

A Utilização do Cromo VI em Folhas de Aço

Gabriela Cestari
Pesquisadora do Cetea

O cromo foi descoberto em 1797 pelo químico francês Nicolas-Louis Vauquelin como sendo um metal duro de aço cinza, utilizado em diversas ligas para aumentar a resistência à corrosão em temperatura ambiente e temperaturas altas. É o sexto elemento mais abundante na crosta terrestre, onde se combina com ferro e oxigênio na forma de minério de cromita. Os estados de oxidação do cromo mais comuns e estáveis são Cr^{3+} e Cr^{6+} . O cromo, no minério de cromita, está no estado trivalente e possui grande utilização na indústria metalúrgica, produção do aço inoxidável e outras ligas especiais (GREGERSEN, 2023).

No segmento de embalagens metálicas, o cromo está presente principalmente nas superfícies de folhas cromadas e folhas de flandres, atribuindo melhor resistência à corrosão das mesmas.

As folhas cromadas foram desenvolvidas no Japão no início da década de 1960, como consequência de estudos e pesquisas para encontrar alternativas de uso em relação às folhas de flandres. O revestimento de cromo metálico é aplicado no aço-base eletroliticamente, através da passagem da bobina de aço em tanques contendo uma solução à base de sais de cromo e ânodos insolúveis para fechamento do circuito elétrico. A corrente elétrica aplicada ao sistema permite a eletrodeposição de cromo metálico sobre o aço. Logo após esta etapa, o material sofre uma passivação eletrolítica à base de sais de cromo, sendo eletrodepositada uma fina camada de óxidos de cromo sobre a camada de cromo metálico em cada superfície da folha, com o objetivo de melhorar a resistência à oxidação e melhorar a adequação para o envernizamento e impressão (ABEAÇO, 2010; EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2022).

No final do processo, o material recebe um filme de óleo, com a finalidade de facilitar o manuseio durante o deslizamento e/ou separação das folhas nas linhas de fabricação de latas, conferindo maior proteção contra abrasão e riscos (ABEAÇO, 2010).

Durante a eletrodeposição do cromo metálico sobre as folhas, o cromo hexavalente utilizado é reduzido ao estado trivalente, não disponibilizando o Cr^{6+} ao meio ambiente (CEN, 2000).

Os efeitos nocivos do cromo à saúde estão principalmente relacionados ao estado de valência do metal no momento da exposição. É fundamental a diferenciação entre os compostos Cr^{3+} e Cr^{6+} , pois o composto em estado hexavalente é prejudicial se comparado ao estado trivalente. Estudos realizados em humanos expostos aos dois estados do cromo estabeleceram claramente que apenas o Cr^{6+} , após inalado, aumenta o risco de câncer de pulmão (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2000).

A embalagem metálica não é a única fonte de cromo, algumas fontes de cromo na dieta são grãos integrais, vegetais (brócolis, espinafre e cogumelos), fígado, carnes processadas, frango, gema de ovo, queijo, melado, mel, suco de uva, especiarias, cereais, pão integral, batata, cenoura, banana e mirtilo (MEHRI; MARJAM, 2013). Não há comprovação de que o cromo presente normalmente nos alimentos, ou ainda, migrado a partir de utensílios de cozinha em aço inoxidável para os alimentos, cause danos à saúde (REILLY, 2002). Em contrapartida, a forma do Cr hexavalente é extremamente tóxica (INTERNATIONAL LABOUR OFFICE GENEVA, 2003; STELLMAN, 2011).

Segundo estudos feitos pela empresa alemã produtora de aço para embalagens, ThyssenKrupp, em 2020, é possível substituir a produção atual das folhas de aço cromada conhecidas como TFS (Tin Free Steel), para um processo de produção livre de Cr^{6+} , a partir de um processo que se baseia na utilização de Cr^{3+} , denominado de TCCT (Trivalent Chromium Coating Technology), que significa tecnologia de revestimento de cromo trivalente.

Na tecnologia TCCT, é feita uma eletrodeposição utilizando o Cr^{3+} como eletrólito, formando uma camada de cromo metálico e, logo acima, uma camada de óxido de cromo, com propriedades de superfície e aparência semelhantes ao TFS, como: aparência visual homogênea, boa adesão a revestimentos orgânicos, boa molhabilidade, compatibilidade de esterilização, resistências a manchas de sulfetos, entre outros (THYSSENKRUPP, 2020).

A Figura 1 ilustra os dois tipos de processos semelhantes mencionados acima.

