



BEATRIZ MARIA CURTIO SOARES

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE
ALUMÍNIO PARA EMBALAGEM DE BEBIDAS
CARBONATADAS**

CAMPINAS

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

BEATRIZ MARIA CURTIO SOARES

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS DE
ALUMÍNIO PARA EMBALAGEM DE BEBIDAS CARBONATADAS**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Tecnologia de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues Anjos

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA BEATRIZ MARIA CURTIO SOARES E ORIENTADA PELO PROF. DR. CARLOS ALBERTO RODRIGUES ANJOS.

Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues Anjos

CAMPINAS

2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano de Souza - CRB 8/5816

Soares, Beatriz Maria Curtio, 1983-
So11e Estudo da resistência à corrosão de ligas de alumínio para embalagem de bebidas carbonatadas / Beatriz Maria Curtio Soares. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.
Orientador: Carlos Alberto Rodrigues Anjos.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.
1. Latas. 2. Alumínio. 3. Corrosão. 4. Refrigerantes. 5. Cloretos. 6. Cobre. I.
Anjos, Carlos Alberto Rodrigues. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of corrosion resistance of aluminium alloys for carbonated beverages packaging

Palavras-chave em inglês:

Cans

Aluminium

Corrosion

Soft drinks

Chlorides

Copper

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Doutora em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Carlos Alberto Rodrigues Anjos [Orientador]

Alfredo de Almeida Vitali

Célia Marina de Alvarenga Freire

José de Assis Fonseca Faria

Rodrigo Rodrigues Petrus

Data de defesa: 10-12-2013

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia de Alimentos

Banca Examinadora

Prof. Dr. Carlos A. Rodrigues Anjos
DTA / FEA / UNICAMP
Orientador

Dr. Alfredo de Almeida Vitali
ITAL
Membro Titular

Prof. Dra. Célia Marina A. Freire
DEMA / FEM / UNICAMP
Membro Titular

Prof. Dr. José A. Fonseca Faria
DTA / FEA / UNICAMP
Membro Titular

Prof. Dr. Rodrigo Rodrigues Petrus
FZEA / USP
Membro Titular

Prof. Dr. Antonio C. Dantas Cabral
IMT
Membro Suplente

Prof. Dr. Flávio Luis Schmidt
DTA / FEA / UNICAMP
Membro Suplente

Dra. Sílvia Tondella Dantas
CETEA / ITAL
Membro Suplente

Estudo da Resistência à Corrosão de Ligas de Alumínio para Embalagem de Bebidas Carbonatadas

Resumo

Neste trabalho estudou-se a ação dos íons cloreto e de cobre no comportamento corrosivo de ligas de alumínio utilizadas na fabricação de latas de alumínio para bebidas. Foram avaliados seis tipos de refrigerantes (de cola, guaraná, de uva, de limão, de laranja e tônica) comumente comercializados em latas de alumínio, para determinação de pH, acidez, concentração de cloreto e de cobre e determinação do potencial de corrosão do alumínio frente a essas bebidas. Baseadas nessas informações, soluções simulantes de refrigerante foram definidas para emprego no estudo de corrosão. Através da obtenção de curvas de polarização, avaliou-se o efeito da concentração desses íons em solução acidificada com ácido cítrico (pH 3,0) no comportamento corrosivo das ligas de alumínio AA3104-H19 e AA5182-H19. Os resultados demonstraram que a presença concomitante de íons cloreto e de cobre em solução potencializa a corrosão da liga AA3104-H19, usada no corpo de latas de alumínio. Por fim, o estudo de estabilidade foi conduzido com solução ácida contendo apenas íons cloreto (250 mg.kg^{-1}), apenas íons cobre ($25 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$) e a mistura desses dois íons ($250 \text{ mg.kg}^{-1} + 25 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$). Duas alturas de enchimento também foram definidas para avaliar a influência do espaço-livre da lata no processo de corrosão. Durante a estocagem realizada a 35°C por 180 dias confirmou-se o potencial de agressão da solução contendo a mistura dos íons cloreto e de cobre, com a ocorrência de perfuração da lata após 12 dias de estocagem e perda de 30% das embalagens após 180 dias estocagem. Também foi observada maior migração de alumínio para a bebida nas latas com maior espaço-livre. As latas que acondicionaram solução contendo apenas um dos elementos permaneceram íntegras até os 180 dias de estocagem, embora tenha sido observado início do processo corrosivo nessas embalagens.

Palavras-chave

Latas, alumínio, corrosão, refrigerantes, cloretos, cobre

Study of Corrosion Resistance of Aluminium Alloys for Carbonated Beverages Packaging

Abstract

In this work was studied the effect of chloride and copper ions on the corrosion behavior of aluminum alloys used in aluminum beverage cans. Firstly, six types of soft drink (cola, guarana, grape, lemon, orange and tonic), commercialized in aluminum cans, were evaluated for pH, acidity, chloride and copper concentration, and determination of the aluminum corrosion potential. Based on this information, model solutions simulating the soft drinks were defined for use in the corrosion study. Polarization curves were obtained to evaluate the effect of ions concentration in acidified solution using citric acid (pH 3.0) on corrosion potential of AA3104-H19 and AA5182-H19 aluminum alloys. The results obtained showed that the presence of chloride and copper ions in the same solution enhances the corrosion of AA3104-H19 aluminum alloy, which is used in the can body. Finally, the stability study was conducted with acid solutions containing only chloride ions (250 mg.kg^{-1}) or copper ions ($25 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$) or both ions ($250 \text{ mg.kg}^{-1} + 25 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$). Two filling levels have also been used to evaluate the influence of the can head-space in the corrosion process. During storage at $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for 180 days, the aggression potential of the solution containing the mixture of chloride and copper ions was confirmed by the occurrence of can perforation after 12 days of storage and 30% of packaging loss after 180 days of storage. The aluminum migration was higher in beverages packaged in higher head-space cans. Cans containing only one element remained intact up to 180 days of storage, although the beginning of the corrosion process has been observed in the cans.

Keywords

Cans, aluminium, corrosion, soft drinks, chlorides, copper

Sumário

Banca Examinadora	v
Resumo	vii
Palavras-chave.....	vii
Abstract	ix
Keywords.....	ix
Sumário	xi
Agradecimentos	xix
Lista de Ilustrações	xxiii
Lista de Tabelas	xxix
Capítulo 1: Introdução, Objetivos e Revisão Bibliográfica	1
1.1 Introdução.....	3
1.2 Objetivos.....	5
1.3 Revisão Bibliográfica	6
1.3.1 Ligas de Alumínio	6
1.3.1.1 Nomenclatura de Ligas de Alumínio.....	8
1.3.2 Processo de Fabricação de Latas de Alumínio.....	11
1.3.2.1 Envernizamento Interno das Latas de Alumínio.....	13
1.3.3 Corrosão de Metais.....	15
1.3.4 Corrosão do Alumínio	17
1.3.5 Corrosão por Pites	19
1.3.6 Consequências da Corrosão	23
1.3.7 Técnicas Analíticas Empregadas nos Estudos de Corrosão	25
1.3.7.1 Técnicas Eletroquímicas	26
1.3.7.1.1 Medidas de Polarização	26
1.3.7.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	28
1.3.7.2 Microscopia	31
1.4 Referências.....	32
Capítulo 2: Caracterização de Bebidas Carbonatadas do Mercado em Relação à Corrosão de Metais	41
2.1 Introdução.....	43

2.2 Objetivos	45
2.3 Material e Métodos	45
2.3.1 Determinação do pH e acidez	45
2.3.2 Concentração de cloretos e de cobre.....	46
2.3.3 Determinação do volume gasoso	47
2.3.4 Determinação do potencial de corrosão do alumínio	47
2.4 Resultados e Discussão	50
2.4.1 Determinação do pH e acidez	50
2.4.2 Concentração de cloretos e cobre.....	52
2.4.3 Determinação do volume gasoso	54
2.4.4 Determinação do potencial de corrosão do alumínio	56
2.5. Conclusões	60
2.6. Referências.....	60
Capítulo 3: Efeito do Íon Cloreto (Cl^-) no Comportamento Corrosivo das Ligas de Alumínio 3104 e 5182	63
3.1 Introdução.....	65
3.2 Objetivos.....	66
3.3 Material e Métodos	67
3.3.1 Solução modelo e amostra.....	67
3.3.2 Determinação do potencial de corrosão do alumínio	67
3.3.3 Avaliação microscópica.....	69
3.4 Resultados e Discussão	70
3.4.1 Determinação do potencial de corrosão do alumínio – Liga AA3104-H19	70
3.4.2 Determinação do potencial de corrosão do alumínio – Liga AA5182-H19	76
3.4.3 Avaliação microscópica.....	78
3.5 Conclusões	84
3.6 Referências.....	85
Capítulo 4: Efeito do Íon de Cobre (Cu^{++}) no Comportamento Corrosivo das Ligas de Alumínio 3104 e 5182	89
4.1 Introdução.....	91

4.2 Objetivos.....	92
4.3 Material e Métodos	93
4.3.1 Solução modelo e amostra.....	93
4.3.2 Determinação do potencial de corrosão do alumínio	93
4.3.3 Avaliação microscópica.....	95
4.4 Resultados e Discussão	96
4.4.1 Determinação do potencial de corrosão do alumínio – Liga AA3104-H19	96
4.4.2 Determinação do potencial de corrosão do alumínio – Liga AA5182-H19	102
4.4.3 Avaliação microscópica.....	105
4.5 Conclusões	109
4.6 Referências.....	110
Capítulo 5: Efeito dos Íons Cloreto (Cl^-) e de Cobre (Cu^{++}) em Associação no Comportamento Corrosivo das Ligas de Alumínio 3104 e 5182	113
5.1 Introdução.....	115
5.2 Objetivos.....	116
5.3 Material e Métodos	116
5.3.1 Solução modelo e amostra.....	116
5.3.2 Determinação do potencial de corrosão do alumínio	117
5.3.3 Avaliação microscópica.....	119
5.4 Resultados e Discussão	120
5.4.1 Determinação do potencial de corrosão do alumínio – Liga AA3104-H19	120
5.4.2 Determinação do potencial de corrosão do alumínio – Liga AA5182-H19	124
5.4.3 Avaliação microscópica.....	128
5.5 Conclusões	132
5.6 Referências.....	133
Capítulo 6: Comportamento de Latas de Alumínio no Acondicionamento de Bebida Carbonatada Contendo Íons Cloreto (Cl^-) e de Cobre (Cu^{++}).....	137
6.1 Introdução.....	139
6.2 Objetivos.....	140

6.3 Material e Métodos	140
6.3.1 Bebidas	141
6.3.2 Embalagem	142
6.3.3 Determinação de acidez e pH	145
6.3.4 Determinação de Cloretos, Cobre e Alumínio	145
6.3.5 Determinação de Volume gasoso e Composição gasosa	146
6.3.6 Avaliação visual interna.....	147
6.3.7 Porosidade	148
6.3.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica	148
6.4 Resultados e Discussão	149
6.4.1 Caracterização da embalagem	150
6.4.2 Determinação de pH e acidez	154
6.4.3 Determinação de cloretos, cobre e alumínio	156
6.4.4 Determinação do volume e composição gasosa	160
6.4.5 Avaliação visual interna.....	164
6.4.6 Porosidade	167
6.4.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	169
6.5 Conclusões	190
6.6 Referências.....	193
Conclusões Gerais	197
Sugestões para Trabalhos Futuros	199

*"Sei que a minha missão [...] representa uma gota no oceano.
Mas sem essa gota, o oceano seria menor."*

Madre Teresa de Calcutá

À minha família,
Ao Pedro,
À pequena Olívia
dedico mais um sonho realizado.

Agradecimentos

É difícil colocar no papel a gratidão que tenho por aqueles que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho. “Pitacos” não faltaram, nem “mão na massa”. É injusto deixar de mencionar alguém, mas peço desculpas a quem faltar, pois tentei mencionar todos.

Assim, inicio os agradecimentos:

- Ao meu orientador, Professor Carlos A. R. Anjos, pela oportunidade de desenvolver essa tese e trabalharmos juntos, mas, principalmente, pela confiança depositada no meu trabalho.
- À pesquisadora do Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA) do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Sílvia T. Dantas, pela oportunidade de desenvolver esse projeto, pela orientação dada em sua execução e apoio.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento do projeto de pesquisa.
- Às bolsistas de iniciação científica Taiane Bonfante de Faria, Ana Carolina Secco Ocanha e Jaqueline M. Bazioli, que muito me auxiliaram na execução dos ensaios, e à bolsista de iniciação científica Nuria M. Cobo, que está dando continuidade a este trabalho.
- Aos membros da banca examinadora, pela disponibilidade, tempo dedicado e por suas valiosas contribuições à tese.

- À Professora Célia M. A. Freire (FEM/UNICAMP) pela disponibilidade e contribuição dada no desenvolvimento da tese.
- Aos Professores Hercílio G. Melo e Idalina V. Aoki, da Escola Politécnica da USP, pela oportunidade de cursar suas disciplinas e pelos ensinamentos proporcionados.
- Agradeço de forma muito especial às pessoas que participaram do envase das latas (etapa final do trabalho) realizado em um sábado (das 6h às 19h!), deixando de lado seus compromissos particulares para me ajudar: Pedro E. D. Augusto, Jaqueline Bazioli, Paula F. J. Bócoli, Jéssica Arruda, Pitucha e Sílvia T. Dantas. Sem vocês eu não sei como eu teria feito para dar conta de envasar quase 4.000 latas. Muito obrigada, pessoal!
- Aos colegas do CETEA que me ajudaram na execução dos ensaios Aline Albino, Gabriela Cestari, Pitucha (Maria do Patrocínio Villas Boas), Daniele Brogliato e Cidinha; às colegas Ana Cândida Krasilchik pela ajuda na elaboração de referências, Patrícia Citrângulo pela editoração dos trabalhos científicos, às pesquisadoras Jozeti Gatti e Fiorella Dantas pela experiência e conhecimentos trocados na área de corrosão e aos pesquisadores Elisabete Saron e Paulo Kiyataka pelo suporte nas minhas atividades no CETEA. Agradeço a todos os outros colegas do CETEA, que de alguma forma me ajudaram, colaborando diretamente com o projeto ou colaborando com as minhas atividades, de forma que eu pudesse me dedicar um pouco mais ao projeto.
- Aos funcionários da Secretária de Pós-Graduação, Cosme Perota e Marcos Silveira, pela atenção e ajuda prestadas.

- À UNICAMP por toda minha formação profissional (colégio técnico, graduação e pós graduação) e pessoal, que, com a conclusão do Doutorado, encerramos um vínculo contínuo que durou metade da minha vida.

- Às amigas All (Alline Tribst), Fabi (Fabiane de Moraes) e Pri (Priscila Hoffmann), além do Pedro, pelos longos 15 anos de amizade e estudos (do colégio à pós-graduação), bate-papo, almoço ou jantar em algum cantinho da Unicamp.

- À minha família pelo apoio e, em especial aos meus pais, pela oportunidade de estudo que me proporcionaram.

- Ao Pedro E. D. Augusto, meu amor, companheiro, melhor amigo, professor, desenhista oficial desta tese, e agora pai, que foi fundamental para que eu chegasse até o final, estando sendo ao meu lado, me apoiando e incentivando, desejando força (e nunca sorte), cobrando resultados (!) e me fazendo crer que sol brilha depois da tempestade!

- À pequena Olívia, que ainda a caminho, nos últimos meses foi o maior e melhor incentivo que recebi para concluir esse trabalho.

- A Deus, pela chance de estar aqui vivenciando tudo isso!

Lista de Ilustrações

Figura 1.1. Estrutura da resina epóxi.	14
Figura 1.2. Estrutura da resina acrílica.....	15
Figura 1.3. Esquema ilustrativo de corrosão por pite.	23
Figura 1.3. Exemplo de resposta obtida por EIE: (a) Representação de Nyquist, (b) Representação de Bode <i>Phase</i> e <i>Modulus</i> e (c) Representação do vetor impedância.	29
Figura 1.4. Modelo de circuito elétrico equivalente para um metal simples em corrosão.	30
Figura 2.1. Potencial (V) versus tempo (t).....	48
Figura 2.2. Exemplo de diagrama Potencial (V) <i>versus</i> log da densidade de corrente (mA.cm^{-2}) obtido em curvas de polarização (ASTM, 2010 - traduzido). ...	49
Figura 2.3. Exemplo de curva de polarização obtida para as bebidas analisadas.	57
Figura 3.1. Célula eletrolítica utilizada no ensaio de polarização.	69
Figura 3.2. Curva de polarização para a liga AA3104-H19 em contato com solução de ácido cítrico sem adição de contaminantes (Branco).	71
Figura 3.3. Exemplo do procedimento usado para escolha das porções lineares e definição do potencial e da corrente de corrosão.	72
Figura 3.4. Curvas de polarização da liga AA3104-H19 para diferentes concentrações de íon cloreto em solução de ácido cítrico, pH 3.	72
Figura 3.5. Resultados da curva de polarização em refrigerantes e na solução modelo em função da concentração de cloreto: (a) potencial de corrosão e (b) densidade de corrente.	76
Figura 3.6. Curvas de polarização da liga AA5182-H19 para diferentes concentrações de cloreto em solução de ácido cítrico, pH 3.	77
Figura 3.7. Imagens dos corpos de prova da liga AA3104-H19 antes do ensaio de polarização (a) e após o ensaio em solução de ácido cítrico sem cloreto (c) e com cloreto (e), obtidas em sistema MEV-EDX: energia de 20 kV e distância de trabalho de 25mm.	80
Figura 3.8. Exemplo de espectro obtido das regiões avaliadas da superfície da amostra: (a) região de pite e (b) regiões mais claras.	82

Figura 3.9. Imagens dos corpos de prova da liga AA5182-H19 após o ensaio de polarização em presença de solução ácida contendo cloreto, obtidas em sistema MEV-EDX: energia de 20 kV e distância de trabalho de 25mm.	83
Figura 3.10. Espectro obtido do resíduo formado sobre a liga AA5182-H19.	84
Figura 4.1. Curvas de polarização da liga AA3104-H19 para diferentes concentrações de cobre.	97
Figura 4.2. Resultados da curva de polarização em refrigerantes e na solução modelo em função da concentração de cobre: (a) potencial de corrosão e (b) densidade de corrente.....	99
Figura 4.3. Potencial de corrosão (mV) da liga AA3104-H19 para refrigerantes e solução modelo em função da concentração de cloreto e de cobre.....	101
Figura 4.4. Densidade de corrente (A/cm ²) da liga AA3104-H19 para diferentes concentrações de íons cloreto e de cobre.....	101
Figura 4.5. Curvas de polarização da liga AA5182-H19 para diferentes concentrações de cobre.	103
Figura 4.6. Imagens dos corpos de prova da liga AA3104-H19 (a – d) e da liga AA5182-H19 (e - h) após o ensaio de polarização com solução com e sem cobre, obtidas em sistema MEV-EDX: energia de 20 kV e distância de trabalho de 25 mm.	107
Figura 4.7. Exemplo de espectro obtido das regiões avaliadas com a solução contendo íons de cobre: (a) liga AA3104-H19 e (b) liga AA5182-H19.	108
Figura 5.1. Curvas de polarização da liga AA3104-H19 para as diferentes soluções modelo estudadas.	120
Figura 5.2. Potencial de corrosão da liga AA3104-H19 em função da concentração de íons de cobre ($\mu\text{g.kg}^{-1}$), de cloreto (mg.kg^{-1}) e sua associação.....	122
Figura 5.3. Densidade de corrente de corrosão da liga AA3104-H19 em função da concentração de íons de cobre ($\mu\text{g.kg}^{-1}$), de cloreto (mg.kg^{-1}) e sua associação.	124
Figura 5.4. Curvas de polarização da liga AA5182-H19 para diferentes concentrações de íons cloreto e cobre no meio.	126
Figura 5.5. Potencial de corrosão da liga AA5182-H19 em função da concentração de íons de cobre ($\mu\text{g.kg}^{-1}$), de cloreto (mg.kg^{-1}) e sua associação.....	127

Figura 5.6. Densidade de corrente de corrosão da liga AA5182-H19 em função da concentração de íons de cobre ($\mu\text{g.kg}^{-1}$), de cloreto (mg.kg^{-1}) e sua associação.	128
Figura 5.7. Superfície do alumínio após o ensaio de polarização, em presença de solução ácida contendo cloreto (250 mg.kg^{-1}) e cobre ($25 \mu\text{g.kg}^{-1}$), obtidas em sistema MEV-EDX: energia de 20 kV e distância de trabalho de 25 mm.	130
Figura 5.8. Exemplo de espectro obtido das regiões com corrosão nas amostras de liga (a) AA3104-H19 e (b) AA5182-H19 após o ensaio de polarização.	131
Figura 6.2. Sistema utilizado para realização do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.	149
FIGURA 6.3. Distribuição de latas analisadas em termos de porosidade.	151
FIGURA 6.4. Espessura da camada de verniz nas diferentes regiões da lata.	152
FIGURA 6.5. Espectro de absorção no infravermelho.	153
FIGURA 6.6. Perfil da recravação das latas que acondicionaram a bebida carbonatada.	154
Figura 6.7. Valores de pH em função do tempo de estocagem a 35°C para as amostras estudadas.	155
Figura 6.8. Acidez, expressa em % de ácido cítrico, em função do tempo de estocagem para as amostras estudadas.	156
Figura 6.9. Concentração de cloreto, expressa em mg.kg^{-1} , em função do tempo de estocagem para as amostras estudadas.	159
Figura 6.10. Concentração de cobre, expressa em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, em função do tempo de estocagem para as amostras estudadas.	159
Figura 6.11. Concentração de alumínio, expressa em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, em função do tempo de estocagem para as amostras estudadas.	160
Figura 6.12. Volume gasoso (a) e teor de carbonatação (b) das amostras analisadas, em função do tempo de estocagem.	161
Figura 6.13. Concentração de oxigênio (a) e hidrogênio (b) no espaço livre das latas, em função do tempo de estocagem.	164
Figura 6.14. Exemplos de alterações observadas durante os 180 dias de estocagem a 35°C , nas diferentes amostras estudadas.	167

Figura 6.15. Porosidade média, em mA/lata, após diferentes períodos de condicionamento a 35 °C.	169
Figura 6.16. Representação de Nyquist para as avaliações realizadas na amostra “Branco” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.....	172
Figura 6.17. Representação de Bode <i>Modulus</i> para as avaliações realizadas na amostra “Branco” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.....	172
Figura 6.18. Representação de Bode <i>Phase</i> para as avaliações realizadas na amostra “Branco” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.....	173
Figura 6.19. Representação de Nyquist para as avaliações realizadas na amostra “Cloro – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.	174
Figura 6.20. Representação de Bode <i>Modulus</i> para as avaliações realizadas na amostra “Cloro – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.	175
Figura 6.21. Representação de Bode <i>Phase</i> para as avaliações realizadas na amostra “Cloro – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.	175
Figura 6.22. Representação de Nyquist para as avaliações realizadas na amostra “Cloro – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.	176
Figura 6.23. Representação de Bode <i>Modulus</i> para as avaliações realizadas na amostra “Cloro – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.	176
Figura 6.24. Representação de Bode <i>Phase</i> para as avaliações realizadas na amostra “Cloro – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.	177
Figura 6.25. Representação de Nyquist para as avaliações realizadas na amostra “Cobre – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.....	178
Figura 6.26. Representação de Bode <i>Modulus</i> para as avaliações realizadas na amostra “Cobre – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.....	179
Figura 6.27. Representação de Bode <i>Phase</i> para as avaliações realizadas na amostra “Cobre – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.....	179
Figura 6.28. Representação de Nyquist para as avaliações realizadas na amostra “Cobre – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.....	181
Figura 6.29. Representação de Bode <i>Modulus</i> para as avaliações realizadas na amostra “Cobre – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.....	181
Figura 6.30. Representação de Bode <i>Phase</i> para as avaliações realizadas na amostra “Cobre – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.....	182

Figura 6.31. Representação de Nyquist para as avaliações realizadas na amostra “Cloro + Cobre – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.	184
Figura 6.32. Representação de Bode <i>Modulus</i> para as avaliações realizadas na amostra “Cloro + Cobre – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.	184
Figura 6.33. Representação de Bode <i>Phase</i> para as avaliações realizadas na amostra “Cloro + Cobre – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.	185
Figura 6.34. Representação de Nyquist para as avaliações realizadas na amostra “Cloro + Cobre – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.	185
Figura 6.35. Representação de Bode <i>Modulus</i> para as avaliações realizadas na amostra “Cloro + Cobre – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.	186
Figura 6.36. Representação de Bode <i>Phase</i> para as avaliações realizadas na amostra “Cloro + Cobre – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.	186
Figura 6.37. Representação do (a) circuito elétrico equivalente para latas de alumínio após 15 dias de estocagem a 35 °C e (b) visualização do fenômeno. .	188
Figura 6.38. Representação do (a) circuito elétrico equivalente para latas de alumínio no final da estocagem a 35 °C e (b) visualização do fenômeno.	188
Figura 6.39. Comparação entre os períodos inicial e final de avaliação por EIE entre os valores de resistência (R) associada a defeitos no revestimento.	190

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Ligas de alumínio e seus respectivos grupos.....	9
Tabela 1.2. Composição das ligas de alumínio utilizadas na fabricação do conjunto corpo-tampa-anel da embalagem, em porcentagem.....	10
Tabela 2.1. Resultados da determinação de pH e acidez para as seis amostras de refrigerante.....	51
Tabela 2.2. Resultados da determinação do concentração de cloretos, expresso em mg/kg, e de cobre em $\mu\text{g/kg}$, para as seis amostras de refrigerante.....	53
Tabela 2.3. Resultados da quantificação de volume gasoso e do volume de carbonatação nos diferentes tipos de bebida.....	55
Tabela 2.4. Parâmetros cinéticos de corrosão determinados nas bebidas em relação ao material do corpo da embalagem ⁽¹⁾	56
Tabela 2.5. Constantes de dissociação dos ácidos presentes nas bebidas avaliadas.....	59
Tabela 3.1. Parâmetros cinéticos de corrosão determinados nas soluções ácidas contendo íon cloreto, obtido para a liga AA3104-H19.....	73
Tabela 3.2. Parâmetros cinéticos de corrosão determinados nas soluções ácidas contendo íon cloreto, obtido para a liga AA5182-H19.....	78
Tabela 4.1. Parâmetros cinéticos de corrosão determinados nas soluções ácidas contendo íon cobre, obtido para a liga AA3104-H19.....	97
Tabela 4.2. Parâmetros cinéticos de corrosão determinados nas soluções ácidas contendo íon cobre, obtido para a liga AA5182-H19.....	104
Tabela 5.1. Parâmetros cinéticos de corrosão determinados nas soluções ácidas contendo íons cloreto e cobre, obtido para a liga AA3104-H19.....	121
Tabela 5.2. Parâmetros cinéticos de corrosão determinados nas soluções ácidas contendo íons cloreto e cobre, obtido para a liga AA5182-H19.....	125
Tabela 6.1. Soluções utilizadas para envase das latas de alumínio.....	142
Tabela 6.2. Porosidade da lata sem uso usada no acondicionamento das soluções simulantes, em mA/lata ⁽¹⁾	150

Tabela 6.3. Camada seca de latas de alumínio DWI com capacidade volumétrica de 250 mL, em mg/lata ⁽¹⁾	151
Tabela 6.4. Evolução das resistências ($\Omega\cdot\text{cm}^2$) e capacitâncias ($\text{F}\cdot\text{cm}^2$) durante o período de estocagem das amostras.	189

Capítulo 1: Introdução, Objetivos e Revisão Bibliográfica

1.1 Introdução

A embalagem é fundamental na conservação dos alimentos durante toda sua vida útil. A embalagem assegura que todo o esforço dedicado no processamento de um alimento seja mantido até o consumidor, resultando num produto adequado ao consumo. Ela tem a função de proteger os alimentos e bebidas de fatores externos como oxigênio, radiação, umidade relativa, absorção de odores ou perda de aroma, perda de valor nutricional e contaminação microbiológica, permitindo que eles atinjam a vida útil declarada.

Por ser leve, resistente e excelente barreira à radiação ultravioleta e visível e aos gases, o alumínio é um material ideal para o acondicionamento de produtos alimentícios e não alimentícios.

As latas de alumínio para bebidas foram introduzidas no mercado brasileiro no início de 1989. Em 2012 o consumo cresceu 6,2%, somando mais de 21 bilhões de unidades, equivalente a 57,5 milhões de latas por dia. No Brasil quase 95% das embalagens de alumínio são destinadas ao acondicionamento de bebidas, sendo que no ano de 2008 esse setor movimentou o equivalente a US\$ 2,3 milhões (DATAMARK, 2013, ABRALATAS, 2013a).

Quanto às questões ambientais, o alumínio apresenta alta reciclabilidade, o que possibilita o contínuo aproveitamento do material. Atualmente a taxa de reciclagem de latas de alumínio no Brasil é de 98%. Além disso, estudos recentes vêm sendo conduzidos para aumentar a porcentagem de alumínio reciclado nas latas de alumínio para bebidas e no desenvolvimento de uma única liga de

alumínio que será utilizada na fabricação do corpo, da tampa e do anel da lata (ABRALATAS, 2013b).

Estudos de corrosão em materiais metálicos têm um grande interesse tecnológico devido ao elevado custo relacionado às perdas resultantes dessa ação, como por exemplo, a perda de alimentos acondicionados em embalagens metálicas, justificando esforços pela busca do controle desse processo.

Apesar da alta resistência à corrosão que o alumínio apresenta, bebidas carbonatadas como os refrigerantes apresentam alta acidez e cloretos em sua composição, tornando-se um meio favorável para o desenvolvimento de corrosão na lata de alumínio. Embora essas latas apresentem revestimento interno de vernizes para isolar o metal do contato com a bebida e minimizar sua interação, na prática verifica-se a ocorrência de corrosão localizada (pites). Em geral, esse problema é verificado no corpo da lata e apresenta maior incidência quando a temperatura ambiente é mais elevada, evoluindo rapidamente e resultando na perfuração e perda do produto acondicionado.

A chamada corrosão por pits (do inglês pit, orifício) é uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de pequenas cavidades e profundidade significativa em relação à espessura do material, sendo que a profundidade é maior em relação ao seu diâmetro. Ocorre de maneira extremamente determinada, quando o material é exposto ao ambiente contendo cloreto (RAMANATHAN, 1992).

1.2 Objetivos

Este projeto teve como objetivo geral estudar o comportamento corrosivo da embalagem de alumínio para bebidas e a influência de fatores relacionados ao produto (Cl^- e Cu^{++}) e ao processo (O_2).

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar as características físico-químicas de algumas bebidas carbonatadas comercializadas em latas de alumínio, que podem influenciar no potencial de corrosão da embalagem, tais como pH, acidez e concentração de cloretos e de cobre.
- A partir de soluções modelo de bebidas, preparadas com base nas características das bebidas avaliadas, estudar o comportamento corrosivo de duas ligas de alumínio (AA3104-H19 e AA5182-H19) frente às diferentes concentrações de íons de cobre e cloreto, através de técnicas eletroquímicas e de microscopia.
- Selecionar uma bebida potencialmente mais agressiva à embalagem de alumínio empregada neste estudo, a fim de conduzir o acondicionamento e estocagem em latas de alumínio, sob condições controladas, para o estudo de corrosão.
- Estudar a influência do oxigênio contido no interior da embalagem no potencial de corrosão de ligas de alumínio em solução modelo, em condições de estocagem controladas.

- A partir de amostras aleatoriamente selecionadas, verificar através do teste de porosidade a existência de falhas de aplicação ou descontinuidade da camada interna de verniz.

1.3 Revisão Bibliográfica

1.3.1 Ligas de Alumínio

O principal minério para obtenção do alumínio é a bauxita e as suas aplicações vão desde utensílios domésticos a aeronaves. Possui estrutura cristalina cúbica de face centrada, considerada ideal para receber trabalhos mecânicos (GONÇALVES, 2005; ANJOS e ANJOS, 1985).

O alumínio, devido ao seu ponto de fusão relativamente baixo em relação a outros metais, não apresenta problemas sérios quanto à contaminação, embora sua ocorrência seja inevitável e deve sempre ser eliminada ou controlada. Uma das rotas de contaminação é através dos refratários, ou seja, o alumínio absorve silício em quantidades significativas pelo contato do banho metálico com tijolos refratários feitos à base de compostos de silício. A contaminação pelo elemento ferro que se dissolve no alumínio fundido ocorre quando se utiliza ferramentas de ferro e aço durante o banho metálico. A contaminação por gases ocorre pela presença deles na atmosfera dos fornos, como o oxigênio que forma o óxido de alumínio. Este óxido se forma espontaneamente na superfície do metal e atua como uma película protetora, admitindo-se que todo o oxigênio absorvido pelo alumínio encontra-se na forma de Al_2O_3 . O hidrogênio dissolve-se facilmente no

alumínio e, embora uma grande parte dele seja separada do alumínio durante a solidificação, ele deve ser eliminado do banho metálico. A água é decomposta pelo alumínio fundido com formação de Al_2O_3 e absorção do hidrogênio liberado. Uma das maneiras de fazer a extração do hidrogênio é através de fluxos desgaseificantes utilizando-se borbulhamento de gás cloro através de um tubo de aço esmaltado, que arrasta a maior parte do hidrogênio e também de Al_2O_3 , sendo este último carregado para dentro do banho metálico quando da adição de anteligas, que rompem a superfície do óxido sobrenadante, introduzindo-o no banho (ALCAN, 1978).

