

***Capitolo 1 Il Cromo, proprietà,
impieghi, tossicità***

1.1 Il Cromo

Scoperto da Vauquelin nel 1797 in un minerale trovato in Siberia, il Cromo fu isolato solo nel 1854 da Bunsen. Il Cromo si trova in natura come minerale (principalmente come cromite), disciolto nelle acque o presente nel suolo. E' un elemento molto mobile e può esistere in molti stati di ossidazione (da 0 a + 6). In forma metallica si presenta come un metallo bianco leggermente azzurrognolo, che può essere facilmente lucidato. Fonde a 1875°C ed è molto duro. Non viene corrosa dalla maggior parte degli agenti chimici; in particolare non si ossida all'aria e conserva la sua lucentezza. Il Cromo può dare luogo tre ossidi: il monossido di Cromo CrO , il triossido di diCromo Cr_2O_3 , entrambe basici e ai quali corrispondono i sali di Cromo; il triossido di Cromo CrO_3 che ha proprietà acide e può dare cromati e dicromati [1].

1.2 Usi industriali del Cromo e dei suoi composti

La produzione di Cromo come metallo puro si aggira sulle $2,5 \times 10^6$ tonn/anno; quella del Cromo come ferrolega sulle 7×10^6 tonn/anno. I principali produttori sono Sud Africa ($\approx 50\%$) e Russia ($\approx 30\%$). Più del 70% della produzione del Cromo viene assorbita dalla fabbricazione di acciai speciali e di leghe non ferrose [1]. Combinato all'acciaio il Cromo ne aumenta la resistenza all'ossidazione, la temprabilità, la resistenza ad alta temperatura, la resistenza all'abrasione e all'usura tramite la formazione di carburi di Cromo. Se in quantità superiore al 12% l'acciaio diventa inossidabile e costituisce una delle migliori materie prime per la fabbricazione di utensili, materiale edile, tubazioni e componenti per impianti chimici. Leghe come le stelliti (Cr 10 ÷ 40 %; Co 35 ÷ 80 %; W 0 ÷ 25 %; Mo 0 ÷ 10 %), durissime, si usano per la costruzione di utensili da taglio per metalli, di piastre che vanno assoggettate ad altissime pressioni, etc. La cromite ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) è impiegata nella fabbricazione di refrattari. Leghe Cr-Ni hanno buona conducibilità elettrica e resistono ad alte temperature ($>1350^\circ\text{C}$); fra esse la più nota è la lega Kantal (20 ÷ 30 % Cr; 60 ÷ 70 % Ni; 5 % Al; 2 % Co), usata per resistori di forni elettrici [1].

Altro notevole impiego del Cromo è rappresentato dalle cromature elettrolitiche nelle quali si deposita, per via elettrochimica, uno spessore (generalmente di 30 ÷ 50 μm) sulla superficie di un pezzo metallico al fine di esaltarne la durezza superficiale e la resistenza alla corrosione (il Cromo depositato si passiva e costituisce uno schermo verso gli agenti atmosferici). Le migliori cromature si ottengono facendo precedere alla cromatura, prima la ramatura del pezzo (10 ÷ 15 μm di rame) e poi la

nichelatura ($10 \div 15 \mu\text{m}$ di nichel), anche queste elettrolitiche. Si realizza così la galvanizzazione del pezzo. Si protegge l'esterno con lo strato di Cromo e qualora si scalfisse, lo strato sottostante si corrode preferenzialmente rispetto al metallo sottostante. Le soluzioni utilizzate nei bagni industriali di cromatura hanno concentrazioni che variano tra 200 e 400 g/l di Cr (aggiunto come $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) [1].

Un risultato simile alla cromatura si può ottenere anche con la cromizzazione in cui si realizza la cementazione del Cromo sulla superficie di un pezzo esponendo questo ad alta temperatura ($900 \div 1100^\circ\text{C}$) in presenza di polveri di Cromo, ferrocromo e alogenuri. Il tempo di esposizione permette il controllo della diffusione del Cromo nella superficie da trattare e stabilisce quindi lo spessore dello strato di cementazione ($0.02 \div 1 \text{ mm}$) [1].

Il dicromato di potassio è utilizzato nella concia delle pelli (detta appunto concia al Cromo). In questa $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ossida materiali organici della pelle, si riduce e precipita all'interno dei tessuti come Cr_2O_3 o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ che danno morbidezza alla pelle così conciata e servono come mordenti per il successivo processo di colorazione.

