

O BANIMENTO DO CROMO HEXAVALENTE NA EUROPA



Anderson Bos

Gerente de Produto DECO/POP Atotech do Brasil Galvanotécnica Ltda.

anderson.bos@atotech.com

O cromo hexavalente empregado na indústria de tratamento de superfície será banido na Europa? Se sim, como essa decisão pode afetar os negócios no Brasil e no mundo? Além dessas respostas saiba também sobre as últimas decisões do REACH sobre a utilização do Cromo-VI

RESUMO

Largamente consumido pela indústria de tratamento de superfície mundial, a continuidade do uso do cromo hexavalente no continente europeu está em compasso de espera. Listado como substância com grande preocupação pelo Anexo XIV do REACH (Regulation (EC) No 1907/2006), passaram-se cinco anos pela aguardada tomada de decisão final pelo União Européia, prevista para setembro de 2017. A conclusão? Até o momento segue indefinida a confirmação da data de banimento do cromo hexavalente no velho mundo, entretanto, os prazos já assumidos de sua utilização tendem a ser bastante curtos. Espera-se o pronunciamento oficial das autoridades a qualquer momento, decisão esta que parece ser irrevogável, restando apenas a confirmação da data de sua descontinuidade.

ABSTRACT

Chromium trioxide has been used by the surface treatment industry for many decades. Its use occurs in various processes, with great emphasis on its performance in the process of plating on plastics, working as the etching of the process, as well as decorative final layer in the decorative process. Another important application refers to the hard chrome process, with deposition of a functional and very wear resistant layer. All these applications must be replaced in the coming future, due to the ban of this material in the European continent. Listed in REACH Annex XIV, the final decision expected for September 2017 was postponed. In the first quarter of 2019, the European Commission commented, setting the deadlines for its use. However, the decision has not been confirmed and the official position of the authorities of the continent is currently awaited. This decision will promote a significant change in the segment, using 100% Cr (VI)-free technologies, in a long-term development process by galvanic process research companies. It is not an evolution. Can be considered as a revolution.

MATÉRIA TÉCNICA

O elemento químico crômio (nossa indústria adotou apenas 'cromo') foi descoberto por Louis-Nicholas Vauquelin na França, em 1797. Seu nome deriva da palavra grega chroma e significado cor. Seus compostos são intensamente coloridos. É um metal muito duro e cristalino. É o vigésimo primeiro elemento mais abundante na crosta terrestre. O único minério de cromo de importância industrial é a cromita (FeCr_2O_4). Mundialmente, os principais produtores são a África do Sul, a Rússia, a Turquia e a Índia. Seu maior uso se dá na fabricação do aço inoxidável.

O cromo é maleável e inoxidável, muito resistente às temperaturas ambientes. Ligas de ferro-níquel-cromo, em diferentes porcentagens, constituem uma incrível variedade de importantes metais na tecnologia moderna. Adicionado ao aço, o cromo aumenta a dureza, a resistência mecânica e a resistência à corrosão. Unido ao níquel, fornece uma liga níquel-cromo empregada para a fabricação de resistências elétricas.

O ácido crômico (também chamado de trióxido de cromo, óxido de crômio (VI) ou ainda anidrido crômico) é usado principalmente em quatro grandes aplicações (2005): 53% em tratamento de superfícies metálicas (9.010 toneladas de trióxido de cromo), 31% em trata-

mento de madeira (5.270 toneladas), 6% na produção de mídia magnética (1.020 toneladas), 10% para outros usos, incluindo a produção de potássio e dicromato de amônio (1.700 toneladas).

O que está em discussão neste momento é a sua utilização e descontinuidade na indústria de tratamento de superfície. A matéria-prima usada há décadas, e com propriedades únicas, refere-se a um conjunto de compostos gerados pela acidificação de soluções contendo ânions cromato e dicromato ou pela dissolução de trióxido de cromo em ácido sulfúrico. Frequentemente, a tais substâncias são atribuídas a fórmula H_2CrO_4 e $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. O anidrido desses 'ácidos crômicos' é o trióxido de cromo, industrialmente vendido com o nome de ácido crômico.