As ligas de alumínio trabalháveis são obtidas por refusão do alumínio primário e adição de elementos de liga (DANTAS, GATTI, SARON, 1999). A produção de ligas de alumínio se inicia com a adição dos elementos de liga ao alumínio puro em processo de fundição. Os elementos de liga não podem ser adicionados puros, pois possuem pontos de fusão superiores ao do alumínio, então se adiciona em forma de anteligas, tais como: Al-Cu (20% de Cu), Al-Si (20% de Si), Al-Mn (10% de Mn), Al-Fe (4% de Fe) e Al-Cr (4% de Cr). Essas ligas apresentam ponto de fusão próximo ao do alumínio, facilitando a mistura no forno (ALCAN, 1978).

Análises químicas e metalográficas são realizadas para controlar a composição da liga e o tamanho dos grãos. Antes da laminação as placas são serradas e faceadas para eliminação de imperfeições e camadas de óxidos formadas. As placas têm sua espessura reduzida por sucessivas etapas de laminação, alcançando espessuras de até 0,25 mm ao final do processo (DANTAS, GATTI, SARON, 1999).

1.3.1.1 Nomenclatura de Ligas de Alumínio

A identificação de ligas de alumínio trabalháveis é feita por um sistema de designação numérica, de acordo com a norma NBR ISO 209 (ABNT, 2010), sendo o alumínio não ligado de pureza mínima de 99% pertencente ao grupo 1xxx e as demais ligas agrupadas pelo elemento de liga principal. As ligas utilizadas para fabricação de latas de bebidas são pertencentes ao grupo 3xxx (Mn) e 5xxx (Mg).

O sistema adotado pelas Associações Internacionais e pela ABNT para a identificação de ligas de alumínio trabalhadas consta de quatro dígitos, sendo que o primeiro à esquerda indica a que grupo pertence a liga. O segundo dígito indica as modificações da liga original em relação às impurezas e os dois últimos dígitos identificam a liga de alumínio ou a pureza do alumínio (para o alumínio comercialmente puro) (THE ALUMINIUM ASSOCIATION, 2009).

A Tabela 1.1 mostra os grupos aos quais as ligas de alumínio pertencem. Nos grupos de ligas de 2XXX a 8XXX os dois últimos dígitos não têm significado especial, apenas identificam diferentes ligas do mesmo grupo. O segundo dígito indica modificações sofridas pela liga original (THE ALUMINIUM ASSOCIATION, 2009). Por exemplo, a liga AA5182-H19 é uma modificação da liga AA5082-H19.

A Tabela 1.2 mostra a composição das ligas de alumínio utilizadas na fabricação de latas de bebidas, sendo a porcentagem de alumínio obtida da diferença dos outros elementos. As três ligas utilizadas apresentam os elementos químicos silício (Si), ferro (Fe) e cobre (Cu) em sua composição, que devem ser mantidos em baixas concentrações para reduzir a evolução da corrosão do alumínio e, por isso, devem ser bem controlados na fabricação dessas ligas

(DANTAS, GATTI e SARON, 1999). O manganês e o magnésio são os elementos principais das ligas 3xxx e 5xxx, respectivamente. Esses elementos apresentam boa resistência à corrosão e boa resistência mecânica. Quanto maior a concentração de magnésio, menor a capacidade de conformação da liga. A boa resistência à corrosão do alumínio é devido a sua capacidade de reagir rapidamente com o oxigênio do ar formando uma camada protetora de óxido bastante resistente (ANJOS e ANJOS, 1985).

Tabela 1.1. Ligas de alumínio e seus respectivos grupos.

Ligas	Principal elemento de liga
1 XXX	Alumínio (99,00% - pureza mínima)
2 XXX	Cobre
3 XXX	Manganês
4 XXX	Silício
5 XXX	Magnésio
6 XXX	Magnésio e Silício
7 XXX	Zinco
8 XXX	Outros
9 XXX	Séries não usuais

(Fonte: *THE ALUMINIUM ASSOCIATION, 2009*)

Tabela 1.2. Composição das ligas de alumínio utilizadas na fabricação do conjunto corpo-tampa-anel da embalagem, em porcentagem.

Liga	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Outros (total)
3104 (corpo)	0,30	0,70	0,25	1,0 – 1,5	0,8 – 1,3	-	0,25	-	0,15
5182 (tampa)	0,20	0,35	0,15	0,2 – 0,5	4,0 – 5,0	0,10	0,25	0,10	0,15
5082 (anel)	0,20	0,35	0,15	0,15	4,0 – 5,0	0,15	0,25	0,10	0,15

(Fonte: *THE ALUMINIUM ASSOCIATION, 2009*)

A respeito das três ligas utilizadas na fabricação de latas e tampas para bebidas em geral, algumas considerações são feitas com o objetivo de entender melhor as características da embalagem final. Por exemplo, ligas de alumínio comercialmente puras são facilmente trabalháveis em função das suas baixas propriedades mecânicas, não sendo recomendadas para produção de latas de bebidas. A adição de manganês ao alumínio comercialmente puro provoca endurecimento por solução sólida, aumentando o limite de resistência à tração e reduzindo o alongamento. As ligas de manganês apresentam problemas durante a solidificação e durante a fusão pode ocorrer a formação de trincas, possivelmente

em função da rápida passagem da fase líquida para a sólida (DAVIS, 1999; BARILE, 1978).

A adição de cobre ao alumínio comercialmente puro aumenta as propriedades mecânicas, mas reduz a resistência à corrosão devido ao composto intermediário formado (CuAl_2). A adição de silício ao alumínio comercialmente puro provoca endurecimento da liga e resulta no aumento das propriedades mecânicas, quando adicionado até 11,7%. Então, ocorre redução nas propriedades mecânicas e redução do ponto de fusão das ligas (BARILE, 1978).

Quando se adiciona magnésio ao alumínio comercialmente puro ocorre redução sensível da temperatura de início de fusão da liga. Estas ligas, não são tratáveis termicamente, mas podem ser tratáveis a partir da adição de 8% de magnésio. A adição de magnésio aumenta gradativamente as propriedades mecânicas, porém acima de 15% começa a reduzir o limite de resistência à tração e alongamento (BARILE, 1978).

1.3.2 Processo de Fabricação de Latas de Alumínio

O corpo das latas de alumínio para bebidas é produzido em duas etapas pelo processo de estampagem e estiramento, conhecido como DWI – *Drawn and Wall Ironing*. O processo inicia-se com o corte da folha e estampagem, para a formação de um copo de alumínio com o diâmetro final da lata definido. A partir da obtenção do copo, sucessivas etapas de estiramento são executadas até que seja alcançada uma altura desejável e adequada para posterior finalização da lata (CROWN, 2008; REXAM PLC, 2013; LATAPACK-BALL, 2013). Nesta etapa o ganho de altura da lata resulta na diminuição da espessura do material, que se dá

através das punções, atingindo aproximadamente 0,09 mm. Na produção de latas de alumínio o material é recebido na forma de bobinas ou de folhas com espessura de aproximadamente 0,26 – 0,29 mm, das quais são cortados os discos que serão estampados formando os copos (DANTAS, GATTI, SARON, 1999).

Com o corpo da lata definido, o fundo da lata é formado com geometria adequada para que a lata resista à diminuição da espessura do material metálico e à pressão da bebida (DANTAS, GATTI, SARON, 1999).

Na sequência as latas são lavadas em sucessivas etapas com ácidos e água para remoção de lubrificantes e refrigerantes empregados no processo devido ao calor gerado no estiramento do material e são realizadas as etapas de aplicação do envernizamento externo e impressão, seguida da secagem e cura desses produtos. A impressão sobre o verniz externo é realizada em máquina de impressão *off-set*, que pode imprimir até duas mil latas por minuto. Posteriormente o envernizamento interno é aplicado por *spray*, sendo que o processo de cura ocorre em forno de cura de impressão e de verniz (CROWN, 2008; REXAM PLC, 2013; LATAPACK-BALL, 2013; DANTAS, GATTI, SARON, 1999). Em geral, o verniz externo é do tipo acrílico e o verniz interno é do tipo epóxi-acrilado base água (DANTAS, GATTI, SARON, 1999).

A cura é um processo de fixação das resinas poliméricas em superfície metálicas após a etapa de secagem. A secagem envolve a remoção dos solventes, que são veículos das resinas aplicadas sobre as superfícies metálicas, por calor e exaustão sendo que para uma fixação definitiva é necessário polimerizar a resina sob elevadas temperaturas, aumentando a sua aderência (DANTAS, GATTI, SARON, 1999).

A formação da lata é finalizada com a redução do diâmetro do corpo no topo, definido como *necking*. Ao final do processo de produção as latas são acondicionadas em *pallets* envolvidos por filme plástico esticável e permanecem estocadas até o envio às indústrias de bebida (CROWN, 2008; DANTAS, GATTI, SARON, 1999).

Ao contrário da lata, a tampa é produzida a partir de folhas de alumínio previamente envernizadas, sendo que a região de semicorte pode receber a aplicação de uma camada de verniz para proteção do material no local do corte. O processo de fabricação inicia-se na estampagem do material, formando uma tampa básica (CROWN, 2008).

Em seguida é adicionado o vedante, para garantir a hermeticidade. Ao final, o anel é adicionado à tampa e é feito o corte superficial da tampa (semicorte) para facilitar a abertura da lata (CROWN, 2008). A massa final de uma lata de alumínio de 350 mL (conjunto tampa-lata) é de aproximadamente 13,5 g atualmente.

1.3.2.1 Envernizamento Interno das Latas de Alumínio

Revestimentos poliméricos são empregados internamente em embalagens metálicas com o objetivo de evitar o contato do alimento com o material metálico, minimizando assim as reações de interação. No caso da aplicação externa, a função do envernizamento é proteger a embalagem das ações do ambiente.

O desempenho do revestimento polimérico é função da camada aplicada, da aderência sobre a folha metálica, do grau de cura, da porosidade e da flexibilidade. A camada e o tipo de verniz aplicado devem ser especificados de acordo com o produto a ser enlatado e com o processo de transformação

mecânica que o material envernizado irá sofrer. A aderência e o grau de cura estão relacionados com o tratamento térmico empregado no processo de cura. A porosidade do verniz pode ser relacionada com a camada de material aplicado, sendo que, em geral, maiores camadas resultam em menor porosidade (DANTAS, GATTI, SARON, 1999).

As latas de alumínio de duas peças formadas pelo processo DWI recebem um revestimento interno que resulta da combinação de resina epóxi e de resina acrílica, que unem as vantagens das resinas básicas constituintes, mencionadas a seguir. As latas comercializadas no Brasil podem apresentar uma ou duas camadas de revestimento interno, sendo que no caso da aplicação de dupla camada é empregado um único tipo de verniz (DANTAS, GATTI, SARON, 1999).

As resinas epóxi são produzidas a partir de reações de condensação e de adição de difenilpropano (bisfenol A) e epícloridrina, resultando numa estrutura como a apresentada na Figura 1.1. Apresentam elevada aderência devido aos grupos polares, elevada flexibilidade e boa resistência química, além da facilidade de se combinar com outros tipos de resinas (DANTAS, GATTI, SARON, 1999).

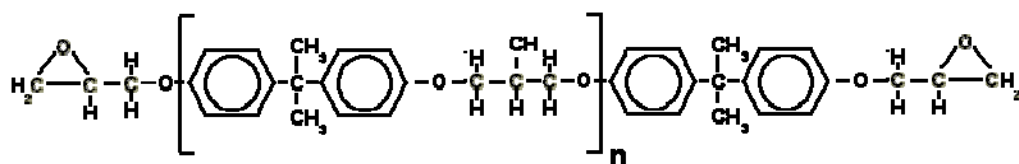


Figura 1.1. Estrutura da resina epóxi.

Os revestimentos acrílicos são representados pela estrutura apresentada na Figura 1.2. Destacam-se pela boa resistência a altas temperaturas, aderência,

flexibilidade e resistência química. São usados em revestimentos internos e externos de latas (DANTAS, GATTI, SARON, 1999).

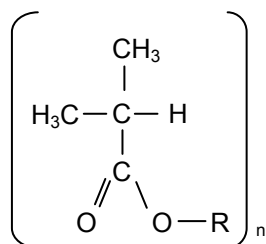


Figura 1.2. Estrutura da resina acrílica.

O revestimento epóxi-acrilado empregado nas latas de alumínio é à base de água, sendo que o solvente corresponde a 15% do produto. Apesar das características positivas apresentadas pela combinação das resinas básicas, o revestimento produzido com este tipo de solvente apresenta baixa resistência à esterilização, à abrasão e menor estabilidade durante o armazenamento, sendo este último fator o mais importante no caso do enlatamento de bebidas (DANTAS, GATTI, SARON, 1999).

1.3.3 Corrosão de Metais

A corrosão metálica é a transformação de um material metálico ou liga metálica, pela sua interação química ou eletroquímica, num determinado meio de exposição, processo que resulta na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia. Quase sempre, a corrosão metálica (por mecanismo eletroquímico), está associada à exposição do metal num meio no qual existe a

presença de moléculas de água, juntamente com o oxigênio ou íons de hidrogênio, em um meio condutor (RAMANATHAN, 1992).

A corrosão por processos eletroquímicos apresenta mecanismos idênticos constituídos por regiões nas quais há a formação de ânodos e cátodos, entre as quais há a circulação de elétrons e de íons. Nessa situação a taxa de oxidação é igual a taxa de redução (FONTANA, 1986). No entanto, a perda de massa do material e a maneira pela qual se dá seu ataque se processarão de diferentes maneiras. Existem diversos tipos de corrosão, tais como: corrosão uniforme, por pites, por concentração diferencial, por aeração diferencial, por frestas, filiforme, galvânica, entre outras. Há também formas conhecidas quanto à geometria do ataque, aparência da superfície corroída e ao tipo de desgaste que se processa no tempo, tais como: corrosão por placas, corrosão alveolar, corrosão por pites (aplicada ao estudo em questão), corrosão intergranular ou intercrystalina e corrosão transgranular ou transcristalina (BARILE, 1978; FONTANA, 1986).

Os principais fatores que influenciam a taxa de corrosão dos metais são: oxigênio dissolvido, pH do meio, temperatura e sais dissolvidos. Tanto o oxigênio como os sais dissolvidos podem acelerar o processo corrosivo em virtude de sua ação despolarizante - processo de remoção de substâncias protetoras do eletrodo, tais como o hidrogênio formado no processo de corrosão e adsorvido na superfície do metal, resultando no fluxo de corrente elétrica e favorecendo a evolução da corrosão (MERÇON, GUIMARÃES, MAINIER, 2011; CLARKE, 1980). A redução do hidrogênio ocorre em meio ácido, resultando em desprendimento de gás (H_2). O aumento da temperatura em geral resulta em maior difusão dos íons,

acelerando a corrosão, no entanto pode também resultar na diminuição da concentração de oxigênio no meio (FONTANA, 1986).

A corrosão é o resultado de interações físicas e ou químicas entre o material e o ambiente. A corrosão interna de embalagens metálicas em contato com alimentos e bebidas resulta em dois fatores consideráveis: a migração de metais da embalagem para o alimento e a perda de qualidade e integridade dos produtos processados, sendo o primeiro fator relacionado a questões de saúde pública e o segundo aos aspectos econômicos da indústria.

1.3.4 Corrosão do Alumínio

Em ligas de alumínio a corrosão se desenvolve mais facilmente em contato com elementos menos eletronegativos, tais como ouro, cobre, cloro, níquel e ferro. Algumas substâncias presentes nos alimentos, como por exemplo, pigmentos e íons metálicos, também são aceleradores de corrosão (DANTAS, GATTI e SARON, 1999).

A película superficial de óxidos formada, resultante da combinação do alumínio com o oxigênio atmosférico (Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é instável em pH inferior a 4,5, compatível com a faixa de pH de várias bebidas que são acondicionadas em embalagens de alumínio. A solubilização dessa película expõe a superfície do material a processos corrosivos que podem ser provocados pela presença de catalisadores como íons (Cl^- , Cu^{++} , Fe^{++}), oxigênio do meio, além de resíduos de sanitizantes (DANTAS, GATTI e SARON, 1999; JELLESEN, RASMUSSEN, HILBERT, 2006; ANJOS e ANJOS, 1985). No início da corrosão não é observado

acúmulo de H_2 , pois o O_2 acelera a corrosão por meio do consumo de íons H^+ adsorvidos no metal.

A corrosão do alumínio ocorre geralmente de forma localizada (DAVIS, 1999), sendo a corrosão por pites (localizada) o processo mais severo. Outras formas de corrosão, como intergranular, que se desenvolve no contorno dos grãos do metal, e filiforme, que se desenvolve unifilarmente sob filmes de revestimento, também são observadas em ligas de alumínio, porém muito menos frequentes em embalagens de alumínio destinadas ao acondicionamento de alimentos.

Os trabalhos encontrados na literatura sobre corrosão filiforme (VERRAN et al., 2004; GUILLAUMIN e MANKOWSKI, 1999) e intergranular (LETH-OLSEN, AFSETH e NISANCIOGLU, 1998; AFSETH et al., 2002) são estudos de materiais (ligas) utilizados para aplicações outras que não alimentos e bebidas, embora este tipo de corrosão também seja observado em embalagens destinadas para o setor alimentício.

Diversas ligas de alumínio são susceptíveis à corrosão intergranular ou intercristalina, que se manifesta no contorno dos grãos e ocorre principalmente em ligas alumínio-zinco-magnésio, alumínio-magnésio, contendo mais que 3% de magnésio, alumínio-cobre e duralumínio, sendo que o mecanismo de corrosão nessas ligas é o eletroquímico e a diferença de potencial entre o precipitado no contorno do grão e a matriz nas ligas mencionadas é considerável (RAMANATHAN, 1992).

1.3.5 Corrosão por Pites

A corrosão por pites é o tipo de corrosão localizada mais comum em alumínio e mais destrutiva. O alumínio puro apresenta alta resistência à corrosão por pites (ASM INTERNATIONAL, 1998; BLANC, MANKOWSKI, 1997), enquanto as ligas comerciais do grupo 5xxx apresentam menor ocorrência deste tipo de corrosão, seguidas pelas ligas do grupo 3xxx (ASM INTERNATIONAL, 1998).

A formação de pites é uma forma de corrosão localizada que continua produzindo cavidades a partir da superfície e é um caso extremo onde áreas muito pequenas da superfície metálica são atacadas, enquanto a parte principal da superfície permanece intacta. Em geral ocorre em metais que são cobertos por uma fina camada de óxidos, como o alumínio, sendo as regiões de ataque determinadas pelas características microscópicas do material e podendo ocorrer em sistemas metal-meio aparentemente livre de heterogeneidades (RAMANATHAN, 1992). A corrosão por pites resulta, geralmente, de atuação de “ilha” ativa – passiva nos locais de pequena área (pontos) onde há o rompimento de tal camada passiva. É um tipo de corrosão que não implica em redução homogênea da espessura, inicia-se na superfície do metal seguindo em direção a sua espessura e desenvolvendo-se no interior do material, torna-se difícil acompanhar a sua evolução.

A corrosão por pites é um tipo de corrosão que ocorre nos materiais passiváveis, sendo que a ação dos halogenetos (Cl, Br, I, F) causa o rompimento da camada de passivação e a dissolução causada localmente nesta camada produz uma área ativa, que diante da área restante passivada circundante consideravelmente maior, produz uma corrosão muito intensa e localizada. O

potencial em que ocorre a quebra de passividade é uma variável muito importante nesse processo, sendo considerado de fato que o que ocorre seja a alteração do comportamento da polarização anódica dos sistemas de materiais, tanto o metálico quanto seu produto passivo, pela ação dos íons halogenetos.

Considera-se como fator importante para o mecanismo de formação de pites a existência de pontos de maior fragilidade da camada de passivação (defeitos em sua formação), fazendo com que o pH no interior dos pites se altere substancialmente para o espectro ácido dificultando a restituição da camada de passivação inicial. Como consequência disto, a pequena área anódica formada diante de uma grande área catódica provoca a corrosão localizada e intensa.

Na prática, a maioria das falhas em materiais metálicos na forma de pites é causada por íons cloreto. Os cloretos estão presentes principalmente na água e em soluções aquosas. Existem diversos mecanismos possíveis pelos quais os íons cloreto podem penetrar e participar do ataque ao material. Essas possibilidades envolvem o transporte de íons através do filme de óxido e a dissolução localizada do filme. Em geral, é aceito que o primeiro passo no processo de iniciação da corrosão por pites envolve a adsorção de íons cloreto na superfície da camada de óxido (McCAFFERTY, 1995).

A maioria dos fenômenos de corrosão ocorre de forma aleatória e caótica pela superfície exposta. Como consequência a corrente medida em um espécime de área grande, durante a corrosão com presença de diversos pites, não é representativa do comportamento dos pites individuais. O monitoramento direto do comportamento eletroquímico local dos pites é difícil devido ao pequeno tamanho

dessas corrosões e incerteza de tempo e seu local de nucleação (WONG, ALKILE, 1990).

De acordo com a descrição de SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1999), quatro estágios de corrosão por pites podem ser distinguidos: (1) processos ocorrendo no filme passivo, no entorno do filme passivo e na solução; (2) processos ocorrendo dentro do filme passivo, quando não há mudança microscópica visível no filme; (3) formação de pites metaestáveis, os quais iniciam e crescem por um curto período abaixo do potencial crítico de pites e então repassivam; e (4) desenvolvimento de pites estáveis, acima do potencial definido como potencial crítico de pites.

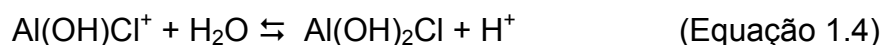
Elola, Otero e Porro (1992) avaliaram a corrosão em liga de alumínio 1050 (ASTM) exposta a diversas condições ambientais e encontraram espécies de cloreto e sulfatos como constituintes principais das camadas de corrosão. Esses autores observaram que a corrosão se desenvolveu como falha na vizinhança dos grãos e como consequência se manifestou através de pites.

Wong e Alkile (1990) estudaram o comportamento da corrosão por pites em alumínio puro (99,999%), introduzindo um método para criar pites de corrosão únicos no alumínio em meio clorado, indicando que o principal produto de corrosão do alumínio em um pite é $\text{Al}(\text{OH})_3$, embora esse composto não seja estável em baixo pH, como o verificado no momento da formação dos pites. A acidez verificada nesse estudo foi associada à hidrólise do Al^{+3} , que resulta em $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$.

A importância de se estudar a influência de íons cloretos nos processos de corrosão que se desenvolvem no alumínio e em suas ligas se destaca pelo número de trabalhos desenvolvidos nos últimos anos com esse assunto

(MAYOUF, JUHAJMAN e SUBAYBANI, 2008; GUILLAUMIN e MANKOWSKI, 1999; PYUN e LEE, 2001; ISHII et al, 2007; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1999; ELOLA, OTERO e PORRO, 1992; BLANC e MANKOWSKI, 1997; McCAFFERTY, 1995; WONG e ALKIRE, 1990).

A seguinte sequência de reação é relatada por alguns autores (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1999; WONG e ALKIRE, 1990) como a que ocorre na superfície do alumínio em meio aquoso clorado. Primeiramente há uma ionização da superfície do alumínio (Equação 1.1) precedendo uma rápida hidrólise (Equação 1.2). Então o hidróxido de alumínio reage com íons cloreto (Equação 1.3) e depois com água (Equação 1.4) resultando na acidificação do meio.



Íons de elementos oxidantes, como cloreto, cobre e ferro, são extremamente agressivos. Mesmo as ligas mais resistentes podem sofrer corrosão por pites através de compostos como CuCl_2 e FeCl_3 . Os cloretos de cobre e de ferro não necessitam da presença de oxigênio para promover o ataque à superfície da folha, pois seus cátions podem ser catodicamente reduzidos (FONTANA, 1986).

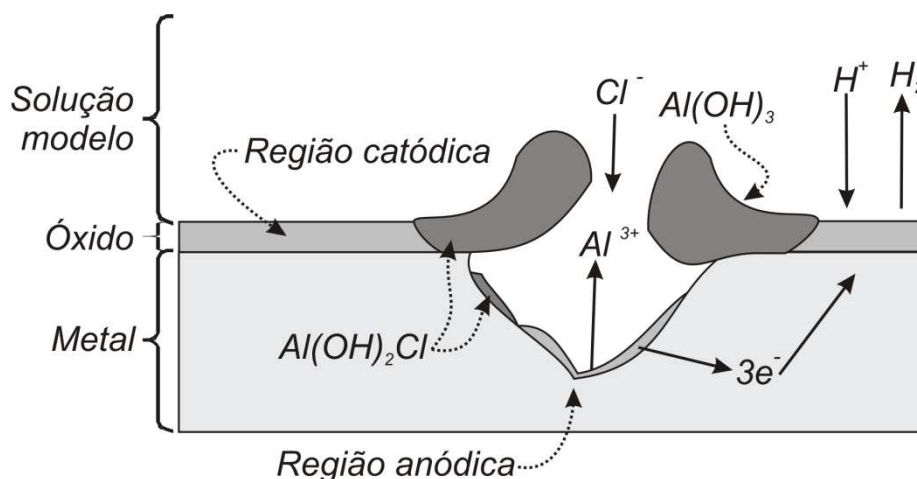


Figura 1.3. Esquema ilustrativo de corrosão por pite.

1.3.6 Consequências da Corrosão

Os materiais de embalagem devem ser cuidadosamente especificados para assegurar que sejam compatíveis com os alimentos e bebidas e não sejam veículos de contaminação, uma vez que não são inertes e podem transferir substâncias tóxicas aos alimentos. Esta compatibilidade embalagem/alimento refere-se à segurança de que as substâncias que venham a migrar da embalagem para o alimento, não ocasionem alterações nas características sensoriais dos alimentos ou incorporação de compostos tóxicos que possam torná-los impróprios ao consumo.

Uma das consequências do processo de corrosão de embalagens de alumínio, em casos severos, é a perfuração do material, que ocorre principalmente pelo desenvolvimento de pites, já mencionados anteriormente, resultando em

perda do produto. Quando este tipo de corrosão, definida como primária ocorre, o resultado é o vazamento do produto e sua exposição às demais embalagens estocadas ao redor. Com o contato prolongado, pode ocorrer a corrosão secundária das demais embalagens de alumínio, uma vez que a face externa das latas não recebe o mesmo tipo de proteção contra a interação com produtos ácidos, como ocorre com a face interna do material, principalmente a parte inferior da embalagem que sofreu a estampagem e, conseqüentemente, maiores danos mecânicos na estrutura cristalina do alumínio.

Outra consequência do processo de corrosão do alumínio é a migração do alumínio ou metais de liga da embalagem para o alimento ou bebida. Saron et al. (2000) avaliaram a dissolução de alumínio em diferentes refrigerantes estocados em latas de alumínio revestidas internamente por 180 dias a 35 °C e verificaram ao final do período de estudo concentrações de alumínio inferiores a 1,0 mg/kg em todas as bebidas. López et al. (2002) avaliaram a concentração de alumínio em refrigerantes, sucos de frutas e água comercializados em latas de alumínio e coletados no mercado espanhol e quantificaram o maior concentração de alumínio de 1,053 mg/L em refrigerante sabor laranja.

Vela et al. (1998) avaliaram a dissolução de alumínio em cerveja e verificaram que ocorre aumento na concentração desse elemento, principalmente em estocagem a temperatura ambiente. As concentrações de alumínio verificadas na cerveja foram inferiores aos verificados nos refrigerantes do estudo de López et al. (2002).

1.3.7 Técnicas Analíticas Empregadas nos Estudos de Corrosão

Diversas técnicas analíticas são empregadas para se avaliar o desenvolvimento dos processos corrosivos em alumínio. A microscopia eletrônica de varredura é a técnica mais empregada para avaliação da topografia do material (BLANC, MANKOWSKI, 1997; CHARBONNEAU, 2001; CHARBONNEAU, 1997; PYUN, LEE, 2001; GUILLAUMIN e MANKOWSKI, 1999).

Técnicas de espectroscopia têm sido muito utilizadas e são empregadas para identificação e caracterização dos produtos de corrosão e para observação da incorporação de íons no filme de óxido desenvolvido em alumínio. Pode-se citar para esses estudos o emprego das seguintes técnicas: espectroscopia de foto-elétrons de raio-X - XPS (BLANC, MANKOWSKI, 1997; McCAFFERTY, 1995; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1999), espectroscopia de ressonância magnética nuclear - NMR (WONG, ALKILE, 1990), espectroscopia Raman (AOKI et al., 2001), além da espectroscopia de impedância eletroquímica (AOKI et al., 2001; BUTTREY, McALISTER, McMURRAY, 1999; BOVARD, BURLEIGHT, SMITH, 1995) utilizada para avaliação de revestimentos poliméricos empregados em embalagens metálicas.

Quando se trata do acompanhamento do processo de corrosão na interação da embalagem com alimentos, as avaliações são realizadas através de um conjunto de avaliações periódicas que devem ser realizadas no alimento e na embalagem. Nesses estudos são adotados intervalos menores de avaliação no início da estocagem, quando as velocidades de reação são mais intensas, aumentando esse intervalo na fase seguinte em função do alimento, vida útil esperada e condição de estocagem. Os principais critérios para avaliação do

processo corrosivo são: determinação da composição gasosa do espaço livre, alteração da pressão interna, avaliação visual do grau de corrosão e quantificação da dissolução de metais no alimento (DANTAS, GATTI e SARON, 1999).

1.3.7.1 Técnicas Eletroquímicas

Uma vez que os processos de corrosão são de natureza eletroquímica, medidas eletroquímicas são extensivamente usadas nos estudos de mecanismo desses processos. As medidas eletroquímicas comumente usadas são o potencial de corrosão no estado estacionário (E_{corr}), a variação de E_{corr} com o tempo e a relação entre o potencial e a densidade de corrente (i) (RAMANATHAN, 1992).

Ensaio eletroquímico consiste na obtenção de dados de polarização para extração de parâmetros eletroquímicos. Um exemplo dos dados de polarização são as curvas de polarização, que consistem em diagramas representando variações de potencial em função de variações na corrente (FARIA, 1990).

1.3.7.1.1 Medidas de Polarização

A polarização é um ensaio eletroquímico que permite determinar a taxa de corrosão de materiais em diferentes meios, submetendo a interface eletrodo/solução a valores crescentes de sobrepotencial para obtenção de curvas de densidade de corrente em função do potencial, em condições de equilíbrio estacionário (OLIVEIRA, BERTAZZOLI, 2011). A partir das curvas de polarização, determina-se a corrente e o potencial de corrosão através da equação de Tafel.

O modelo de Tafel mostra que medidas de polarização anódicas e catódicas podem ser representadas como uma função linear da corrente (Equação 1.5)

$$\eta = a + b \log(i)$$

$$(a = -b \log(i_0))$$

Equação 1.5

onde ‘ η ’ é o sobrepotencial, ‘ i ’ é densidade de corrente e ‘ a ’ e ‘ b ’ são constantes. A constante ‘ b ’ se refere à inclinação da curva, que é característica de um processo anódico (b_a) ou catódico (b_c). Tal equação é válida apenas para sobretensões (valores absolutos) superiores a 30 mV, em relação ao potencial de corrosão observado (WOLYNEC, 2003), pois nestas condições a curva gerada se torna linear, em um gráfico semilogarítmico, e essa região é denominada região de Tafel (FONTANA, 1986).

Para se determinar a taxa de corrosão a região de Tafel é extrapolada até o potencial de corrosão. Nesse potencial, a taxa de evolução de hidrogênio é igual a taxa de dissolução do metal e este ponto é definido como a taxa de corrosão, expressa como corrente de corrosão (FONTANA, 1986).

Através das curvas de polarização Mayouf, Juhaiman e Suhaybani (2008) fizeram o levantamento do potencial de corrosão e da corrente de corrosão da liga de alumínio 6063 em contato com soluções de ácidos orgânicos na presença e ausência de cloretos, e avaliaram a influência desses compostos sobre a taxa de corrosão.

Bakos e Szabó (2008) estudaram o comportamento corrosivo de alumínio em meio contendo cobre e, através de curvas de polarização, verificaram que

quando se inicia a formação de pites ocorre um aumento repentino da corrente seguido de uma flutuação dos valores medidos.

1.3.7.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As técnicas de polarização para a medida da resistência de polarização e corrente de corrosão não devem ser usadas para metais envernizados devido à alta resistividade apresentada pela camada de verniz.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) pode ser usada para fornecer mais rapidamente uma indicação da interação do material de embalagem (HOLLAENDER, 1997). É uma ferramenta que pode prever a maneira como o revestimento se comporta com o tempo, em relação ao processo corrosivo.

Esta técnica tem sido utilizada na investigação do comportamento de revestimentos metálicos poliméricos em contato com sistemas eletroquímicos diversos, mostrando-se capaz de prever importantes informações (BUTTREY, McALISTER, McMURRAY, 1999; CARBONINI et al., 1996).

A impedância assemelha-se à resistência, obstruindo o fluxo de elétrons ou corrente elétrica, e envolvendo o uso de capacitores e indutores, que respondem apenas ao fluxo de corrente alternada. A impedância é caracterizada pelo seu módulo ($|Z|$), pelo ângulo de fase (ϕ) e pela frequência dos sinais aplicados (f) (AOKI, MELO, 2009). Esta técnica consiste na aplicação de uma voltagem senoidal com determinada frequência e medida da impedância. O sistema eletroquímico é modelado como um conjunto capacitor/indutor/resistor (C/I/R) e a variação de comportamento em função da frequência revelam os mecanismos eletroquímicos (BRETT, BRETT, 1993; ORAZEM, TRIBOLLET, 2008).

