

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⁽¹⁾⁽²⁾. 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⁽³⁾. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), foi estabelecido pelo Comitê de Especialistas em Aditivos de Alimentos (JECFA/FAO/WHO, 2007)⁽⁴⁾ 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⁽⁵⁾ (6).

Food	pH
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.

Solution	Concentration (mol/L)	pH
NaCl	0,1	7
CH ₃ 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 cm².

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⁽⁷⁾.

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

Segundo Vargel⁽⁸⁾, 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:

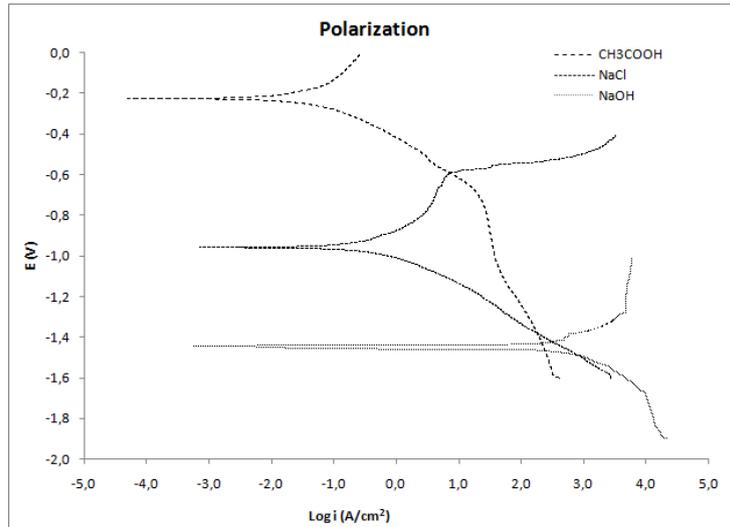


Figura 1: Curvas de polarização das amostras nos três diferentes meios analisados.

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.

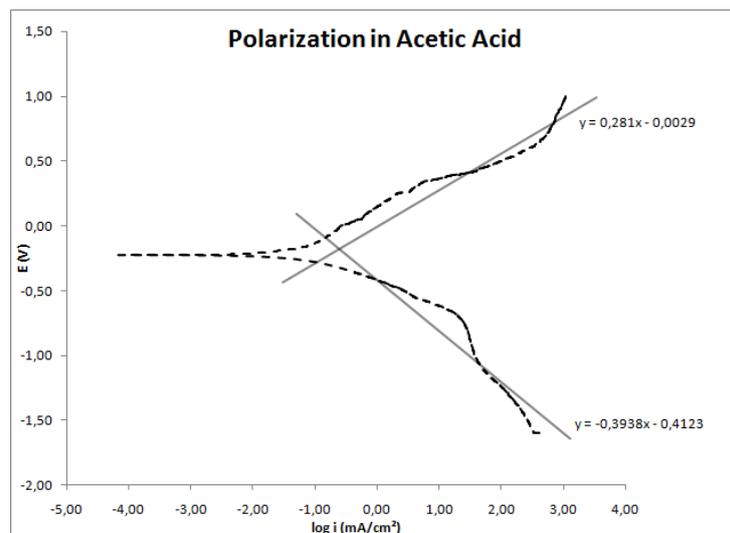


Figura 2: Retas de Tafel nas curvas anódica e catódica da liga de alumínio em ácido acético.

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.

