

## LIXIVIAÇÃO DE ALUMÍNIO DURANTE O PROCESSO DE TRIBOCORROSÃO EM MEIOS ÁCIDO, BÁSICO E NEUTRO: SIMULAÇÃO DE COZIMENTO

Bruno, G.U.; Meneguzzi, A.; Sacilotto, D.G.;

Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais - LACOR

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Av. Teresópolis 2255/309T1, Porto Alegre/RS; CEP: 90870-001

giovanniurruth@outlook.com

### RESUMO

*Alguns estudos suspeitam de que o alumínio pode causar demência ou outros comprometimentos cognitivos em seres humanos em consequência de longas exposições a esta substância. Esta pesquisa pretende medir quanto alumínio é lixiviado durante o processo de cozimento em panelas deste metal. O estudo considerou variações de pH, trabalhando em meios ácido, básico e neutro. Um tribômetro foi utilizado para simular o desgaste feito por uma colher de cozinha, comumente utilizada para preparar comida, e estas simulações foram feitas dentro de compartimentos contendo soluções com os diferentes pH. Após as simulações, as soluções foram coletadas e analisadas por espectroscopia de absorção atômica para verificar a quantidade de alumínio presente. É possível afirmar a partir deste estudo que com o uso de panelas de alumínio existem grandes chances de se liberar o metal na comida, quantidades acima do Consumo Semanal Tolerável Provisório da OMS.*

*Palavras-chave: alumínio, tribômetro, tribocorrosão, panela.*

### INTRODUÇÃO

Alguns estudos levantam a suspeita de que o alumínio, entre outros elementos, poderia causar demência ou algum comprometimento cognitivo em seres humanos como consequência de longas exposições ao metal<sup>(1)(2)</sup>. Como o alumínio é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre (cerca de 8%), é comum encontrá-lo em diversas formas na natureza: silicatos, óxidos e hidróxidos, combinado com outros elementos, e complexado com matéria orgânica. É correto, portanto, afirmar que estamos bem adaptados à vida em um ambiente rico em alumínio. O ingresso do alumínio no ser humano pode se dar de diversas maneiras, entre elas nos alimentos, nos medicamentos e até mesmo na água potável<sup>(3)</sup>. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), foi estabelecido pelo Comitê de Especialistas em Aditivos de Alimentos (JECFA/FAO/WHO, 2007)<sup>(4)</sup> um valor provisório semanal tolerável de ingestão (*provisional tolerable weekly intake: PTWI*) de alumínio de 1 mg/kg de massa corporal, valor este aplicado a todos os compostos de alumínio, incluindo aditivos.

A utilização de panelas de alumínio para o preparo e armazenamento de alimentos vem sendo questionada, por ser uma possível fonte de absorção do metal pelo organismo. Existem várias formas de se ter a lixiviação de alumínio e/ou seus derivados durante a utilização de uma panela deste material, como por exemplo: desgaste por abrasão, dissolução no meio, formação de íons e complexos com o meio e até mesmo corrosão ácida ou básica. De uma forma simplificada, o preparo de alimentos usando-se uma panela de alumínio contém variáveis que podem tornar o processo mais ou menos agressivo ao metal. Os alimentos mais consumidos no Brasil possuem um pH bem variável (ver na tabela 1 abaixo), o que nos leva ao comportamento anfótero do óxido de alumínio, que vai reagir de diferentes maneiras face à variação do pH do meio. Além da alcalinidade, existem diversos compostos químicos que já fazem parte naturalmente dos alimentos, outros que podem ser absorvidos durante o seu plantio e/ou processamento, e ainda os que podem ser adicionados durante o preparo do alimento, que acabam influenciando no processo corrosivo do material. Finalmente, existe o desgaste causado pelos atritos da ferramenta (colher, garfo, colher de pau, etc) utilizada durante o processo e do próprio alimento que é colocado em movimento na panela.

Considerando a importância da suspeita de que a quantidade de alumínio lixiviado durante o preparo de alimentos seja relevante, em comparação com os

valores atualmente recomendados, criou-se a necessidade de uma análise mais direta sobre o comportamento do alumínio frente a diferentes condições de uso.

Tabela 1: Exemplos de alimentos e seus respectivos pH<sup>(5)</sup> (6).