I cromati sono utilizzati anche come additivi nei circuiti industriali delle acque di raffreddamento per inibire la corrosione delle superfici di scambio termico.

Il CrO_3 e il $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ sono usati essenzialmente nei bagni elettrolitici di cromatura. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ è utilizzato nell'industria tessile come mordente, perché in soluzione si idrolizza, nell'interno delle fibre del tessuto, formando $\text{Cr}(\text{OH})_3$ che poi fissa il colorante.

I cromati (VI) di Pb, Cd, Zn, Ba, (pigmenti gialli e aranciati) e Cr_2O_3 (pigmento verde) sono usati nell'industria delle vernici.

CrO_2 , ferromagnetico, è impiegato nella fabbricazione di nastri registratori di qualità e presenta, rispetto agli ossidi di ferro impiegati per lo

stesso scopo, migliore risoluzione dei suoni e delle immagini e maggiore durata.

Cr_2O_3 entra nella composizione di molti catalizzatori industriali.

Sali di Cr(II) e composti del Cr(VI) sono usati in svariati processi chimici, i primi come riducenti, i secondi come ossidanti [1].

1.3 Effetti del Cromo sull'ambiente

La molteplicità di'impiego del Cromo comporta irrimediabilmente un notevole impatto ambientale. Le fonti di contaminazione da Cromo sono molto numerose. Come detto, il Cromo è utilizzato nell'industria siderurgica, chimica (produzione di pigmenti, pitture, esplosivi, mordenti per tintorie, ceramiche, vetro, prodotti anticorrosivi, antisettici, astringenti, defoglianti), galvanica e conciaria. Tutte queste attività implicano emissioni in atmosfera sotto forma di polveri o aerosol e l'accumulo di residui di lavorazione, solidi o liquidi, caratterizzati da composizione più o meno varia, ma in ogni caso contenenti concentrazioni di Cromo potenzialmente nocive. I residui sono disposti in discarica o dispersi nell'ambiente dopo un processo di trattamento più o meno efficace. Ci sono anche casi in cui si provvede allo smaltimento mediante spargimento diretto su terreno. La giustificazione di quest'ultima pratica deriva dall'evidenza che il Cromo è prevalentemente presente come Cr(III), essendo l'eventuale Cr(VI) ridotto a Cr(III) mediante numerosi meccanismi possibili, e che il Cr(III) è sufficientemente insolubile da non influire negativamente sull'ambiente. È però altrettanto evidente che la concentrazione del Cr(VI), essendo questo in equilibrio dinamico con il Cr(III), è tanto maggiore quanto maggiore è quella di quest'ultimo. Inoltre il Cr(VI) è caratterizzato da un'elevata mobilità ambientale. La presenza di Cr(VI) nelle acque può causare il rischio di migrazione nel sistema linfatico dei vegetali e nelle catene alimentari, una contaminazione dei cibi potenzialmente dannosa per la salute del consumatore [3].

Il limite imposto dalla normativa italiana (D.L. n°152 dell'11/05/99, allegato 5, Tab.3) per ciò che concerne gli scarichi in corpi idrici

superficiali è di 0,2 mg/l di Cr per il Cromo esavalente e di 2 mg/l per il Cromo totale. La Figura.1. 1 [2] mostra le caratteristiche di speciazione del Cromo nell'ambiente, ovvero come esso si distribuisce e si sposta nelle sue varie forme attraverso l'ambiente, sia esso l'atmosfera, l'idrosfera o la geosfera.