Os resultados obtidos podem ser apresentados pela representação de Nyquist (Figura 1.3a), onde são plotadas as respostas da componente real (Z') versus a componente imaginária ($-Z''$) da impedância do sistema, ou através da representação de Bode (Figura 1.3b), onde o ângulo de fase (ϕ) e o módulo da impedância ($|Z|$) são plotados em função da frequência aplicada (AOKI, MELO, 2009; ASTM, 2010).

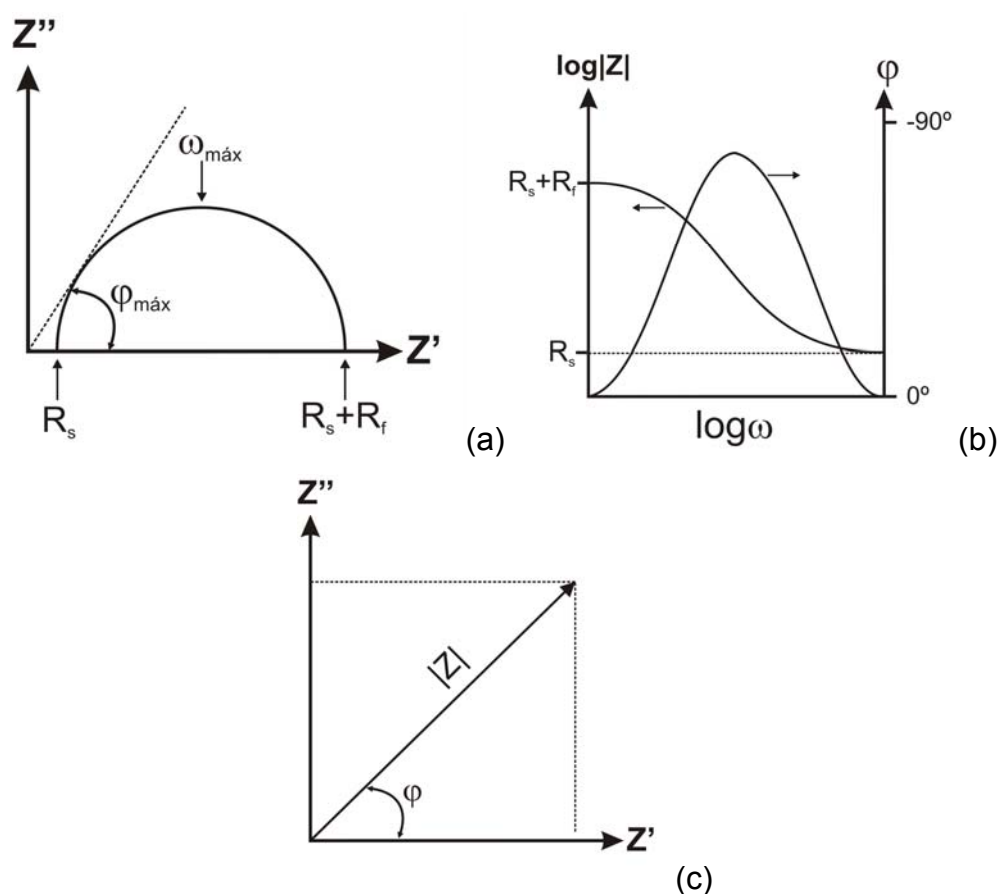


Figura 1.3. Exemplo de resposta obtida por EIE: (a) Representação de Nyquist, (b) Representação de Bode *Phase* e *Modulus* e (c) Representação do vetor impedância.

É apropriado o uso de impedância eletroquímica, com utilização de corrente alternada, que permite aplicação de sinais muito pequenos que não alteram as propriedades dos sistemas em estudo, além de possibilitar medidas de correntes mínimas, a determinação da resistência de transferência de carga, da capacitância de dupla camada eletrônica e dos fenômenos de transferência de massa diretamente relacionados com a característica protetora dos revestimentos poliméricos (FONTANA, 1986) utilizados em latas metálicas. A superfície envernizada comporta-se como um capacitor (C) e um resistor (R), isolando a superfície do metal do meio de contato e apresentando certa resistência na transferência de carga. Na Figura 1.4 é apresentado um modelo de circuito elétrico equivalente (CEE) para metal em corrosão, onde R_s é a resistência da solução, R_{ct} a resistência à transferência de carga e C a capacitância do revestimento, no caso de metal revestido.

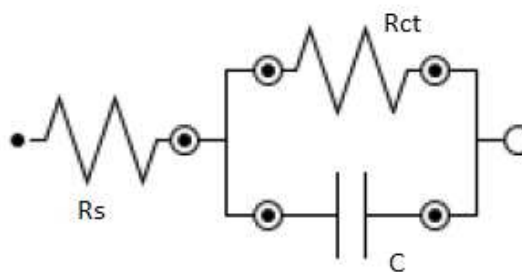


Figura 1.4. Modelo de circuito elétrico equivalente para um metal simples em corrosão.

Uma das vantagens desta técnica é que por ser baseada em perturbações de pequena amplitude, o sistema não é removido de seu equilíbrio, o que confere

grande confiança entre os resultados obtidos e a situação real (DOMINGUES, 1994).

A partir da análise de experimentos que utilizam a corrente alternada aplicada ao corpo de prova contendo o revestimento em estudo, a avaliação da impedância eletroquímica poderá informar a qualidade protetora de revestimentos (CARBONINI et al., 1996).

Altos valores no módulo de impedância ($|Z| > 10^7$) e ângulo de fase ($\phi > 45^\circ$) são encontrados em revestimentos que apresentam boas ou excelentes propriedades de proteção, quando aplicadas em substratos metálicos. Quanto mais tempo esses valores permanecerem durante o período avaliado no sistema em estudo mais efetiva é a proteção do revestimento contra os processos corrosivos (CARBONINI et al., 1996).

1.3.7.2 Microscopia

A microscopia é uma ferramenta muito empregada na avaliação estrutural de materiais. Em geral, a avaliação de processos de corrosão se inicia com microscopia ótica e se estende a outras técnicas, como a microscopia eletrônica de varredura, para avaliação das características topográficas da superfície atacada.

A microscopia eletrônica de varredura combinada com um sistema de microanálise pode ser utilizada na investigação de diversos problemas que ocorrem em embalagens metálicas de alimentos, como os casos de corrosão por pites, intergranular e filiforme, sulfuração negra, fraturas, destacamento de

vernizes e contaminação dos produtos acondicionados, dentre outros (CHARBONNEAU, 1997; CHARBONNEAU, 2001).

Um espectrômetro de energia dispersiva de raio-x (EDX) pode ser acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV), possibilitando também uma microanálise química elementar da superfície avaliada (SOARES e SARON, 2010). Com a combinação dessas técnicas a caracterização microestrutural fornece informações de sítios de iniciação da corrosão e ajuda a compreender o desenvolvimento dos ataques (AFSETH et al., 2002).

1.4 Referências

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO 209: Alumínio e suas ligas – Composição química.** Rio de Janeiro: 2010.

ABRALATAS – Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alta Reciclabilidade. **Dados do Setor.** Disponível em: <<http://abralatas.org.br/index.php/lata-de-aluminio/dados-do-setor>>. Acesso 13 set. 2013.

ABRALATAS – Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alta Reciclabilidade. **Inovação na produção: Anel e tampa da lata serão fabricados com alumínio reciclado.** Disponível em: <<http://abralatas.org.br/index.php/noticias/inovacao-na-producao/>>. Acesso 13 set. 2013.

ALCAN ALUMÍNIO DO BRASIL S.A. **Aluminium Foil: Table of Contents.** Manual de Treinamento. São Paulo, 1978. 77p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 3359**: standard test method for measuring adhesion by tape test. Philadelphia: 2002.

AFSETH, A; NORDLIEN, J. H; SCAMANS, G. M; NISANCIOGLU, K; Filiform corrosion of AA3005 aluminium analogue model alloys. **Corrosion Science**, v. 44, p. 2543 – 2559, 2002.

ANJOS, C. A. R.; ANJOS, V. D. A.; Características do alumínio utilizado em embalagens de alimentos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas: v. 19, n. 2, p.85-94, 1985.

AOKI, I. V.; BERNARD, M. C.; CORDOBA-TORRESI, S. I.; DESLOUIS, C.; MELO, H. G.; JOIRET, S.; TRIBOLLET, B.; Ac-impedance and Raman spectroscopy study of the electrochemical behaviour of pure aluminium in citric acid media. **Electrochemical Acta**, v. 46, p. 1871 – 1878, 2001.

AOKI, I. V.; MELO, H. G. Fundamentos da Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). **Metalurgia & Materiais**, v. 66, p. 200 – 206, 2009.

ASM International, **Metals Handbook**, 2nd. Ed., Ohio: ASM International, 1998, 1521 p.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM G3-89 (Reapproved 2010)**: standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing. Philadelphia, 2010. 9 p.

BAKOS, I.; SZABÓ, S.; Corrosion behaviour of aluminium in copper containing environment. **Corrosion Science**, v. 50, p. 200 – 205, 2008.

BARILE, N.V. Princípios de Metalurgia. In: **Curso de Metalurgia**. ALCAN ALUMÍNIO DO BRASIL S.A., São Paulo, SP. 1978. 120p.

BLANC, C; MANKOWSKI, G; Susceptibility to pitting corrosion of 6056 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 39, n. 5, p. 949 – 959, 1997.

BOVARD, F. S.; BURLEIGHT, T. D.; SMITH, A. T.; Electrochemical impedance spectroscopy of electrocoated aluminium food cans. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 2, p. 201 – 207, 1995.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 544 de 16 de novembro de 1998. Aprova o regulamento técnico para fixação de padrões de identidade e qualidade, para refresco, refrigerante, preparado ou concentrado líquido para refresco ou refrigerante, preparado sólido para refresco, xarope e chá pronto para consumo. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 17 nov., 1998.

BRETT, A. M. O.; BRETT C. M. A.; **Electroquímica**: princípios, métodos e aplicações. New York: Oxford University Press, 1993. 462 p.

BUTTREY, F.E.; McALISTER, J.A.; McMURRAY, H.N. Advanced electrochemical methods for food can evaluation. **Ironmaking and Steelmaking**, v.26, n. 4, p.291-294, 1999.

CARBONINI, P.; MONETTA, T.; NICODEMO, L.; MASTRONARDI, P. SCATTEIA, B.; BELLUCCI, F. Electrochemical characterisation of multilayer organic coatings.

Progress in Organic Coatings, v. 29, p. 13 – 20, 1996.

CHARBONNEAU, J. E.; Investigation of corrosion and container integrity in metal food containers using scanning electron microscopy – X-ray micromanalysis.

Scanning, v. 23, p. 198 – 203, 2001.

CHARBONNEAU, J. E.; Recent case histories of food product – metal container interactions using scanning electron microscopy – X-ray microanalysis. **Scanning**,

v. 19, p. 512 – 518, 1997.

CLARKE, F. E. **Corrosion and Encrustation in Water Wells: A Field Guide for Assessment, Prediction and Control**. Ed. 34-36. FAO, 1980. 95 p.

CROWN. **Produção de latas**. 2008. Disponível em: <

<http://www.crownembalagens.com.br/producao-de-latas.html>>. Acesso em: 26 out. 2013.

DANTAS. S. T.; ANJOS; V. D. A.; SEGANTINI, E.; GATTI, J. A. B. **Avaliação da qualidade de embalagens metálicas: aço e alumínio**. Campinas: CETEA/ITAL, 1996. 317p.

DANTAS, S. T.; GATTI, J. A. B.; SARON, E. S.; **Embalagens metálicas e sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: CETEA/ITAL, 1999.

DATAMARK. **Lata de alumínio comemora crescimento nas vendas e expansão dos novos formatos aliado a cenário positivo para 2013**. Atualizado

em 27 ago. 2013. Disponível em:

<<http://www.datamark.com.br/noticias/2013/8/lata-de-aluminio-comemora-crescimento-nas-vendas-e-expansao-dos-novos-formatos-aliado-a-cenario-positivo-para-2013-144928/>>, Acesso em: 13 set. 2013.

DOMINGUES, S. R. **Avaliação de revestimentos orgânicos através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP: [s. n.], 129 p.,1994.

ELOLA, A. S; OTERO, T. F; PORRO, A. Evolution of the pitting of aluminum exposed to the atmosphere. **Corrosion Engineering**, v, 48, n. 10, p. 854 – 863, 1992.

FARIA, E. V. ; **Contribuição ao estudo da corrosão de latas para conservas alimentícias por meio de técnicas eletroquímicas**. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo. São Paulo, SP: [s. n.], 201 p.,1990.

FELIPE, A. M. P. F.; **Estudo da interação produto embalagem em folha-de-flandres aplicada à polpa de cupuaçu (Theobroma grandiflourm)**. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP: [s. n.], 74 p., 2008.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3rd ed., New York:McGraw-Hill, Inc., 1986, 555p.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG Jr., A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and x-ray**

microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists. 2nd

ed. New York: Plenum Press, 1992. 819p.

GONÇALVES, M. **Microestrutura e análise microestrutural**. São Paulo: Associação Brasileira do Alumínio, 2005. 80 p.

GUILLAUMIN, V.; MANKOWSKI, G.; Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. **Corrosion Science**, v. 41, p. 421 – 438, 1999.

HOLLAENDER, J. Rapid assessment of food/package interactions by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). **Food Additives and Contaminants**, v. 14, n. 6-7, p. 617 – 626, 1997.

ISHII, K.; OZAKI, R.; KANEDO, K.; FUKUSHIMA, H.; MASUDA, M. Continuous monitoring of aluminum corrosion process in deaerated water. **Corrosion Science**, v. 49, p. 2581 – 2601, 2007.

JELLESEN, M. S.; RASMUSSEN, A., A. ; HILBERT, L. R. ; A review of metal release in the food industry. **Materials and Corrosion**, v. 57, n. 5, p. 387 – 393. 2006.

LATAPACK-BALL. **Processo Produtivo**. Disponível em:

<<http://www.latapack.com.br/mundo-da-lata/a-lata-de-aluminio/processo-produtivo/>>. Acesso em: 26 out. 2013.

LETH-OLSEN, H; AFSETH, A; NISANCIOGLU, K; Filiform corrosion of aluminium sheet. II. Electrochemical and corrosion behaviour of bare substrates. **Corrosion Science**, v.40, n.7, p. 1195 – 1214, 1998.

LÓPEZ, F. F.; CABRERA, C.; LORENZO, M. L.; LÓPEZ, M. C.; Aluminium content of drinking waters, fruit juices and soft drinks: contribution to dietary intake. **The Soc. of the Total Environm.**, v. 292, p. 205 – 213, 2002.

MAYOUF, A. A.; JUHAJMAN, L. A.; SUBAYBANI, A.; Corrosion of aluminum in ascorbic, citric and tartaric acids with and without chloride ions. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 55, n. 2, p. 79 – 85, 2008.

McCAFFERTY, E; The electrode kinetics of pit initiation on aluminium. **Corrosion Science**, v. 37, n. 3, p. 481 – 492, 1995.

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F.B. Sistemas experimentais para estudo de corrosão em metais. *Química Nova na Escola*, v. 33, n.1, p. 57 - 60, 2011.

METROHM AUTOLAB B. V. **NOVA Impedance Spectroscopy tutorial**. Versão 1.8.14 (software), 2013, 128 p.

NINCEVIC, A.; PEZZANI, A.; SQUITIERI, G.; Characterization of different types of lacquers used in food packaging: porosity, flexibility and IR reflectance spectroscopy tests. **Acta Alimentaria**, v. 35, n. 4, p. 397 – 407. 2006.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Pennington: The Electrochemical Society, 2008. 523 p.

PYUN, S. I; LEE, W. J; The effect of prior Cl⁻ ion incorporation into native oxide film on pure aluminium in neutral chloride solution on pit initiation. **Corrosion Science**, v. 43, p. 353 - 363, 2001

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. 1ª ed., São Paulo: Editora Hemus, 1992, 344 p.

REXAM PLC. **Beverage Cans: making a can**. 2013. Disponível em: <
<http://www.rexam.com/index.asp?pageid=484>>. Acesso em: 26 out. 2013.

SARON, E. S.; DANTAS, S. T.; GATTI, J. B. ; MORGANO, M. A. ; Avaliação da dissolução de alumínio em bebidas carbonatadas não alcoólicas acondicionadas em latas de alumínio. **Anais do Congresso Internacional da Indústria do Alumínio**. São Paulo: 2000.

SARON, E. S.; DANTAS, S. T.; KIYATAKA, P. H. M.; MENEZES, H. C.; SOARES, B. M. C.; Viabilidade da Redução da Camada de Estanho em Latas de Aço para Suco de Maracujá Pronto para Beber. **Braz. J. Food Technol.**, v. 9, n. 4, p. 283-290, 2006.

SERUGA, M.; HASENAY, D.; Corrosion of aluminium in soft drinks. **Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A**, v. 202, n. 4, p. 308 – 312, 1996.

SOARES, B. M. C.; SARON, E. S.; Microanálise elementar de materiais: Aplicações do sistema MEV-EDX. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, v. 22, n. 1, Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 2010. 4p. Disponível em:
<http://www.cetea.ital.sp.gov.br/cetea/informativo/v22n1/v22n1_artigo2.pdf>,
acessado em 06 set. 2013.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z; Pitting corrosion of aluminum. **Corrosion Science**, v. 41, p. 1743 – 1767, 1999.

THE ALUMINUM ASSOCIATION. **International alloy designations and chemical composition limits for wrought aluminum and wrought aluminum alloys**. Arlington, VA: The Aluminum Association, 2009. 37 p. Disponível em: <http://www.aluminum.org/Content/NavigationMenu/TheIndustry/IndustryStandards/Teal_Sheets.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2013.

VELA, M. M.; TOMA, R. B.; REIBOLDT, W.; PIERRI, A.; Detection of aluminum residue in fresh and stored canned beer. **Food Chemistry**, v. 63, n. 2, p. 235 – 239, 1998.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

WONG, K. P; ALKIRE, R. C; Local chemistry and growth of single corrosion pits in aluminum. **J. Electrochem. Soc.**, v. 37, n. 10, p. 3010 – 3015, 1990.

ZAHM, NAGEL Co.; INC, **Zahm practical testing instruments**: description and operating instructions. New York: [s. d.]. 36p.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S. (Coord.). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. Brasília, DF: Ministério da Saúde / ANVISA, São Paulo, SP: Instituto Adolfo Lutz, 2005. 1018 p.

Capítulo 2: Caracterização de Bebidas Carbonatadas do Mercado em Relação à Corrosão de Metais

2.1 Introdução

Para se desenvolver embalagens ou melhorar seu desempenho é preciso conhecer o produto a ser acondicionado, a fim de garantir sua proteção ao longo da cadeia de comercialização até o consumo final.

As embalagens metálicas são amplamente utilizadas para acondicionar alimentos, tendo como principais vantagens alta resistência mecânica e baixa permeabilidade. No entanto, a principal limitação em seu uso diz respeito às interações entre embalagem e alimento, tais como a corrosão e a migração de metais para o produto (TRIBST, SOARES, AUGUSTO, 2008).

A corrosão é o resultado de interações físicas e ou químicas entre o material e o ambiente em que está exposto. A corrosão interna de embalagens metálicas em contato com alimentos e bebidas resulta em dois fatores consideráveis: a migração de metais da embalagem para o alimento e a perda de qualidade e integridade dos produtos processados, que resulta em impactos econômicos para a indústria de alimentos. A migração de metais da embalagem para o alimento pode torná-lo impróprio para o consumo, se a concentração do metal migrado for superior aos limites toleráveis, bem como resultar em reações indesejáveis ao produto, tais como a alteração de coloração e a catalisação de processos oxidativos, dentre outros.

Os principais fatores que influenciam a taxa de corrosão dos metais são: oxigênio dissolvido, pH do meio, temperatura e sais dissolvidos. Tanto o oxigênio como os sais dissolvidos podem acelerar o processo corrosivo em virtude de sua ação despolarizante. A redução do hidrogênio ocorre em meio ácido, resultando

em desprendimento de gás. O aumento da temperatura resulta em maior difusão dos íons, acelerando a corrosão, no entanto pode também resultar na diminuição da concentração de oxigênio dissolvido no meio (produto).

Em ligas de alumínio a corrosão se desenvolve mais facilmente em contato com elementos menos eletronegativos, tais como cobre e cloro. Algumas substâncias presentes nos alimentos, como por exemplo, pigmentos e íons metálicos também são aceleradores de corrosão (DANTAS, GATTI e SARON, 1999). A película superficial de óxidos formada, resultante da combinação do alumínio com o oxigênio atmosférico (Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é instável em pH inferior a 4,5, compatível com a faixa de pH de várias bebidas que são acondicionadas em embalagens de alumínio. A solubilização dessa película expõe a superfície do material a processos corrosivos, que podem ser acelerados pela presença de catalisadores como íons (Cl^- , Cu^+ , Fe^+), oxigênio do meio, além de resíduos de sanitizantes (DANTAS, GATTI e SARON, 1999; JELLESEN, RASMUSSEN, HILBERT, 2006; ANJOS e ANJOS, 1985).

A legislação brasileira (BRASIL, 2010) estabelece o uso de solução aquosa de ácido acético a 3% como simulante de alimentos ácidos ($\text{pH} < 4,5$) para avaliação de materiais poliméricos destinados ao contato com alimentos. No entanto, esse simulante tem demonstrado ser muito agressivo às embalagens metálicas, revestidas internamente com verniz polimérico, nos ensaios realizados para demonstrar a adequação desses materiais ao contato direto com alimentos, o que reforça a necessidade de se levantar outras opções de simulante para estudos envolvendo embalagens metálicas.

2.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi levantar informação sobre diferentes tipos de refrigerantes que são comercializados em embalagens metálicas, através da caracterização do produto em relação aos fatores que influenciam o processo de corrosão das embalagens de alumínio, a fim de definir uma solução simulante desse tipo de bebida para ser empregada em estudos de corrosão envolvendo embalagens metálicas destinadas ao acondicionamento de bebidas ácidas.

2.3 Material e Métodos

Foram analisados refrigerantes do tipo: água tônica, cola, laranja, limão guaraná e uva. As amostras, provenientes de marcas comerciais que predominam o mercado nacional, foram adquiridas em supermercados de Campinas-SP, sendo que as bebidas estavam acondicionadas em latas de alumínio com capacidade volumétrica de 350 mL e todas as latas da mesma bebida pertenciam ao mesmo lote de produção.

As amostras foram avaliadas quanto ao pH, acidez, concentração de cloretos e de cobre, determinação do volume gasoso e do potencial de corrosão do alumínio. Todos os ensaios foram realizados em cinco replicatas e conduzidos em ambiente condicionado a 23 °C.

2.3.1 Determinação do pH e acidez

A determinação do pH foi feita por leitura direta na bebida. Para determinação da acidez pesou-se 10 g de amostra em balança analítica marca Mettler Toledo, modelo AT201, e transferiu-se para um erlenmeyer de 125 ml com

50 ml de água ultrapurificada, e procedeu com a titulação utilizando-se solução de hidróxido de sódio 0,1 M até pH 8,1 (ZENEBO e PASCUET, 2008).

Para ambas as determinações utilizou-se um pHmetro marca Micronal, modelo B474.

2.3.2 Concentração de cloretos e de cobre

A determinação da concentração de cloretos foi realizada por volumetria (ZENEBO e PASCUET, 2008). Uma alíquota de 20 g de amostra foi pesada em cápsulas de platina, previamente limpas e lavadas com ácido nítrico e com água ultrapurificada, e evaporada em chapa de aquecimento. Em seguida foram incineradas em forno mufla com aquecimento por micro-ondas marca Millestone, modelo Pyro touch control, à temperatura de 550 °C até obtenção de cinzas. As cinzas foram solubilizadas em água ultrapurificada e transferidas para balões volumétricos com capacidade de 100 mL. O pH da soluções foi ajustado para 6,5 - 9,0 com hidróxido de sódio.

Uma alíquota de 10 mL foi titulada com solução de nitrato de prata 0,005 M após adição de cromato de potássio 10%, como indicador. O final do procedimento foi visualizado pelo aparecimento de um precipitado de coloração avermelhada na solução, sendo o resultado expresso em porcentagem de cloreto.

A concentração de cobre nas bebidas foi determinada por leitura direta de solução contendo 22,5 mL de bebida, acidificada com 2,5 mL de ácido nítrico concentrado P.A, através de um espectrômetro de emissão atômica induzida por plasma, marca PerkinElmer, modelo OPTIMA 2000 DV, empregando-se curvas de calibração apropriadas.

2.3.3 Determinação do volume gasoso

A avaliação do volume de gás carbônico (CO_2) presente nas latas de bebidas carbonatadas foi realizada seguindo a norma F1115-95 (ASTM, 2008), utilizando o equipamento analisador de ar, marca Zahm e Nagel, modelo “New Style”, e uma bureta volumétrica com capacidade de 25 mL, com o objetivo de levantar dados de quantidade de CO_2 presente no meio e do volume gasoso, excluindo-se CO_2 , presente no interior da embalagem. O volume gasoso foi determinado, após reação da bebida com uma solução aquosa contendo 30% de hidróxido de sódio (NaOH), que consome o CO_2 presente no interior da embalagem (DANTAS et al., 1996).

2.3.4 Determinação do potencial de corrosão do alumínio

A avaliação do potencial de corrosão foi realizada mantendo-se uma área de $19,6 \text{ cm}^2$ do corpo da lata de alumínio sem verniz (eletrodo de trabalho - WE) em contato com a bebida (solução eletrolítica), previamente descarbonatada e desaerada por meio de agitação e borbulhamento com nitrogênio ultrapuro. O potencial (V) do alumínio foi medido em função do tempo (t) até que fosse atingido o valor de potencial do estado estacionário do alumínio, conforme exemplificado na Figura 2.1.

Para realização dessa medida foi utilizado um sistema de três eletrodos constituídos por eletrodo de trabalho (amostra), contraeletrodo de platina e como referência um eletrodo de calomelano saturado (SCE).

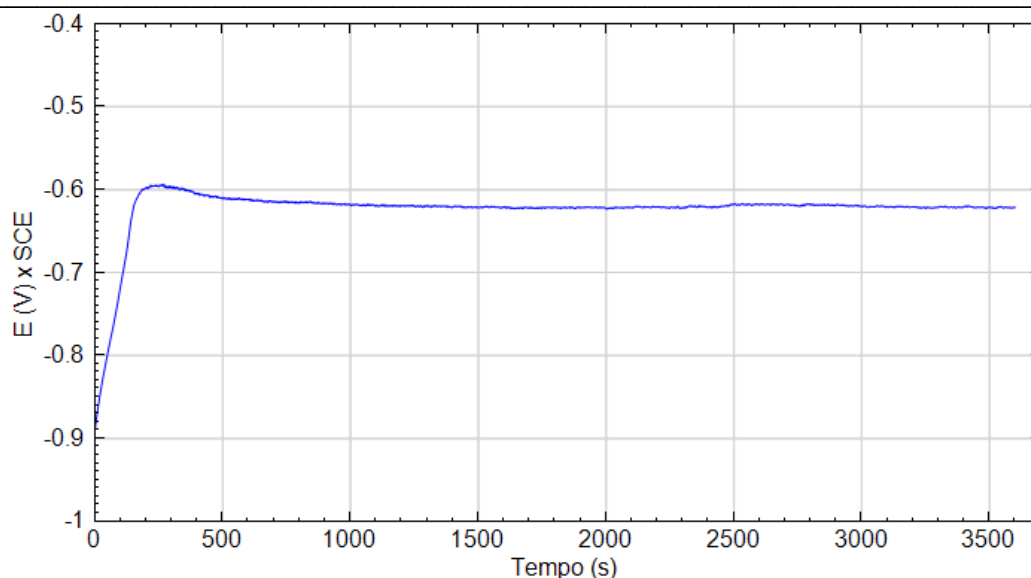


Figura 2.1. Potencial (V) versus tempo (t).

A partir da informação do potencial do alumínio, obtido após equilíbrio do sistema, foi aplicado o método potenciodinâmico, que consiste na aplicação de potencial obtendo-se como resposta a corrente. Para tanto, utilizou-se taxa de varredura de 1 mV/s, na faixa de potencial de -400 mV (curva catódica) até +400 mV (curva anódica), em relação ao potencial do corrosão - E_{corr} (SERUGA e HASENAY, 1996). A resposta da corrente como função do potencial aplicado foi medida dando origem a uma curva potencial (E) *versus* log da densidade de corrente (i), conforme exemplo da Figura 2.2.

Nesta avaliação foi utilizado um sistema de potenciostato/galvanostato EG&C modelo 273A, operando com o programa EG&C52. Esse ensaio foi realizado em triplicata.

Os parâmetros de cinética do processo de corrosão foram determinados a partir das curvas de polarização obtidas para cada bebida, utilizando-se o módulo de análise Parcalc, do programa EG&C52. A densidade de corrente (j_{corr}) foi

determinada pela extrapolação da região de Tafel (parte linear da curva de polarização catódica) até a intersecção com o potencial de corrosão (E_{corr}). A porção linear da curva de polarização é selecionada a partir de um sobrepotencial (η) de $\pm 30 - 50$ mV, em relação ao E_{corr} .

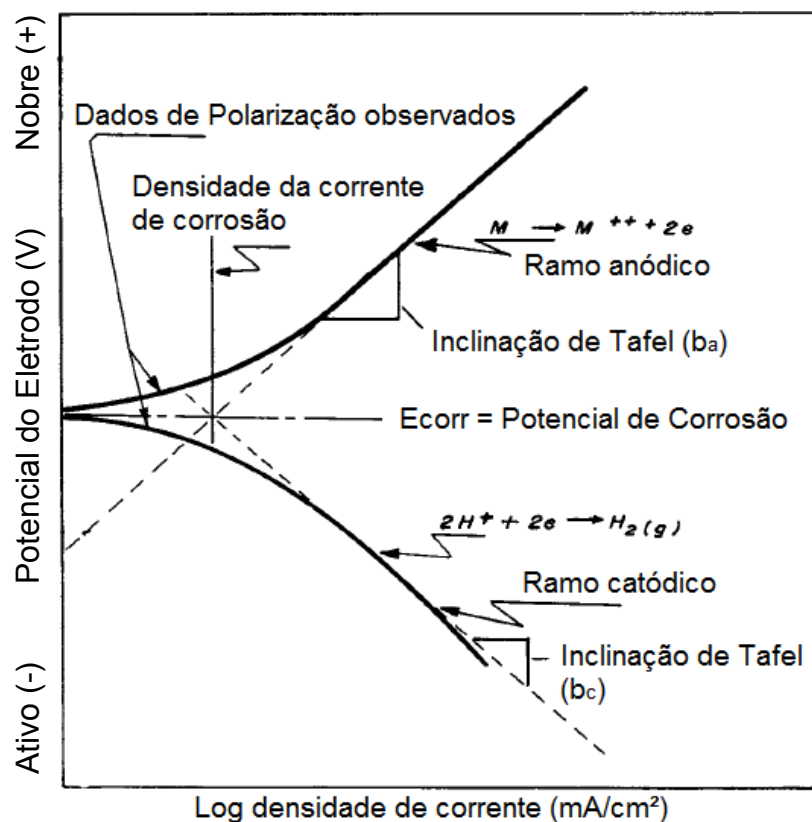


Figura 2.2. Exemplo de diagrama Potencial (V) *versus* log da densidade de corrente ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) obtido em curvas de polarização (ASTM, 2010 - traduzido).

2.4 Resultados e Discussão

2.4.1 Determinação do pH e acidez

Os resultados da determinação de pH e acidez nas amostras de bebida são apresentados na Tabela 2.1, sendo a acidez expressa em ácido cítrico ou tartárico, conforme o tipo de bebida (BRASIL, 1998).

O refrigerante de cola foi a bebida que apresentou menor pH (2,49) e também menor acidez (0,081%), o que possivelmente é função do acidulante utilizado, visto que o rótulo desta bebida declara o uso de ácido fosfórico (INS 338) e as demais bebidas declaram o uso de ácido cítrico. De acordo com a Portaria n° 544/1998 (BRASIL, 1998), que apresenta o Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Refrescos, a acidez titulável em refrigerantes de cola deve ser expressa em ácido cítrico, como consta na Tabela 2.1.

Dentre as bebidas que são acidificadas com ácidos orgânicos, a água tônica é o refrigerante que apresenta menor pH (2,93) e maior acidez (0,193%). A Portaria n° 544/1998 (BRASIL, 1998) estabelece valores mínimos de acidez para as bebidas avaliadas nesse trabalho, com exceção da água tônica, para a qual não é apresentado valor de referência. Para as demais bebidas, os valores apresentados na Tabela 2.1 atendem ao disposto nesta legislação.

Os ácidos orgânicos, tais como o cítrico e o tartárico, presentes em alimentos podem ser considerados substâncias ativadoras anódicas da corrosão, pois favorecem a passagem de íons metálicos para a fase aquosa por sua função complexante (DANTAS, GATTI, SARON, 1999), por isso o conhecimento do tipo e

da concentração desses ácidos é um parâmetro importante nos estudos de corrosão de embalagens metálicas para alimentos e bebidas.

Tabela 2.1. Resultados da determinação de pH e acidez para as seis amostras de refrigerante.