Apesar de não se ter sua fórmula exata, o ácido crômico apresenta cromo em seu estado de oxidação +6 (ou VI), frequentemente chamado de cromo hexavalente. O cromo pode existir em vários números de oxidação e o estado hexavalente é o mais alto.



Foto 1: Apresentação típica do ácido crômico usado na indústria de tratamento de superfície



**DISTRIBUIDORA EXCLUSIVA
DE NÍQUEL DA NIKKELVERK**



SÃO PAULO (MATRIZ)

Rua Matrix, 17 | Moinho Velho
Centro Empresarial Capuava | Cotia, SP
55 (11) 4613.9393

CAMBORIÚ (FILIAL)

Rua Marginal Oeste da BR101 | Km 131,1 S/N
Bairro Monte Alegre | Galpão 07B - sl 1A
Camboriú, SC

www.saintsteel.com.br

PRODUTOS SAINTSTEEL

**NÍQUEL NIKKELVERK - Distribuição Exclusiva Placas 15x60,
15x90, 15x30, 4x4, 2x2, 1x1, 0,5x0,50 - D-Crowns e Crowns**

Ácido Bórico

Ácido Crômico Midural

Anodos de Chumbo Estanho
para Banhos de Cromo

Anodos de Cobre, Granalhas

Anodos de Estanho

Anodos de Latão

Anodos e Lingote de Zinco

Cianeto de Sódio e Potássio

Cloreto de Potássio

Cloreto e Cianeto de Zinco

Metabissulfito de Sódio

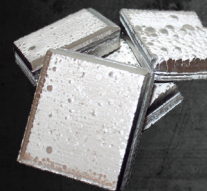
Óxido de Zinco

Soda Cáustica

Sulfato de Cobre
Pedras e Sal

Sulfato de Estanho

Sulfato e Cloreto
de Níquel ZENITH



PERIGO DA UTILIZAÇÃO DO ÁCIDO CRÔMICO

O manuseio de ácido crômico requer a aplicação de cuidados extras no dia-a-dia. É por esse motivo que a decisão por sua descontinuidade está em pauta no momento. Ele se apresenta na forma de flocos sólidos ou pó, cor vermelho-escura, sem odor, sendo bastante solúvel em água. Está classificado com número ONU 1463 e deve ser rotulado com etiqueta de oxidante. Está ainda classificado sob CASS N°: 1333-82-0 e EC No.: 215-607-8. Possui reatividade química com materiais comuns e pode rapidamente reagir com materiais orgânicos, gerando calor suficiente para causar ignição. É ainda incompatível com materiais combustíveis, papel, madeira, enxofre, alumínio e plásticos.

Foi listado no Anexo XIX do REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals* ou Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos) devido ao fato de ser uma substância SVHC (*Severe Very High Concern* ou Substância com Grande Preocupação), por ser uma substância do tipo CMR (carcinogênico, mutagênico e tóxico para reprodução) e classificado pela ECHA (*European Chemicals Agency* ou Agência Europeia de Produtos Químicos) por reunir como propriedades: Substância Carcinogênica (artigo 57, alínea a); Mutagênica (artigo 57, alínea b); Tóxica para a reprodução (artigo 57°, alínea c); PBT (artigo 57, alínea d); mPmB (artigo 57°, alínea e); Propriedades perturbadoras do sistema endócrino (artigo 57, alínea f) – ambiente e saúde humana, propriedades de sensibilização respiratória (artigo 57, alínea f) – saúde humana; Toxicidade para órgãos-alvo específicos após exposição repetida (artigo 57, alínea f) - saúde humana), nível de preocupação equivalente, com prováveis efeitos graves para a saúde humana (e/ou) o ambiente (artigo 57, alínea f).



Figura 1: Representação apropriada para rotulagem do ácido crômico

Ácido Crômico: listado como substância de alta preocupação pela Comunidade Européia (Anexo XIV REACH 2006)

A regulação europeia de produtos químicos passa pela discussão em várias comissões e organizações, que, de forma contínua, estudam os riscos das substâncias e seu impacto na sociedade. As restrições sobre

produtos químicos estão aumentando em nível mundial e, atualmente, 22 substâncias químicas de grande preocupação (SVHC) estão listadas no ANEXO XIV do REACH, requerendo autorização, incluindo o ácido crômico. Nos próximos anos, estima-se que mais de 450 produtos 'SVHC' serão listados.

