

Determinação de traços de cromo utilizado como corante em materiais escolares infantis

Adael Ian Menslin*, Felipe Maciel Buchele, Luciano Carlos Lingner Júnior e Renan Carlos de Lima.

Discentes do Curso Técnico em Química, modalidade integrado.
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina
Câmpus Jaraguá do Sul
*e-mail: adael.ifsc@gmail.com

Juliano Ramos**

Docente do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina
Câmpus Jaraguá do Sul
**e-mail: juliano.ramos@ifsc.edu.br

Resumo: Tem-se como objetivo deste trabalho, determinar a presença e a concentração de cromo utilizados como pigmento em materiais de cunho educacional destinados para o uso infantil, visto que o limite legal de cromo estabelecido pela norma NBR NM 300 da ABNT de 6 mg/100 g que pode facilmente exceder a concentração segura que é de 0,05 mg/m³, ou 0,005 µg/100 g em água, estabelecido pela ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists). As amostras de giz-de-cera e de lápis são submetidas à uma calcinação e suas cinzas à uma digestão ácida para degradar a matriz e liberar os íons de cromo, para que possam ser detectados num espectrofotômetro de absorção atômica. As concentrações encontradas nas cores amarela, verde e laranja estavam objetivamente abaixo do limite legal, mas podem, em certas situações, estar acima do limite seguro.

Palavras-Chaves: Calcinação; Cromo; Giz-de-cera; Lápis; Digestão ácida.

Abstract: The objective of this paper is to detect the presence and define the concentration of chromium employed as pigment in educational supplies intended for children's use. It is noteworthy that the legal limit of chromium established by the ABNT standard (NBR NM 300), namely 6 mg per 100 g, can easily exceed the safe limit of 0.05 mg/m³, or 0,005 µg/100 g in water, established by ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists). Crayon and pencil samples are submitted to calcination and its ashes to acidic digestion in order to degrade the matrix and release the chromium ions, so they can be detected by an atomic absorption spectrophotometer. The concentrations found in the colors yellow, green and orange were significantly below the legal limit, but can, in certain situations, be over the safe limit.

Keywords: Acidic digestion; Calcination; Chromium; Crayons; Pencils.

1 INTRODUÇÃO

O cromo é um metal de transição da família 2B, cristalino, com baixa maleabilidade e ductibilidade, de número atômico 24 e massa atômica relativa 51,996, é geralmente encontrado nos estados de oxidação Cr(III) e Cr(VI). O cromo (III) é essencial para a manutenção da taxa de glicose em animais, incluindo o ser humano, enquanto o cromo (VI) possui efeitos tóxicos e propriedades carcinogênicas (ROCHA, 2016).

Como comentam Silva (2017) e Simões (2011), o cromo possui aplicações em diversas áreas, como a metalurgia, devido a sua dificuldade em oxidar, aumentando a resistência de materiais, em cosméticos e farmacêuticos, na forma de suplemento alimentar com a proposta de promover ganho de massa muscular e a maior perda de gordura corporal, e também em corantes e pigmentos, sendo estes o enfoque desta pesquisa.

Diversos corantes e pigmentos, principalmente nas cores amarelo, laranja e verde, possuem compostos de cromo como parte de sua composição, sendo necessário um controle maior em relação aos produtos que possuem tais colorações, a fim de evitar que haja uma concentração de cromo acima da segura, principalmente em de materiais destinados ao público infantil, pois é preciso assegurar que os objetos manuseados não estão trazendo riscos para as crianças que os utilizam.

A presença de cromo (III) no organismo, segundo Gomes, Rogero e Tirapegui (2005), possui características benéficas quando na quantidade ideal, como o aumento da sensibilidade à insulina, a inibição da enzima-chave da síntese de colesterol, que melhora o perfil lipídico de indivíduos com dislipidemias e a suplementação com cromo pode melhorar o quadro de diabetes tipo 2 de indivíduos que sofrem destes desequilíbrios metabólicos.

Ao contrário do cromo trivalente, o cromo hexavalente é tóxico, e está presente em diversas listas nacionais e internacionais de materiais de elevada toxicidade, para os quais se aplicam rígidos procedimentos de controle.