<b>Food</b>	<b>pH</b>
Arroz	6,26
Carne	5,77
Molho de Tomate	4,36
Ovos	7,96
Milho	7,8
Concha	8,4
Uvas, Concord	2,8

## MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado a partir de corpos de prova feitos de duas formas de pizza de 35 cm de diâmetro, produzidas por Alumínio Royal S/A, laminados e conformados na grande Porto Alegre.

As formas foram cortadas primeiramente em retângulos (2 cm x 4 cm) para obtenção das curvas de polarização e posteriormente em quadrados (2 cm x 2 cm) para realização dos demais ensaios. Finalmente, uma análise de fluorescência de raios-x foi realizada com um equipamento Fluox portátil Thermo Scientific Niton xl 3t para identificação da liga de alumínio presente.

### As Soluções

Foram criados em laboratório três soluções para as análises, descritas na tabela 2 abaixo, com o objetivo de simular três situações que fazem o material se comportar de forma diferente. Um meio ácido, um meio básico e um meio neutro com cloretos.

Desta forma observou-se o comportamento do metal em dois extremos diferentes da escala de pH, além do ponto neutro.

Tabela 2: As soluções usadas para simular os diferentes meios.

<b>Solution</b>	<b>Concentration (mol/L)</b>	<b>pH</b>
NaCl	0,1	7
CH <sub>3</sub> COOH	0,1	2,6
NaOH	0,1	12,5

### Curvas de Polarização

As curvas foram realizadas nos três meios diferentes, utilizando o equipamento Autolab, adequando-se os parâmetros para cada caso. Para o meio ácido e o meio neutro foram realizadas curvas de polarização de -1,6 V à 1 V e para o meio básico de -1,9 V à -1 V. As análises foram realizadas com uma taxa de 0,02 V/s.

Para cada análise um corpo de prova retangular foi utilizado e desengraxado de forma uniforme com detergente e uma esponja macia. Uma célula eletroquímica foi preparada para cada corpo de prova, permanecendo em contato com o meio durante dez minutos antes da análise. A célula mantinha exposto ao meio uma área circular da amostra de 0,62 cm<sup>2</sup>.

### Tribologia

Os ensaios de abrasão foram realizados segundo a norma ASTM G 133, com um tribômetro *CETR - Test Equipment Tribology*, com o método *ball on plate*. O procedimento de desgaste foi realizado por uma esfera de alumina (diâmetro de 4,7 mm), com uma força constante de 1 N, numa frequência de 2 Hz, percorrendo uma trilha de 2 mm reciprocamente e durante vinte minutos. Também foram medidos os potenciais de circuito aberto (OCP) vinte minutos antes e vinte minutos depois da análise de abrasão. As amostras foram imersas e atritadas dentro de 30 ml de cada meio previamente anunciado na tabela 2, variando assim o coeficiente de atrito resultante em cada ensaio. Ao fim das análises, o meio era coletado para posterior verificação.

### Espectroscopia de Absorção Atômica

As soluções coletadas ao fim das análises de tribologia foram submetidas à espectroscopia de absorção atômica (EAA) no Centro de Ecologia do Instituto de Biociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

As análises foram realizadas com a metodologia EAA/Chama Óxido Nitroso-Acetileno e a amostra coletada em meio básico foi devidamente neutralizada com ácido nítrico antes da medida de espectroscopia. As amostras foram submetidas à detecção de alumínio e o método usado tinha como limite de detecção 0,077 mg/L.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras já cortadas e lavadas foram submetidas primeiramente a uma análise de fluorescência de raios-X para saber os elementos de liga presentes. Por se tratar de um material feito a partir de diversas fontes de alumínio pós consumo, a composição da liga varia. Entretanto, o equipamento aproximou a composição das amostras em todos os casos com a liga 5005. Esta liga tem a composição mostrada na Tabela 3 abaixo:

Tabela 3 - Composição em % da liga 5005<sup>(7)</sup>.

<b>Alloy</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Mg</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>V</b>	<b>Ti</b>	<b>Al</b>
5005	0,3	0,7	0,2	0,2	0,50-1,1	0,10	--	0,25	--	--	--	~97,5

Segundo Vargel<sup>(8)</sup>, a série 5000 possui uma ótima resistência à corrosão. Esta seria uma das razões que esta liga pode ser utilizada para a produção de utensílios de cozinha, por exemplo.