Amostra	pH ⁽¹⁾	Acidez (% expressa em m/m do ácido orgânico correspondente) ⁽¹⁾
Água Tônica ⁽²⁾	2,93 ± 0,08	0,193 ± 0,005
Refrigerante de cola ⁽³⁾	2,49 ± 0,04	0,081 ± 0,013
Refrigerante de limão ⁽²⁾	3,25 ± 0,01	0,138 ± 0,001
Refrigerante de laranja ⁽²⁾	3,68 ± 0,02	0,175 ± 0,005
Refrigerante de guaraná ⁽²⁾	3,32 ± 0,01	0,106 ± 0,002
Refrigerante de uva ⁽⁴⁾	3,44 ± 0,01	0,160 ± 0,001

(1) Média (cinco determinações) ± desvio-padrão

(2) Ácido correspondente: cítrico

(3) Ácido correspondente: fosfórico. Acidez expressa como cítrico

(4) Ácido correspondente: tartárico

Os resultados apresentados na Tabela 2.1 demonstram que todas as bebidas estudadas apresentaram valores de pH críticos para o alumínio, isto é, valor favorável ao desenvolvimento de corrosão desse metal (pH < 4,5), servindo de base para a definição de soluções modelo para estudos de corrosão em embalagens metálicas para refrigerantes. Assim, os resultados demonstram que para bebidas acidificadas com ácido cítrico pode-se definir uma solução modelo com pH igual a 3, enquanto que para bebidas à base de ácido fosfórico, o pH

poderia ser definido em 2,5, utilizando-se os respectivos ácidos para o preparo de tais soluções.

2.4.2 Concentração de cloretos e cobre

A determinação da concentração de cobre e de cloretos nas bebidas carbonatadas foi realizada com o intuito de verificar a concentração real presente no meio, além de comparar com o que a legislação (BRASIL, 1965) recomenda como limite máximo destes contaminantes em alimentos. A Tabela 2.2 apresenta os resultados determinados para a concentração de cloretos, expresso em mg/L, e de cobre em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, presentes nas amostras de bebidas.

As bebidas analisadas apresentaram uma concentração muito baixa de cobre em sua composição, sendo que apenas o refrigerante de laranja e o de uva apresentaram valores superiores ao limite de quantificação (LQ) do método nas condições analíticas empregadas, sendo respectivamente $17,89 \pm 1,91 \mu\text{g.kg}^{-1}$ e $225,16 \pm 10,84 \mu\text{g.kg}^{-1}$. As demais bebidas (tônica, refrigerante de cola, refrigerante de limão e refrigerante de guaraná) apresentaram valores inferiores ao LQ do método, que foi de $4,0 \mu\text{g.kg}^{-1}$. A legislação vigente estabelece que a presença de cobre nos refrescos e refrigerantes não pode ultrapassar $5000 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ([elemento].[produto]⁻¹).

Rizzon e Link (2006) avaliaram a composição de suco de uva caseiro de diferentes cultivares e quantificaram cobre entre 1,3 e $4,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (ppm), em função da variedade analisada. Assim, a presença de cobre no refrigerante de uva provavelmente deve-se ao emprego de suco natural de uva na formulação dessa

bebida. A lista declarada de ingredientes na embalagem informa o uso de suco concentrado de uva na composição do refrigerante.

Tabela 2.2. Resultados da determinação do concentração de cloretos, expresso em mg/kg, e de cobre em $\mu\text{g/kg}$, para as seis amostras de refrigerante.

Amostra	Cloretos (mg/kg)⁽¹⁾	Cobre ($\mu\text{g/kg}$)⁽¹⁾
Água Tônica	247,6 $\pm$ 99,9	$\leq 4,0$ ⁽²⁾
Refrigerante de cola	102,3 $\pm$ 18,1	$\leq 4,0$ ⁽²⁾
Refrigerante de limão	146,5 $\pm$ 36,0	$\leq 4,0$ ⁽²⁾
Refrigerante de laranja	120,1 $\pm$ 15,1	17,89 $\pm$ 1,91
Refrigerante de guaraná	134,0 $\pm$ 18,3	$\leq 4,0$ ⁽²⁾
Refrigerante de uva	110,5 $\pm$ 32,5	225,16 $\pm$ 10,84

(1) Média (cinco determinações) $\pm$ desvio-padrão

(2) Limite de quantificação do método nas condições analíticas empregadas.

Na quantificação de cloretos foram observados resultados bem próximos para todas as bebidas. Este é um dado muito importante, uma vez que o íon cloreto (Cl^-) é o principal agente causador de corrosão localizada sob a forma de pite. Fontana (1986) sugere que por ser extremamente pequeno, o íon cloreto pode se difundir através da película de óxidos estando disponíveis para reações com a superfície do material metálico.

A Portaria nº 544/1998 (BRASIL, 1998), que apresenta o padrão de identidade e qualidade de refrigerantes, não apresenta restrições quanto à

presença de cloretos e de cobre. Para fins de comparação, utilizou-se como parâmetro a Portaria n° 518 de 25 de março de 2004, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2004). Nesta resolução o limite máximo de cloretos admissível em água potável é de 250 mg.kg⁻¹.

Os resultados apresentados indicam que a maioria das bebidas apresenta concentração semelhante de cloretos (a média geral dos refrigerantes foi de 143 mg.kg⁻¹), sendo que a água tônica apresentou concentração de cloretos bem superior ao das outras bebidas. A concentração de cloretos na água tônica apresentou valor médio de 247,6 mg.kg⁻¹, isto é, muito próximo limite estabelecido para potabilidade de água.

2.4.3 Determinação do volume gasoso

A determinação do volume gasoso foi realizada nas bebidas acondicionadas em latas de alumínio com capacidade volumétrica de 350 mL.

Os resultados apresentados na Tabela 2.3 indicam não haver um padrão para a quantidade de volume gasoso (excluindo-se o CO₂) nas latas de bebida, pois essa quantidade variou bastante entre as amostras analisadas. Além disso, o refrigerante de laranja chegou a apresentar uma lata com volume gasoso igual a 25 mL e outra lata com valor superior a este, que não pode ser quantificado em função do limite máximo de medição do sistema empregado neste trabalho.

O volume de carbonatação das bebidas, expresso como volumes de gás carbônico (CO₂) por volume de água (ASTM, 2008) à temperatura de 23 °C, apresentou valores compatíveis com os praticados pelos envasadores de refrigerante, isto é, na ordem de 2,5 a 4 volumes de CO₂/volume de água, em função do tipo da bebida (ALMEIDA, 2010).

Tabela 2.3. Resultados da quantificação de volume gasoso e do volume de carbonatação nos diferentes tipos de bebida.

Amostra	Volume gasoso⁽¹⁾ (mL)	Volume de carbonatação^(1,2)
Água Tônica	20,1 ± 0,4	3,44 ± 0,09
Refrigerante de cola	11,3 ± 3,5	3,74 ± 0,09
Refrigerante de limão	9,8 ± 4,0	3,57 ± 0,08
Refrigerante de laranja	> 21,9 ± 2,3	3,23 ± 0,08
Refrigerante de guaraná	5,6 ± 2,5	3,58 ± 0,05
Refrigerante de uva	19,1 ± 2,0	3,53 ± 0,11

(1) Média (cinco determinações) ± desvio-padrão

(2) Expresso como volumes de CO₂ / volume de água (23 °C)

A variação na quantidade de ar no interior da embalagem, para as amostras analisadas, demonstra que não há um critério geral estabelecido e praticado pela indústria de bebida para controle deste parâmetro.

2.4.4 Determinação do potencial de corrosão do alumínio

Os resultados das curvas de polarização potenciodinâmicas estão apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Parâmetros cinéticos de corrosão determinados nas bebidas em relação ao material do corpo da embalagem ⁽¹⁾.

Amostra	E_{corr} (V)	i_{corr} (10^{-6}A.cm^{-2})
Água Tônica	-0,563 ± 0,002	43,19 ± 16,01
Refrigerante de cola	-0,742 ± 0,014	85,17 ± 1,67
Refrigerante de limão	-0,578 ± 0,017	22,48 ± 13,94
Refrigerante de laranja	-0,578 ± 0,011	0,682 ± 0,164
Refrigerante de guaraná	-0,642 ± 0,019	1,594 ± 0,241
Refrigerante de uva	-0,539 ± 0,057	15,43 ± 5,08

(1) Média ± desvio-padrão

A Figura 2.3. apresenta um exemplo de curva de polarização obtida para os refrigerantes estudados. Todas as bebidas apresentaram o mesmo perfil de curva. A análise das curvas de polarização mostrou que as porções anódicas e catódicas não são similares. De acordo com Seruga e Hasenay (1996), isso indica que o processo corrosivo não consiste na simples dissolução do alumínio e liberação de hidrogênio (H_2).

No estudo de Seruga e Hasenay (1996) a corrente de corrosão foi obtida pela intersecção do potencial de corrosão (E_{corr}) com a parte linear da curva

catódica, que segundo os autores era mais fiel às características do modelo de Tafel e, portanto, sofria menos influência de outros processos que não fosse o de dissolução do metal e liberação de hidrogênio (processo de corrosão simples).

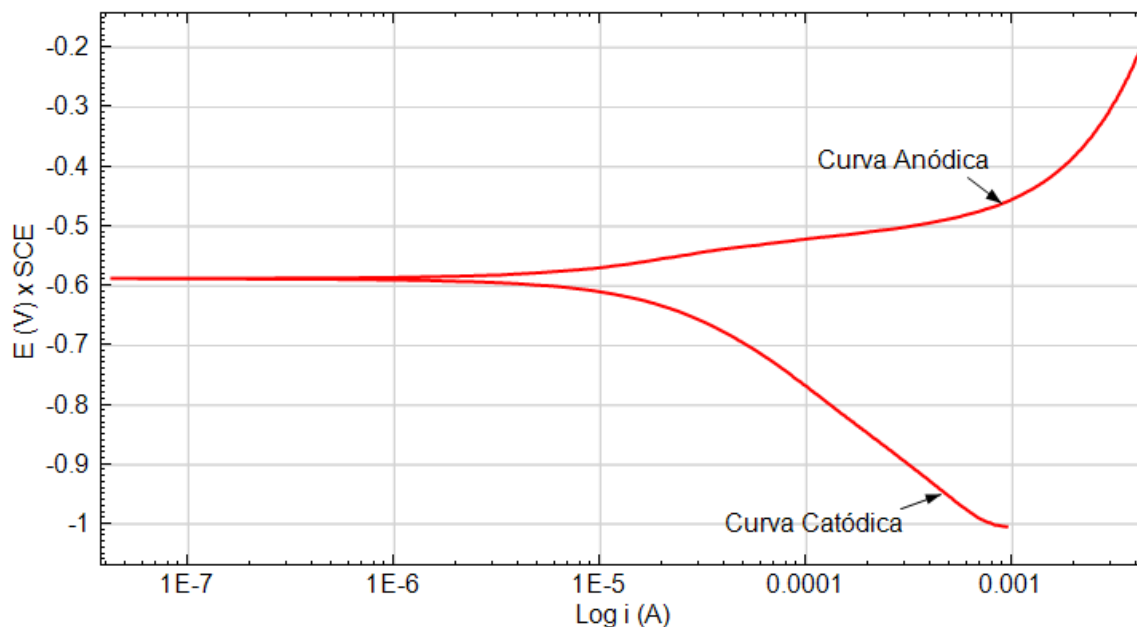


Figura 2.3. Exemplo de curva de polarização obtida para as bebidas analisadas.

Menores valores de potencial de corrosão (E_{corr}) indicam maiores atividades de corrosão do material. Em geral, menores valores de E_{corr} estão associados a maiores concentrações de ácido. No entanto, ao se comparar os valores de E_{corr} com a acidez nas bebidas analisadas essa associação não pode ser feita. A bebida que apresentou menor E_{corr} (refrigerante de cola) foi a que apresentou menor concentração de ácido (Tabela 2.1). Entretanto, outro parâmetro que indica a interação da bebida com o material metálico é a densidade da corrente de corrosão (j_{corr}), que quanto maior o seu valor, maior será a velocidade de corrosão do material. Assim, o refrigerante à base de cola é novamente identificado como

sendo o mais crítico. É preciso ressaltar que, apesar de apresentar menor concentração de ácido, o refrigerante de cola é acidificado com ácido fosfórico (H_3PO_4), que é um ácido inorgânico trivalente, e não com ácido cítrico como as demais bebidas, demonstrando assim o efeito do tipo de ácido na corrosão do material.

Embora o refrigerante à base de cola demonstre ser mais agressivo ao material metálico, que os demais refrigerantes estudados, é importante destacar que a maioria dos alimentos e bebidas são acidificados com ácido cítrico, não sendo possível, dessa forma, descartar o uso desse ácido nos estudos de interação alimento/embalagem.

Dentre os refrigerantes acidificados com ácido cítrico, a Água Tônica é a bebida com maior concentração de ácido e menor pH. Sabe-se que o pH provoca a dissolução da camada de óxido de alumínio, e influencia, portanto, o comportamento corrosivo do material (MAYOUF, JUHAJMAN, SUHAYBANI, 2008).

Correlacionando esses parâmetros com os resultados obtidos nas curvas de polarização, verifica-se também que a densidade de corrente de corrosão é mais elevada para a água tônica e, em relação aos demais acidificados com ácido cítrico, embora não se possa afirmar o mesmo para o potencial de corrosão. Nesse refrigerante também foi quantificada a maior concentração de cloretos, em relação às demais bebidas analisadas. A avaliação de todos os parâmetros estudados corrobora para a indicação desse refrigerante como sendo o mais crítico à embalagem de alumínio, dentre os refrigerantes acidificados com ácido cítrico.

Ácidos orgânicos liberam hidrogênio ao meio, porém parcialmente, até atingir o equilíbrio. A Tabela 2.5 apresenta os valores de pKa dos ácidos cítrico, fosfórico e tartárico, presentes nas bebidas avaliadas. Pode-se observar, que o pH de todas as bebidas (Tabela 2.1) é próximo ao pKa1 dos ácidos correspondentes, indicando que aproximadamente metade das moléculas presentes estão com apenas um dos seus grupos dissociados. Assim, a forma não dissociada é a mais abundante no meio.

Tabela 2.5. Constantes de dissociação dos ácidos presentes nas bebidas avaliadas.

Ácido	pKa1	pKa2	pKa3
Cítrico ($C_6H_8O_7$)	3,15	4,77	6,40
Fosfórico (H_3PO_4)	2,12	7,21	12,67
Tartárico ($C_2H_4O_2(COOH)_2$)	3,22	4,82	-

(ATKINS, PAULA, 2011)

O ácido cítrico, por exemplo, é um ácido tricarboxílico, cuja acidez é devida aos três grupos carboxilas ($-COOH$), que podem perder um próton em soluções. Como consequência, ocorre a formação de íon citrato no meio. Os citratos são bons controladores de pH de soluções ácidas. Além disso, são quelantes de metais, o que pode favorecer o processo de dissolução do metal da embalagem para o produto.

2.5. Conclusões

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, conclui-se que o uso de soluções simulantes de bebidas para avaliar o comportamento de embalagens metálicas é mais adequado se tais soluções forem preparadas em função do ácido empregado na formulação da bebida. Outros parâmetros como a concentração de íons catalizadores, tais como cloreto e cobre, também devem ser levados em consideração. Assim, os resultados obtidos sugerem o emprego de soluções modelo preparadas com ácido cítrico ($\text{pH} = 3$) ou ácido fosfórico ($\text{pH} = 2,5$), e adição de cloretos (100 mg.kg^{-1} a 250 mg.kg^{-1}) e de cobre ($15 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ a $250 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$).

2.6. Referências

ANJOS, C. A. R.; ANJOS, V. D. A.; Características do alumínio utilizado em embalagens de alimentos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas: v. 19, n. 2, p.85-94, 1985.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F 1115-95 (Reapproved 2008)**: standard test method for determining the carbon dioxide loss of beverage containers.

Philadelphia, 2008. 11p.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **G3 – 89 (Reapproved 2010)**: Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing. West Conshohocken, 2010.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. C. de. **Físico-Química – Fundamentos**. 5ª edição. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de maio de março de 1962. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 abril 1965. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 544 de 16 de novembro de 1998. Aprova o regulamento técnico para fixação de padrões de identidade e qualidade, para refresco, refrigerante, preparado ou concentrado líquido para refresco ou refrigerante, preparado sólido para refresco, xarope e chá pronto para consumo. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 17 nov., 1998.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Portaria nº 518 de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 26 mar., 2004.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Resolução RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 dez. 2010.

DANTAS, S. T.; GATTI, J. A. B.; SARON, E. S. **Embalagens metálicas e sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: CETEA/ITAL, 1999. 232 p.

JELLESEN, M. S.; RASMUSSEN, A., A. ; HILBERT, L. R. ; A review of metal release in the food industry. **Materials and Corrosion**, v. 57, n. 5, p. 387 – 393. 2006.

MAYOUF, A . A .; JUHAJMAN, L. A .; SUBAYBANI, A .; Corrosion of aluminum in ascorbic, citric and tartaric acids with and without chloride ions. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 55, n. 2, p. 79 – 85, 2008.

RIZZON, L. A.; LINK, M. Composição do suco de uva caseiro de diferentes cultivares. **Cienc. Rural** [online]. 2006, vol. 36, n. 2, p. 689-692. ISSN 0103-8478.

SERUGA, M.; HASENAY, D.; Corrosion of aluminium in soft drinks. **Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A**, v. 202, n. 4, p. 308 – 312, 1996.

TRIBST, A. A. L.; SOARES, B. M. C.; AUGUSTO, P. E. D.; Papel da embalagem na integridade dos alimentos. **Nutrição Profissional**, v. 21, v. 4, p. 26-32, 2008.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S. (Coord.). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. Brasília, DF: Ministério da Saúde / ANVISA, São Paulo, SP: Instituto Adolfo Lutz, 2005. 1018 p.

Capítulo 3: Efeito do Íon Cloreto (Cl^-) no Comportamento Corrosivo das Ligas de Alumínio 3104 e 5182

3.1 Introdução

Em ligas de alumínio a corrosão se desenvolve mais facilmente em contato com elementos mais eletronegativos, a exemplo do cloro. No entanto, o alumínio é um metal relativamente resistente à corrosão e para que esse processo se inicie é necessário que o meio ao qual o metal esteja exposto apresente condições favoráveis para a evolução desse processo.

Os ácidos presentes nos alimentos também atuam favoravelmente à evolução do processo de corrosão, visto que a diminuição do pH do meio favorece a dissolução da camada de óxido de alumínio, que atua como uma camada de passivação natural do material.

Em refrigerantes, e em diversas bebidas ácidas, o ácido mais utilizado pela indústria de alimentos é o ácido cítrico. Outros ácidos orgânicos, tais como málico, tartárico e oxálico também são encontrados, além do ácido fosfórico, que é inorgânico (LINDSAY, 2008).

Independente do ácido utilizado observa-se que o pH de diversas bebidas apresenta valores iguais ou inferiores a 3,5, conforme os resultados encontrados neste trabalho, apresentados no Capítulo 2. Em tal condição de pH ocorre a dissolução da camada de óxido de alumínio (SOLMAZ et al, 2008), cujo favorecimento ocorre em meios aquosos com pH inferior a 4,5 (JELLESEN, RASMUSSEN, HILBERT, 2006), permitindo assim que o alumínio da embalagem esteja em contato com o meio sem a camada de passivação, estando disponível para o desenvolvimento de processo de corrosão.

Na indústria de alimentos as embalagens de alumínio recebem um revestimento polimérico interno, cuja função é minimizar a exposição do material metálico ao meio (alimento), reduzindo assim a ocorrência de corrosão. No entanto, a corrosão em embalagens de alumínio para alimentos e bebidas ocorre e é importante entender os fatores envolvidos.

Por ser utilizado em muitos estudos e mencionado com frequência (FONTANA, 1986; McCAFFERTY, 1995; MAYOUF, JUHAIMAN e SUBAYBANI, 2008; GUILLAUMIN e MANKOWSKI, 1999; PYUN e LEE, 2001; ISHII ET al, 2007; BAKOS e SZABÓ, 2008; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1999; ELOLA, OTERO e PORRO, 1992; BLANC e MANKOWSKI, 1997; WONG e ALKIRE, 1990) como um dos principais compostos que dão início ao processo de corrosão localizada em ligas de alumínio, o cloreto em solução aquosa ácida foi utilizado neste trabalho para avaliar o seu efeito nas ligas AA3104-H19 e AA5182-H19, utilizadas para a fabricação de latas de alumínio para bebida.

3.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar a interação das ligas de alumínio AA3104-H19 e AA5182-H19 com soluções aquosas ácidas contendo íons cloreto, através de ensaios de polarização e de microscopia eletrônica de varredura com analisador de raios-X (MEV-EDX), com a finalidade de observar a influência da concentração de cloretos no meio e as alterações no material metálico.

3.3 Material e Métodos

3.3.1 Solução modelo e amostra

A partir dos ensaios realizados para caracterização das bebidas (Capítulo 2) foram definidos os parâmetros: tipo de ácido, pH e concentração de cloreto.

Utilizou-se ácido cítrico P.A. como acidulante da solução modelo. O pH da solução foi fixado em 3, valor correspondente ao menor valor observado para as bebidas acidificadas com ácido cítrico.

As soluções modelo foram preparadas com concentração de íons cloreto de 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg.kg⁻¹ a partir de cloreto de sódio P.A., a fim de avaliar a influência de diferentes concentrações, além de solução sem adição desse íon.

Foram utilizados corpos de prova da liga AA3104-H19, provenientes do corpo de latas de alumínio sem uso (embalagem acabada), e da liga AA5182-H19, proveniente de chapas de alumínio destinadas à estampagem de tampas. Todos os corpos de prova foram previamente preparados com remoção da camada de verniz com solvente (acetona p.a.), seguido de polimento em politriz, marca Panambra, modelo DP-9a, com lixas sequenciais até grana 600 e enxágue com água ultrapurificada.

3.3.2 Determinação do potencial de corrosão do alumínio

A determinação do potencial de corrosão do alumínio foi realizada através de curvas de polarização, utilizando-se como eletrodo de trabalho (WE) a amostra de alumínio, com área de 16,9 cm², e como solução eletrolítica a solução modelo.

Neste trabalho foi utilizado o sistema de três eletrodos, onde além do eletrodo de trabalho (amostra), também foram usados o eletrodo saturado de calomelano (SCE) como referência e o eletrodo de aço inoxidável como contra eletrodo. Os ensaios foram conduzidos em ambiente condicionado a 23 °C.

Na montagem da célula eletrolítica utilizou-se 80 mL de solução, submetida ao borbulhamento com gás nitrogênio ultrapuro por 30 minutos, com o objetivo de assegurar a remoção de oxigênio dissolvido no meio. Após adição da solução na célula, foi realizado novo borbulhamento por um minuto, e então foi mantida a entrada de gás no espaço livre da célula, para garantir pressão positiva e assegurar a não entrada de ar, principalmente oxigênio. O ensaio foi conduzido em um potenciostato / galvanostato, marca AUTOLAB, modelo PGSTAT302N.

O potencial do alumínio foi medido em função do tempo (t) para que fosse atingido o valor de potencial do estado de equilíbrio do alumínio, fixando-se o tempo em 3600 segundos (1 hora), de forma que todos os corpos de prova fossem avaliados nas mesmas condições. Em seguida, foi aplicado o método potenciodinâmico, utilizando-se taxa de varredura de 1 mV/s, na faixa de potencial de -400 mV (curva catódica) até +400 mV (curva anódica), em relação ao E_{corr} (SERUGA e HASENAY, 1996). A resposta da corrente como função do potencial aplicado foi medida dando origem a uma curva potencial versus log da densidade de corrente. Foram realizadas cinco determinações para cada solução analisada.

Os parâmetros de cinética do processo de corrosão foram determinados a partir das curvas de polarização, obtidas para cada solução, utilizando-se o Software NOVA versão 1.7 (Autolab). A densidade da corrente de corrosão (j_{corr}) foi determinada pela extrapolação das porções lineares das curvas anódicas e

catódicas da região de Tafel (ASTM, 2010). Neste software, tais regiões são definidas pelo usuário, tendo sido feita a seleção de pontos a partir de sobrepotencial (η) de $\pm 30 - 50$ mV, em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}) observado.

A Figura 3.1 mostra como é constituída a célula utilizada e o posicionamento dos eletrodos, saída de nitrogênio e corpo de prova.

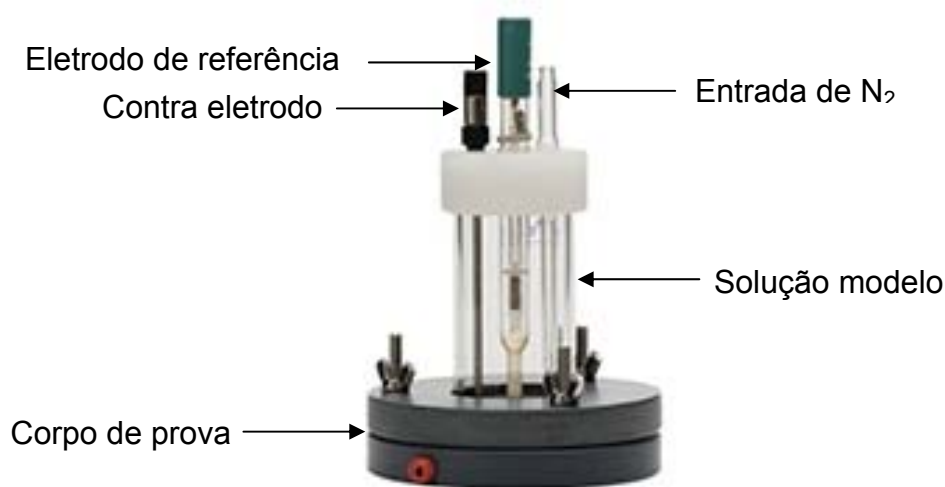


Figura 3.1. Célula eletrolítica utilizada no ensaio de polarização.

3.3.3 Avaliação microscópica

As análises topográficas e de identificação de elementos químicos foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDX) em equipamentos Zeiss, modelo DSM 940A, e Oxford, modelo Link Isis, utilizando-se janela de elementos leves (identificação de elementos químicos com número atômico igual ou superior a 4), para verificação dos elementos presentes na superfície do material.

As microfotografias realizadas em sistema MEV/EDX foram obtidas utilizando-se detector de elétrons secundários (contraste de relevo, topografia da imagem, SE) e detector de elétrons retroespalhados (contraste de peso atômico, identificação de similaridade pela tonalidade, BSE). Todas as microanálises foram obtidas com os mesmos parâmetros de aquisição de dados de raios-X (distância de trabalho de 25 mm e voltagem de 20 kV) (GOLDSTEIN et al., 1992).

3.4 Resultados e Discussão

3.4.1 Determinação do potencial de corrosão do alumínio – Liga AA3104-H19

Na Figura 3.2 é apresentada a curva de polarização obtida para a liga de alumínio AA3104-H19, proveniente do corpo da lata estampada e estirada, em contato com solução aquosa de ácido cítrico pH 3,0 sem adição de contaminantes e na Figura 3.3 está ilustrado o procedimento usado para seleção das porções anódica e catódica lineares, a partir dos dados experimentais (pontos), e definição da corrente de corrosão do sistema estudado, pelo ajuste matemático dos dados através do Software Nova v1.7.

Inicialmente foram previstas as avaliações das soluções contendo concentração de cloreto de 50, 100, 250, 500 e 1000 mg.kg^{-1} , porém na realização do ensaio observou-se uma necessidade de se avaliar o comportamento da liga AA3104-H19 quando imposta a concentrações inferiores a 50 mg.kg^{-1} . Isso ocorreu devido à diminuição acentuada do potencial de corrosão entre 0 e 50 mg.kg^{-1} , justificando a avaliação de uma concentração intermediária. Assim, além

das concentrações inicialmente previstas foi incorporada a este trabalho a solução ácida de 25 mg.kg^{-1} do íon cloreto.

Na Figura 3.4 são apresentadas as curvas de polarização da liga de alumínio AA3104-H19 em contato com solução de ácido cítrico contendo diferentes concentrações de cloreto: 0 mg.kg^{-1} (Branco), 25 mg.kg^{-1} , 50 mg.kg^{-1} , 100 mg.kg^{-1} , 250 mg.kg^{-1} , 500 mg.kg^{-1} e 1000 mg.kg^{-1} . Os valores de E_{corr} e i_{corr} encontrados para essas curvas estão apresentados na Tabela 3.1.

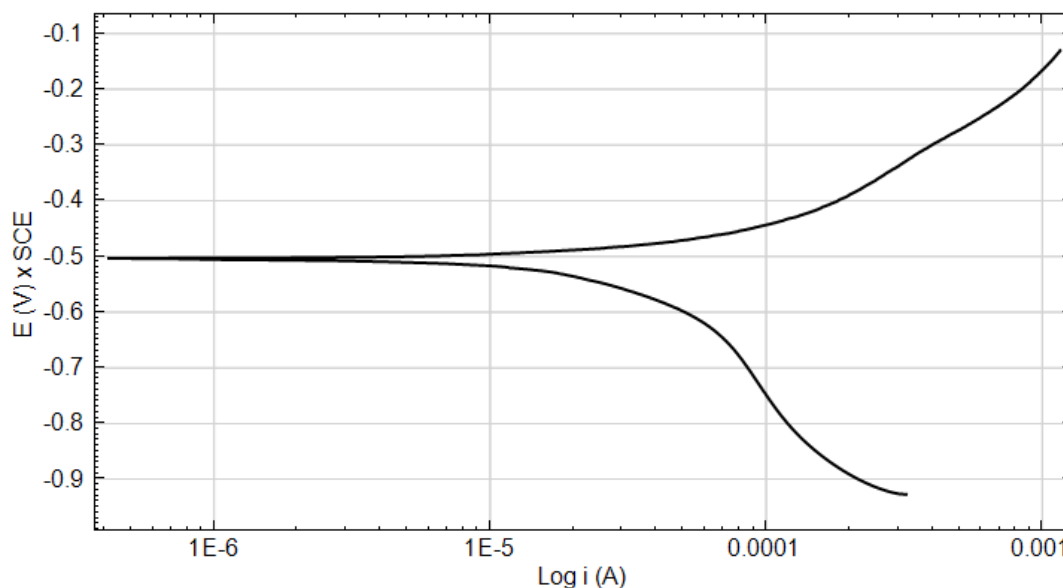


Figura 3.2. Curva de polarização para a liga AA3104-H19 em contato com solução de ácido cítrico sem adição de contaminantes (Branco).

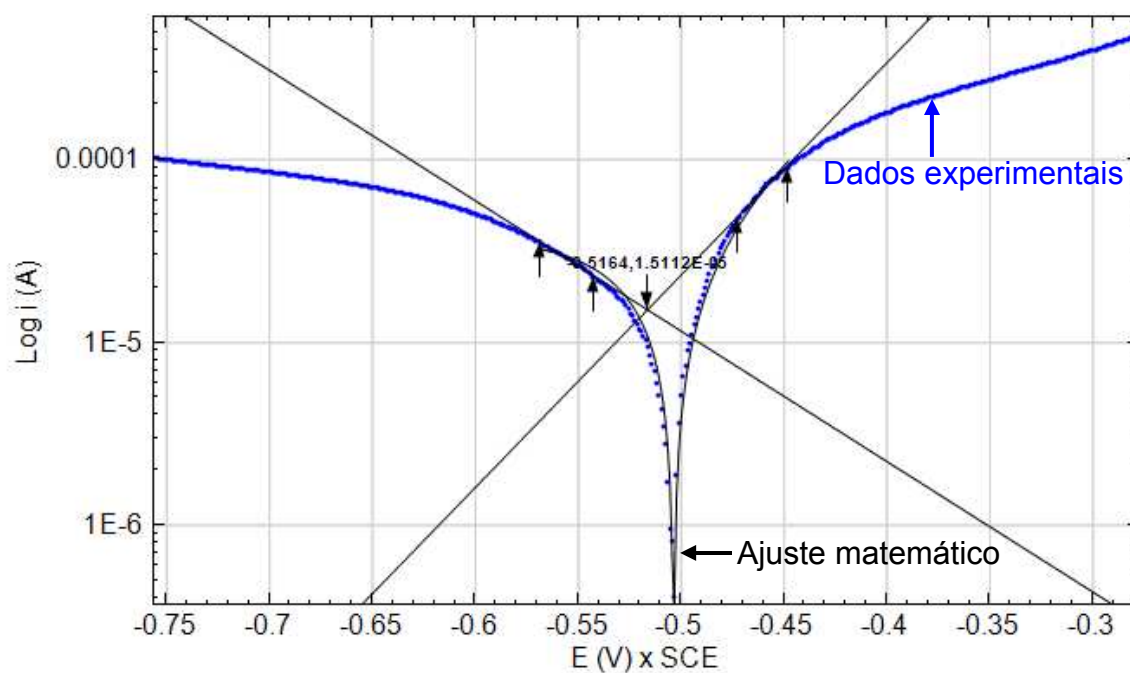


Figura 3.3. Exemplo do procedimento usado para escolha das porções lineares e definição do potencial e da corrente de corrosão.

