação requerem um preparo básico da amostra que pode consistir de corte, moagem e/ou peneiramento. Exceto para os lixiviados, os métodos listados anteriormente não permitem a separação das espécies III e VI do cromo.

A determinação do estado de oxidação VI do cromo em embalagens ou resíduos de embalagens e seus componentes que são destinados a aterros sanitários não reaproveitados no Brasil é relevante, uma vez que para os demais metais (Pb, Cd e Hg) a determinação já está bem estabelecida.

Para a diferenciação das espécies é necessário o uso da técnica de especiação química elementar, que consiste no conjunto de etapas que precedem a identificação e a determinação das espécies químicas presentes em uma amostra. Nesses estudos, algumas condições devem ser seguidas para o sucesso da análise, principalmente nas etapas de amostragem, armazenamento e preparação das amostras.

Comumente procedimentos para a especiação química elementar consistem em combinar e/ou acoplar sistemas, nos quais se têm as separações antes da detecção seletiva propriamente dita, conforme mostra a Figura 1.

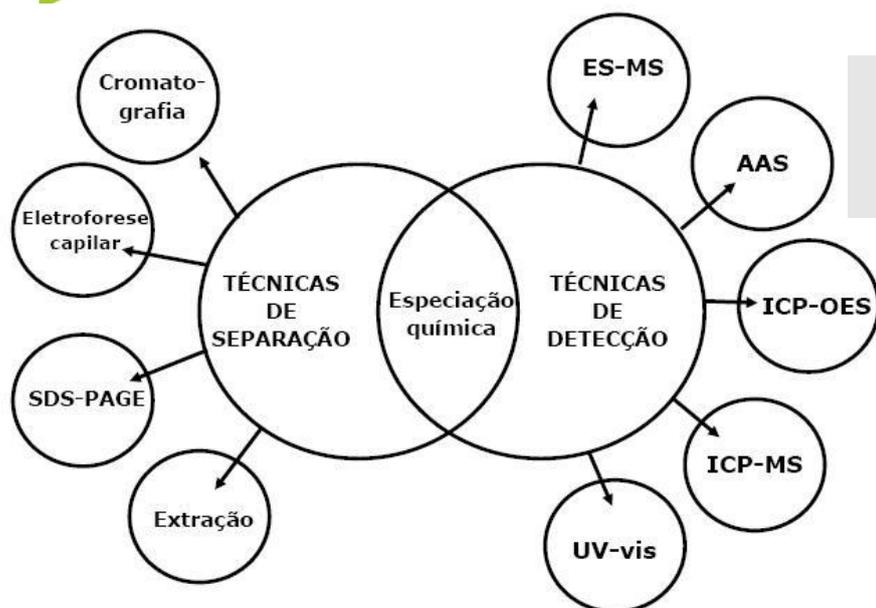


FIGURA 1. Diagrama representativo das principais técnicas de separação e detecção usadas para especificação química (NAOZUKA, 2008).

Técnicas de separação baseiam-se nas diferentes propriedades das espécies químicas, tais como tamanho, afinidade, carga e hidrofobicidade. Detectores sensíveis e seletivos para a determinação dos elementos, acoplados ou não aos sistemas de separação, fornecem informações sobre as diferentes formas de um elemento na amostra.

Cromatografia, eletroforese capilar, eletroforese em gel de poliacrilamida com dodecil sulfato de sódio (SDS-PAGE) e extração são procedimentos de separação mais aplicados em estudos de especificação.

Para amostras líquidas, os procedimentos citados podem ser mais facilmente aplicados. No caso da análise de embalagens, existe uma complicação que é a manutenção das espécies, sem ocorrência de conversão entre elas, durante a etapa de extração. É preciso garantir que a espécie extraída seja a mesma do foco do estudo.

Matos (2006) descreveu um procedimento para extração de Cr(VI) utilizando uma solução extratora alcalina de carbonato de sódio (Na_2CO_3) para contato com as amostras sólidas de solo, cimento, derivados de cimento (ceramicola, cimentcola e rejunte), peças de compressores de geladeira e multimistura. O meio básico garantiu que não houvesse a conversão da forma hexavalente para a trivalente. A autora quantificou o Cr(VI) utilizando um espectrofotômetro UV-Visível, após reação da amostra com o reagente 1,5 – difenilcarbazida, formando um composto violeta.