A exposição ao cromo hexavalente ocorre principalmente pela inalação, pelo contato com a pele e a ingestão, e dentro do corpo humano além de possuir uma ação irritante e corrosiva, ele já é reconhecido como um agente carcinogênico. Os efeitos causados pelo cromo hexavalente variam de acordo, por exemplo, com a quantidade absorvida na corrente sanguínea e o tempo de exposição (CHEIS, 2013).

O cromo (VI) também causa irritação na pele, asma, já que as partículas aerotransportadas podem se acumular nos pulmões e dificultar a respiração, problema nos rins e no fígado, pois esses órgãos tentarão filtrar as toxinas do corpo, provocando intoxicação celular e fazendo com que as células dos rins e do fígado morram. Ele ainda pode causar a degradação do esmalte do dente, descoloração e em seguida erosão dentária. O cromo hexavalente é também considerado um carcinógeno geral, podendo levar o desenvolvimento de câncer em qualquer tecido, mas predominantemente, no pulmão (OSCARVAN, 2017).

O cromo possui o limite legal, estabelecido pela norma NBR NM 300 da ABNT, de 6 mg por 100 g, um limite que permite valores que podem facilmente ultrapassar o limite seguro de 0,05 mg por metro cúbico estabelecido pela ACGIH no caso de dispersões e soluções aquosas por exemplo, já que é possível haver em um grama, a quantidade de cromo necessária para contaminar 1000 L de água. Logo, uma determinação da presença de cromo se faz necessária para garantir a segurança desses produtos e instigar futuras pesquisas a aperfeiçoar dos métodos e obter resultados úteis e precisos.

Existem vários métodos espectrofotométricos e eletroanalíticos que são utilizados para a determinação específica de cromo (III) e cromo (VI), entre eles o espectrômetro de absorção atômica, que é um equipamento que permite a análise quantitativa de elementos metálicos em soluções líquidas, gasosas e sólidas, com seu princípio fundamental envolve a medida de absorção da intensidade de radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004).

Segundo Barceloux (1999) o cromo é usado por suas diversas aplicações comerciais como: bronzeamento (III), proteção contra corrosão, conservante para madeiras (VI), acabamentos metálicos (VI) e a produção de pigmentos (III, VI).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Calcinação das matrizes

Com o objetivo de degradar a maior parcela possível de material presente, todas as matrizes foram submetidas à calcinação mufla por uma hora em uma temperatura de pico de aproximadamente 900 °C, sabendo-se que a perda de cromo é negligenciável tendo em vista os pontos de fusão e ebulição seus e de seus compostos.

2.2 Abertura de amostra por via úmida

Após a calcinação das matrizes, todas foram submetidas a abertura de amostra por meio de uma solução 3:1 de ácido sulfúrico P.A. (98% v/v) e peróxido de hidrogênio 100 volumes (30% v/v), essa solução também é conhecida como “solução piranha”, resultando em volumes de 3,5 mL do ácido sulfúrico e 1 mL de peróxido de hidrogênio para abertura das matrizes, considerando um pequeno excesso de ácido. Após abertura, todas as amostras foram filtradas a vácuo, lavando seus recipientes com 10 mL de água, para remover as partículas suspensas. Ressalta-se que uma quantidade de água deve ser adicionada à amostra antes da filtração, para reduzir a concentração do ácido e impedir que o mesmo danifique o papel filtro.

É necessário dedicar uma atenção e um cuidado enorme nesta parte, uma vez que trabalhamos com ácidos P.A. e estes apresentam um grande perigo, por isso é fundamental o uso de EPI's como luvas, jalecos e se necessário óculos.