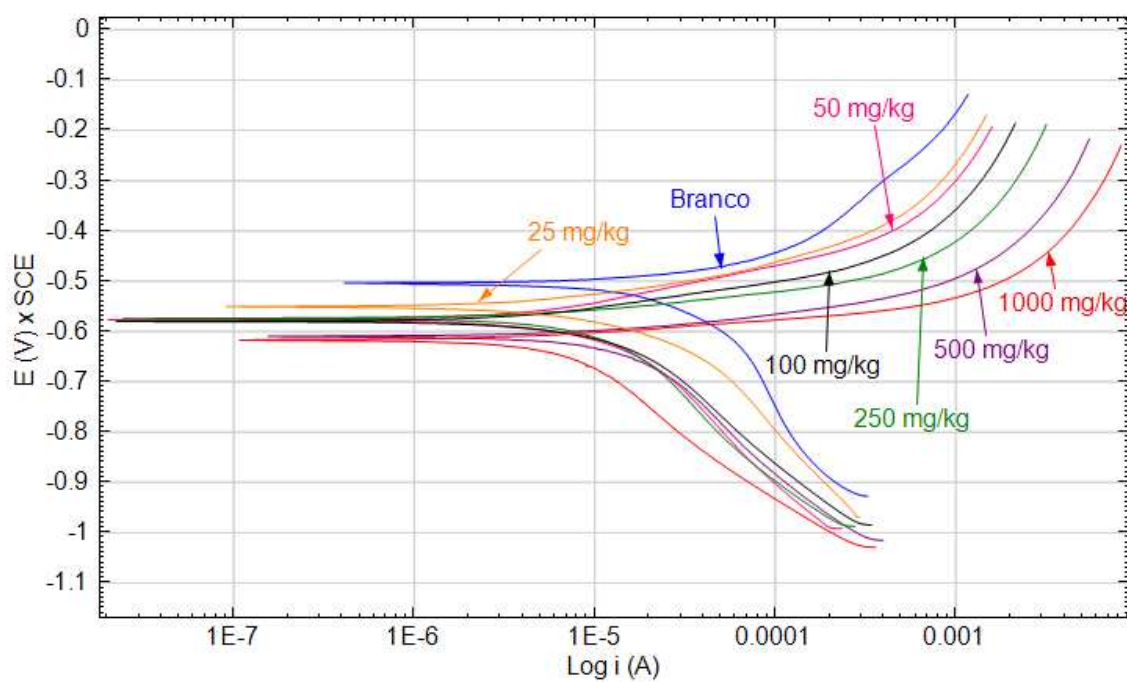


Figura 3.4. Curvas de polarização da liga AA3104-H19 para diferentes concentrações de íon cloreto em solução de ácido cítrico, pH 3.

Tabela 3.1. Parâmetros cinéticos de corrosão determinados nas soluções ácidas contendo íon cloreto, obtido para a liga AA3104-H19.

Concentração Cl^- (mg.kg^{-1})	$E_{\text{corr}}^{(1)}$ (V)	$j_{\text{corr}}^{(1)}$ (10^{-6}A.cm^{-2})
0	-0,491 ± 0,019	1,38 ± 0,52
25	-0,559 ± 0,021	0,80 ± 0,69
50	-0,582 ± 0,015	0,61 ± 0,27
100	-0,565 ± 0,026	0,59 ± 0,33
250	-0,575 ± 0,007	0,48 ± 0,12
500	-0,603 ± 0,012	0,88 ± 0,43
1000	-0,606 ± 0,009	1,01 ± 0,63

(1) Média (cinco determinações) ± desvio-padrão

Os dados demonstram que o potencial de corrosão diminui à medida que se aumenta a concentração de íons cloreto no meio e há alteração da inclinação das porções anódica e catódica das curvas levantadas. No entanto, ocorre uma queda acentuada até a concentração de 50 mg.kg^{-1} , que se mantém mais constante até a concentração final estudada, como observado na Figura 3.5.

Valores mais negativos de potencial de corrosão (E_{corr}) indicam maiores atividades de corrosão do material. Em geral, valores mais negativos de E_{corr} estão associados a maiores concentrações de ácido, o que não é o caso para as soluções analisadas visto que foi utilizada a mesma concentração de ácido para todas as avaliações. Neste caso, o valor do E_{corr} está sendo influenciado pela adição de cloreto. Valores maiores de correntes de corrosão significam maior

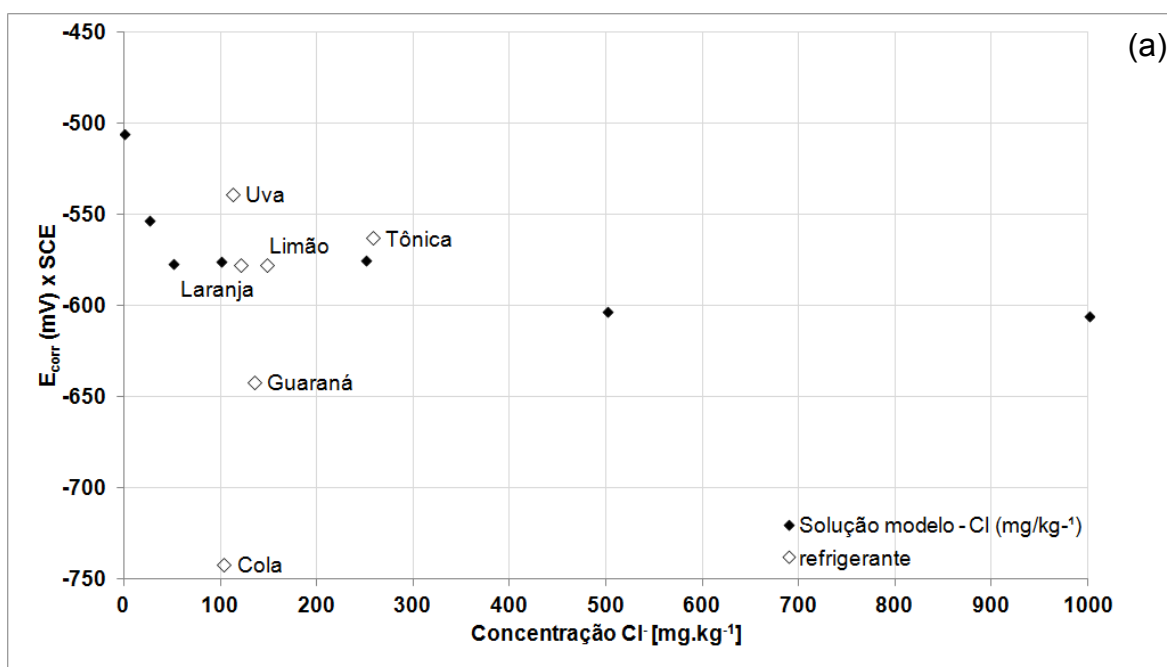
velocidade de corrosão do material. Os resultados obtidos para a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), apresentados na Tabela 3.1, não aumentaram com o aumento da concentração de íons cloreto, tendo sido observado que o maior valor para este parâmetro foi obtido para a solução que não continha adição de cloreto. Neste caso, o potencial de corrosão foi um parâmetro mais adequado para avaliar o comportamento do material.

Na Figura 3.5 é interessante observar ainda que a maioria das bebidas apresenta potencial de corrosão próximo dos valores observados para as soluções modelo, exceção feita às bebidas cola e guaraná, cujo potencial de corrosão é bem inferior ao observado na solução modelo em concentração de íons cloreto similar ao encontrado na bebida. Neste caso, fica evidente que, além da presença de cloretos, outros fatores devem ser levados em conta quando se avalia a corrosão do alumínio em contato com esse tipo de bebida, a exemplo do tipo de ácido utilizado na formulação do refrigerante, pois a bebida cola é acidificada com ácido fosfórico (H_3PO_4), que é um ácido inorgânico forte. Também é importante destacar nesta figura a influencia da bebida sobre a densidade da corrente de corrosão, que apresentou valores mais elevados para os refrigerantes do que para as soluções modelo, indicando que nas bebidas comerciais há outros compostos que resultam no aumento da velocidade de corrosão do material.

Katoh (1968) estudou soluções contendo citrato de sódio 1M e cloreto de sódio 0,05M e mostrou que a associação de citrato e cloreto acentuou a corrosão no alumínio puro em comparação com a solução que apenas continha citrato. O estudo de Mayouf et al. (2008) também mostrou que para a liga de alumínio 6063 a associação de íons cloreto (0,01M) com íons citrato (0,01M) promovia maior

corrosão na liga, que uma solução contendo apenas cloreto de sódio. Os autores atribuíram essa maior corrosão à adição de mais ânions, que podem formar diferentes complexos com o alumínio (Al^{3+}), atuando em sinergia com os íons cloreto.

As bebidas carbonatadas, que apresentam pH ácido em sua maioria, são agressivas ao alumínio. O estudo de Seruga e Hasenay (1996) mostrou que vários fatores influenciam no potencial de corrosão da liga de alumínio 3004 quando se trata de bebidas carbonatadas. A quantidade de cloreto presente na composição dessas bebidas é um dos fatores que certamente influencia na corrosão do material.



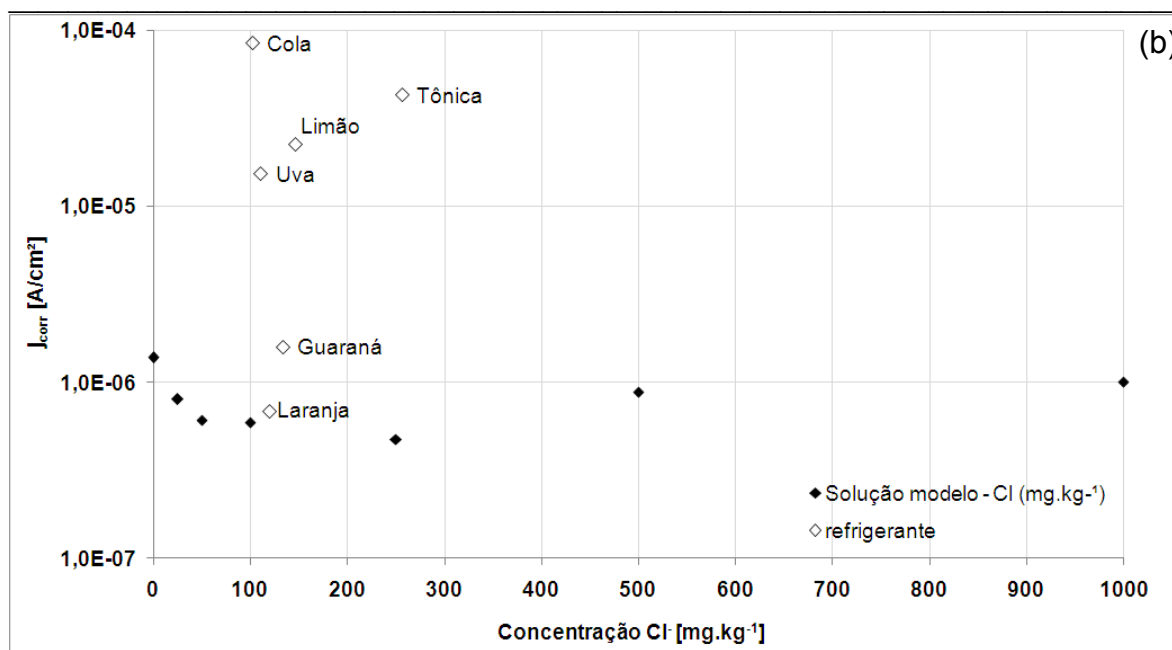


Figura 3.5. Resultados da curva de polarização em refrigerantes e na solução modelo em função da concentração de cloreto: (a) potencial de corrosão e (b) densidade de corrente.

3.4.2 Determinação do potencial de corrosão do alumínio – Liga AA5182-H19

A avaliação da liga AA5182-H19 demonstrou que os valores de potencial de corrosão se tornam mais negativos à medida que se aumenta a concentração de cloreto no meio, conforme ilustrado na Figura 3.6 e apresentado na Tabela 3.2.

Os valores de potencial de corrosão encontrados na liga AA5182-H19 foram inferiores aos obtidos na avaliação da liga AA3104-H19. No entanto, o valor do potencial de corrosão é resultado do material analisado frente ao meio de interação. Em relação à corrente de corrosão, foram observados valores mais elevados na liga AA3104-H19 do que na liga AA5182-H19, o que demonstra menor velocidade de corrosão da liga AA5182-H19, utilizada na fabricação da

tampa, em relação à liga do corpo da lata de alumínio (AA3104-H19). Assim, os resultados obtidos da densidade de corrente de corrosão das ligas, quando expostas às soluções contendo ácido cítrico em pH 3, são mais adequados para interpretação dos dados obtidos, pois confirmam a informação (ASM INTERNATIONAL, 1998) de que as ligas do grupo 5xxx apresentam maior resistência à corrosão em relação às ligas do grupo 3xxx.

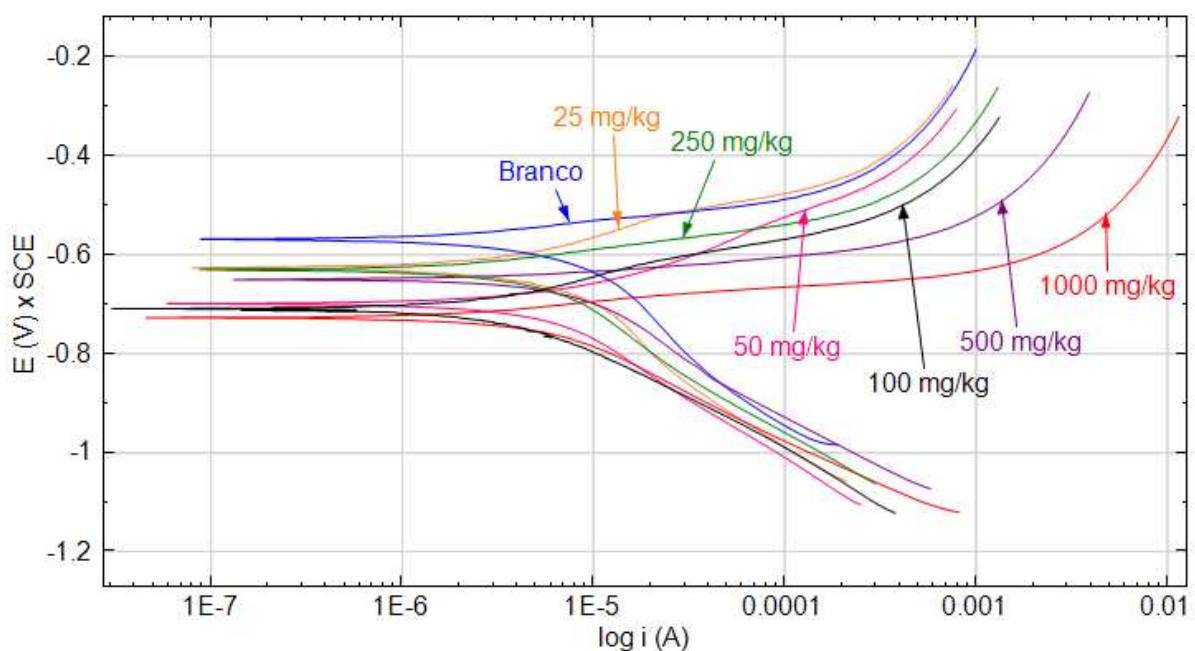


Figura 3.6. Curvas de polarização da liga AA5182-H19 para diferentes concentrações de cloreto em solução de ácido cítrico, pH 3.

Tabela 3.2. Parâmetros cinéticos de corrosão determinados nas soluções ácidas contendo íon cloreto, obtido para a liga AA5182-H19.

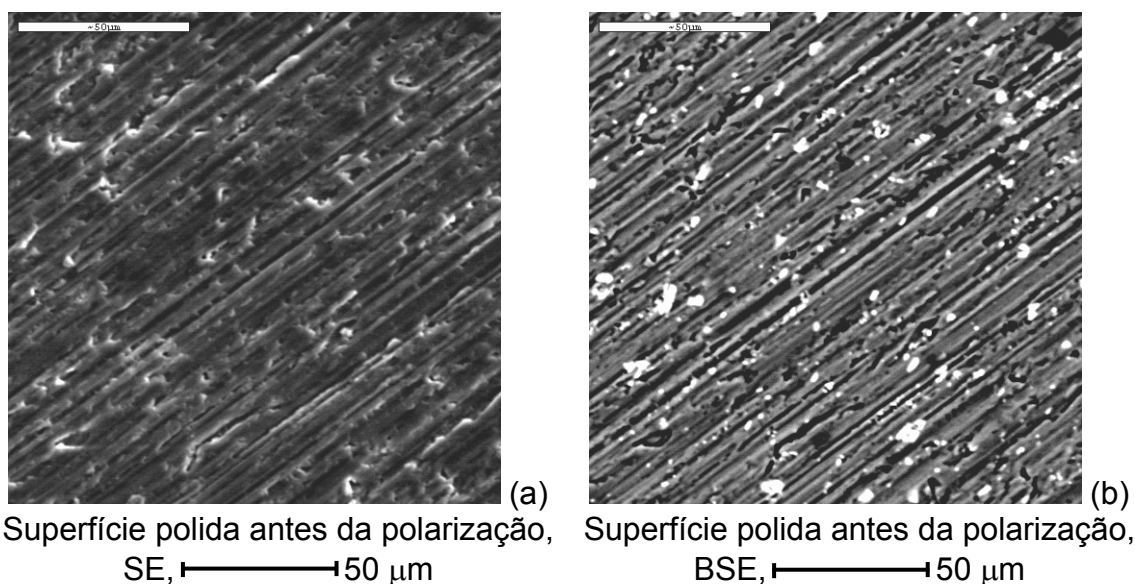
Concentração Cl^- (mg.kg^{-1})	$E_{\text{corr}}^{(1)}$ (V)	$j_{\text{corr}}^{(1)}$ (10^{-6}A.cm^{-2})
0	$-0,585 \pm 0,014$	$0,285 \pm 0,271$
25	$-0,589 \pm 0,022$	$0,333 \pm 0,288$
50	$-0,691 \pm 0,007$	$0,251 \pm 0,015$
100	$-0,702 \pm 0,019$	$0,249 \pm 0,025$
250	$-0,720 \pm 0,005$	$0,144 \pm 0,004$
500	$-0,642 \pm 0,008$	$0,237 \pm 0,043$
1000	$-0,728 \pm 0,015$	$0,166 \pm 0,031$

(1) Média (cinco determinações) $\pm$ desvio-padrão

3.4.3 Avaliação microscópica

Através da microscopia eletrônica de varredura é possível avaliar a topografia da amostra enquanto o sistema de microanálise de raios-X por dispersão de energia fornece informações da composição do material. As imagens obtidas pelo modo de elétrons retroespalhados (BSE) fornecem uma indicação da composição da amostra através da similaridade de tonalidade resultante do contraste de massa atômica, isto é, regiões com mesma tonalidade apresentam composição química similar. Nas imagens obtidas por BSE as regiões com elementos de menor peso atômico apresentam tonalidade mais escura em comparação com as demais regiões.

Na Figura 3.7 são apresentadas algumas imagens representativas das superfícies da liga de alumínio AA3104-H19 antes da polarização e após o ensaio com solução contendo apenas ácido cítrico, pH 3,0 (branco). A diferença entre as duas amostras é bem sutil, sendo possível observar pequenos pontos escuros na superfície avaliada com a solução ácida, que pode ser um indício do processo de corrosão do material. Além disso, na imagem de contraste, obtida pela geração de sinais de elétrons retroespalhados (BSE), aparecem diversos pontos brancos, em maior quantidade que na amostra não polarizada. Nessas regiões a microanálise indicou ligeiro aumento na concentração de outros elementos presentes nesta liga, tais como manganês e ferro, além do alumínio. A amostra que foi submetida ao ensaio com a solução de branco não apresentou grandes regiões de corrosão como observado nas demais amostras. Isso se deve ao fato da solução em questão não ser constituída de íons catalisadores de corrosão, embora o meio ácido seja propício ao desenvolvimento de corrosão.



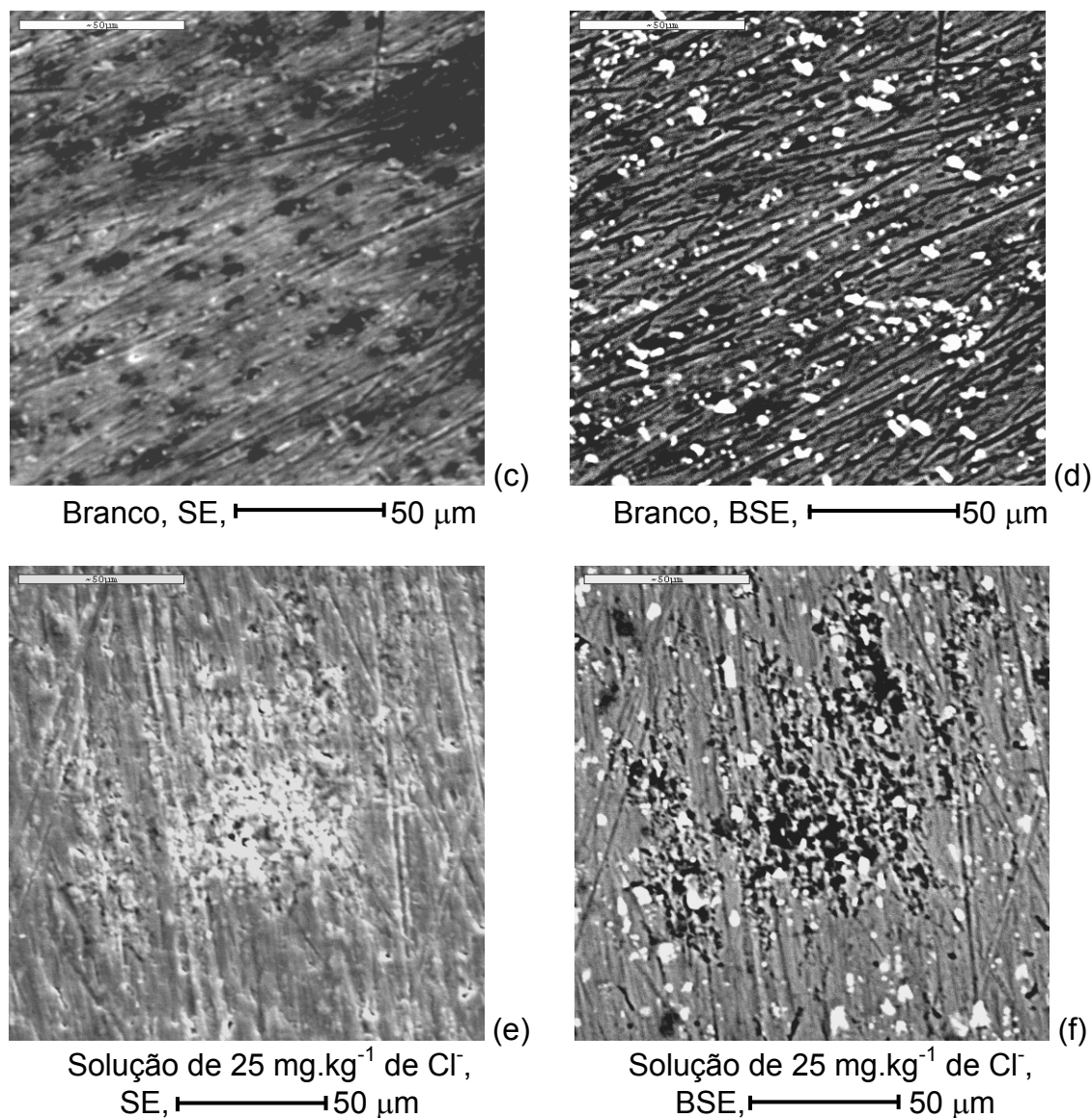


Figura 3.7. Imagens dos corpos de prova da liga AA3104-H19 antes do ensaio de polarização (a) e após o ensaio em solução de ácido cítrico sem cloreto (c) e com cloreto (e), obtidas em sistema MEV-EDX: energia de 20 kV e distância de trabalho de 25mm.

Em geral todos os corpos de prova apresentaram superfície atacada pela ação do cloreto presente na solução, apresentando manchas de corrosão que provavelmente são formações de aglomerados de pites. Na Figura 3.7 é

representado um exemplo de superfície que teve contato com as menores concentrações estudadas (0 e 25 mg.kg⁻¹), demonstrando que mesmo em baixa concentração é possível observar alteração superficial.

Neste caso também vale notar o perfil e extensão das alterações superficiais, pois as imagens foram obtidas com os mesmos parâmetros de aquisição. Embora apresentasse características similares, a solução contendo íon cloreto resultou em maiores alterações na superfície metálica, com a formação de diversos pites, tornando a topografia da superfície similar à de corrosão generalizada, pois a quantidade de pites iniciados é grande, porém a profundidade dos furos é reduzida.

A microanálise realizada em região com pite identificou os elementos cloro e oxigênio, como ilustrado na Figura 3.8a. Nas regiões mais claras observadas nas imagens de BSE, quando realizada a análise de composição foram observados picos maiores dos elementos de liga ferro e manganês, como exemplificado na Figura 3.8b, indicando se tratar de uma região com acúmulo desses elementos.

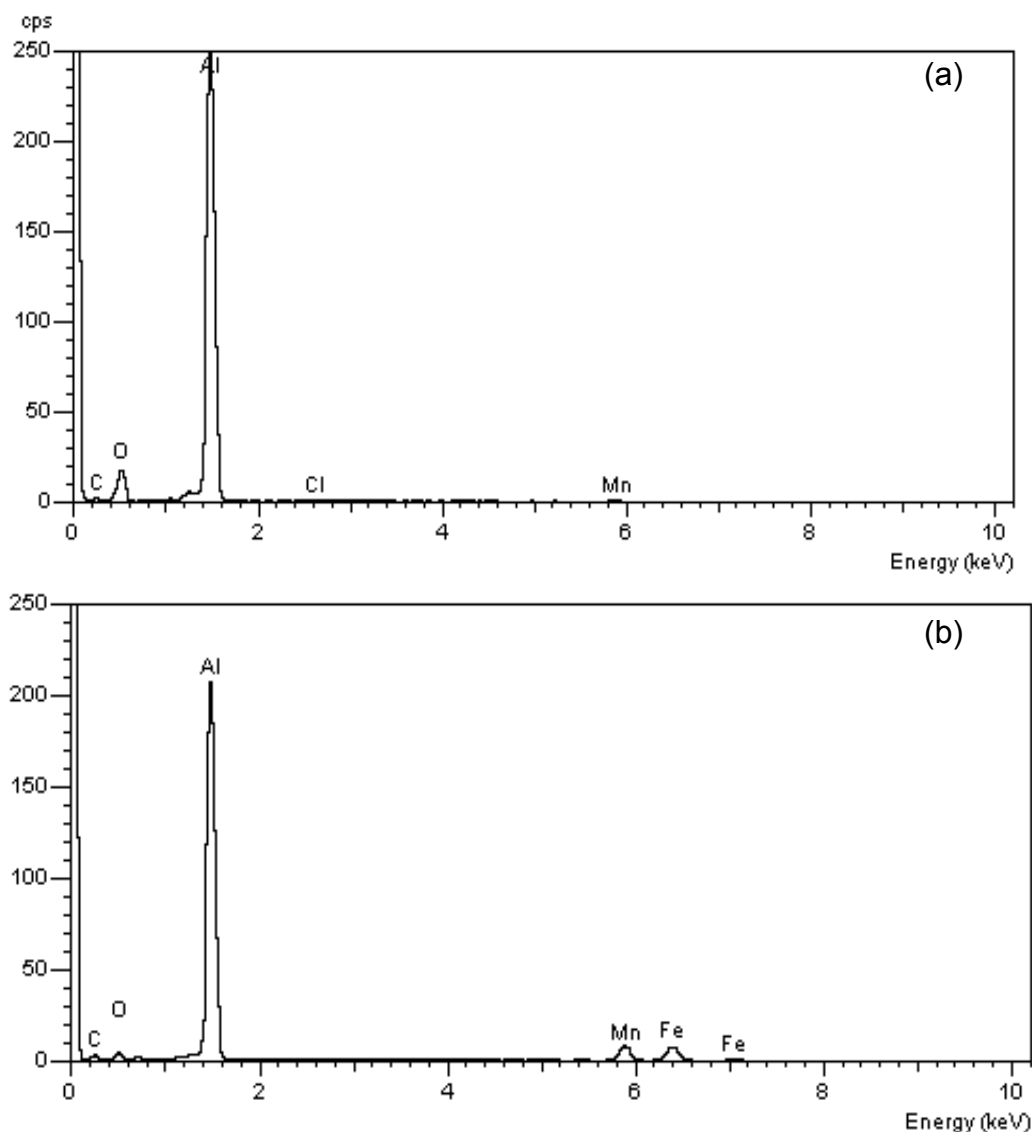


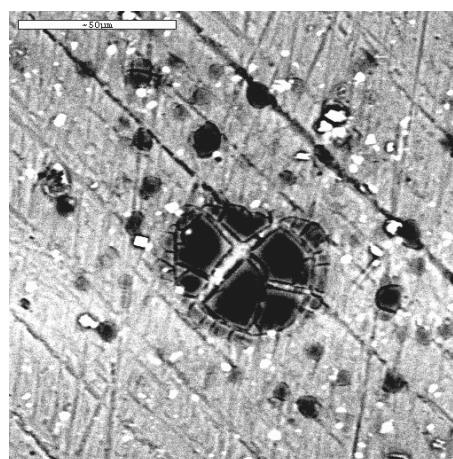
Figura 3.8. Exemplo de espectro obtido das regiões avaliadas da superfície da amostra: (a) região de pite e (b) regiões mais claras.

Para a liga AA5182-H19 foram feitas as mesmas observações da liga AA3104-H19, porém as amostras submetidas ao contato com solução ácida contendo íons cloreto apresentaram topografia diferente da observada anteriormente. Nesses corpos de prova foi observada a formação de um resíduo, com formato esférico, sob o qual se desenvolvia a corrosão.

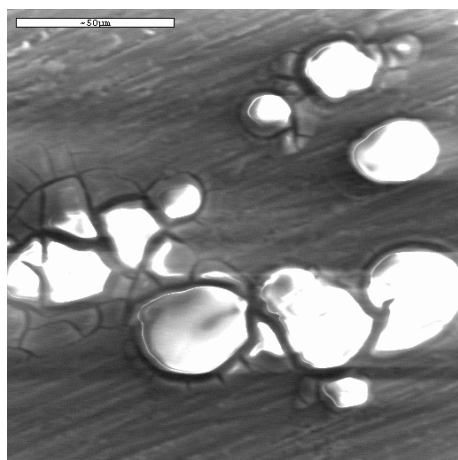
Esse resíduo foi observado em todas as concentrações avaliadas e sua aparência está ilustrada na Figura 3.9. A microanálise realizada sobre esse resíduo indicou a presença de alumínio, oxigênio e cloro (Figura 3.10), o que reforça a hipótese de se tratar do produto de corrosão, tal como o $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, mencionado por Szklarska-Smialowska (1999).



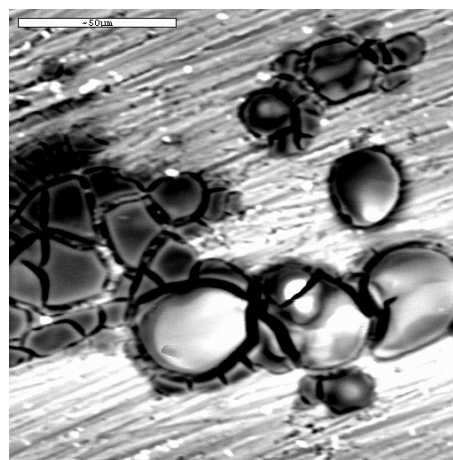
Solução de 25 mg.kg^{-1} de Cl^- ,
SE, ————— 50 μm



Solução de 25 mg.kg^{-1} de Cl^- ,
BSE, ————— 50 μm



Solução de 1000 mg.kg^{-1} de Cl^- ,
SE, ————— 50 μm



Solução de 1000 mg.kg^{-1} de Cl^- ,
BSE, ————— 50 μm

Figura 3.9. Imagens dos corpos de prova da liga AA5182-H19 após o ensaio de polarização em presença de solução ácida contendo cloreto, obtidas em sistema MEV-EDX: energia de 20 kV e distância de trabalho de 25mm.

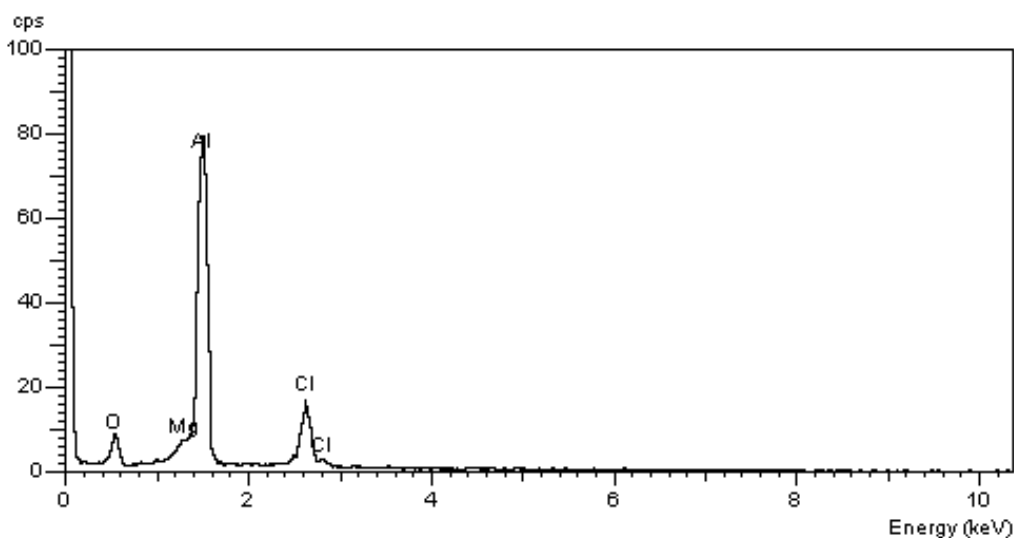


Figura 3.10. Espectro obtido do resíduo formado sobre a liga AA5182-H19.