Para as entidades regulatórias, substâncias 'SVHC' representam um risco inaceitável para a saúde humana/meio ambiente e o objetivo do REACH é sempre buscar por produtos substitutos. Os mecanismos usados para minimizar os riscos provenientes das substâncias SVHC visam restringir o uso para aplicações específicas, impor medidas rigorosas para o manuseio das substâncias e por fim, proibi-las no mercado.



Foto 2: Exemplo de instalação de um banho 'condicionador' contendo ácido crômico na formulação, processo usado no pré-tratamento de plásticos

O REACH fornece diretrizes rígidas para a autorização de substâncias de grande preocupação. Na linha do tempo, as etapas a serem cumpridas envolvem:

- A proposição, por um membro do Estado da União Europeia, a classificação de um produto como 'SVHC';
- Aplicação de um prazo de 18 meses ou mais para estudos e preparação da aplicação pelo uso em si;
- Adição de 18 meses ou mais para decisão de concessão de autorização de uso da substância;
- Se a autorização for concedida, é especificada a sua permissão de uso. A autorização pode ser revogada a qualquer momento, caso outra solução for encontrada.

O ácido crômico foi incluído no Anexo XIV do REACH em 2006. Decorrido todos os prazos, esperava-se uma

MATÉRIA TÉCNICA

decisão final por parte das autoridades europeias em 21 de setembro de 2017. Até o momento, de concreto temos o fato de que novas autorizações para uso e manuseio de ácido crômico não mais são permitidas, porém, ainda está indefinido o prazo de concessão para as aplicações na indústria de eletrodeposição; uma pergunta que carece de resposta por parte dos responsáveis.

Sabedor do impacto do banimento do ácido crômico na região, os fornecedores de processos envolvidos, usuários, distribuidoras e produtores formaram um consórcio para representar os interesses da indústria de eletrodeposição diante das autoridades. Denominado CTAC (*Chromium Trioxide Authorization Consortium* ou Consórcio de Autorização de Trióxido de Cromo), o grupo vem liderando os debates e propondo as alternativas de nossa indústria. Mais de 2 milhões de Euros foram investidos pelos membros do consórcio para o pleito junto à União Europeia. O objetivo do grupo visa a obtenção da autorização para diversos usos do trióxido de cromo. Enquanto a decisão sobre o período de revisão ainda estiver pendente, o uso de trióxido de cromo para as empresas que são membros estará autorizado. A decisão a ser tomada afeta cerca de 1.500 locais de produção.

Essas decisões são muito rígidas para o setor e não irão permitir suficiente adequação à nossa indústria? Esta é a pergunta mais comum nos últimos anos. De acordo com a União Europeia, ainda existem muitas barreiras tecnológicas a serem superadas para garantir a qualidade necessária ao uso de alternativas para a cromação como, por exemplo, na indústria automobilística. No entanto, o Consórcio deseja criar fortes incentivos à inovação e à substituição, quando possível. Com um período de revisão mais curto, a indústria em questão é forçada a considerar tecnologias alternativas em aplicações especificadas. Caso essas alternativas não tenham a viabilidade necessária no devido prazo, o setor tem a possibilidade de solicitar o prolongamento da autorização para alguns, ou todos os usos, por meio de um relatório de revisão. É a partir dessa visão que atuam as autoridades europeias sobre o tema.

HISTÓRICO DAS DECISÕES JÁ TOMADAS PELA UNIÃO EUROPEIA

Findado o prazo de 21 de setembro de 2017, nenhuma decisão concreta foi tomada pelas autoridades. Após um atraso de aproximadamente dois anos, em 11 de março de 2019, o Comitê de Regulamentação do REACH



**NINGUÉM PODE FAZER MELHOR QUE A GENTE.
NO FINAL, QUEM GANHA É VOCÊ!**

- ▶ Assistência técnica permanente
- ▶ Laboratório de análise de alto padrão
- ▶ Análise de redução de custo direcionada a cada empresa
- ▶ Parceria com empresas estrangeiras de alta tecnologia
- ▶ Diretoria participativa no atendimento ao cliente