2.3 Quantificação por FAAS (inglês para Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama)

O espectrômetro de absorção atômica fora calibrado nas concentrações 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5 mg/L de cromo, e para o cálculo dos limites de detecção e quantificação, foram aplicadas deduções dos métodos de Ribani et al. (2004), em que o limite de detecção é definido por três vezes o desvio padrão de dez medidas do branco dividido pela inclinação da curva das concentrações calibradas, e o limite de quantificação sendo o limite anterior multiplicado por 3,33 (Limite de Detecção = 3 x desvio padrão de dez medidas do branco x "Slope" da curva dos valores calibrados⁻¹).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A metodologia inicial consistia em submeter 0,1 g de amostras à digestões de ácido nítrico e ácido clorídrico em conjunto com peróxido de hidrogênio de acordo com Sousa, Campos e Elementar (2015). Mas essas digestões não foram capazes, nem quando combinadas numa proporção de água régia, de degradar ou mesmo alterar as amostras de giz e lápis, como vistas nas figuras 1 e 2. A inserção de aquecimento á digestão de ácido nítrico proposta por Bentlin, Pozebon e Depoi (2009) apresentou os mesmos resultados da instância anterior. Visto que a proporção ácido-amostra chegava a ser três vezes maior do que a de 10 ml de ácido por 1 g de amostra proposta, determinou-se a necessidade de outro método.



Figura 1: Giz preto em água régia.



Figura 2: Lápis amarelo em água régia.

Alterações perceptíveis surgiram com uma adição experimental de ácido sulfúrico P.A. (98% v/v) por este ácido ser mais oxidante que os demais e assim atuar mais fortemente em um composto orgânico como a parafina, uma pequena quantia da amostra dissolveu-se enquanto uma grande quantidade de particulado permanecia inteira, o que impediria sua análise por absorção atômica, e uma drástica mudança de cor, vista na figura 3, indicou que alguma reação de fato ocorreu.



Figura 3: Amostras de giz (esq.) e lápis (dir.) amarelos em ácido sulfúrico.

Partindo das observações e dos métodos anteriores, realizaram-se ensaios de ácido sulfúrico com aquecimentos de até 90 °C e repousos de até 9 dias, porém o aspecto das amostras quase não se alterava após a adição do ácido. Procurando uma abordagem ainda mais extrema nos testes subsequentes, foi adicionado à metodologia o uso da solução “piranha”, uma mistura 3:1 de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio 30% (EHS, 2017).

Mesmo com a solução “piranha”, numa proporção de 45 mL por grama de amostra, precedida ou antecedida por aquecimento com ácido sulfúrico, grandes quantidades de particulado suspenso, na forma de sobrenadante e corpo de fundo continuavam se formando, como vistos nas figuras 4 e 5.

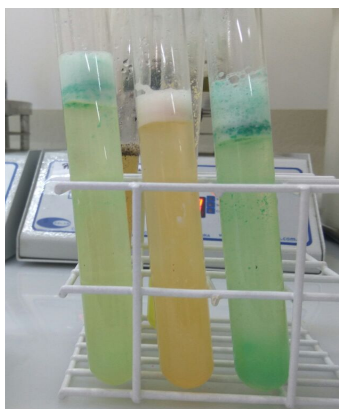


Figura 4: Giz amarelo (esq.), laranja (cent.) e verde (dir.) após solução “piranha”.

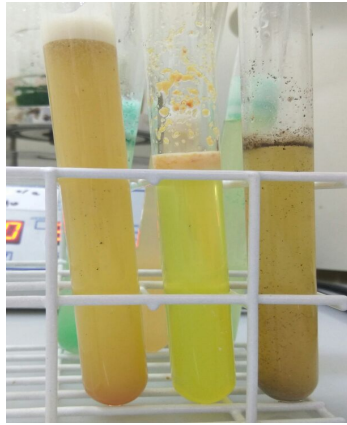


Figura 5: Lápis amarelo (esq.), laranja (cent.) e verde (dir.) após solução “piranha”.

Sabendo que o óxido de cromo (III) funde a 2435 °C (O'NEIL, 2013), o cromo metálico a 1907 °C (HAYNES, [20--?]) e o cromato (VI) de chumbo (II) a 844 °C (O'NEIL, 2013), e o último mesmo ao se degradar libera uma fumaça de óxidos de chumbo (TOXNET, 2016), foi decidido calcinar novas amostras por um tempo de aproximadamente uma hora com temperaturas de pico na faixa de 850 °C a 900 °C, ambas condições determinadas experimentalmente, para degradar o máximo possível da matriz, e expor o máximo possível de cromo.