### Curvas de Polarização

Para saber melhor sobre o comportamento da liga de alumínio nos diferentes meios escolhidos para as análises, três curvas de polarização foram obtidas e estão dispostas no gráfico abaixo:

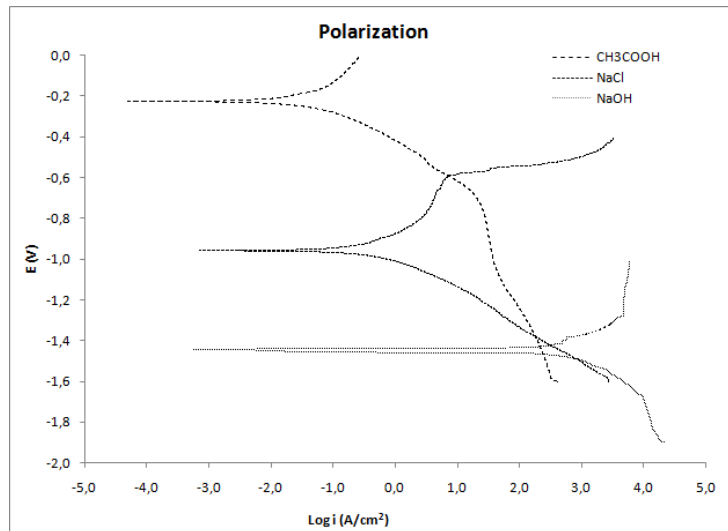


Figura 1: Curvas de polarização das amostras nos três diferentes meios analisados.

Na figura acima podemos ter um panorama geral do comportamento da liga em cada um dos meios. Pode-se afirmar quanto aos potenciais de corrosão de cada curva, que o meio mais agressivo é o de NaOH, seguido do meio contendo NaCl e o menos agressivo é o meio ácido. Ao analisarmos as curvas separadamente, utilizando as retas de Tafel, é possível encontrar a corrente de corrosão para cada caso. A Figura 2 mostra as retas de Tafel para a curva de polarização no meio diluído em ácido acético.

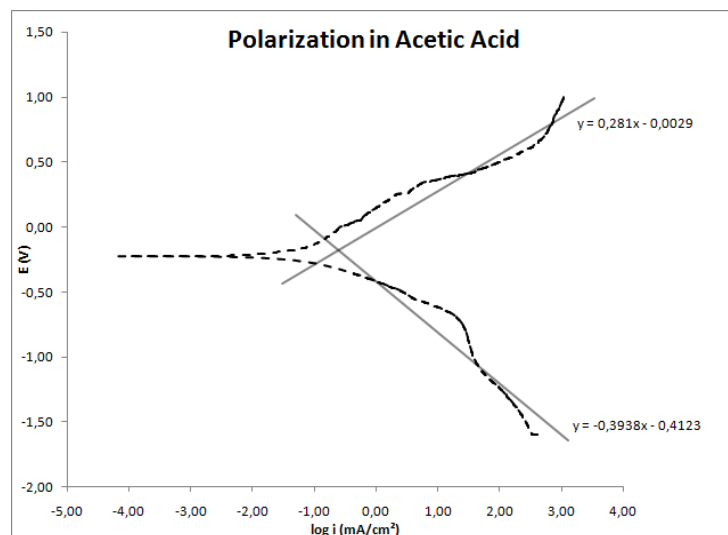


Figura 2: Retas de Tafel nas curvas anódica e catódica da liga de alumínio em ácido acético.

O ponto de intersecção das duas retas de Tafel nos indica o valor do logaritmo da corrente de corrosão,  $\log i_{\text{corr}} = -0,5584 \text{ mA/cm}^2$ .

Já a Figura 3 abaixo nos mostra a intersecção das retas para o caso do meio contendo NaCl.