3.5 Conclusões

A avaliação das ligas de alumínio AA3104-H19 e AA5182-H19 expostas a soluções de ácido cítrico com pH 3, contendo diferentes concentrações de íons cloreto permitiram concluir que o aumento da concentração desse íon no meio aquoso ácido, simulante das bebidas acondicionadas em latas de alumínio revestidas com verniz polimérico, influencia a cinética de corrosão do alumínio, demonstrando que a velocidade de corrosão tem maior intensidade na liga AA3104-H19 do que na liga AA5182-H19. Para ambas as ligas observa-se que o potencial de corrosão atinge valores mais negativos com o aumento da concentração de cloreto, sendo que a queda no potencial é mais notável nas primeiras concentrações estudadas, pois a partir da concentração de 100 mg.kg^{-1} os valores de potencial são próximos entre si.

A topografia da superfície corroída foi diferente para as ligas avaliadas, sendo observados diversos pontos de corrosão localizada na liga AA3104-H19,

tornando a superfície do alumínio não envernizada com aparência de corrosão generalizada. Ao contrário do mencionado para a liga AA3104-H19, a superfície corroída da liga AA5182-H19 não apresentou pontos de corrosão localizada. No entanto, a formação de um resíduo de formato esférico se desenvolveu no material submetido à exposição de todas as soluções estudadas e os resultados da microanálise realizada nessas formações relevaram se tratar do produto de corrosão do alumínio, que se forma sobre a região afetada.

3.6 Referências

ASM International. **Metals handbook**. 2nd. Ed. Ohio: ASM International, 1998, 1521 p.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM G3-89 (Reapproved 2010)**: standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing. Philadelphia, 2010. 9 p.

BAKOS, I.; SZABÓ, S. Corrosion behaviour of aluminium in copper containing environment. **Corrosion Science**, v. 50, p. 200-205, 2008.

BLANC, C.; MANKOWSKI, G. Susceptibility to pitting corrosion of 6056 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 39, n. 5, p. 949-959, 1997.

ELOLA, A. S.; OTERO, T. F.; PORRO, A. Evolution of the pitting of aluminum exposed to the atmosphere. **Corrosion Engineering**, v. 48, n. 10, p. 854-863, 1992.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3rd. ed. New York: McGraw-Hill, Inc., 1986. 555 p.

JELLESEN, M. S.; RASMUSSEN, A. A.; HILBERT, L. R. A review of metal release in the food industry. **Materials and Corrosion**, v. 57, n. 5, p. 387-393. 2006.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG Jr., A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists**. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1992. 819 p.

GUILLAUMIN, V.; MANKOWSKI, G. Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. **Corrosion Science**, v. 41, p. 421-438, 1999.

ISHII, K.; OZAKI, R.; KANEDO, K.; FUKUSHIMA, H.; MASUDA, M. Continuous monitoring of aluminum corrosion process in deaerated water. **Corrosion Science**, v. 49, p. 2581-2601, 2007.

KATOH, M.; Influence of chelating agent (citric acid) and F⁻ on corrosion of Al. **Corrosion Science**, v. 8, n. 6, p. 423 – 431, 1968.

LINDSAY, R. C. Food Additives. In: DAMODARAN. S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R., Ed(s). **Fennema's Food Chemistry**. Boca Raton: CRC Press, 2008. 60 p.

MAYOUF, A. A.; JUHAJMAN, L. A.; SUBAYBANI, A. Corrosion of aluminum in ascorbic, citric and tartaric acids with and without chloride ions. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 55, n. 2, p. 79-85, 2008.

McCAFFERTY, E. The electrode kinetics of pit initiation on aluminium. **Corrosion Science**, v. 37, n. 3, p. 481-492, 1995.

PYUN, S. I.; LEE, W. J. The effect of prior Cl^- ion incorporation into native oxide film on pure aluminium in neutral chloride solution on pit initiation. **Corrosion Science**, v. 43, p. 353-363, 2001.

SERUGA, M.; HASENAY, D. Corrosion of aluminium in soft drinks. **Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A**, v. 202, n. 4, p. 308-312, 1996.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminum. **Corrosion Science**, v. 41, p. 1743-1767, 1999.

SOLMAZ, R.; KARDAS, G.; YAZICI, B.; ERBIL, M. Citric acid as natural corrosion inhibitor for aluminium protection. **Corrosion Engineering, Science and Technology**. 2008, v. 43, n. 2, p.186 – 191.

WONG, K. P.; ALKIRE, R. C. Local chemistry and growth of single corrosion pits in aluminum. **J. Electrochem. Soc.**, v. 37, n. 10, p. 3010-3015, 1990.

Capítulo 4: Efeito do Íon de Cobre (Cu^{++}) no Comportamento Corrosivo das Ligas de Alumínio 3104 e 5182

4.1 Introdução

O alumínio é um metal relativamente resistente à corrosão e para que esse processo se inicie é necessário que o meio ao qual o metal esteja exposto apresente condições favoráveis para a evolução desse processo. Em ligas de alumínio a corrosão se desenvolve mais facilmente em contato com elementos mais eletronegativos, a exemplo do cobre.

Os ácidos presentes nos alimentos também atuam favoravelmente à evolução do processo de corrosão, visto que a diminuição do pH do meio favorece a dissolução da camada de óxido de alumínio, que atua como uma camada de passivação natural do material, e os ânions dos ácidos dissociados formam complexos com os íons metálicos, acelerando assim a evolução da corrosão do material. Em refrigerantes, e em diversas bebidas ácidas, o ácido mais utilizado pela indústria de alimentos é o ácido cítrico.

Independente do ácido utilizado observa-se que o pH de diversas bebidas apresenta valores iguais ou inferiores a 3,5, conforme os resultados encontrados apresentados no Capítulo 2. Em tal condição ocorre a dissolução da camada de óxido de alumínio (SOLMAZ et al, 2008), cujo favorecimento ocorre em meios aquosos com pH inferior a 4,5 (JELLESEN, RASMUSSEN, HILBERT, 2006), permitindo assim que, em caso de falha do revestimento interno da lata, o alumínio da embalagem esteja em contato com o meio sem a camada de passivação, estando disponível para o desenvolvimento do processo de corrosão.

Na indústria de alimentos as embalagens de alumínio recebem um revestimento polimérico interno, cuja função é minimizar a exposição do material

metálico ao meio (alimento), reduzindo assim a ocorrência de corrosão. No entanto, quando a corrosão em latas de alumínio para bebidas ocorre um dos questionamentos levantados pelas indústrias de bebida e de lata é a influência da presença do cobre, quando presente na bebida, no processo corrosivo da embalagem. Assim, é importante entender os fatores envolvidos nesse processo.

A corrosão do alumínio em contato com o cobre metálico é facilmente encontrada na literatura, que apresenta diversos estudos para ligas Al-Cu. Porém, ao contrário do cloreto, estudos envolvendo o comportamento do alumínio exposto a soluções contendo íons de cobre são escassos (HACK, CORBETT, KRANTZ, 1998; BAKOS e SZABÓ, 2008).

Sabendo-se que as bebidas podem conter íons de cobre, considerando-se que poucos estudos são conduzidos nesse sentido e, por vezes, esse elemento é apontado como um dos compostos que dão início ao processo de corrosão em ligas de alumínio, o cobre em solução aquosa ácida foi utilizado neste trabalho para avaliar o seu efeito nas ligas AA3104-H19 e AA5182-H19, utilizadas para a fabricação de latas de alumínio.

4.2 Objetivos

Estudar a interação de ligas de alumínio AA3104-H19 e AA5182-H19 com soluções aquosas ácidas contendo íons de cobre, através de ensaios de polarização e de microscopia eletrônica de varredura com analisador de raio-X (MEV-EDX), para se observar a influência da concentração do cobre no meio e as alterações causadas no material metálico.

4.3 Material e Métodos

4.3.1 Solução modelo e amostra

A partir dos ensaios realizados para caracterização das bebidas (Capítulo 2) foram definidos os parâmetros: tipo de ácido, pH e concentração de cobre.

Utilizou-se ácido cítrico P.A. como acidulante da solução modelo. O pH da solução foi fixado em 3, valor correspondente ao menor valor observado para as bebidas acidificadas com ácido cítrico.

As soluções modelo foram preparadas com concentração de cobre de 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ a partir de sulfato de cobre pentahidratado P.A., a fim de avaliar a influência de diferentes concentrações, além de solução sem esse íon (branco).

Foram utilizados corpos de prova da liga AA3104-H19, provenientes do corpo de latas de alumínio estampadas e estiradas sem uso, e da liga AA5182-H19, proveniente de chapas de alumínio destinadas à estampagem de tampas. Todos os corpos de prova foram previamente preparados com remoção da camada de verniz com solvente (acetona p.a.), seguido de polimento em politriz, marca Panambra, modelo DP-9a, com lixas sequenciais até grana 600 e enxágue com água ultrapurificada.

4.3.2 Determinação do potencial de corrosão do alumínio

A determinação do potencial de corrosão do alumínio foi realizada através de curvas de polarização, utilizando-se como eletrodo de trabalho (WE) a amostra de alumínio, com área de 16,9 cm^2 , e como solução eletrolítica a solução modelo.

Neste trabalho foi utilizado o sistema de três eletrodos, onde além do eletrodo de trabalho (amostra), também foram usados o eletrodo saturado de calomelano (SCE) como referência e o eletrodo de aço inoxidável como contra eletrodo. Os ensaios foram conduzidos em ambiente condicionado a 23 °C.

Na montagem da célula eletrolítica utilizou-se 80 mL de solução, submetida ao borbulhamento com gás nitrogênio ultrapuro por 30 minutos, com o objetivo de assegurar a remoção de oxigênio dissolvido no meio. Após adição da solução na célula, foi realizado novo borbulhamento por um minuto, e então foi mantida a entrada de gás no espaço livre da célula, para garantir pressão positiva e assegurar a não entrada de ar, principalmente oxigênio. O ensaio foi conduzido em um potenciostato / galvanostato, marca AUTOLAB, modelo PGSTAT302N.

O potencial do alumínio foi medido em função do tempo (t) para que fosse atingido o valor de potencial do estado de equilíbrio do alumínio, fixando-se o tempo em 3600 segundos (1 hora), de forma que todos os corpos de prova fossem avaliados nas mesmas condições. Em seguida, foi aplicado o método potenciodinâmico, utilizando-se taxa de varredura de 1 mV/s, na faixa de potencial de -400 mV (curva catódica) até +400 mV (curva anódica), em relação ao potencial de corrosão – E_{corr} (SERUGA e HASENAY, 1996). A resposta da corrente como função do potencial aplicado foi medida dando origem a uma curva potencial versus log da densidade de corrente. Foram realizadas cinco determinações para cada solução analisada.

Os parâmetros de cinética do processo de corrosão foram determinados a partir das curvas de polarização, obtidas para cada solução, utilizando-se o Software NOVA versão 1.7 (Autolab). A densidade da corrente de corrosão (j_{corr})

foi determinada pela extrapolação das porções lineares das curvas anódicas e catódicas da região de Tafel (ASTM, 2010). Neste software, tais regiões são definidas pelo usuário, tendo sido feita a seleção de pontos a partir de sobrepotencial (η) de $\pm 30 - 50$ mV, em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}) observado.

4.3.3 Avaliação microscópica

As análises topográficas e de identificação de elementos químicos foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDX) em equipamentos Zeiss, modelo DSM 940A, e Oxford, modelo Link Isis, utilizando-se janela de elementos leves (identificação de elementos químicos com número atômico igual ou superior a 4), para verificação dos elementos presentes na superfície do material.

As microfotografias realizadas em sistema MEV/EDX foram obtidas utilizando-se detector de elétrons secundários (contraste de relevo, topografia da imagem, SE) e detector de elétrons retroespalhados (contraste de peso atômico, identificação de similaridade pela tonalidade, BSE). Todas as microanálises foram obtidas com os mesmos parâmetros de aquisição de dados de raios-X (distância de trabalho de 25 mm e voltagem de 20 kV) (GOLDSTEIN et al., 1992).

4.4 Resultados e Discussão

4.4.1 Determinação do potencial de corrosão do alumínio – Liga AA3104-H19

Os ensaios contendo o íon cobre (Cu^{++}) foram realizados com concentrações equivalentes às de cloreto, porém em menor ordem, pois esse elemento foi quantificado nas bebidas na faixa de $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (ppb).

Na Figura 4.1 são apresentadas as curvas de polarização da liga de alumínio AA3104-H19 em contato com solução de ácido cítrico contendo diferentes concentrações de cobre: 0 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Branco), 25 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, 50 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, 100 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, 250 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, 500 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ e 1000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Ao contrário do observado para a solução contendo cloreto, o potencial de corrosão do sistema estudado se torna menos negativo com o aumento da concentração de cobre. A Tabela 4.1 apresenta os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) para as soluções estudadas obtidas a partir das curvas de polarização.

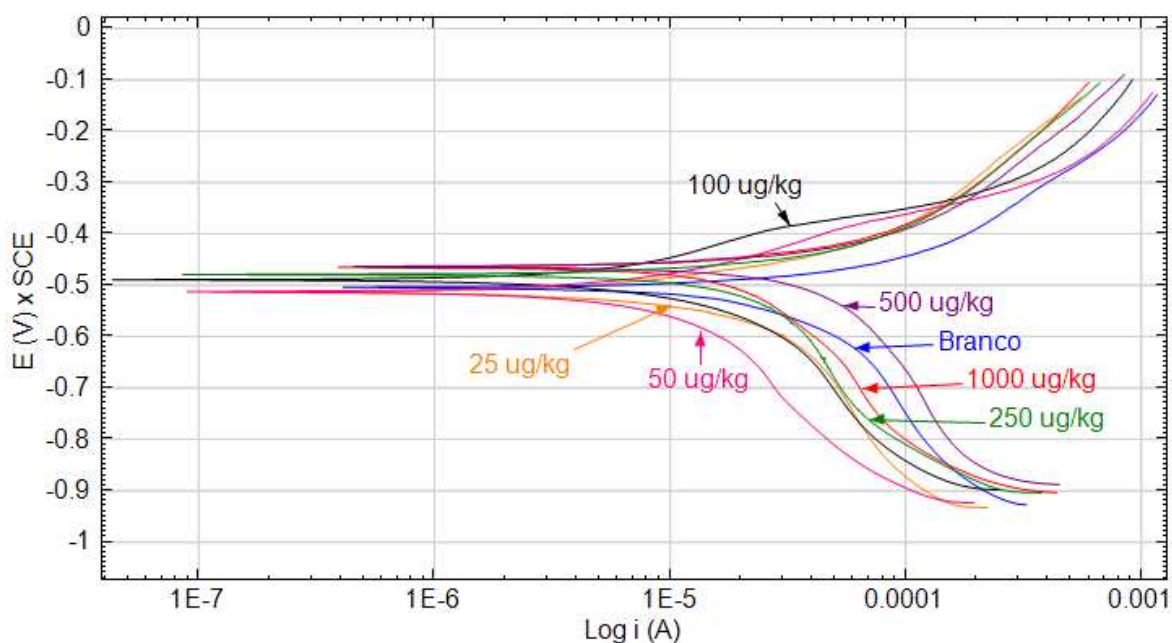


Figura 4.1. Curvas de polarização da liga AA3104-H19 para diferentes concentrações de cobre.

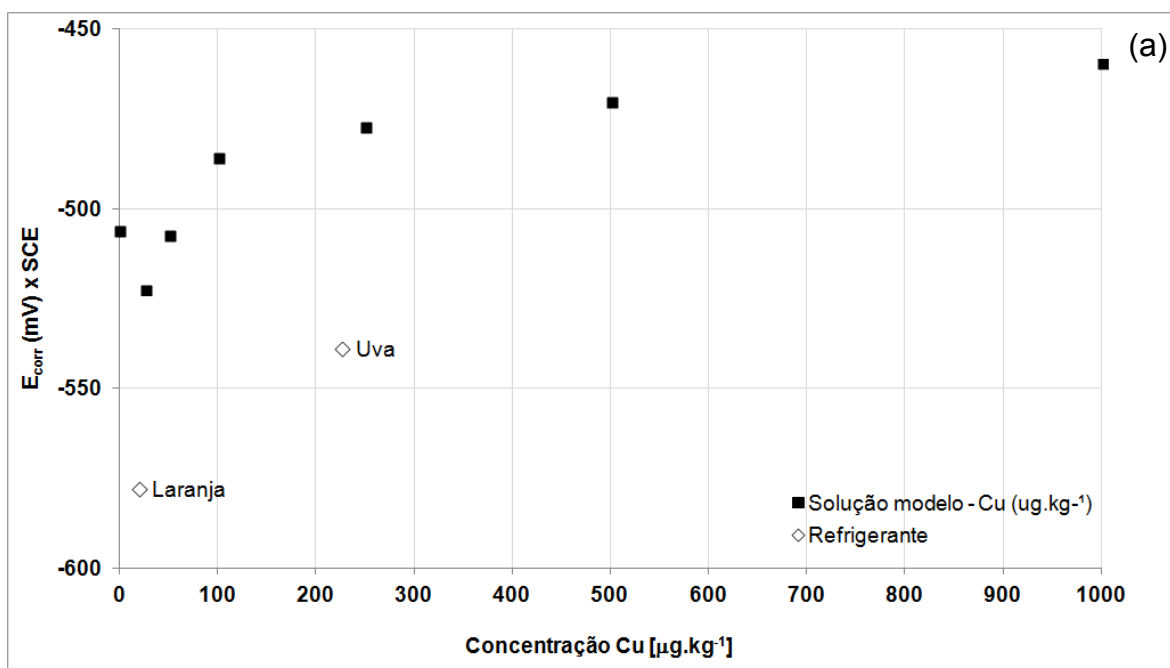
Tabela 4.1. Parâmetros cinéticos de corrosão determinados nas soluções ácidas contendo íon cobre, obtido para a liga AA3104-H19.

Concentração Cu^{++} ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$E_{\text{corr}}^{(1)}$ (V)	$j_{\text{corr}}^{(1)}$ ($10^{-6} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0	$-0,491 \pm 0,019$	$1,38 \pm 0,52$
25	$-0,522 \pm 0,010$	$1,06 \pm 0,01$
50	$-0,531 \pm 0,017$	$1,10 \pm 0,23$
100	$-0,484 \pm 0,010$	$1,11 \pm 0,70$
250	$-0,476 \pm 0,008$	$5,74 \pm 2,57$
500	$-0,473 \pm 0,016$	$7,90 \pm 9,28$
1000	$-0,461 \pm 0,027$	$11,7 \pm 9,24$

(1) Média (cinco determinações) $\pm$ desvio-padrão

A análise dos resultados demonstrou um nítido aumento no potencial de corrosão (E_{corr}) do alumínio em função do aumento da concentração de cobre na solução ensaiada, como ilustrado na Figura 4.2. No entanto, concentrações inferiores a $100 \mu\text{g.kg}^{-1}$ resultam em potenciais inferiores ao branco. As densidades da corrente de corrosão (j_{corr}) são muito próximas para concentrações de até $100 \mu\text{g.kg}^{-1}$, tornando-se então mais elevadas com o incremento na concentração de cobre em solução. Isso demonstra que a adição de cobre em solução favorece o processo de corrosão do alumínio em meio ácido.

Na Figura 4.2 são apresentados os valores do potencial de corrosão (E_{corr}) do alumínio em função do aumento da concentração de cobre na solução modelo. Nessa figura também são apresentados os valores do E_{corr} dos refrigerantes de uva e de laranja, que apresentaram concentração de cobre quantificável.



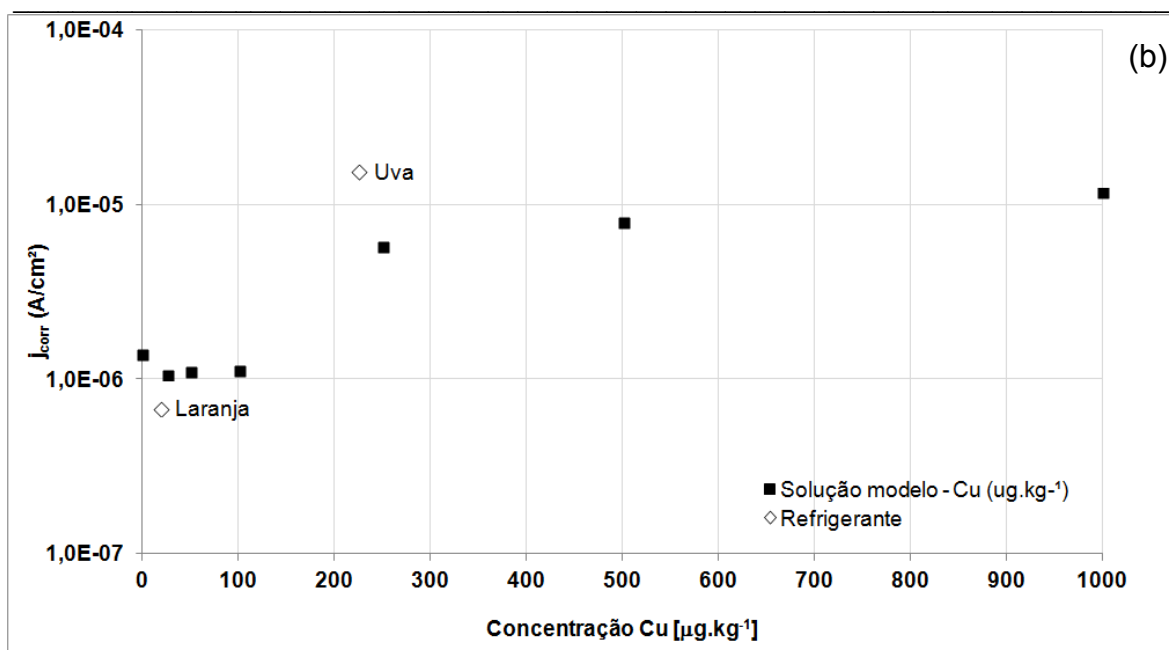


Figura 4.2. Resultados da curva de polarização em refrigerantes e na solução modelo em função da concentração de cobre: (a) potencial de corrosão e (b) densidade de corrente.

Na Figura 4.3 foram plotados os valores do potencial de corrosão para as soluções modelo contendo cobre, comparativamente aos valores de potencial de corrosão obtidos para as soluções modelo contendo cloreto (dados apresentados no Capítulo 3) e para as bebidas comerciais (dados apresentados no Capítulo 2). Essa figura permite uma avaliação da influência da presença de íons de cobre e de cloreto nas bebidas acondicionadas em embalagens de alumínio.

Considerando as bebidas que tiveram os dois elementos quantificados, isto é, refrigerantes de uva e de laranja, os potenciais de corrosão se aproximam dos valores encontrados na solução modelo contendo apenas o íon cloreto. Essa observação é bem evidenciada para a bebida sabor laranja. Os refrigerantes sabor uva e sabor laranja apresentaram concentração de cloreto de 111 mg.kg^{-1} e 120

mg.kg^{-1} , respectivamente. No entanto, a concentração de cobre nessas bebidas era bem diferente, com valores de aproximadamente $225 \mu\text{g.kg}^{-1}$ e $18 \mu\text{g.kg}^{-1}$, respectivamente. No caso do refrigerante de laranja, que apresentava menor concentração de cobre, o potencial de corrosão ficou muito próximo ao da solução modelo contendo apenas cloreto, ao passo que o refrigerante de uva, que apresentava maior concentração de cobre, apresentou um potencial de corrosão intermediário ao observado para as soluções contendo íons cloreto ou de cobre, indicando que ambos os elementos têm influência sobre o potencial de corrosão.

Na Figura 4.4 foi feita a comparação dos valores de densidade de corrente de corrosão para as soluções contendo cobre ou contendo cloreto, em função da concentração desses elementos. Assim, observa-se que o aumento da concentração de íons de cobre em solução reflete diretamente no aumento da densidade de corrente de corrosão do alumínio, sendo os efeitos da concentração facilmente notados nas concentrações mais elevadas do íon em questão. Esse efeito é contrário ao observado para a adição de cloreto em solução, apresentado no Capítulo 3, que demonstra seus efeitos ainda em pequenas concentrações, mantendo os valores de densidade de corrente mais constantes nas concentrações mais elevadas. É importante destacar novamente que as concentrações dos elementos estudadas não são idênticas, pois a concentração de íons cloreto foi da ordem de mg.kg^{-1} , enquanto que a concentração de íons de cobre foi da ordem de $\mu\text{g.kg}^{-1}$, porém respeitando-se os valores encontrados nas bebidas comerciais.

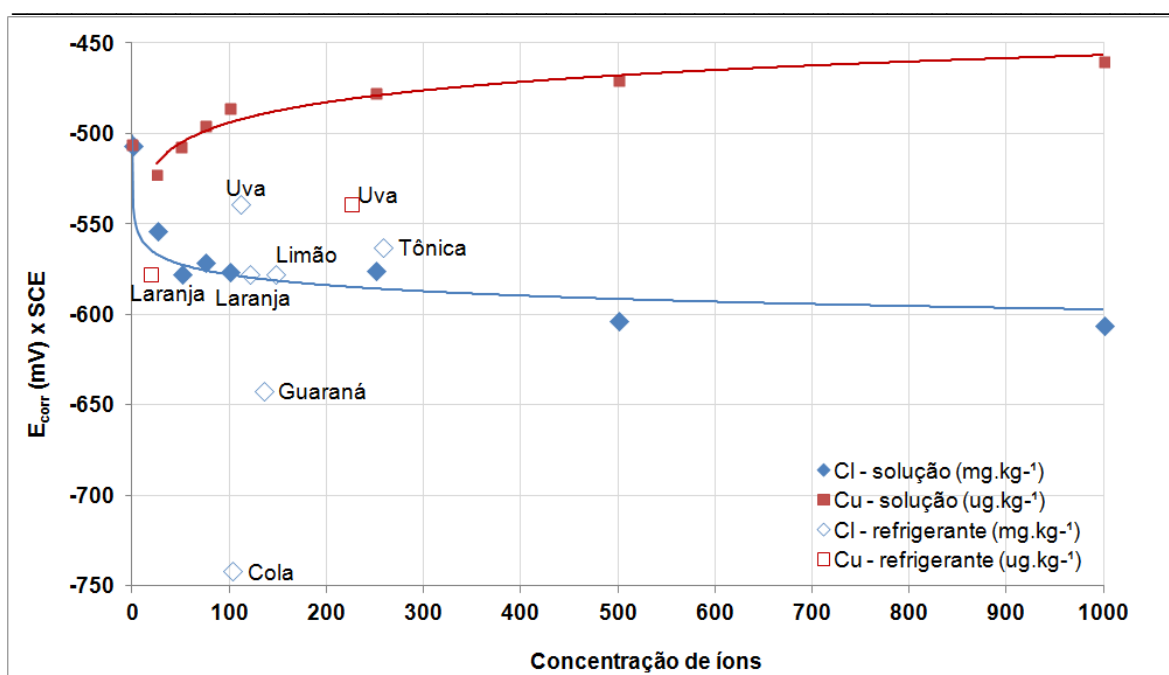


Figura 4.3. Potencial de corrosão (mV) da liga AA3104-H19 para refrigerantes e solução modelo em função da concentração de cloreto e de cobre.

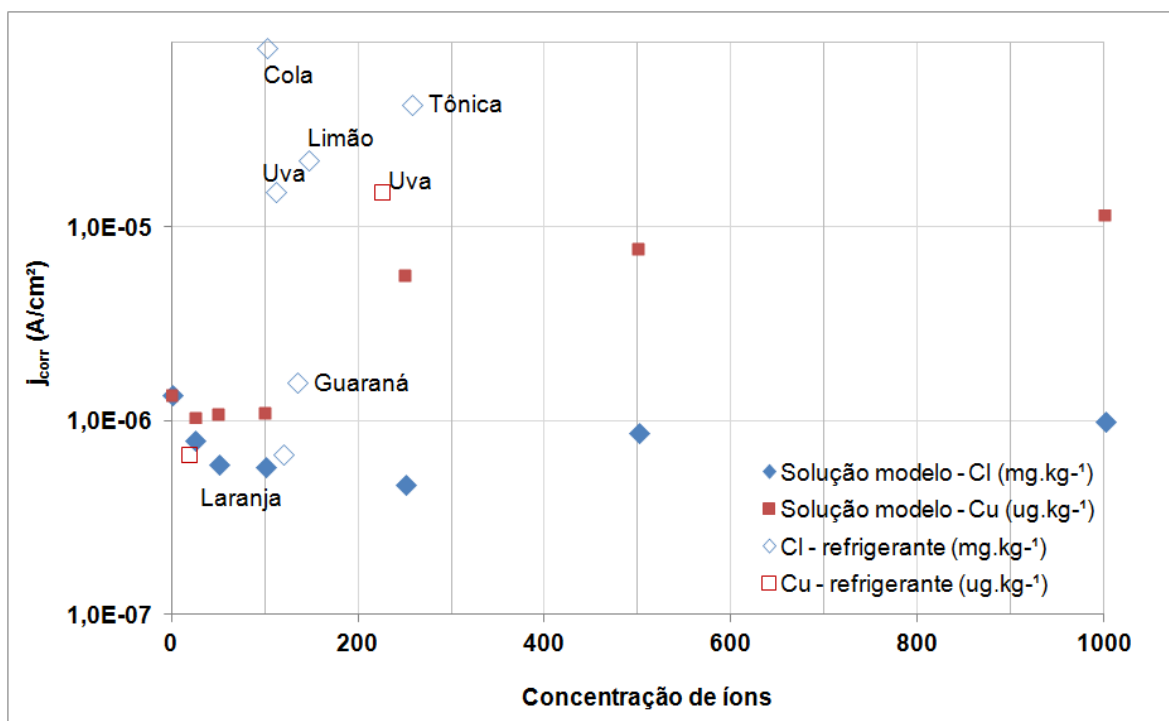
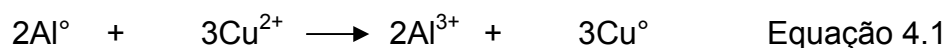


Figura 4.4. Densidade de corrente (A/cm²) da liga AA3104-H19 para diferentes concentrações de íons cloreto e de cobre.

A alteração do perfil do potencial de corrosão do alumínio em meio contendo íons de cobre, em relação ao observado no meio contendo cloreto, acontece devido à ocorrência de reação de oxirredução dentro da célula eletrolítica. O alumínio que está presente na forma de Al^0 sofre reação de oxidação, enquanto que o cobre presente na solução, dissociado em Cu^{++} , sofre reação de redução, fato que se deve ao alumínio ser um metal menos nobre quando comparado ao cobre. O produto desta reação é a dissolução do alumínio no meio na forma de Al^{3+} e a deposição de cobre na forma de cobre metálico (Cu^0). A equação 4.1 representa a forma simplificada da reação presente no meio:



O potencial de oxirredução do alumínio (-1,66 V) é mais negativo que o potencial de oxirredução do cobre (+0,34 V), sendo assim quanto maior a quantidade de cobre metálico presente no meio, proveniente do processo de oxirredução, maior será o potencial de corrosão resultante da curva de polarização.

4.4.2 Determinação do potencial de corrosão do alumínio – Liga AA5182-H19

As curvas de polarização obtidas para a liga de alumínio AA5182-H19, com diferentes concentrações de cobre em meio ácido, são apresentadas na Figura 4.5 e os parâmetros de corrosão obtidos são apresentados na Tabela 4.2. Novamente

é observado que o aumento da concentração de cobre em solução torna o potencial de corrosão da liga de alumínio menos negativo para concentrações a partir de $100 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

Com relação à densidade de corrente de corrosão, os valores determinados para a liga AA5182-H19 são inferiores aos determinados para a liga AA3104-H19, indicando que esta última liga apresenta maior velocidade de corrosão, em relação à liga AA5182-H19, quando exposta à solução contendo íons cobre. No entanto, os valores de densidade de corrente de corrosão oscilam para as diferentes concentrações estudadas e, ao contrário do observado para a liga AA3104-H19, na maior concentração de cobre em solução foi observado o menor valor de densidade de corrente de corrosão.