No quesito de tempo, não se observou melhora nas amostras após uma hora de calcinação. No quesito temperatura, a diferença foi pouca nas amostras após a faixa de 400 °C, mas optou-se pelas mais altas no intuito de maximizar a degradação e possível oxidação do cromo.

As cinzas produzidas foram submetidas à uma degradação por solução “piranha” semelhante às suas antecessoras, para atingir a melhor dissolução possível, mas ainda havia partículas suspensas (figura 6).



Figura 6: Lápis (esq.) e giz (dir.) amarelos após calcinação e solução “piranha”.

Por motivos de tempo, as amostras destinadas à análise por espectroscopia de absorção atômica foram preparadas através do último método, filtradas a vácuo e seus recipientes lavados com aproximadamente 10 mL de água, no intuito de analisar o cromo ao menos na parte solubilizada. Seis amostras de duas marcas foram preparadas, sendo três de giz e três de lápis de

cada marca, nas cores verde, amarelo e laranja, e enviadas para análise em um espectrômetro de absorção atômica.

Aplicando-se as deduções dos métodos de Ribani et al. (2004), o limite de detecção e o limite de quantificação são determinados em 0,009375 mg/L e 0,03121875 mg/L respectivamente, partindo um desvio padrão de 0,00005 e um “slope” de 0,016.

Em onze das doze amostras o resultado foi um valor abaixo do limite de quantificação, indicando que o valor da concentração de cromo da parte solubilizada é menor que 0,032 mg/L, conferindo às matrizes uma concentração de cromo supostamente menor que 0,48 mg por 100 g, objetivamente colocando o produto dentro da legalidade. No quesito segurança, a dispersão de 1 g dessas matrizes em 1000 L de água produziria uma concentração de cromo menor que 0,0048 g/m³, necessitando de mais de 9 g adicionais para ultrapassar o limite seguro.

No entanto, na amostra de giz verde da marca A, a concentração encontrada foi de 0,2927 mg/L, fato que, ao considerar que o cromo de 15 mL da solução de amostra encontra-se presente em 0,1 g de giz, confere a esse giz, uma concentração de no mínimo 4,3905 mg por 100 g, encontrando-se dentro da legalidade. A dispersão de apenas 1 g desse giz em 1000 L de água produziria uma concentração de cromo de 0,043905 mg/m³, necessitando de apenas 0,14 g adicionais para ultrapassar o limite seguro.

Ressalta-se que deve ser levado em consideração o fato de que existe um particulado sólido que não pôde ser analisado, e esse pode conter quantidades de cromo. Os resultados apenas confirmam que a concentração de parte dissolvida das onze amostras está entre 0,03121875 mg/L e 0,009375 mg/L, salvo o caso da décima segunda, que está acima.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A abertura das amostras necessita de uma revisão e de mais aprofundamento, para melhorar a garantia dos resultados de pesquisas relacionadas futuras. Visto que basicamente todas as metodologias aplicadas neste trabalho apresentaram resultados incompletos, sem qualquer forma de garantir a liberação do cromo para a solução, comprometendo o aspecto quantitativo das análises.

Devido ao alcance de quantificação do espectrômetro de absorção atômica, a análise determinou a concentração de uma amostra, mas pôde determinar apenas qualitativamente a presença de cromo nas demais onze amostras, qualificando todas como contendo cromo mas objetivamente dentro da lei. No entanto partindo da concentração obtida e do limite de detecção, pode-se formular cenários compreensíveis e possíveis das amostras ultrapassando a concentração segura.

5 AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos são destinados aos notáveis colaboradores para com execução deste trabalho. Agradecemos ao professor Giovani Pakuszewski pela orientação no primeiro semestre de síntese do projeto. Ao laboratório de espectrometria atômica e de massa da UFSC por conceder acesso ao FAAS e assim permitir a quantificação de cromo nas amostras.