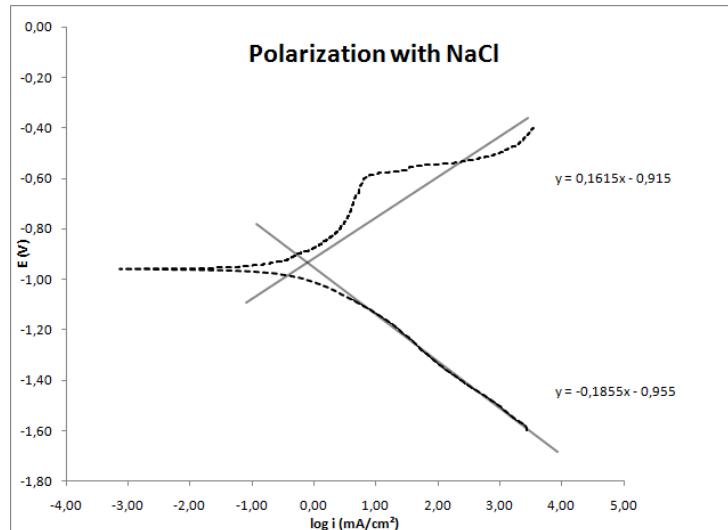


Figura 3: Retas de Tafel nas curvas anódica e catódica da liga dealumínio em NaCl diluído.

O ponto de intersecção das duas retas de Tafel nos indica o valor do logaritmo da corrente de corrosão,  $\log i_{\text{corr}} = -0,2772 \text{ mA/cm}^2$ .

A Figura 4 apresenta as informações para o terceiro caso: o meio em NaOH diluído.

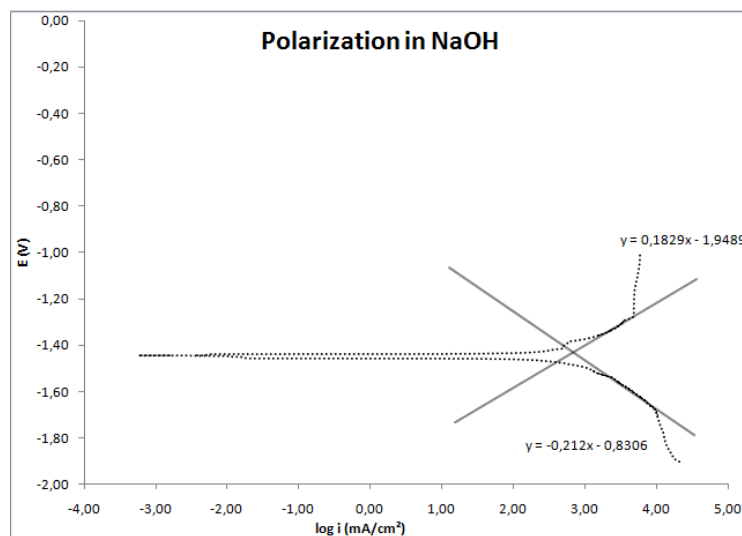


Figura 4: Retas de Tafel nas curvas anódica e catódica da liga de alumínio em NaOH diluído

O ponto de intersecção das duas retas de Tafel nos indica o valor do logaritmo da corrente de corrosão,  $\log i_{\text{corr}} = 2,7860 \text{ mA/cm}^2$ . A tabela 4 abaixo compara os dados de corrente de corrosão para cada meio estudado.

Tabela 4: Comparação entre os valores de corrente de corrosão nos meios estudados.

<b>Solução</b>	<b>Característica</b>	<b><math>i_{\text{corr}}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>
CH <sub>3</sub> COOH	Weak Acid	0,27
NaCl	Neutral	0,52
NaOH	Strong Base	610,9

Como o ácido acético é um ácido orgânico fraco, ele não tem o poder de dissolver a camada natural de óxido de alumínio, mesmo com o comportamento anfótero do metal. Isto leva a uma baixa corrente de corrosão e conseqüentemente a uma baixa taxa de corrosão. A reação formaria acetato de alumínio e água. Mas como o ácido acético é um ácido fraco e muito diluído, geralmente não ataca o metal.

Já no caso da solução que contém cloreto de sódio, os íons presentes no eletrólito tornam o meio mais agressivo. Porém, entre os metais mais comuns, o alumínio apresenta a melhor resistência à presença de cloreto de sódio. O sal favorece a corrosão por pites. A densidade dos pites diminui com o aumento da concentração do sal na solução.

No terceiro caso, com o NaOH, ocorre uma dissolução da camada natural de óxido de alumínio. Isto leva a um aumento considerável na corrente de corrosão e conseqüentemente na taxa de corrosão do metal, que fica exposto ao meio corrosivo.