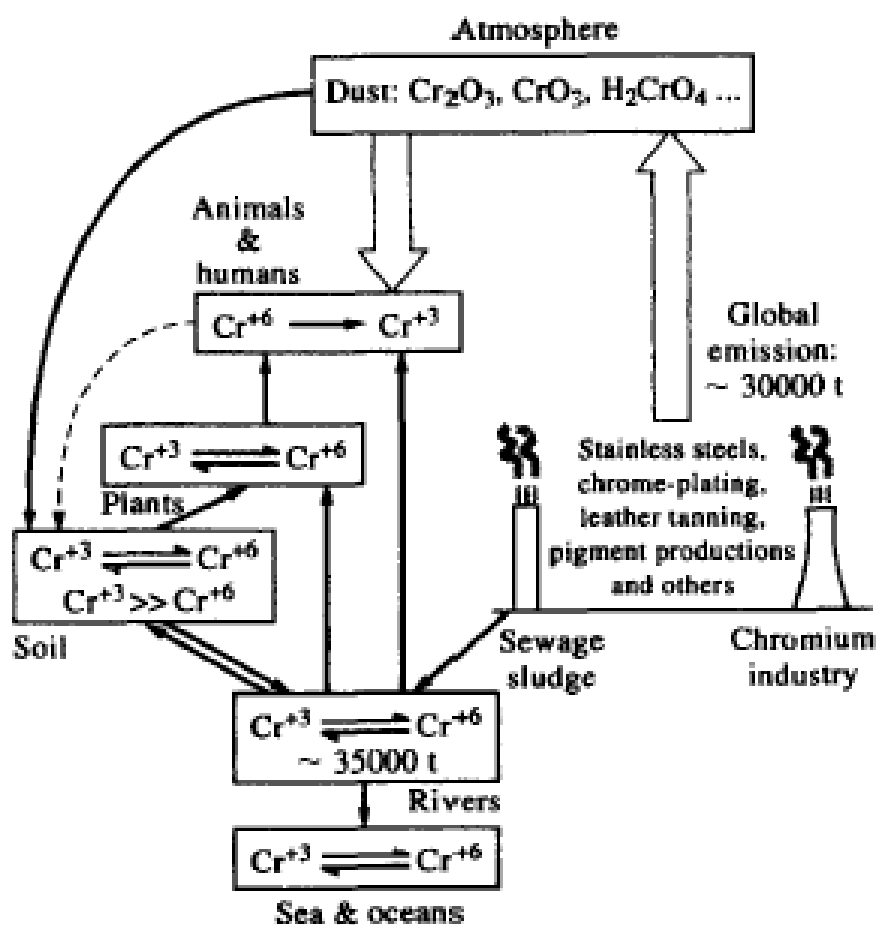


Figura.1. 1 Circolazione del Cromo nell'ambiente [2].

1.4 Effetti sull'uomo

Il Cromo è uno dei metalli più interessanti sotto il profilo alimentare, ambientale e tossicologico. In natura si presenta prevalentemente in due stati d'ossidazione: Cr(III) e Cr(VI). Le due specie si comportano in maniera completamente diversa, tanto da giustificare quello che è noto come paradosso del Cromo.

- Cromo (III)

Il Cr(III) è un micronutriente per i mammiferi e per l'uomo, essendo un costituente essenziale di un fattore di tolleranza del glucosio (GTF). Tale fattore sembra modulare la velocità di rimozione del glucosio dal sangue con un meccanismo di potenziamento dell'insulina. Ne segue che carenze di Cromo possono portare a patologie connesse con l'intolleranza glucidica ed a perdita di peso. Inoltre, sembra che il Cr(III) partecipi al mantenimento dell'integrità strutturale degli acidi nucleici. La dose giornaliera necessaria di Cr(III) è 10 – 40 µg per bambini fino a sei mesi, e di 50 – 200 µg per le altre età. Non ha proprietà genotossiche o cancerogene ed è associato ad un basso grado di tossicità nel caso di introduzione per via orale, respiratoria o per contatto con la pelle. Come tutti i metalli pesanti comunque tende ad accumularsi nell'organismo. Una eccessiva e prolungata esposizione può perciò determinare stati patologici e danni all'organismo [3].

- *Cromo (VI)*

Le informazioni sul ruolo del Cr(VI) sono drasticamente differenti. Esso non ha ruoli biologici noti, ed è caratterizzato da una tossicità da dieci a cento volte superiore a quella del Cr(III). Sono citati casi di tossicità orale acuta e cronica, per inalazione, dermica e sistemica, di citotossicità, genotossicità e, infine, di cancerogenicità.

L'*International Agency for Research on Cancer* cataloga il Cr(VI) nel Gruppo 1 di sostanze tossiche: "*Carcinogenic to humans*". Secondo i dati U.S. EPA - IRIS (Integrated Risk Information System) sono stati riportati effetti critici utilizzando prove di assunzione orale a lungo termine. Sempre secondo U.S. EPA - IRIS, nonostante le possibilità di interconversione fra Cr(III) e Cr(VI) impongano cautela nell'affrontare il problema, non sono stati dimostrati rischi di cancerogenesi da Cr(III) neppure per via inalatoria.

Per avere una stima del grado di tossicità del Cr(VI) si può fare riferimento ai valori del "Minimal Risk Level" (MRL) e alla "Reference Dose" (RfD).