**CONTATE NOSSO DEPARTAMENTO
DE VENDAS E SOLICITE UMA
ANÁLISE DE REDUÇÃO DE CUSTO
PARA SUA EMPRESA!**

MATRIZ - SP
Av. Vitória R. Martini, 839
Dist. Ind. Vitória Martini
Indaiatuba/SP
PABX: 19 3936.8066

FILIAL - MG
R.D, 35 - Bairro Inconfidentes
Contagem/MG
Tel: 31 2559.6590

FILIAL - RS
Avenida Ruben Bento Alves, 7626
Bairro Cinquentenário, Pavilhão 1
Caxias do Sul/RS
PABX: 54 3215.1849

f Metal Coat Oficial

M Metal Coat Indústria e Comércio de
Produtos Químicos LTDA Oficial

marketing@metalcoat.com.br



Formulando para o Bem

decidiu outros pedidos importantes de autorização para o uso do ácido crômico no segmento de tratamento de superfície:

- Processos decorativos e metalização de plásticos: A autorização de uso para toda a cadeia produtiva foi concedida para o grupo CTAC, com um prazo de extensão para aplicações decorativas e metalização de plásticos até março de 2023, ou seja, quatro anos após essa tomada de decisão. Nela, entidades locais de produtores alemães, como a FGK, obtiveram concessão até setembro de 2024, bem como, alguns grandes fabricantes de metais sanitários, que lutaram de forma independente, obtiveram concessão de uso até fevereiro de 2031.
- Cromo duro: Para aplicações envolvendo processos de cromo duro, a decisão permitia seu emprego por sete anos, contando a partir de setembro de 2017.

Entretanto, já em 8 de abril de 2019, a decisão positiva da Comissão da UE sobre o pedido do CTAC foi rejeitada pelo Parlamento da UE, devido a uma decisão do Tribunal de Justiça Europeu sobre outro pedido de autorização.

O pedido do CTAC seria renegociado com outros pedidos em 11 e 12 de abril no Comitê de Regulamentação do REACH. Ocorre que neste encontro, o Comitê de Regulamentação da UE discutiu os pedidos de aprovação do ácido crômico, mas não tomou uma decisão. A próxima reunião ocorreria em julho de 2019, porém, durante o Comitê REACH da Comissão Europeia, foi adiada para uma data posterior, prevista para dias 17 e 18 de setembro de 2019. Informação atualizada dá conta que nenhuma tomada de decisão concreta foi tomada no encontro e agora se espera definitivamente uma decisão antes de fevereiro de 2020. De novidade, o fato de que haverá a necessidade de apresentação de um requisito adicional para fins decorativos. As autoridades solicitarão o chamado 'plano de substituição'. Isso significa que precisaremos mostrar por quanto tempo e por que precisamos do Cr (VI), antes de substituí-lo. Ainda não há mais detalhes disponíveis sobre essa última solicitação.

Relatório publicado pela Comissão Europeia em fevereiro de 2019 tenta explicar o motivo do atraso na tomada de decisão. A razão deve-se, principalmente, à complexidade das aplicações (abrangendo muitos usos e empresas) que torna difícil a escolha da decisão a ser tomada. Isso requer análises legais, técnicas/científicas e socioeconômicas detalhadas. O processo de autorização requer uma avaliação muito detalhada da ECHA e da Comissão dos países da União Europeia, caso a

caso. Isso se faz necessário para verificar se a empresa toma todas as medidas necessárias para minimizar o risco para trabalhadores, consumidores ou para o meio ambiente e, também, se foram feitos esforços suficientes para substituir a substância por alternativas menos perigosas.



Foto 3: Principal consumo global de ácido crômico na indústria de eletrodeposição como camada final decorativa

Mais especificamente para os produtos cromados, isso requer uma análise da troca entre a segurança dos automóveis, a qualidade dos produtos, e a longa vida útil das torneiras dos banheiros. Além disso, como o cromo (VI) não está presente no artigo final para o consumidor, esses produtos podem ser importados livremente. Isso aumenta a possibilidade de expulsar a produção de peças da UE, colocando em risco dezenas de milhares de empregos. Está gerado o impasse.