6 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR NM 300**: segurança de brinquedos. São Paulo, 2005;

BARCELOUX, Donald G. Chromium. *Journal Of Toxicology: Clinical Toxicology*. p. 173-194. 06 ago. 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1081/CLT-100102418>>. Acesso em: 10 jun. 2017;

BENTLIN, Fabrina R. S.; POZEBON, Dirce; DEPOI, Fernanda dos Santos. Estudo comparativo de métodos de preparo de amostras de tinta para a determinação de metais e metalóides por técnicas de espectrometria atômica. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 4, p.884-890, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000400011>;

CASQUEIRA, Rui de Goes; SANTOS, Shirleny Fontes. **Pigmentos Inorgânicos: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações**. 2008. 45 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Cetem/mct, Rio de Janeiro, 2008;

CHEIS, Daiana. **Os danos que o Cromo Hexavalente pode causar à saúde**. 2013. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/6928-noticias>>. Acesso em: 24 nov. 2017;

EHS - Environmental, Health and Safety. **Piranha Solutions**. Princeton (NJ); 2017. Disponível em: <<https://ehs.princeton.edu/laboratory-research/chemical-safety/chemical-specific-protocols/piranha-solutions>>. Acesso em 5 set. 2017;

GOMES, Mariana Rezende; ROGERO, Marcelo Macedo; TIRAPEGUI, Julio. **Considerações sobre cromo, insulina e exercício físico**. 2005. Disponível em: <<https://www.nescon.medicina.ufmg.br/biblioteca/imagem/0777.pdf>>. Acesso em: 24 nov. 2017;

HAYNES, W.M. (ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 95th Edition. CRC Press LLC, Boca Raton: FL 2014-2015, p. 4-10;

HMDB. **Showing metabocard for Chromium (HMDB00599)**. disponível em <<http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB00599>> . Acesso em: 27 maio. 2017;

KRUG, Francisco José; NÓBREGA, Joaquim Araújo; OLIVEIRA, Pedro Vitoriano de. **Espectrometria de Absorção Atômica**. 2004. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>>. Acesso em: 10 maio 2017;

O'NEIL, M.J. (ed.). *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2013;

OSCARVAN. **Efeitos colaterais do cromo hexavalente**. 2017. Disponível em: <<http://maia.elonmuskk.com/efeitos-colaterais-do-cromo-hexavalente/>>. Acesso em: 24 nov. 2017;

PRODÓCIMO, K. E., **ESTUDO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL POR ATAQUE QUÍMICO EM CHAPAS DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 430, VISANDO À ADESÃO DE REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS**. 2008. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis;

RIBANI, Marcelo et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, [s.l.], v. 27, n. 5, p.771-780, out. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422004000500017>;

ROCHA, Sérgio. **Determinação indireta de cromo(VI) em presença de cromo(III)**. 2016. Disponível em: <[https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/20806/2/Rocha, Sérgio Anuniação 1.pdf](https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/20806/2/Rocha,%20S%C3%A9rgio%20Anuncia%C3%A7%C3%A3o%201.pdf)>. Acesso em: 24 nov. 2017;

SILVA, André Luis Silva da. **Aplicações Industriais e Laboratoriais do Cromo**. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/quimica/aplicacoes-industriais-e-laboratoriais-do-cromo/>>. Acesso em: 24 nov. 2017;

SIMÕES, Ana Lúcia Roncato. **Intervenção do cromo na relação da insulina e exercício físico**. 2011. Disponível em: <<http://www.medicinabiomolecular.com.br/biblioteca/pdfs/Nutrientes/nu-0140.pdf>>. Acesso em: 24 nov. 2017;

SOUSA, Rafael Arromba de; CAMPOS, Náira da Silva; ORLANDO, Ricardo. **PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE ELEMENTAR**. 2015. 17 f. Monografia (Especialização) - Curso de Pós-graduação em química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2015;

TOXICOLOGY DATA NETWORK - TOXNET, **LEAD CHROMATE**. Bethesda, 2016. Disponível em: <<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+7758-97-6>>. Acesso em 15 nov. 2017;