Il primo dei due indici si riferisce al valore della soglia di concentrazione di una sostanza pericolosa al di sotto della quale l'esposizione per l'uomo non comporta rischio di cancerogenesi. E' un valore tanto cautelativo che l'OMS e le varie agenzie internazionali non ritengono debba mai costituire un obiettivo di bonifica, ma consente valutazioni comparative della pericolosità di sostanze diverse. Per il Cr(VI) è stato stabilito il valore di $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nell'atmosfera se in forma di particolato, ma addirittura di $5 \text{ ng}/\text{m}^3$ se in forma di aerosol [3]. Per il Cr(III) non è previsto nessun rischio neppure per via inalatoria.

La RfD corrisponde invece al quantitativo di sostanza che può essere assunto per tutta la vita per via orale senza rischi di cancerogenesi, anche negli individui sensibili. In questo caso è stato definito un valore di RfD sia

per Cr(III) che per Cr(VI): per Cr(III) è di 1 mg/giorno per kg di peso corporeo, mentre per Cr(VI) è di 5 µg/giorno, sempre per kg di peso corporeo [3]. Questo equivale, per una persona di 70 kg, ad una dose di circa 0.4 mg/giorno. Si ricorda che per il Cr(III), come elemento essenziale per l'uomo, la dose raccomandata è di 50 µg/giorno.

L'acuta tossicità del Cromo esavalente è dovuta ad una serie di proprietà chimico fisiche (possibilità di presentarsi in diverse forme ioniche, solubilità, tendenza a formare complessi, proprietà di trasporto). Queste proprietà ne facilitano l'assorbimento da parte dell'organismo e l'attraversamento delle membrane cellulari. In seguito al suo ingresso nella cellula, il suo potere altamente ossidante gioca un ruolo fondamentale nell'interazione con vari composti organici, popolanti il plasma intracellulare, essenziali al normale sviluppo del metabolismo. Molecole come l'acido ascorbico (vitamina C), il glutathione, i flavoenzimi, l'aldeide ossidasi, sono tutte ottime riducenti e reagiscono favorevolmente con i cromati. Dalle reazioni di ossidoriduzione di queste molecole organiche con i composti del Cromo (VI) si formano, come prodotti, radicali liberi e stabili complessi, detti metabolici, nei quali il Cromo passa dallo stato di ossidazione (VI) ad altri stati come (V) (IV) e (III) [2]. Nella Figura.1. 2 [2] si riporta un grafico indicativo del potere riducente di alcune molecole organiche presenti nelle cellule nei confronti del Cromo (VI).

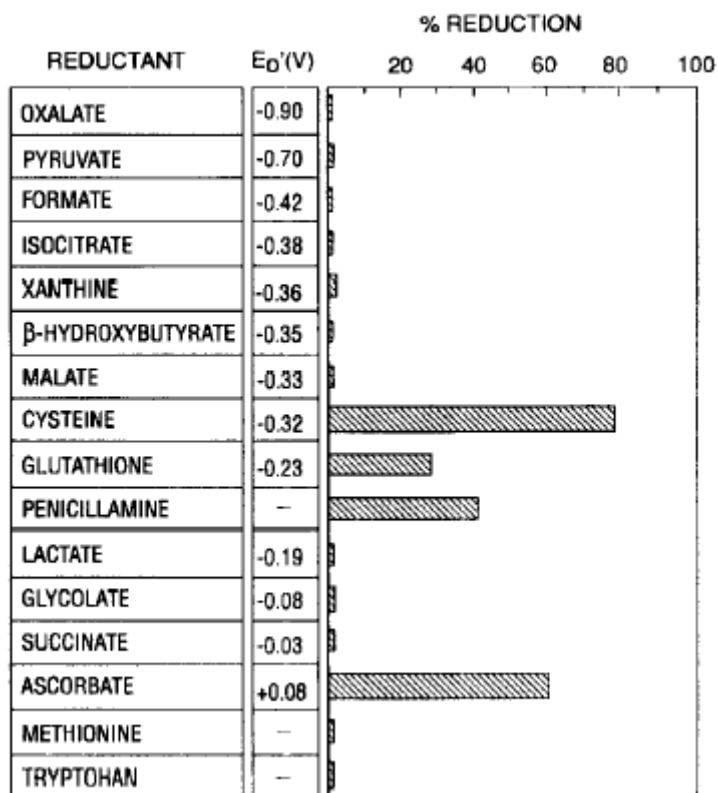
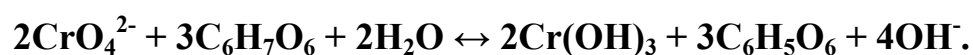


Figura.1. 2 Potere riducente di varie sostanze presenti nell'organismo [2].