QUAL O IMPACTO NO MERCADO GLOBAL?

Uma vez banido do mercado europeu, sabidamente um grande centro produtor mundial, uma completa revolução no setor está por vir. Cientes do impacto da decisão para seus negócios, todos os grandes fabricantes mundiais de processos galvânicos iniciaram custosos investimentos em pesquisa e desenvolvimento, com o intuito de obterem processos isentos de cromo hexavalente. Os desafios, como de conhecimento geral, são enormes, pois não existe nenhum produto substituto isoladamente capaz de reproduzir as propriedades do ácido crômico.

Largamente usado na indústria decorativa, o ácido crômico está presente em uma linha de metalização de plásticos em dois estágios do processo: no início e no final da linha. No momento inicial, utiliza-se ácido crômico na formulação do chamado banho condicionador (etching), solução formulada com ácido sulfúrico capaz de promover um ataque controlado na superfície de plásticos como ABS e/ou ABS/PC. Com o banimento certo do ácido crômico, alternativas foram desenvolvidas nos últimos anos, essencialmente fazendo uso

MATÉRIA TÉCNICA

de outros agentes oxidantes. Porém, o mecanismo de atuação é completamente distinto, e um novo processo será necessário.

Presente como camada final decorativa, o cromo hexavalente deposita uma fina camada de cerca de 0,3 – 0,5 microns com propriedades exclusivas. Uma vez banido, a indústria terá que se mover na direção de uma alternativa existente há mais de três décadas no mercado, os processos de cromo trivalente.

Os fabricantes de processos químicos vêm estudando e aperfeiçoando esses processos nos últimos anos. Hoje é notório que seu uso é crescente e a demanda por processos Cr (VI)-free, a partir de OEMs, teve um crescimento exponencial. Atualmente, é possível afirmarmos que a tecnologia está madura o suficiente, e o uso de passivadores (também livres de Cr (VI) asseguram suficiente resistência contra a corrosão.

Como depósito funcional, a camada final obtida pela eletrodeposição de cromo duro reúne características particulares, conferindo grande dureza. Uma madura tecnologia substituta já existe e está disponível no mercado. Envolve o uso de um processo de cromo trivalente específico que, combinado com uma camada anterior

eletrodepositada de níquel, atinge dureza semelhante àquela obtida pelo uso do processo tradicional de cromo hexavalente.

Evidentemente, todas essas alterações envolverão uma completa mudança de comportamento da indústria no velho continente. Com a proximidade da tomada final de decisão, o cronômetro já foi disparado. As consultas, testes em linhas, produção de amostras e validação de processos já estão em curso. Neste momento, são várias as empresas europeias que iniciaram tratativas internas preparando-se para a mudança.

Como sabemos, o segmento detentor do maior volume global de peças plásticas cromadas, a indústria automotiva, vem estudando e validando os novos processos há alguns anos, se preparando para a transformação iminente. As especificações são documentos globais. Uma aprovação de um processo 100% Cr (VI)-free pode ser estendida a todos os países. É nesse momento que os negócios no Brasil, mesmo que do outro lado do Oceano Atlântico, pode ser afetado. Entretanto, por enquanto persistem mais perguntas do que respostas nesse complexo processo.



SOLUÇÕES EM TRATAMENTO DE EFLUENTES E REÚSO DE ÁGUA

EQUIPAMENTOS

ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES
FILTROS PRENSA, SEPARADORES DE ÓLEO E ÁGUA
FILTROS DE POLIMENTO, DECANTADORES LAMELARES
FLOTADORES, LAVADORES DE GÁS
BAG DESIDRATADOR

SERVIÇOS

PROJETO, FABRICAÇÃO E MONTAGEM DE SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES
LABORATÓRIO PARA TESTES E ENSAIOS
LOCAÇÃO DE EQUIPAMENTOS
REFORMA E MODERNIZAÇÃO DE FILTROS PRENSA

SUPRIMENTOS

ELEMENTOS FILTRANTES
ELETRÓDOS DE PH E REDOX



FILTROS PRENSA



FILTROS DE POLIMENTO



SEPARADOR DE ÓLEO (SAO)

Outra possibilidade ventilada seria a migração dos negócios da Europa para outros centros produtores, fomentando as atividades na Ásia e nas Américas. A compreensão do banimento do ácido crômico na Europa envolve a sua não utilização no processo produtivo. Entretanto, a compra de peças cromadas tratadas a partir de processos à base de Cr (VI) não estará proibida. Assim, estaria aberta a oportunidade de exportação de peças para o velho mundo.