### Tribologia

As medidas feitas no equipamento de tribologia foram analisadas de acordo com a variação do potencial antes, durante e depois da abrasão. Primeiramente a amostra ficava em contato com o meio durante vinte minutos, permitindo a medida do potencial gerado pela combinação liga/meio. Após esta etapa, os próximos vinte



minutos eram de abrasão contínua a 2 Hz, numa trilha de 2 mm. E finalmente, após este processo, uma nova medida de potencial durante vinte minutos era feita. Uma quarta amostra em ácido acético foi analisada com um tempo de abrasão de apenas 10 minutos e com 1,5 N de força, com objetivos de comparação. Esta comparação do resultado das análises obtidas é feita na Figura 5 abaixo:

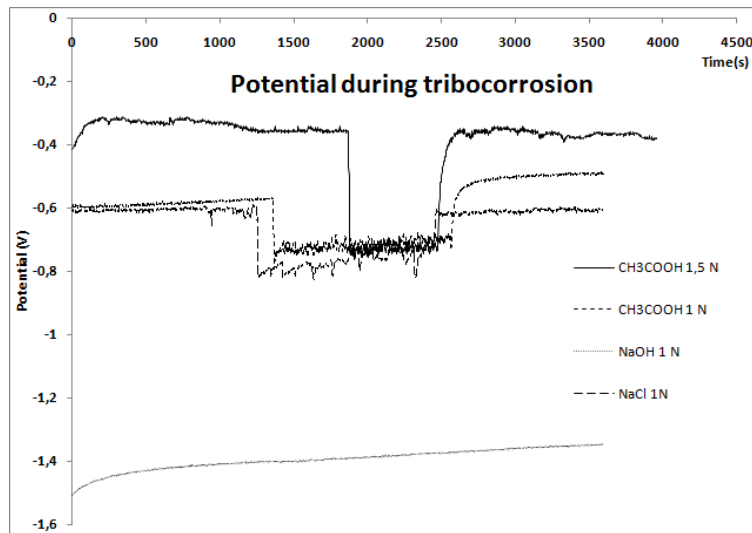


Figura 5: Curvas de potencial ao longo do tempo.

É possível perceber que nos casos do ácido acético, há uma queda no potencial quando se inicia a abrasão. Isto se deve ao rompimento da barreira protetora de óxido de alumínio formada naturalmente. É possível perceber também que nestes dois casos a espessura da barreira no início do ensaio era diferente, mas pode-se dizer que ao longo do tempo as curvas se encaminham para um valor comum de equilíbrio com o meio.

Em contato com o meio contendo íons cloreto, o comportamento foi muito semelhante ao comportamento em meio ácido. Entretanto, a região de medições do potencial durante a abrasão é muito mais instável, indicando uma formação mais rápida do filme de óxido. Desta forma, a cada vez que a trilha era feita, uma pequena camada do óxido já estava se formando.

Já no caso do hidróxido de sódio, o meio sequer permite a formação da camada de óxido. Em meio suficientemente básico ela é dissolvida e o metal fica exposto ao ataque do meio. Nota-se que a abrasão não causa nenhum efeito aparente no potencial estabelecido entre a amostra e o meio.

## Espectroscopia de Absorção Atômica

O objetivo desta análise era determinar se a quantidade de alumínio lixiviado, durante o contato com o meio e a abrasão, ultrapassava os limites estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS).

Na tabela 3 abaixo estão dispostos os valores encontrados nas análises espectroscópicas.

Tabela 3 - Concentrações obtidas nos meios analisados em tribologia

Parâmetro	Unid.	Resultados				LD*
		CH <sup>3</sup> COOH (10 min.)	CH <sup>3</sup> COOH (20 min.)	NaOH (20 min.)	NaCl (20 min.)	
alumínio	mg/L	1,62	2,58	150	ND	0,077

\*Limite de detecção.

Como citado na introdução deste trabalho, o limite estabelecido pela OMS para o limite de ingestão semanal de alumínio é de 1 mg/kg de massa corporal do indivíduo. Considerando um indivíduo de 70 kg, este possuiria um limite de 70 mg por semana e as seguintes hipóteses:

- Um cozimento de trinta minutos;
- Uma ferramenta mais dura que o alumínio para mexer a comida;
- A utilização de 1 L de líquidos por refeição;
- Uma refeição por dia realizada em panela de alumínio;
- Uma panela de 20 cm de diâmetro;
- Onze mexidas circulares com uma força mínima de 1 N.