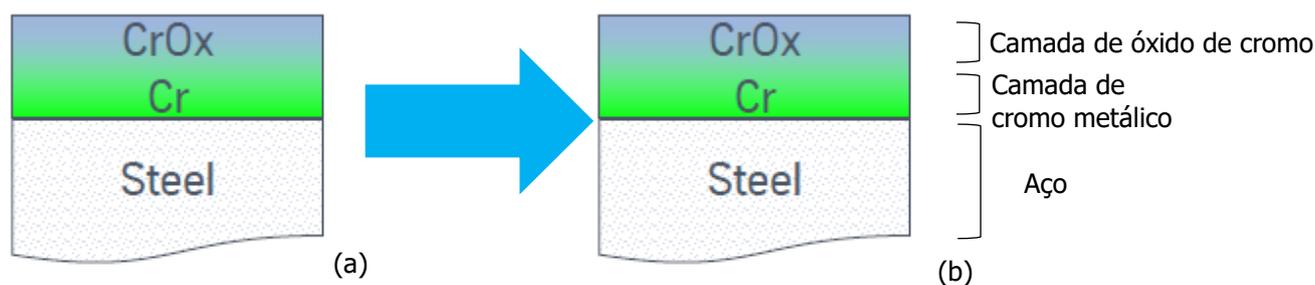


FIGURA 1. Folha cromada TFS de um processo utilizando revestimento de Cr^{6+} (a) e folha cromada TCCT de um processo de Cr^{3+} com propriedades de revestimento semelhantes ao TFS (b) (THYSSENKRUPP, 2020).

De acordo com a revisão da norma da União Europeia (EN 10202:2022), o uso de um processo trivalente, como alternativa livre de substituição do uso do Cr^{6+} , é permitido em alguns países, como: Áustria, Bélgica, Bulgária, Croácia, Chipre, República Tcheca, Dinamarca, Estônia, Finlândia, França, Alemanha, Grécia, Hungria, Islândia, Irlanda, Itália, Letônia, Lituânia, Luxemburgo, Malta, Holanda, Noruega, Polônia, Portugal, República da Macedônia do Norte, Romênia, Sérvia, Eslováquia, Eslovênia, Espanha, Suécia, Suíça, Turquia e Reino Unido.

As folhas de flandres, após a etapa de estanhamento, são normalmente submetidas a um tratamento de passivação, no qual pode ser realizado por deposição eletroquímica ou por imersão em solução de compostos de cromo. Esse tratamento tem por finalidade proteger a camada de estanho contra a corrosão, inibir o crescimento de óxido de estanho, favorecer a aderência de vernizes, tintas e litografias e prevenir a formação de manchas de sulfuração (GATTI; DANTAS, 2018).

Como alternativa de passivação livre de cromo, pode-se realizar o tratamento de passivação com titânio/zircônio, no qual um filme protetor de óxido de Ti/Zr é depositado em cada superfície da folha, com o objetivo de melhorar a resistência à oxidação e melhorar a superfície de envernizamento e impressão.

A espessura da camada de passivação é controlada através do teor de titânio, que deve estar entre $0,8 \text{ mg/m}^2$ a $1,2 \text{ mg/m}^2$ (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2022).

De acordo com a norma EN 10202:2022, existem dois tipos de passivação de folha de flandres que podem ser utilizadas: a folha de flandres com titânio sem etapa de condicionamento e a folha de flandres com titânio, onde a passivação é precedida por uma etapa de condicionamento, em que é submetida a um tratamento anódico em carbonato de sódio. A segunda opção é recomendada para latas de alimentos submetidos ao processo de esterilização em autoclave (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2022).

No Brasil, ainda não é permitida a substituição do cromo hexavalente para o cromo trivalente em folhas cromadas e/ou folhas de flandres, mas acredita-se que devido à discussão global em torno do assunto, logo o Brasil seguirá essa recomendação e as empresas fabricantes e usuárias de latas precisam estar atentas ao tema.

Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM DE AÇO. Nosso aço: uma história para ser contada. São Paulo, SP: Abeaço, 2010. 146 p.

CEN EUROPEAN STANDARDIZATION COMMITTEE. CR 13695-1:2000: Packaging requirements for measuring and verifying the four heavy metals and other hazardous 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.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. EN 10202: Cold reduced tinmill products – Electrolytic tinplate and electrolytic chromium / chromium oxide coated steel. Brussels, 2022. 63 p.

GATTI, J. A. B.; DANTAS, S. T. (Ed). Embalagens metálicas: propriedades e avaliação de desempenho. Campinas: Itai/Cetea, 2018. 434 p. E-book.

GREGERSEN, Erik. Chromium: Chemical element. In: Chromium: Chemical element. Chicago: Encyclopaedia Britannica, 12 jan. 2023. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/chromium>. Acesso em: 23 fev. 2023.

THYSSENKRUPP. Thyssenkrupp – your partner chromium (VI) – free packaging steel products. 2020. 16 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Chromium Compounds. United States, 2000. 6 p. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/chromium-compounds.pdf>