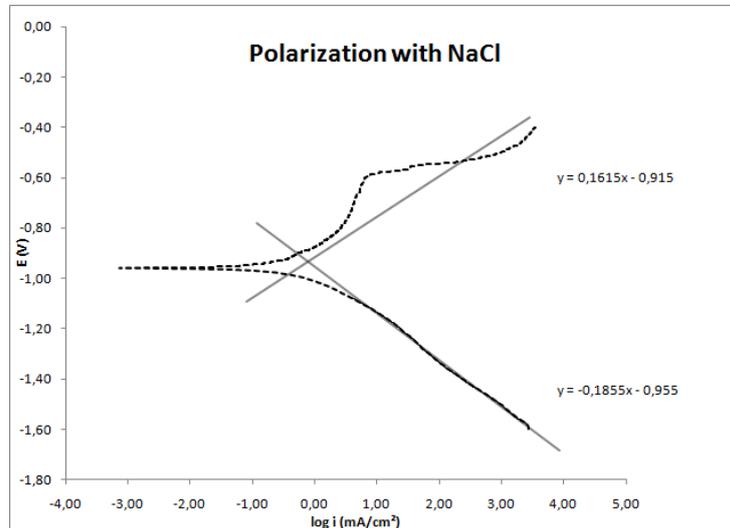


Figura 3: Retas de Tafel nas curvas anódica e catódica da liga dealumínio em NaCl diluído.

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.

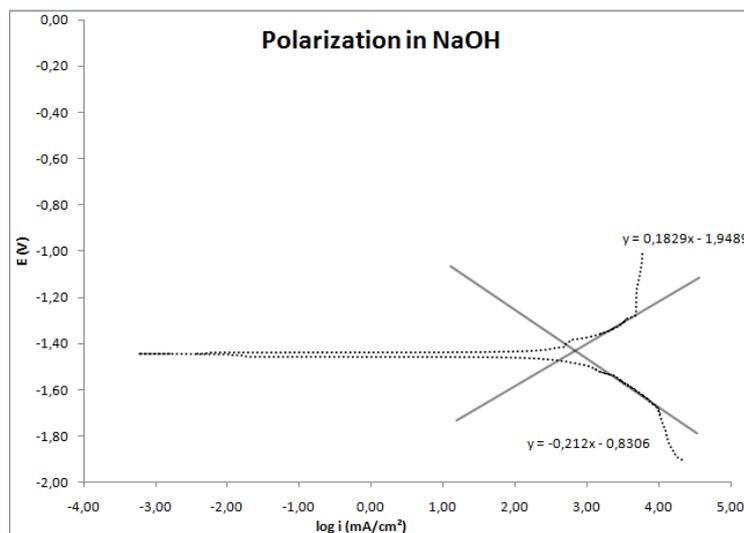


Figura 4: Retas de Tafel nas curvas anódica e catódica da liga de alumínio em NaOH diluído

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.

Solução	Característica	i_{corr} (mA/cm²)
CH ₃ 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:

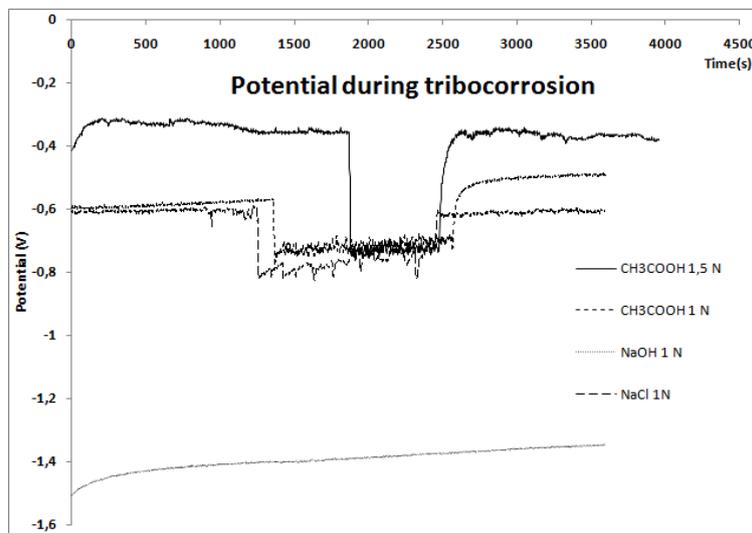


Figura 5: Curvas de potencial ao longo do tempo.

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 ³ COOH (10 min.)	CH ³ 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 ³ 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.
- (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.