A titolo di esempio, la reazione tra un cromato e l'acido ascorbico può essere schematizzata come



In realtà, più che idrossido di Cromo (III) si formano vari complessi di Cromo (III) e (IV). Il meccanismo che descrive la reazione è sintetizzabile in tre passaggi fondamentali:

- esterificazione;
- formazione di intermedi di Cr (V) e Cr (IV);
- formazione di un complesso Cr(III)-ascorbato.

La formazione di metaboliti e di radicali liberi è la causa diretta del potere genotossico e delle proprietà cancerogene del Cromo esavalente. I metabolici migrano verso il nucleo della cellula ed interagiscono con il DNA formando addotti Cromo-DNA, rompendo una sequenza, formando cross-links tra due catene di DNA o tra una catena ed una proteina, inibendo la sintesi stessa dell'acido nucleico [2].

Nella Figura.1. 3 [2] si riporta un disegno schematico basato sul modello “Uptake–Reduction”, che sintetizza l'interazione del Cromo con le cellule. L'affidabilità di questo modello è validata da numerose prove *in vivo* e *in vitro*.

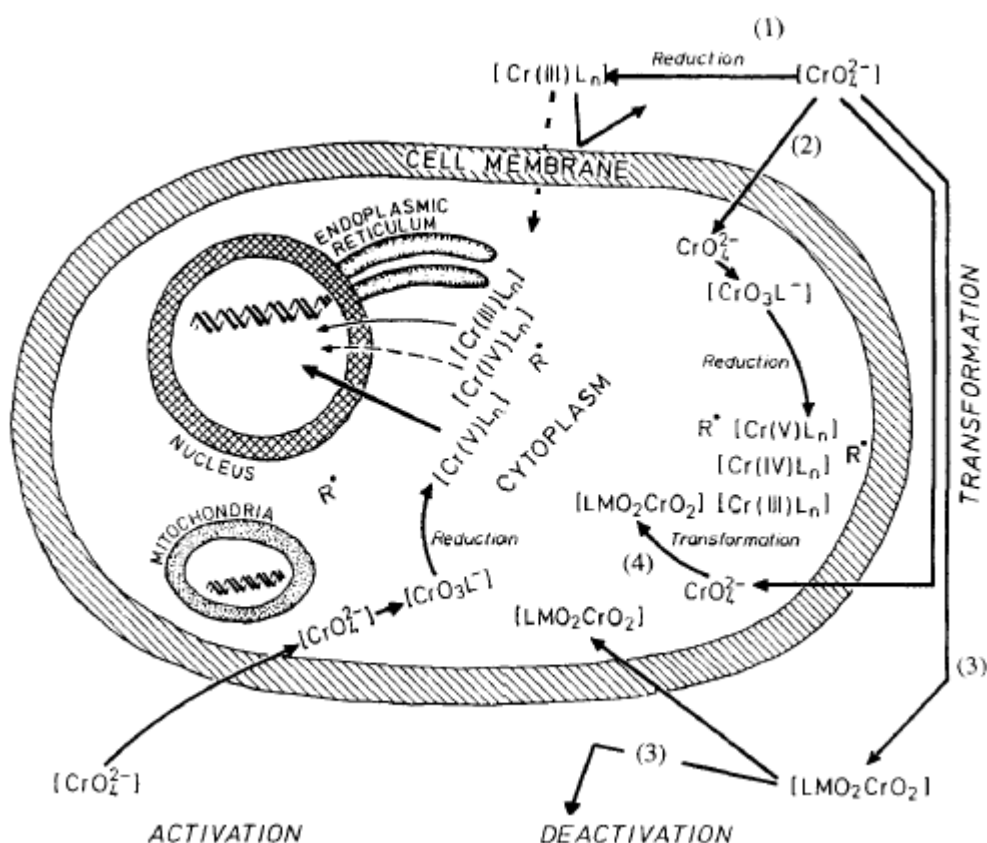


Figura.1. 3 Schema del modello “Uptake–Reduction” [2].