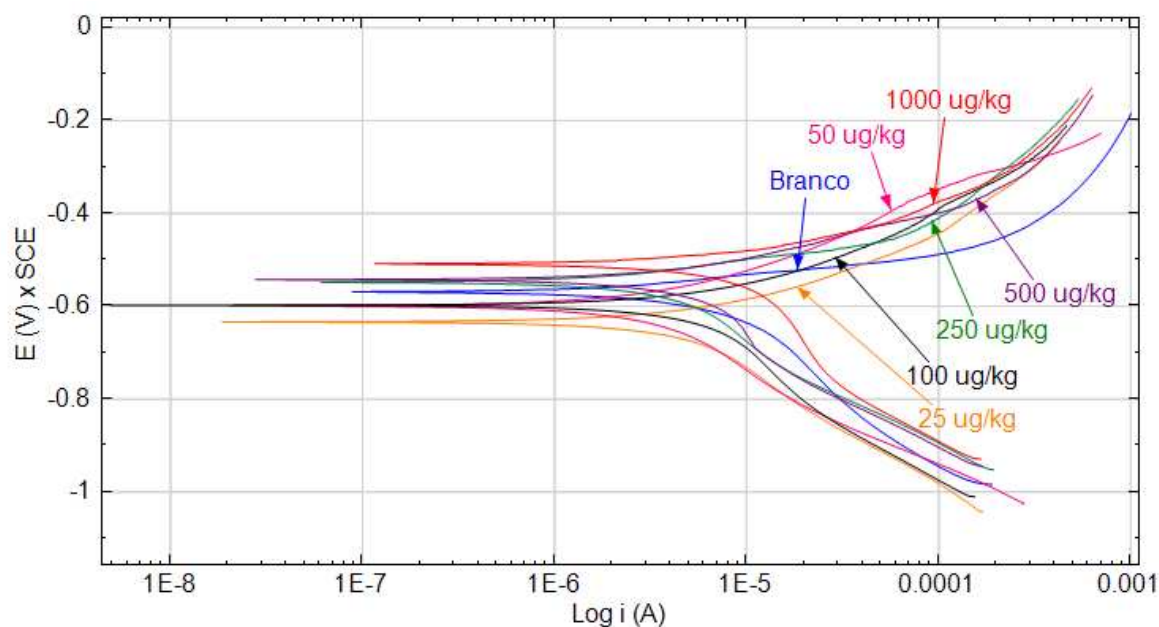


Figura 4.5. Curvas de polarização da liga AA5182-H19 para diferentes concentrações de cobre.

Tabela 4.2. Parâmetros cinéticos de corrosão determinados nas soluções ácidas contendo íon cobre, obtido para a liga AA5182-H19.

Concentração Cu^{++}	$E_{\text{corr}}^{(1)}$	$j_{\text{corr}}^{(1)}$
($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	(V)	(10^{-6}A.cm^{-2})
0	-0,585 ± 0,014	0,285 ± 0,271
25	-0,634 ± 0,066	0,604 ± 0,138
50	-0,621 ± 0,050	0,463 ± 0,157
100	-0,618 ± 0,063	0,763 ± 0,372
250	-0,544 ± 0,019	0,482 ± 0,240
500	-0,558 ± 0,078	0,561 ± 0,464
1000	-0,527 ± 0,031	0,018 ± 0,034

(1) Média (cinco determinações) ± desvio-padrão

Bakós e Szabó (2007) estudaram a influência de íons cobre no potencial de corrosão de alumínio puro. Para isso utilizaram um fio de alumínio e compararam uma solução de pH neutro contendo concentrações fixas de cloreto de sódio e sulfato de sódio com íons cobre. Observaram que na presença de cobre o E_{corr} do alumínio aumentava, pois como o cobre é um metal mais nobre que o alumínio, ocorre reação de oxidação do alumínio e redução do cobre (reação anódica e catódica), com consequente aumento do potencial do alumínio, como já discutido anteriormente.

Com relação à densidade de corrente de corrosão, observa-se que os valores encontrados para o meio aquoso ácido contendo cobre são superiores aos

determinados na avaliação de ambas as ligas frente ao meio aquoso ácido clorado.

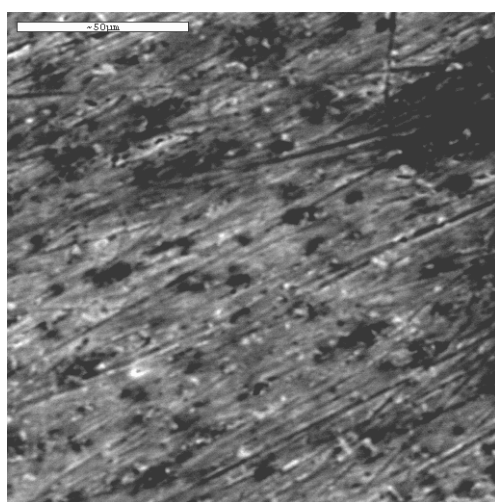
Como discutido no capítulo anterior, o ácido cítrico se dissocia no meio aquoso. Como consequência ocorre a formação de íon citrato no meio, que é um composto quelante (sequestrante) de metais (LINDSAY, 2008), podendo então resultar na formação de complexos com os íons metálicos presentes na solução (alumínio e cobre). Como a concentração de ácido cítrico na solução modelo era constante, as variações no comportamento corrosivo do material são influenciadas pela ação do cobre no meio. A queda de potencial observada no intervalo de 0 e 100 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pode ser consequência da interação dos ânions citrato com o alumínio e com o cobre dissociados na solução.

Em função de sua ação quelante, o citrato do meio deve se ligar aos íons de cobre em solução. No entanto, é preciso avaliar como esses complexos são formados e de que forma se encontram disponíveis no meio de interação com metal para compreender o mecanismo de ação desses compostos.

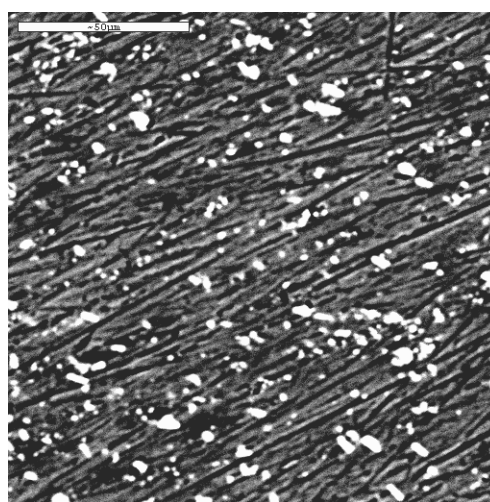
4.4.3 Avaliação microscópica

A avaliação microscópica realizada nos corpos de prova que haviam sido submetidos ao ensaio de polarização mostrou que as alterações, que ocorrem na superfície da liga AA3104-H19 quando em contato com solução ácida contendo cobre, apresentam um ataque menor do que o provocado pela solução ácida contendo cloreto. Não foi observada a formação de produto de corrosão, como ilustrado no Capítulo 3 para a liga AA5182-H19.

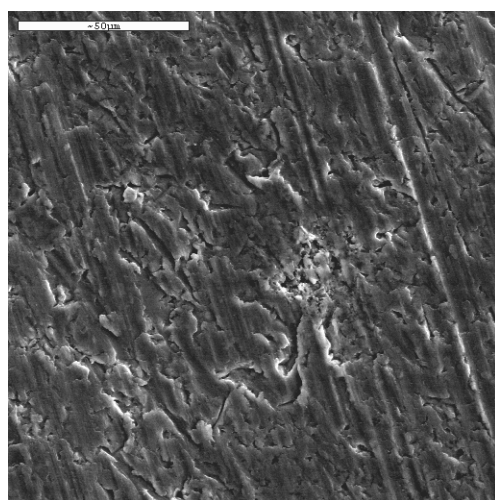
O ataque da solução ácida contendo cobre provoca alterações por toda a superfície do alumínio, como ocorre na corrosão generalizada, porém em alguns pontos é observado o desenvolvimento um pouco mais intenso do processo corrosivo. Em geral, isso coincide com pontos de precipitados da liga, identificado pela microanálise elementar com maior concentração de manganês, ferro e magnésio, e visualizado nas imagens de BSE da Figura 4.6 pelas regiões mais claras.



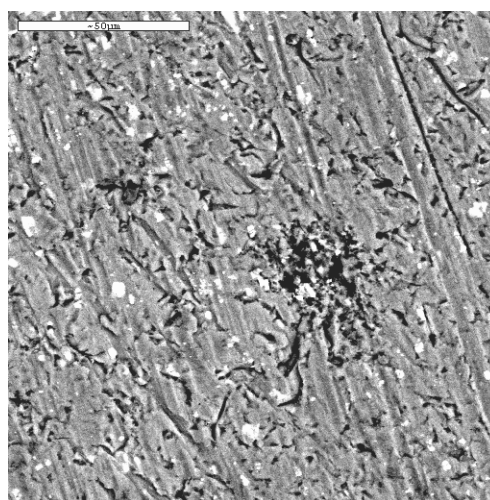
Branco,
SE, 50 μm



Branco,
BSE, 50 μm



Solução de $25 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de cobre,



Solução de $25 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de cobre,

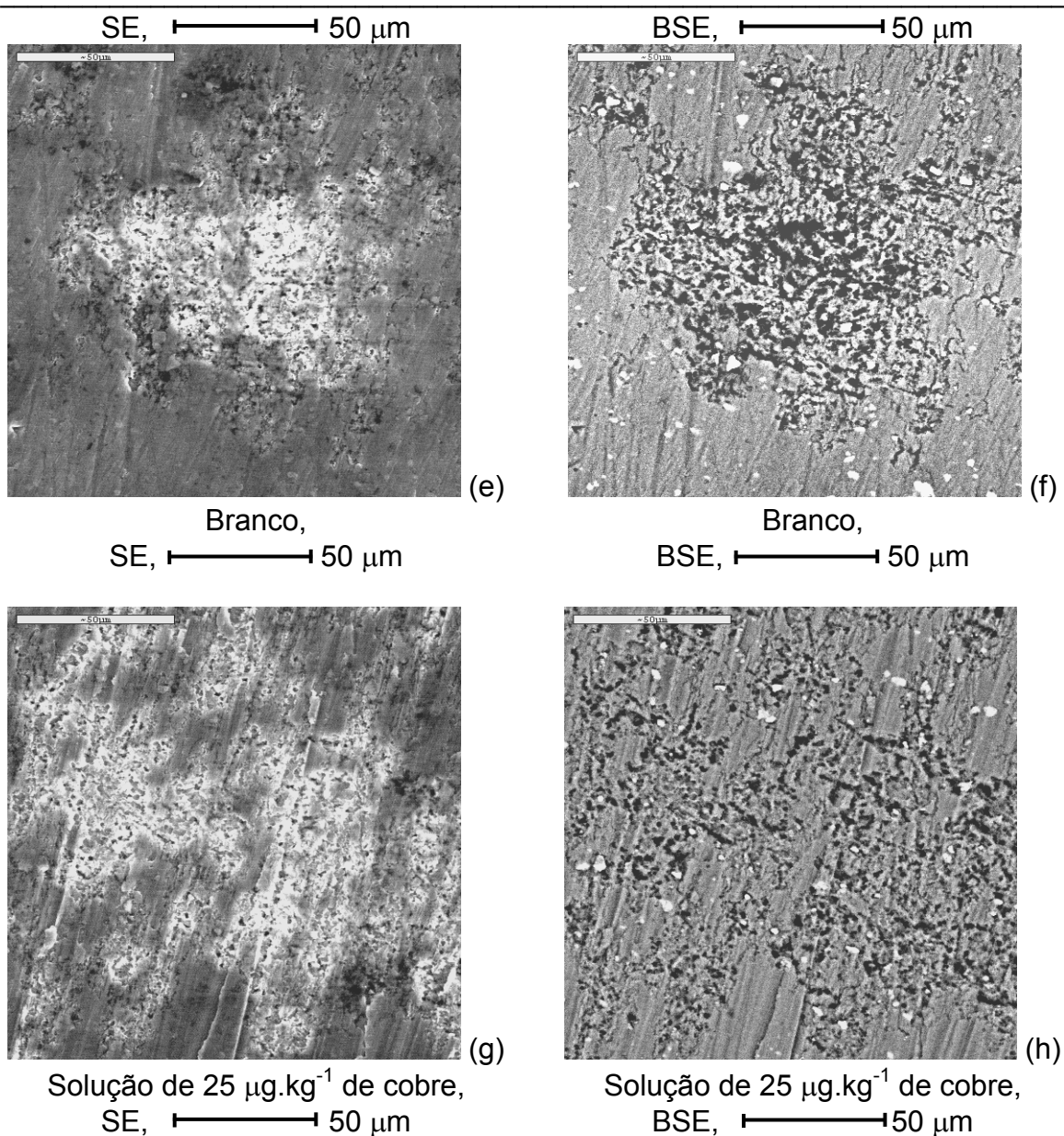


Figura 4.6. Imagens dos corpos de prova da liga AA3104-H19 (a – d) e da liga AA5182-H19 (e - h) após o ensaio de polarização com solução com e sem cobre, obtidas em sistema MEV-EDX: energia de 20 kV e distância de trabalho de 25 mm.

Nos espectros de microanálise obtidos dos corpos de prova submetidos à avaliação com solução contendo íons de cobre não foi observado o pico desse elemento pelo sistema de microanálise empregado (energia dispersiva de raio-X -

EDX), que possibilita a detecção de elementos químicos com concentração igual ou superior a 0,01% na superfície analisada (SOARES, SARON, 2010). Portanto, a ausência desse elemento não exclui sua presença na região de corrosão do material.

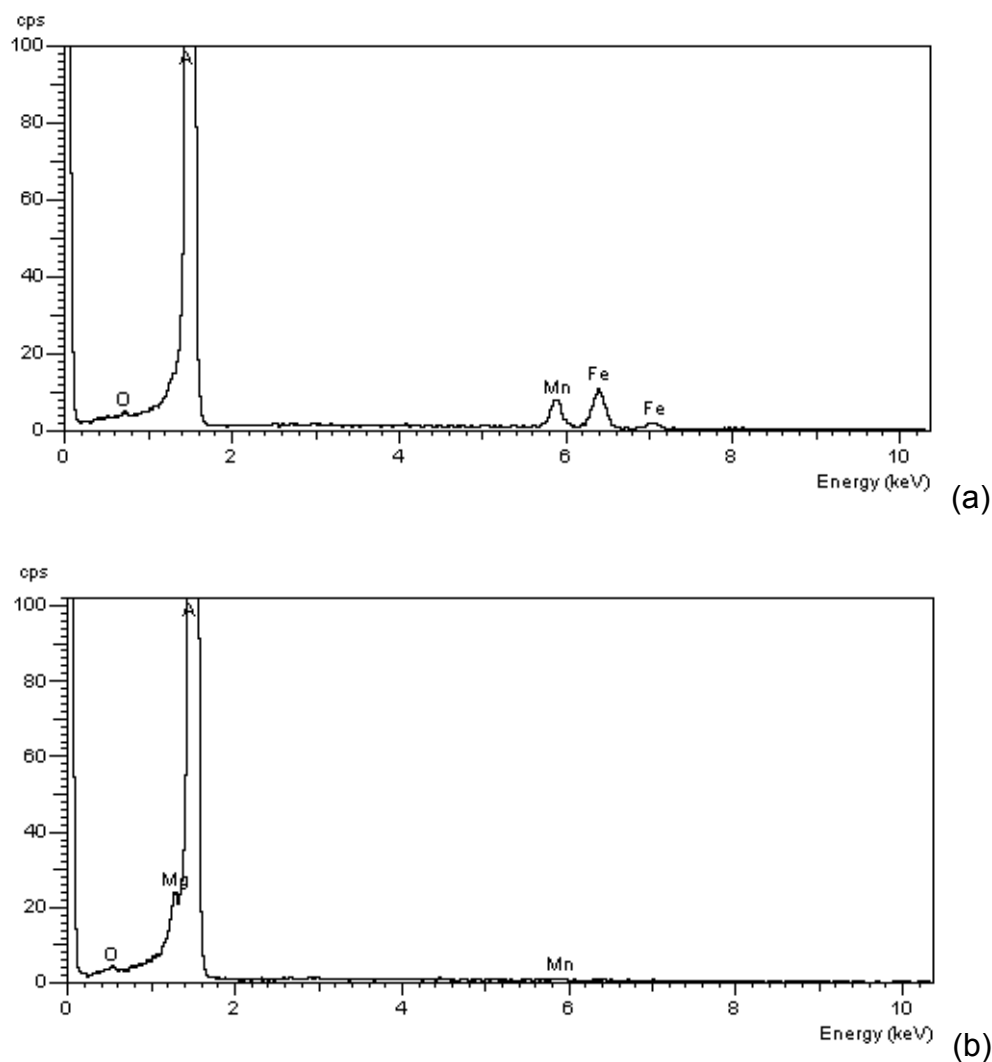


Figura 4.7. Exemplo de espectro obtido das regiões avaliadas com a solução contendo íons de cobre: (a) liga AA3104-H19 e (b) liga AA5182-H19.

4.5 Conclusões

Em ambas as ligas estudadas a ação da solução ácida contendo íons de cobre sobre o alumínio demonstrou que na menor concentração estudada ($25 \mu\text{g.kg}^{-1}$) o potencial de corrosão do alumínio se torna mais negativo que o verificado para a solução ácida sem adição de íons de cobre, o que provavelmente ocorre pela sua interação com os ânions citrato da solução. O potencial de corrosão se torna menos negativo com o aumento da concentração de íons de cobre, a partir de $50 \mu\text{g.kg}^{-1}$ e de $100 \mu\text{g.kg}^{-1}$ na solução de ácido cítrico pH 3,0, para as ligas AA3104-H19 e AA5182-H19, respectivamente. Esse comportamento é oposto ao observado quando se estudou essa mesma solução contendo íon cloreto.

No entanto, a adição de cobre na solução ácida também demonstrou seus efeitos na densidade de corrente de corrosão, a qual aumenta consideravelmente com a adição de cobre, em relação à adição de cloreto para a liga AA3104-H19. Para a liga AA5182-H19 os valores determinados para a corrente de corrosão do alumínio são um pouco superiores aos determinados na avaliação com solução contendo cloreto.

A avaliação por microscopia eletrônica de varredura demonstrou que mesmo na menor concentração estudada é possível observar o desenvolvimento de corrosão do alumínio, sendo que a corrosão se desenvolve principalmente nas regiões de precipitado de liga, ricos em manganês (liga AA3104-H19) e em magnésio (liga AA5182-H19).

4.6 Referências

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM G3-89 (Reapproved 2010)**: standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing.

Philadelphia, 2010. 9 p.

BAKOS, I.; SZABÓ, S. Corrosion behaviour of aluminium in copper containing environment. **Corrosion Science**, v. 50, p. 200-205, 2008.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG Jr., A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists**. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1992. 819 p.

HACK, H. P.; CORBETT, R. A; KRANTZ, B. D. Inhibition of heavy metal ion corrosion on aluminum in fresh water cooling systems using propylene glycol anti-freeze. In: CORROSION 98, 1998, San Diego. **Proceedings...** Houston: NACE International, 1998. 9 p.

JELLESEN, M. S.; RASMUSSEN, A. A.; HILBERT, L. R. A review of metal release in the food industry. **Materials and Corrosion**, v. 57, n. 5, p. 387-393. 2006.

LINDSAY, R. C. Food Additives. In: DAMODARAN. S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R., Ed(s). **Fennema's Food Chemistry**. Boca Raton: CRC Press, 2008. 60 p.

SERUGA, M.; HASENAY, D. Corrosion of aluminium in soft drinks. **Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A**, v. 202, n. 4, p. 308-312, 1996.

SOARES, B. M. C.; SARON, E. S. Microanálise elementar de materiais: aplicações do sistema MEV-EDX. **Informativo CETEA**, Campinas, v. 22, n. 1, 2010. 4 p.

Disponível em:

<http://www.cetea.ital.sp.gov.br/cetea/informativo/v22n1/v22n1_artigo2.pdf>

Acesso em: 27 out. 2013.

SOLMAZ, R.; KARDAS, G.; YAZICI, B.; ERBIL, M. Citric acid as natural corrosion inhibitor for aluminium protection. **Corrosion Engineering, Science and Technology**. 2008, v. 43, n. 2, p.186 – 191.

**Capítulo 5: Efeito dos Íons Cloreto (Cl^-) e de Cobre (Cu^{++}) em
Associação no Comportamento Corrosivo das Ligas de Alumínio
3104 e 5182**

5.1 Introdução

A corrosão em ligas de alumínio em meio contendo íons de cobre é pouco abordada na literatura (HACK, CORBETT, KRANTZ, 1998; BAKOS e SZABÓ, 2008), conforme mencionado no Capítulo 4. Quando se trata de corrosão em meio com íons cloreto, os estudos geralmente avaliam a ocorrência de corrosão galvânica – de origem eletroquímica, que se desenvolve preferencialmente em um metal quando há contato elétrico deste com outro metal mais nobre – em ligas de alumínio contendo cobre (MUSA et al., 2011).

Os trabalhos disponíveis na literatura incluem a avaliação de ligas do grupo 2xxx e do grupo 6xxx, principalmente, mas não estão disponíveis trabalhos envolvendo as ligas AA3104-H19 e AA5182-H19 utilizadas na fabricação do corpo e tampa, respectivamente, de latas de alumínio para bebida.

O processo de corrosão do alumínio se desenvolve em condições favoráveis, tais como pH inferior a 4,5 e presença de íons catalizadores, como o cloreto e o cobre (FONTANA, 1986; McCafferty, 1995; MAYOUF, JUHAJMAN e SUBAYBANI, 2008; GUILLAUMIN e MANKOWSKI, 1999; PYUN e LEE, 2001; ISHII ET al, 2007; BAKOS e SZABÓ, 2008; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1999; ELOLA, OTERO e PORRO, 1992; BLANC e MANKOWSKI, 1997; WONG e ALKIRE, 1990). A caracterização de refrigerantes comercializados em latas de alumínio, apresentada no Capítulo 2, demonstrou que essas bebidas apresentam condições propícias ao desenvolvimento de corrosão do alumínio.

Assim, neste Capítulo é apresentado o comportamento das ligas de alumínio AA3104-H19 e AA5182-H19 na presença conjunta de íons cloreto e íons de cobre em solução aquosa contendo ácido cítrico.

5.2 Objetivos

Estudar a interação de ligas de alumínio AA3104-H19 e AA5182-H19 com soluções aquosas ácidas contendo íons cloreto e de cobre simultaneamente, através do levantamento de curvas de polarização e de avaliação por microscopia eletrônica de varredura com analisador de raio-X (MEV-EDX), a fim de observar o efeito da concentração de íons cloreto e de cobre no meio e as alterações causadas no material metálico.

5.3 Material e Métodos

5.3.1 Solução modelo e amostra

A partir dos ensaios realizados para caracterização das bebidas (Capítulo 2) foram definidas as características da solução modelo em relação ao tipo de ácido e pH. Assim, utilizou-se ácido cítrico P.A. como acidulante da solução modelo. O pH da solução foi fixado em 3, valor correspondente ao menor valor medido para as bebidas acidificadas com ácido cítrico.

Baseado nas concentrações de cloreto e cobre nas bebidas (Capítulo 2), nos parâmetros de corrosão obtidos das curvas de polarização e avaliando o comportamento do alumínio frente às diferentes concentrações de íons cloreto e

íons de cobre (Capítulos 3 e 4), foram definidas cinco soluções modelo com concentrações de:

- (i) $50 \text{ mg.kg}^{-1} (\text{Cl}^-) + 50 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1} (\text{Cu}^{++})$
- (ii) $100 \text{ mg.kg}^{-1} (\text{Cl}^-) + 25 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1} (\text{Cu}^{++})$
- (iii) $250 \text{ mg.kg}^{-1} (\text{Cl}^-) + 25 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1} (\text{Cu}^{++})$
- (iv) $100 \text{ mg.kg}^{-1} (\text{Cl}^-) + 250 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1} (\text{Cu}^{++})$
- (v) $250 \text{ mg.kg}^{-1} (\text{Cl}^-) + 250 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1} (\text{Cu}^{++})$

Essas soluções foram preparadas utilizando-se cloreto de sódio P.A. e sulfato de cobre pentahidratado, a fim de avaliar a efeito dessas concentrações.

Foram utilizados corpos de prova da liga AA3104-H19, provenientes do corpo de latas de alumínio estampadas e estiradas sem uso, e da liga AA5182-H19, proveniente de chapas de alumínio destinadas à estampagem de tampas. Todos os corpos de prova foram previamente preparados com remoção da camada de verniz com solvente (acetona p.a.), seguido de polimento em politriz, marca Panambra, modelo DP-9a, com lixas sequenciais até grana 600 e enxágue com água ultrapurificada.

5.3.2 Determinação do potencial de corrosão do alumínio

A determinação do potencial de corrosão do alumínio foi realizada através de curvas de polarização, utilizando-se como eletrodo de trabalho (WE) a amostra de alumínio, com área de $16,9 \text{ cm}^2$, e como solução eletrolítica a solução modelo.

Neste trabalho foi utilizado o sistema de três eletrodos, onde além do eletrodo de trabalho (amostra), também foram usados o eletrodo saturado de calomelano (SCE) como referência e o eletrodo de aço inoxidável como contra eletrodo. Os ensaios foram conduzidos em ambiente condicionado a 23 °C.

Na montagem da célula eletrolítica utilizou-se 80 mL de solução, submetida ao borbulhamento com gás nitrogênio ultrapuro por 30 minutos, com o objetivo de assegurar a remoção de oxigênio dissolvido no meio. Após adição da solução na célula, foi realizado novo borbulhamento por um minuto, e então foi mantida a entrada de gás no espaço livre da célula, para garantir pressão positiva e assegurar a não entrada de ar, principalmente oxigênio. O ensaio foi conduzido em um potenciostato / galvanostato, marca AUTOLAB, modelo PGSTAT302N.

O potencial do alumínio foi medido em função do tempo (t) para que fosse atingido o valor de potencial do estado de equilíbrio do alumínio, fixando-se o tempo em 3600 segundos (1 hora), de forma que todos os corpos de prova fossem avaliados nas mesmas condições. Em seguida, foi aplicado o método potenciodinâmico, utilizando-se taxa de varredura de 1 mV/s, na faixa de potencial de -400 mV (curva catódica) até +400 mV (curva anódica), em relação ao E_{corr} (SERUGA e HASENAY, 1996). A resposta da corrente como função do potencial aplicado foi medida dando origem a uma curva potencial versus log da densidade de corrente. Foram realizadas cinco determinações para cada solução analisada.

Os parâmetros de cinética do processo de corrosão foram determinados a partir das curvas de polarização, obtidas para cada solução, utilizando-se o Software NOVA versão 1.7 (Autolab). A densidade da corrente de corrosão (j_{corr})

foi determinada pela extrapolação das porções lineares das curvas anódicas e catódicas da região de Tafel (ASTM, 2010). Neste software, tais regiões são definidas pelo usuário, tendo sido feita a seleção de pontos a partir de sobrepotencial (η) de $\pm 30 - 50$ mV, em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}) observado.

5.3.3 Avaliação microscópica

As análises topográficas e de identificação de elementos químicos foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDX) em equipamentos Zeiss, modelo DSM 940A, e Oxford, modelo Link Isis, utilizando-se janela de elementos leves (identificação de elementos químicos com número atômico igual ou superior a 4), para verificação dos elementos presentes na superfície do material.

As microfotografias foram obtidas utilizando-se detector de elétrons secundários (contraste de relevo, topografia da imagem, SE) e detector de elétrons retroespalhados (contraste de peso atômico, identificação de similaridade pela tonalidade, BSE) em sistema MEV/EDX. Todas as microanálises foram obtidas com os mesmos parâmetros de aquisição de dados de raios-X (distância de trabalho de 25 mm e voltagem de 20 kV) (GOLDSTEIN et al., 1992).

5.4 Resultados e Discussão

5.4.1 Determinação do potencial de corrosão do alumínio – Liga AA3104-H19

Para se estudar a influência de íons cloreto e de cobre na corrosão do alumínio foram selecionadas algumas concentrações, que se enquadravam nas concentrações quantificadas nas bebidas analisadas e para as quais foram observadas respostas significativas nos ensaios de polarização com soluções contendo os íons de cobre ou de cloreto isoladamente. A Figura 5.1 apresenta as curvas de polarização obtidas para a liga AA3104-H19 com as soluções utilizadas e a Tabela 5.1 apresenta os parâmetros de corrosão obtidos das curvas de polarização levantadas.

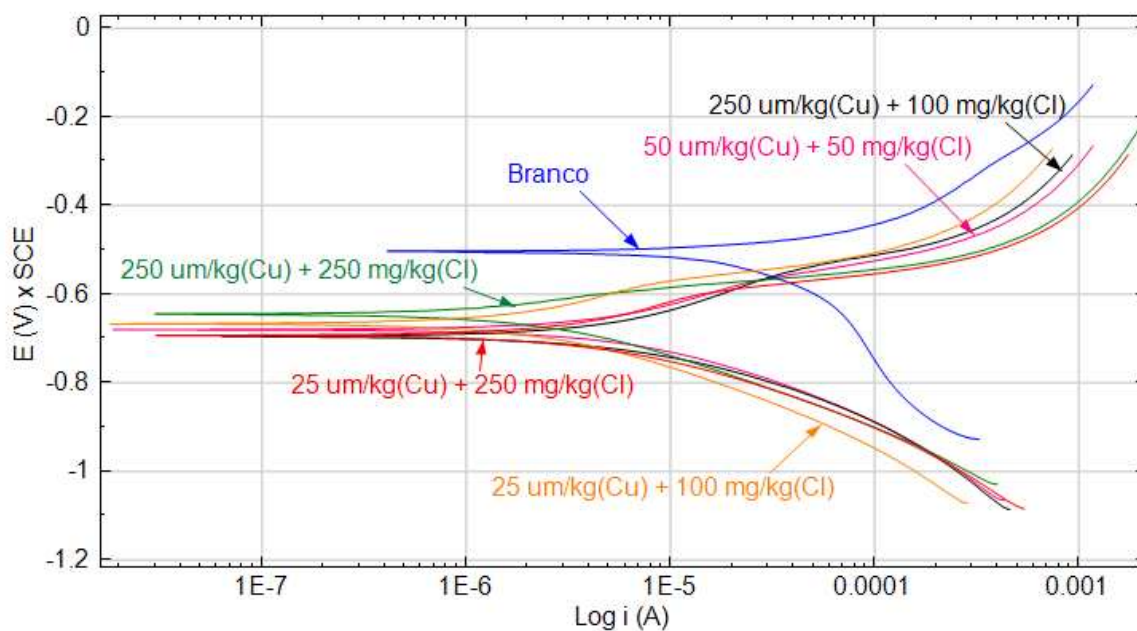


Figura 5.1. Curvas de polarização da liga AA3104-H19 para as diferentes soluções modelo estudadas.

Em função da importância de se conhecer a influência desses íons na corrosão do alumínio, isoladamente e em associação, a Figura 5.2 apresenta os resultados de potencial de corrosão das soluções estudadas com os íons de interesse em associação, em comparação aos resultados obtidos na interação do material com a solução ácida contendo apenas um dos íons (dados apresentados nos Capítulos 3 e 4).

Tabela 5.1. Parâmetros cinéticos de corrosão determinados nas soluções ácidas contendo íons cloreto e cobre, obtido para a liga AA3104-H19.

Concentração $\text{Cu}^{++} + \text{Cl}^-$	$E_{\text{corr}}^{(1)}$	$j_{\text{corr}}^{(1)}$
($\mu\text{g.kg}^{-1} + \text{mg.kg}^{-1}$)	(V)	(10^{-6}A.cm^{-2})
0	$-0,491 \pm 0,019$	$1,38 \pm 0,52$
25 + 100	$-0,668 \pm 0,011$	$0,22 \pm 0,03$
25 + 250	$-0,697 \pm 0,037$	$0,27 \pm 0,08$
50 + 50	$-0,680 \pm 0,022$	$0,35 \pm 0,15$
250 + 100	$-0,651 \pm 0,058$	$0,45 \pm 0,31$
250 + 250	$-0,637 \pm 0,042$	$0,19 \pm 0,20$

(1) Média (cinco determinações) $\pm$ desvio-padrão

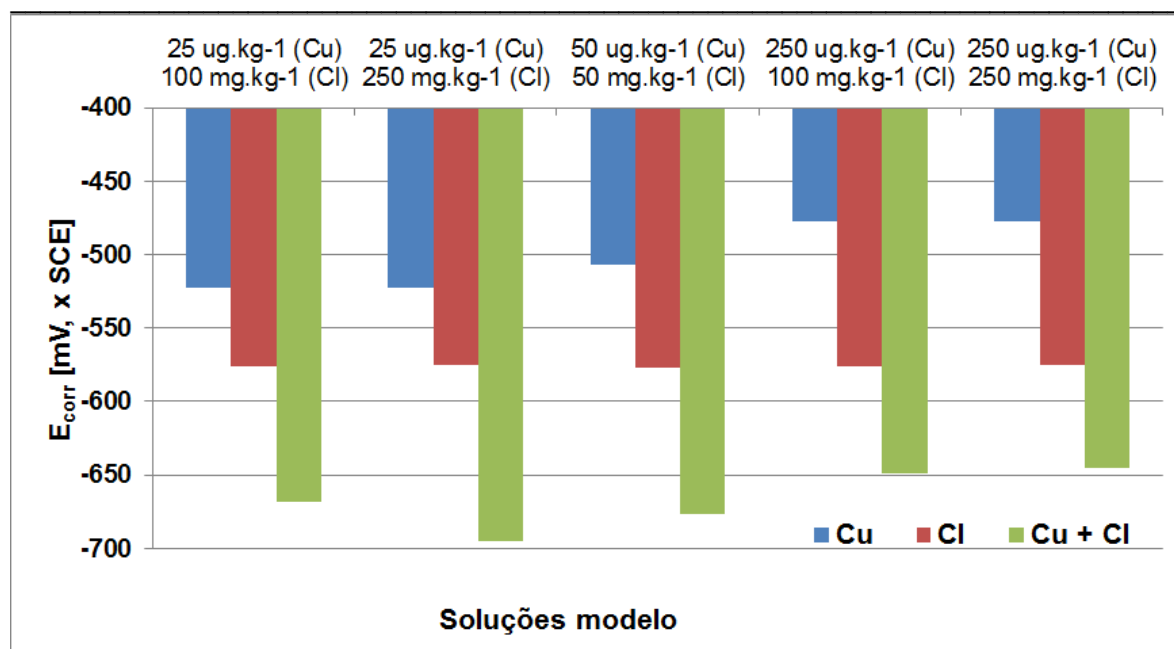


Figura 5.2. Potencial de corrosão da liga AA3104-H19 em função da concentração de íons de cobre ($\mu\text{g.kg}^{-1}$), de cloreto (mg.kg^{-1}) e sua associação.