Resumindo, a fotografia do momento é esta: os fornecedores de processos estão prontos para colocar em prática, e em grande escala, as novas tecnologias desenvolvidas. As OEMs seguem estudando e realizando testes de performance com as peças tratadas pelos novos processos. Os cromadores iniciaram estudos internos para adaptação das linhas existentes, preparando-se para as eventuais mudanças. Evidentemente, a velocidade da evolução de todas essas atividades é face da decisão a ser tomada e do período que será concedido de utilização do cromo hexavalente na Europa. O certo é que toda a indústria vem se preparando para a decisão final, momento que poderá ser considerado uma revolução no segmento de tratamento de superfícies mundial.

O QUE VEM POR AÍ? NOVOS PRODUTOS SERÃO BANIDOS?



Foto 4: Exemplo de peças decorativas cromadas em processo totalmente livre de Cr (VI)

O banimento do ácido crômico não encerrou e nem cessará a lista de substâncias químicas candidatas a entrarem como SVHC e anexadas ao REACH. Se não estão banidos devido ao uso de ácido crômico em si, os processos de cromo decorativo que fazem uso de supressores de gás formulados com compostos fluorados estão sob pressão há anos. As substâncias à base de PFOS (tecnologia anteriormente usada) já foram bani-

das há alguns anos. Neste momento, produtos formulados com PFOA e PFHxS seguem o mesmo caminho. Até mesmo os Estados Unidos estudam o banimento desses compostos, o que inviabilizaria de toda forma o uso dos processos à base de cromo hexavalente.

A lista de restrições não se restringe apenas aos países europeus. Outros centros produtores vêm adotando suas próprias regulações locais de REACH. Como exemplo, a China ilustra bem esse caso. Recentemente, vigorosas ações do governo central chinês vem reforçando as legislações ambientais e seu impacto na sociedade local. Como resultado, apenas na província de Shangond, mais de 200 substâncias químicas perigosas foram canceladas, resultando no encerramento das atividades de 1.500, das cerca de 7.600, plantas químicas existentes. Além disso, mais de 100.000 penalidades foram impostas, apenas em 2018, gerando multas no valor de 1,2 bilhões de Euros. E mais, naquele país, semelhante mecanismo ao adotado pela União Europeia com a listagem de substâncias SVHC está em curso.

CONCLUSÃO

O banimento do antigo e tradicional ácido crômico do mercado europeu é, sem sombra de dúvidas, uma ruptura na indústria de tratamento de superfície mundial. Apregoado há alguns anos, se aproxima o momento da tomada de decisão pelas autoridades do velho continente.

Neste mar de incertezas, são várias as boas notícias surgindo ao mesmo tempo que se aproxima a decisão final. A indústria de tratamento de superfície irá se reinventar, e os novos processos formulados com Cr (III) já são realidade dentro dos desenvolvedores de processos, e ainda irão ganhar a escala necessária para sua difusão no mercado, inicialmente no europeu.

Os novos processos mostram que todas as principais (e boas) características conferidas pelo cromo hexavalente são passíveis de substituição. Seja no pré-tratamento de plásticos, na deposição de uma fina camada de cromo decorativo ou na busca pelas propriedades funcionais do cromo duro, os novos processos se mostram bastante promissores e atendem todas as especificações do mercado. Lá se vão anos de pesquisas nessa direção e o caminho já está trilhado. Resta apenas o pronunciamento final por parte das autoridades europeias, para que a transformação seja colocada em prática. A mudança exigirá uma nova e longa curva de aprendizado pela indústria. É maior exemplo de como a indústria de tratamento de superfícies tem o poder de seguir se reinventando diante das novas demandas. 🚀