A tabela 4 abaixo mostra os valores semanais para cada meio seguindo as hipóteses acima. Esta simulação demonstra valores para somente um processo de cozimento, fazendo-se necessário multiplicar pelo número de processos que se deseja analisar para obter o valor equivalente.

Tabela 4 - Valores de concentração para as hipóteses propostas

Parâmetro	Unid.	Resultados		
		CH <sup>3</sup> COOH	NaOH	NaCl
aluminium	mg	102,06	9450	< 4,851

Os valores dispostos na tabela 4 mostram que se, seguidas estas hipóteses, a quantidade de alumínio ingerida para o meio ácido e para o meio básico excedem o limite semanal estipulado pela OMS. No caso do ácido acético, o limite excede em torno de 46% o limite estabelecido. Já para o meio básico em hidróxido de sódio, o limite é ultrapassado, em torno de 12.500% a mais do que o limite estabelece. No caso do meio neutro na presença de íons cloreto, a lixiviação do alumínio é mínima, não alcançando o limite de detecção do equipamento. Logo, o máximo que poderia estar presente de alumínio no meio neste caso chegaria a menos de 10% do limite estabelecido, sendo assim um meio seguro para utilizar-se durante o cozimento.

## CONCLUSÕES

É possível afirmar a partir deste estudo que panelas de alumínio não devem ser usadas em condições ácidas e básicas. Se usada deliberadamente, a panela de alumínio tem grandes chances de liberar no meio (no alimento) quantidades do metal acima do recomendado pela OMS e que serão ingeridas pelos indivíduos. Este estudo não considerou temperaturas elevadas como parâmetro, o que nos leva a ter ainda mais atenção, pois os valores encontrados a baixas temperaturas já são maiores que os recomendados e é sabido que com o aumento da temperatura os meios se tornam mais agressivos, tem mais poder de dissolução e solubilização, e conta com a ação do meio gasoso emitido.

De acordo com os valores encontrados, alimentos que levem o meio a se tornar básico não devem ser cozinhados em panelas de alumínio. Se for realizada, a ingestão de um alimento com pH básico ultrapassa facilmente o limite semanal em apenas uma refeição.

Para alimentos com o pH ácido, a utilização de panelas de alumínio pode ser feita, desde que com moderação. Algumas vezes por semana no máximo seriam o aconselhado para manter-se abaixo do limite de consumo. Também deve ser evitado o uso de instrumentos feitos de material mais duro que o alumínio (colher de

aço, por exemplo), pois isso ajuda na remoção da camada protetora de óxido e expõe o material ao ataque corrosivo do meio.

O meio que continha NaCl em pH próximo da neutralidade foi o único a ficar muito abaixo dos níveis limite de consumo do alumínio. Se a panela for utilizada para cozinhar alimentos em meio neutro, sem a utilização de instrumentos mais duros que o alumínio e desconsiderando possíveis ações e reações a alta temperatura, não haverá ingestão do metal acima dos limites recomendados.

## REFERÊNCIAS

- (1) KAWAHARA, M.; KATO-NEGISHI, M.; **Link between Aluminum and the Pathogenesis of Alzheimer's Disease: The Integration of the Aluminum and Amyloid Cascade Hypotheses**, 2011.
- (2) MCLACHLAN, D. R.; KRUCK, T. P.; LUKIW, W. J.; KRISHNAN, S. S.; **Would decreased aluminum ingestion reduce the incidence of Alzheimer's disease?**, 1991.
- (3) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, **alumínio e saúde**, [www.abal.org.br](http://www.abal.org.br).
- (4) ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, **aluminium in drinking water**, 2010.
- (5) U.S. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, **approximate pH of foods and food products**, 2007.
- (6) DANTAS, S. T.; SARON, E. S.; DANTAS, F. B. H.; YAMASHITA, D, M.; KIYATAKA, P. H. M.; **determinação da dissolução de alumínio durante cozimento de alimentos em panelas de alumínio**, 2007.
- (7) ASM HANDBOOK, **properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials**, vol. 2, p. 53.
- (8) VARGEL, C.; JACQUES, M.; SCHMIDT, M. P.; **corrosion of aluminium**, 2004.