Moreno (2009) testou a solução extratora alcalina utilizada por Matos (2006) em amostras de folhas de flandres e folhas de alumínio, utilizadas na fabricação de embalagens metálicas para produtos alimentícios, e em três amostras diferentes de pigmentos para tintas, dos quais havia conhecimento prévio sobre a existência de teores de cromo. As amostras dos materiais metálicos foram cortadas em pedaços pequenos e as amostras de pigmentos em pó foram homogeneizadas. Após a preparação foram mantidas dentro da solução extratora em ebulição por um tempo determinado e o teor de cromo VI extraído foi determinado através da Espectrofotometria de UV-Visível.

Para a quantificação do Cr(VI) foi utilizada a solução de 1,5 – difenilcarbazida (DFC) como reagente cromogênico. Um reagente cromogênico ideal é aquele considerado seletivo, ou seja, que reage com um limitado número de metais e produz a coloração adequada, idealmente com somente um único elemento, quando estabelecidas as condições requeridas à reação.

O cromo (VI) é determinado com boa sensibilidade (limite de detecção, LOD = $10 \mu\text{g.L}^{-1}$) e seletividade pelo método da difenilcarbazida com detecção por espectrofotometria de absorção na região de luz visível. Esse método é aplicado para a quantificação de amostras com baixas concentrações do elemento. O método baseia-se na reação do reagente DFC (1,5 – difenilcarbazida) em meio ácido com Cr(VI) produzindo uma coloração violeta. A reação de Cr(VI) com DFC é um dos melhores métodos colorimétricos para a determinação de Cr(VI). A reação é rápida e seletiva, pois em condições ácidas a DFC reage com poucos metais. Além disso, outros elementos que são complexados por DFC têm coloração diferente da apresentada pelo complexo de Cr(VI), minimizando os riscos de interferência durante a determinação colorimétrica.

Moreno (2009) concluiu que o método de extração de cromo hexavalente utilizando solução alcalina de Na_2CO_3 garante a estabilidade deste íon e, além disso, pode ser utilizado para diversos tipos de amostras. Matos (2006), em sua tese, descreveu diversos testes de estabilidade dos íons Cr(III) e Cr(VI) frente ao método de extração proposto e, em todos eles, obteve resultados que garantiram sua viabilidade.

O método colorimétrico é um método prático, rápido e de fácil operação. A padronização do tempo de reação e o volume de DFC a ser adicionado às amostras foram fatores considerados como importantes durante as análises realizadas por Moreno (2009).

Em relação às amostras analisadas, foi constatado que a concentração de cromo hexavalente em alumínio e folha de flandres é baixa e não é preocupante do ponto de vista de saúde pública, uma vez que se manteve na faixa de ppb. A diretiva europeia 94/62/EC impõe para a somatória da concentração dos metais chumbo (Pb), cromo hexavalente (Cr(VI)), cádmio (Cd) e mercúrio (Hg) 100 ppm em peso e, portanto, conclui-se que, em tese, a presença do cromo no estado hexavalente nas matrizes de alumínio e folha de flandres atende ao limite estabelecido.

Já para as amostras de pigmento, a concentração obtida para as três amostras avaliadas giraram em torno de valores menores que 10 mg.kg^{-1} (ppm). Apesar de ser um valor pequeno em relação ao máximo de 100 ppm estabelecido pela norma europeia, é preocupante frente à larga utilização dos pigmentos em embalagens para alimentos, cosméticos e produtos diversos, muitas vezes descartados no meio ambiente. Sendo assim, é indicado que o valor de concentração do cromo hexavalente seja verificado nos pigmentos em geral utilizados em embalagens para diferentes finalidades.

REFERÊNCIAS

- 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.
- LARINI, L. 1987. **Toxicologia**. Manole, São Paulo, 315 p.
- MATOS, W. O. **Estudo de procedimentos analíticos para determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras sólidas**. 2006. 79p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- MORENO, C. M. **Implantação de método para determinação de cromo hexavalente em embalagens e seus componentes, destinados ao descarte**. Fapesp – Processo n. 2008/04258-4 – Relatório parcial. Campinas: Ital/Cetea, 2009. (Projeto de Iniciação Científica).
- NAOZUKA, J. **Especiação química elementar em castanha-do-Pará, coco e cupuaçu**. 2008. 111 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- 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.