Il modello prevede che:

- il Cromo esavalente in condizioni fisiologiche ($\text{pH} = 7.4$) esiste principalmente come ione tetraedrico CrO_4^{2-} , e come ione pseudo tetraedrico HCrO_4^- . Questi ioni possono facilmente attraversare le membrane cellulari.
- vari riducenti cellulari tipo acido ascorbico e glutathione interagiscono col Cr(VI) a formare complessi del Cr(III), (IV), (V) e radicali liberi.
- I complessi possono migrare verso il nucleo e danneggiare il DNA.

E' da notare che l'azione genotossica dei metaboliti del Cr(VI) viene esercitata solo nel caso in cui le reazioni di ossidoriduzione avvengano in prossimità del nucleo. Questo perché i metaboliti hanno mobilità scarsa. Su questa proprietà si fondano le più concrete metodologie di detossificazione, nel caso di un eventuale intossicamento da Cromo esavalente. Vi sono studi che prevedono l'utilizzo di un eccesso di uno dei riducenti organici (il più accreditato è la Vitamina C) al fine di ridurre i composti del Cr(VI) quanto prima e quanto più lontano dal nucleo della cellula se non addirittura al di fuori di essa al fine di evitarne l'ingresso [2].

In base alle informazioni più recenti si è giunti alle seguenti conclusioni:

- esistono prove sperimentali che i composti di Cr(VI) usati nei processi di produzione dei cromati, dei pigmenti e nel processo di cromatura siano cancerogeni per l'uomo.

- Esistono prove sperimentali (in seguito alla sperimentazione su animali) che i cromati di calcio, zinco, stronzio e piombo siano cancerogeni.
- Non esistono prove sperimentali (sulla base di sperimentazioni condotte su animali) che il triossido di Cromo (CrO_3) e bicromato di sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) siano cancerogeni.

Le Tabella.1. 1 e Tabella.1. 2 riassumono alcuni dati tossicologici d'interesse.

Tabella.1. 1 Metabolismo e tossicologia del Cr(III) e del Cr (VI) [3].

Cr(III)	Cr(VI)
Non supera la membrana eritrocitaria essenzialmente presente nel plasma associato alla transferrina	Penetra la membrana eritrocitaria associandosi alla globina dell'emoglobina dopo riduzione a Cr(III). Forma un complesso a basso peso molecolare (Cr-glutathione)
Forma forti legami con le proteine	Forma con le proteine solo legami deboli a bassi pH
Assorbimento modesto	Assorbimento da 3 a 5 volte più elevato
Graduale accumulo epatico nelle 24h	Decremento epatico nelle 24h
In esposizioni croniche: concentrazioni tissutali inferiori a quelle dei gruppi di ratti trattati con Cr(VI)	In esposizioni croniche: concentrazioni tissutali circa 9 volte più elevate che nei gruppi di ratti trattati con Cr(III)
Tossicità molto limitata	Tossicità 100 volte superiore e differenziata in funzione della specie considerata
Effetti sistemici molto limitati anche ad alte dosi	Ridotta crescita e danni a livello epatico e renale in animali da laboratorio
Nessun effetto irritante	Ulcere della pelle ed effetti corrosivi del setto nasale

Tabella.1. 2 Responso cancerogenico polmonare dopo esposizione a diverse specie di Cr(III) e Cr(VI) mediante implantazione intrabronchiale

[3].

Cr(III)	In colonna è riportato il numero di cavie con tumori maligni polmonari sul totale esaminato
Cr(III) cloruro esaidrato	0/100
Cr(III) ossido	0/100
Cromite (minerale di Cr(III))	0/100
Silicato ad alto tenore di Cr(III)	0/100
Solfato basico di Cr(III)	0/100
Cr(VI)	
Ac. cromico	2/100
Bicromato di sodio	1/100
Cromato di calcio	25/100
Cromato di zinco e potassio	3/100
Cromato di zinco	5/100
Tetraossicromato di zinco	1/100
Cromato di piombo	1/98
Cromato di bario	0/100
Cromato di stronzio (54,1 % CrO ₄)	43/100
Cromato di stronzio (24,3 % CrO ₄)	62/99

CAP I – Il Cromo: proprietà, impieghi, tossicità

- [1] “Enciclopedia Universale”; Rizzoli Editore, Milano 1967.
- [2] M. Cieslak-Golonka. POLYHEDRON (1995) vol. 15 n° 21 pp. 3667 – 3689
“Toxic and Mutagenic Effects of Chromium(VI). A Review”.
- [3] “Inquinamento delle matrici ambientali: caso di studio 2, il caso del cromo”
Galileo 2001; www.galileo.it.