A presença de íons cloreto e de cobre em meio aquoso ácido provoca efeito sinérgico no potencial de corrosão da liga de alumínio AA3104-H19, em todas as concentrações estudadas, pois se observa que o potencial se torna mais negativo em relação ao potencial observado para o alumínio em contato com as soluções que continham esses íons isoladamente.

A relação do potencial de corrosão observado em função das concentrações definidas torna-se mais importante quando é considerado o aumento da concentração de íons de cobre no meio.

No Capítulo 4 verificou-se que o aumento da concentração de íons de cobre em solução resultava na elevação significativa do potencial de corrosão medido. Quando se observa o efeito da adição de íons de cobre em relação à mesma

concentração de íons cloreto de uma solução contendo ambos os íons, nota-se pequena elevação do potencial de corrosão (potencial menos negativo), embora o potencial medido para a mistura ainda seja bem inferior (mais negativo) ao medido nas soluções contendo os íons isoladamente. Essa observação é melhor compreendida observando-se o comportamento do alumínio, por exemplo, para as soluções contendo $25 \mu\text{g.kg}^{-1} (\text{Cu}^{++}) + 250 \text{ mg.kg}^{-1} (\text{Cl}^-)$ e $250 \mu\text{g.kg}^{-1} (\text{Cu}^{++}) + 250 \text{ mg.kg}^{-1} (\text{Cl}^-)$, apresentadas na Figura 5.2.

Com base no comportamento eletroquímico observado, o fenômeno de corrosão deve se desenvolver de forma similar à corrosão galvânica, onde a corrosão se desenvolve de forma acelerada através do contato elétrico do alumínio com um metal mais nobre (DAVIS, 1999). Com a elevação da concentração de íons de cobre no meio, este metal começa a se depositar sobre o alumínio, criando micro-áreas de contato cobre-alumínio. Essa região, exposta à solução contendo íons cloreto, se assemelha a uma micropilha galvânica, resultando na corrosão do alumínio.

Com relação à densidade de corrente de corrosão, não se observou uma relação direta entre a variação nas concentrações dos elementos de interesse e os valores determinados, como apresentado na Tabela 5.1. A Figura 5.3 apresenta a densidade da corrente de corrosão para as soluções avaliadas contendo a mistura de íons cloreto e de cobre, comparativamente aos valores determinados para liga AA3104-H19 na avaliação das soluções contendo apenas um dos íons. Observa-se que a densidade da corrente de corrosão determinada nas soluções contendo a mistura de íons cloreto e de cobre sempre é inferior aos valores determinados para as soluções contendo apenas um desses íons. Uma

vez que a densidade de corrente de corrosão está relacionada à velocidade de corrosão do material, os resultados encontrados indicam que a velocidade do processo de corrosão é menor quando os dois elementos estão presentes no meio.

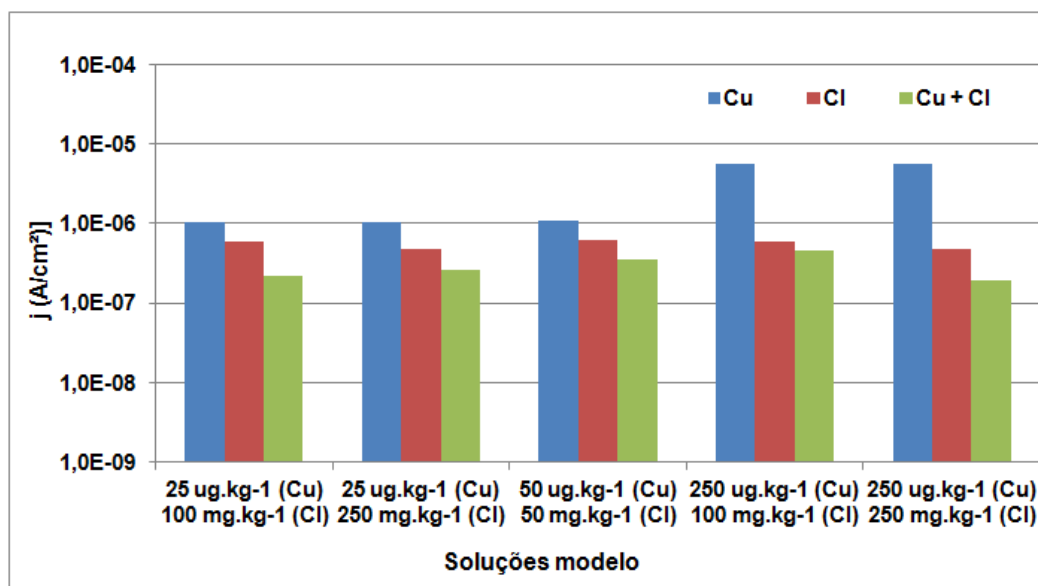


Figura 5.3. Densidade de corrente de corrosão da liga AA3104-H19 em função da concentração de íons de cobre ($\mu\text{g.kg}^{-1}$), de cloreto (mg.kg^{-1}) e sua associação.

5.4.2 Determinação do potencial de corrosão do alumínio – Liga AA5182-H19

Para a liga AA5182-H19 avaliou-se também a interação do alumínio com soluções ácidas contendo íons cloreto e de cobre simultaneamente, sendo apresentados na Figura 5.4 exemplos das curvas de polarização obtidas para cada solução estudada e na Tabela 5.2 os parâmetros de corrosão obtidos do

levantamento dessas curvas. Para efeito de comparação do comportamento do metal frente às soluções estudadas, foi plotado na Figura 5.5 o potencial de corrosão determinado para as soluções contendo a mistura de cloreto e cobre, comparativamente às soluções contendo apenas um desses elementos (dados apresentados nos Capítulos 3 e 4).

Tabela 5.2. Parâmetros cinéticos de corrosão determinados nas soluções ácidas contendo íons cloreto e cobre, obtido para a liga AA5182-H19.

Concentração $\text{Cu}^{++} + \text{Cl}^-$	$E_{\text{corr}}^{(1)}$	$j_{\text{corr}}^{(1)}$
$(\mu\text{g.kg}^{-1} + \text{mg.kg}^{-1})$	(V)	$(10^{-6}\text{A.cm}^{-2})$
0	$-0,585 \pm 0,014$	$0,285 \pm 0,271$
25 + 100	$-0,682 \pm 0,047$	$0,237 \pm 0,107$
25 + 250	$-0,624 \pm 0,012$	$0,445 \pm 0,655$
50 + 50	$-0,672 \pm 0,050$	$0,395 \pm 0,493$
250 + 100	$-0,577 \pm 0,012$	$0,286 \pm 0,193$
250 + 250	$-0,578 \pm 0,012$	$0,509 \pm 0,282$

(1) Média (cinco determinações) $\pm$ desvio-padrão

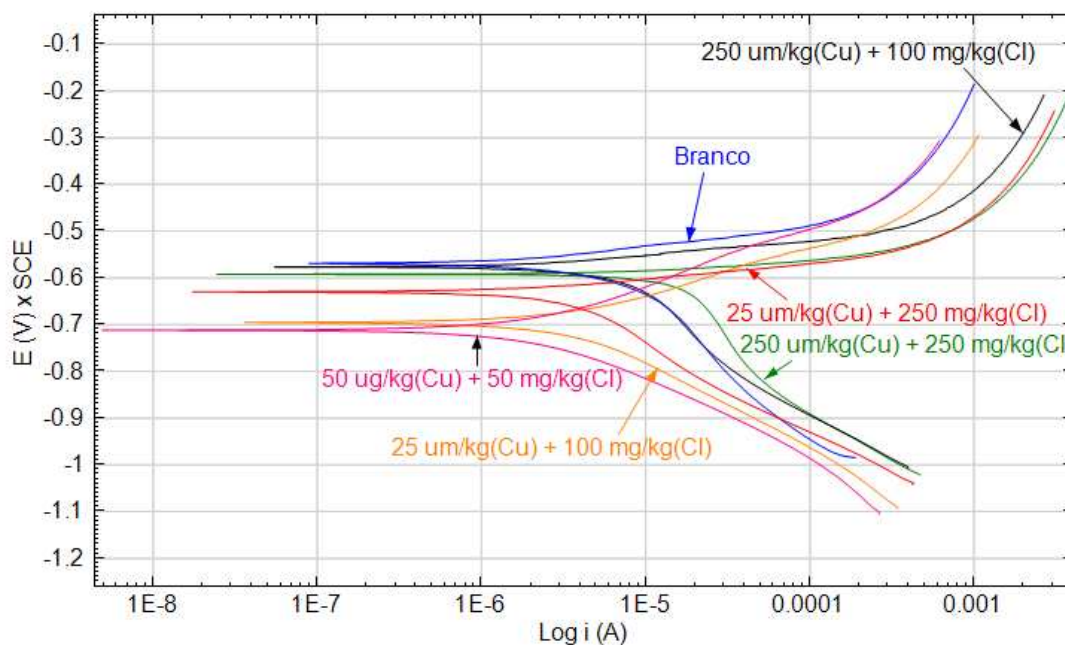


Figura 5.4. Curvas de polarização da liga AA5182-H19 para diferentes concentrações de íons cloreto e cobre no meio.

Ao contrário do observado para a liga AA3104-H19, a presença desses íons concomitantemente no meio ácido não resulta em efeito sinérgico sobre o potencial de corrosão, conforme ilustra a Figura 5.5. Em todas as soluções avaliadas o potencial de corrosão da solução contendo cloreto e cobre foi maior (menos negativo) que o potencial de corrosão determinado para a solução que continha apenas íons cloreto, considerando-se para todos os casos a mesma concentração avaliada dos íons de interesse.

Em particular constatou-se o caso da solução contendo $25 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de cobre e 250mg.kg^{-1} de cloreto onde foi observado que o E_{corr} do alumínio em contato com essa solução foi maior (menos negativo) que o observado quando do contato com as soluções contendo esses elementos isoladamente. Este fato indica que os

elementos isoladamente apresentam uma situação mais crítica à liga AA5182-H19, do que quando em associação, comportamento oposto ao observado para a liga AA3104-H19.

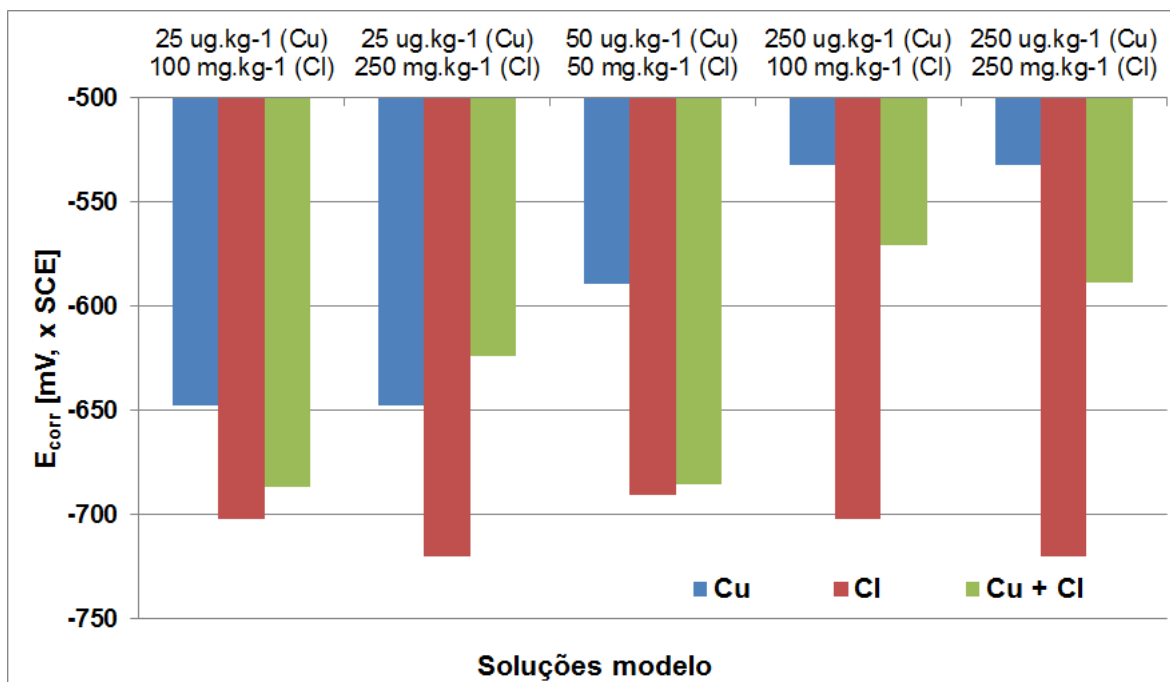


Figura 5.5. Potencial de corrosão da liga AA5182-H19 em função da concentração de íons de cobre ($\mu\text{g.kg}^{-1}$), de cloreto (mg.kg^{-1}) e sua associação.

Os valores de densidade de corrente de corrosão, apresentados na Tabela 5.2 e ilustrados na Figura 5.6, mostram que a adição de cloreto impacta mais que a adição de cobre na velocidade de corrosão da liga AA5182-H19. Observa-se, por exemplo, nos valores apresentados na Tabela 5.2 que, ao manter a concentração de íons cloreto, o aumento de 10 vezes na concentração de cobre (de $25 \mu\text{g.kg}^{-1}$ para $250 \mu\text{g.kg}^{-1}$) resulta em pequeno aumento no valor da densidade de corrente de corrosão, ao passo que mantendo a concentração de cobre no meio, o aumento de 2,5 vezes na concentração de cloreto (de 100mg.kg^{-1}

¹ para 250 mg.kg^{-1}) resulta em aumento de quase 2 vezes no valor determinado para a densidade de corrente de corrosão desta liga.

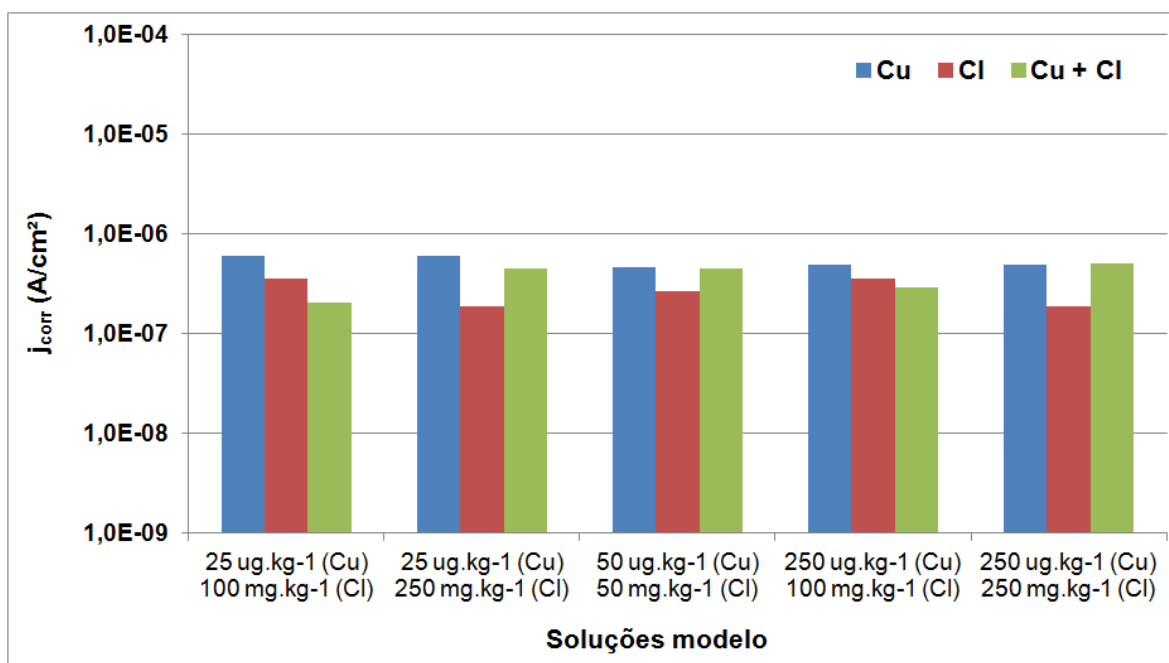


Figura 5.6. Densidade de corrente de corrosão da liga AA5182-H19 em função da concentração de íons de cobre ($\mu\text{g.kg}^{-1}$), de cloreto (mg.kg^{-1}) e sua associação.

5.4.3 Avaliação microscópica

A avaliação por microscopia eletrônica de varredura, realizada após o levantamento das curvas de polarização, mostrou que a topografia do material após contato com as soluções contendo íons cloreto e de cobre é similar à observada quando o material teve contato com a solução contendo apenas um desses íons. Para a liga AA5182-H19 não foi observada a formação de resíduo de

corrosão com formato esférico como observado neste material exposto às soluções contendo somente íon cloreto.

Na Figura 5.7 são apresentadas duas imagens obtidas após o contato das amostras com a solução ácida contendo 250 mg.kg^{-1} de cloreto e $25 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ de cobre. Para o caso da liga AA3104-H19, a região ilustrada apresenta um resíduo sobre o material, cuja microanálise confirmou a presença dos elementos carbono, oxigênio, alumínio e cloro. Esse resultado indica que esse resíduo é produto de corrosão do material, e o carbono deve ser oriundo do ácido cítrico presente na solução. Trata-se de um ponto de corrosão muito pequeno, que se desenvolve em direção à espessura do material, visto que não se estende pela superfície ao redor desse resíduo. A microanálise realizada sobre a região de corrosão da liga AA5182-H19 também indicou a presença de oxigênio, alumínio e cloro.

Apesar de o material ter sido submetido ao contato com a solução contendo íons de cobre, esse elemento não foi identificado pelo sistema de microanálise, como observado na Figura 5.8. Isso ocorre em função do limite de detecção da técnica analítica empregada ser de 0,01% (GOLDENSTEIN et. al., 1992; SOARES e SARON, 2010) e a concentração de cobre presente no local de corrosão ser inferior a esta concentração.

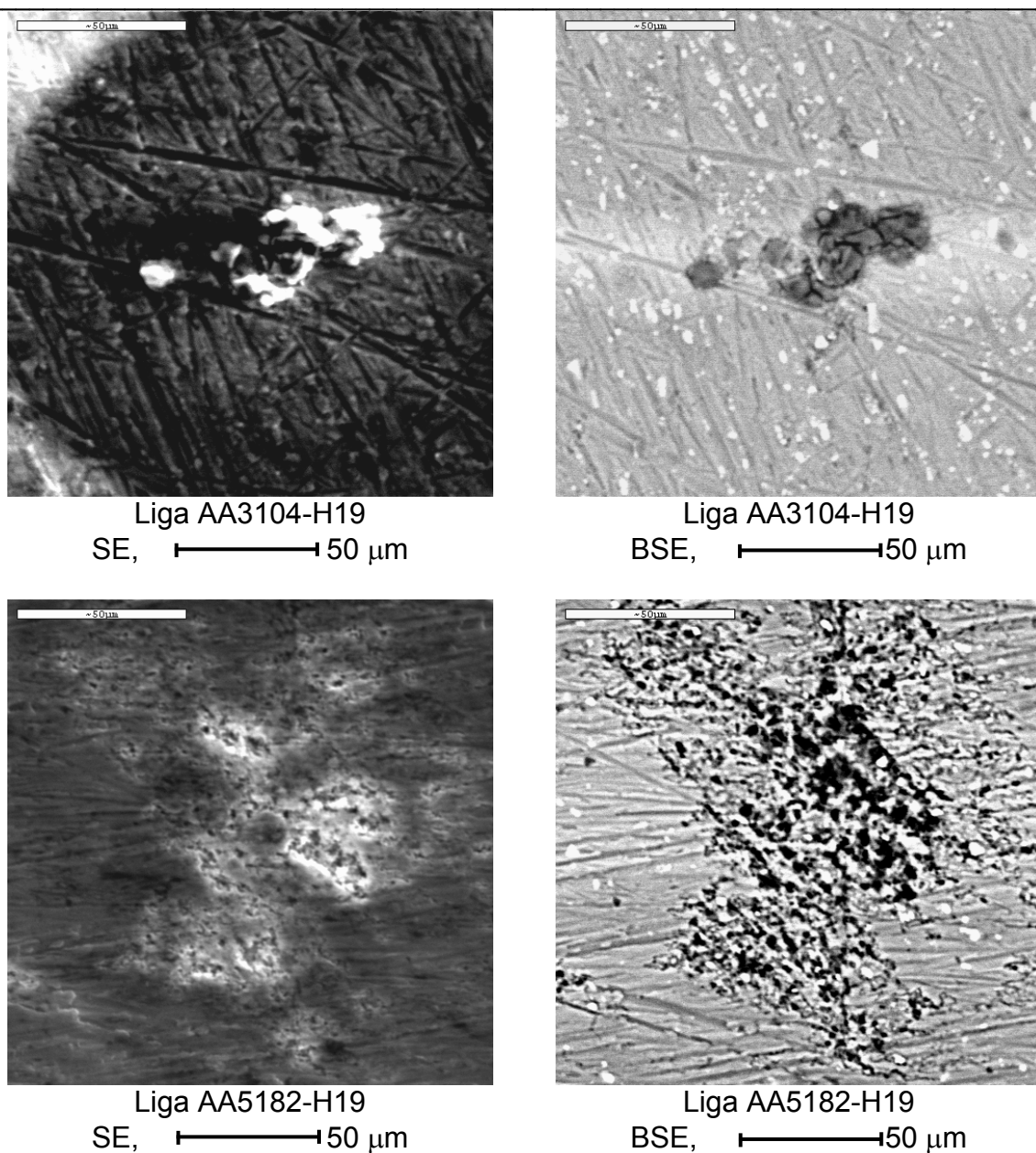


Figura 5.7. Superfície do alumínio após o ensaio de polarização, em presença de solução ácida contendo cloreto (250 mg.kg^{-1}) e cobre (25 µg.kg^{-1}), obtidas em sistema MEV-EDX: energia de 20 kV e distância de trabalho de 25 mm.

Assim como discutido nos capítulos anteriores, as regiões mais claras (manchas brancas) observadas nas imagens obtidas pelo modo de BSE

apresentam altas concentrações de magnésio, manganês e ferro, elementos constituintes da composição das ligas AA3104-H19 e AA5182-H19. Portanto, essas regiões representam os pontos de precipitação dos elementos minoritários dessas ligas.

Na Figura 5.6 está ilustrado um exemplo de espectro de microanálise das avaliações realizadas na superfície das ligas de alumínio AA3104-H19 e AA5182-H19.

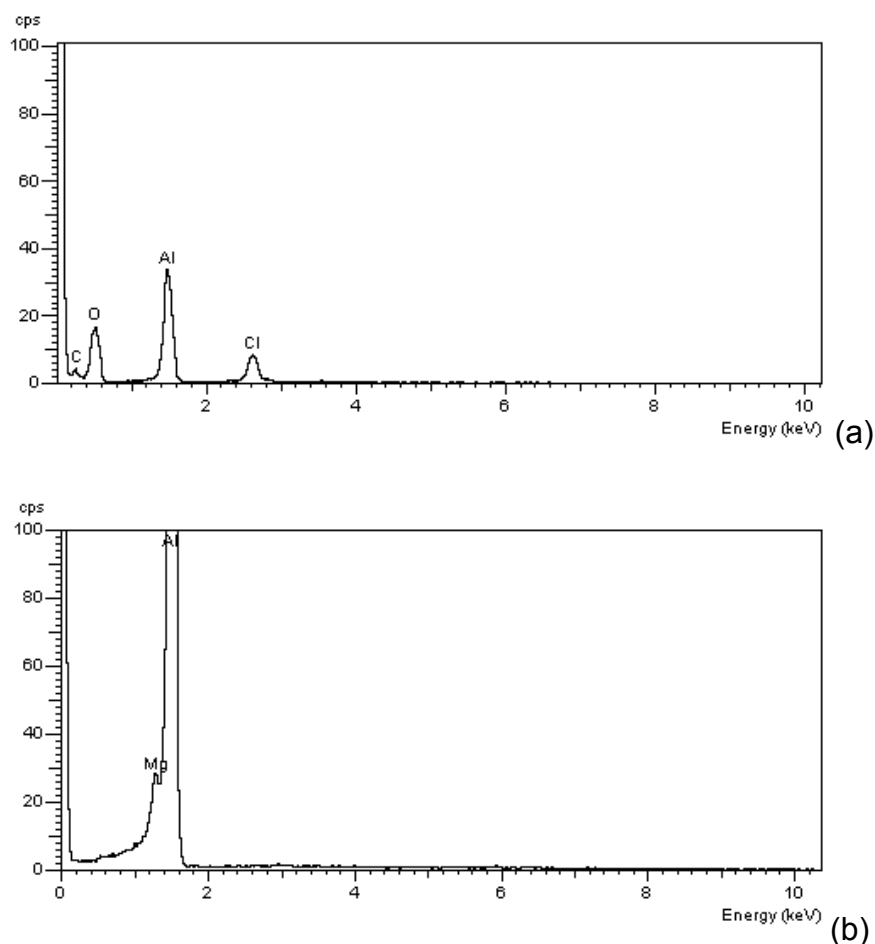


Figura 5.8. Exemplo de espectro obtido das regiões com corrosão nas amostras de liga (a) AA3104-H19 e (b) AA5182-H19 após o ensaio de polarização.

5.5 Conclusões

Os potenciais de corrosão da liga de alumínio AA3104-H19 em contato com a solução contendo cloreto e cobre simultaneamente atingem valores bem inferiores aos observados para as soluções contendo apenas um desses íons. Isso indica maior tendência à corrosão dessa liga na exposição a soluções contendo os dois elementos. No entanto, os valores determinados para a corrente de corrosão indicam que o processo corrosivo ocorre em menor velocidade nas soluções contendo ambos os íons, que nas soluções contendo apenas um deles.

O processo corrosivo das ligas de alumínio submetidas ao contato com a solução ácida contendo íons cloreto e de cobre se desenvolve como na corrosão galvânica, ocorrendo a formação de micropilhas entre o alumínio e o cobre, sendo o processo acelerado pela presença de cloreto no meio.

O efeito sinérgico causado sobre o potencial de corrosão da liga AA3104-H19 não foi observado para a liga AA5182-H19. Nessa amostra são observados potenciais de corrosão intermediários aos valores obtidos na exposição do material à solução contendo apenas um dos íons (cloreto ou cobre), ou até mesmo mais elevados, como observado para a solução ácida contendo 250 mg.kg^{-1} de íons cloreto e $25 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ de íons de cobre. Apesar do potencial de corrosão mais elevado, a superfície da liga de alumínio AA5182-H19 exposta a essa solução apresentou áreas extensas de corrosão, observadas através da microscopia eletrônica de varredura. Um estudo mais detalhado sobre o comportamento dessa liga e os fatores que influenciam as respostas de potencial de corrosão precisa ser conduzido para que seja possível entender os mecanismos envolvidos.

5.6 Referências

BAKOS, I.; SZABÓ, S. Corrosion behaviour of aluminium in copper containing environment. **Corrosion Science**, v. 50, p. 200-205, 2008.

BLANC, C.; MANKOWSKI, G. Susceptibility to pitting corrosion of 6056 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 39, n. 5, p. 949-959, 1997.

DAVIS, J. R. **Corrosion of aluminum and aluminum alloys**. Ed. Ohio: ASM International, 1999, 313 p.

ELOLA, A. S.; OTERO, T. F.; PORRO, A. Evolution of the pitting of aluminum exposed to the atmosphere. **Corrosion Engineering**, v. 48, n. 10, p. 854-863, 1992.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3rd. ed. New York: McGraw-Hill, Inc., 1986. 555 p.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG Jr., A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists**. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1992. 819 p.

GUILLAUMIN, V.; MANKOWSKI, G. Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. **Corrosion Science**, v. 41, p. 421-438, 1999.

HACK, H. P.; CORBETT, R. A.; KRANTZ, B. D. Inhibition of heavy metal ion corrosion on aluminum in fresh water cooling systems using propylene glycol anti-

freeze. In: CORROSION 98, 1998, San Diego. **Proceedings...** Houston: NACE International, 1998. 9 p.

ISHII, K.; OZAKI, R.; KANEDO, K.; FUKUSHIMA, H.; MASUDA, M. Continuous monitoring of aluminum corrosion process in deaerated water. **Corrosion Science**, v. 49, p. 2581-2601, 2007.

MAYOUF, A. A.; JUHAJMAN, L. A.; SUBAYBANI, A. Corrosion of aluminum in ascorbic, citric and tartaric acids with and without chloride ions. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 55, n. 2, p. 79-85, 2008.

McCAFFERTY, E. The electrode kinetics of pit initiation on aluminium. **Corrosion Science**, v. 37, n. 3, p. 481-492, 1995.

MUSA, A. Y.; MOHAMAD, A. B.; KADHUM, A. A.; CHEE, E. P. Galvanic Corrosion of Aluminum Alloy (Al2024) and Copper in 1.0 M Nitric Acid. **International journal of Electrochemical Science**. v. 6, p. 5052 – 5065, 2011.

PYUN, S. I.; LEE, W. J. The effect of prior Cl^- ion incorporation into native oxide film on pure aluminium in neutral chloride solution on pit initiation. **Corrosion Science**, v. 43, p. 353-363, 2001.

SERUGA, M.; HASENAY, D. Corrosion of aluminium in soft drinks. **Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A**, v. 202, n. 4, p. 308-312, 1996.

SOARES, B. M. C.; SARON, E. S. Microanálise elementar de materiais: aplicações do sistema MEV-EDX. **Informativo CETEA**, Campinas, v. 22, n. 1, 2010. 4 p.

Disponível em:

<http://www.cetea.ital.sp.gov.br/cetea/informativo/v22n1/v22n1_artigo2.pdf>

Acesso em: 31 jul. 2013.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminum. **Corrosion Science**, v. 41, p. 1743-1767, 1999.

WONG, K. P.; ALKIRE, R. C. Local chemistry and growth of single corrosion pits in aluminum. **J. Electrochem. Soc.**, v. 37, n. 10, p. 3010-3015, 1990.

**Capítulo 6: Comportamento de Latas de Alumínio no
Acondicionamento de Bebida Carbonatada Contendo Íons Cloreto
(Cl⁻) e de Cobre (Cu⁺⁺)**

6.1 Introdução

As embalagens de alumínio apresentam diversas vantagens para o acondicionamento de alimentos, dentre elas a integridade e barreira à luz e aos gases, além do alto índice de reciclagem dessa embalagem, com destaque para o Brasil no cenário mundial.

A capacidade de produção atual da indústria brasileira é de quase 27 bilhões de latas de alumínio/ano, embora em 2012 tenham sido produzidas 20,8 bilhões de unidades (ASSOCIAÇÃO DOS FABRICANTES..., 2013). A maior parte desta produção se destina ao mercado de bebidas alcoólicas, com destaque para a indústria de cervejas. No mercado brasileiro de refrigerantes 10% da produção é envasada em latas de alumínio, índice bem inferior ao praticado na Europa e América do Norte (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA..., 2013).

As latas de alumínio para bebidas são revestidas internamente por verniz à base de polímeros orgânicos, o que minimiza a interação da bebida com o metal. Elas são produzidas com duas ligas de alumínio: AA3104-H19 – utilizada no corpo da lata e AA5182-H19 – utilizada na fabricação da tampa.

O alumínio apresenta boa resistência à corrosão, porém o baixo pH ($< 4,5$) do meio de exposição e a presença de íons agressivos resultam em uma situação crítica ao metal, favorecendo o processo de corrosão. Tais condições são encontradas nos refrigerantes, motivo pelo qual as latas destinadas ao acondicionamento de refrigerantes devem apresentar bom revestimento interno. É importante considerar também a presença de oxigênio no interior da embalagem. Embora muitas bebidas sejam acondicionadas em ambiente inertizado,

geralmente com nitrogênio ou gás carbônico, de forma a minimizar reações com o oxigênio atmosférico e aumentar a vida útil desses produtos, como é o caso de cerveja e sucos de frutas, esse tipo de prática nem sempre é adotado pelos envasadores de refrigerantes. No entanto, em virtude de sua ação despolarizante, deve-se evitar a presença do oxigênio no interior da embalagem metálica.

A ocorrência de perfuração de latas de alumínio contendo refrigerantes é crítica, pois resulta no vazamento do produto afetando as latas que estão próximas e que tem contato com o produto vazado, resultando em perdas em grande escala e grande impacto financeiro na indústria de bebida e de embalagens.

6.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de latas de alumínio revestidas internamente com material polimérico no acondicionamento de bebidas carbonatadas, considerando-se três tipos de bebida: (i) contendo íons cloreto, (ii) contendo íons de cobre e (iii) contendo íons cloreto e de cobre. Também estudou-se a influência do volume de enchimento da lata, utilizando-se para tanto duas alturas de enchimento a partir do topo da lata: 9,0 mm e 15,0 mm.

6.3 Material e Métodos

A partir do estudo de caracterização da bebida relatado no Capítulo 2 e dos resultados do estudo da influência de cobre e cloreto pela técnica de curva de polarização, apresentados nos Capítulos 3, 4 e 5, foram definidas as soluções que seriam usadas como modelo de refrigerante.

As soluções modelo de refrigerante foram preparadas para acondicionamento em latas de alumínio e estocagem à temperatura de 35 °C, para avaliação da interação da bebida com a embalagem. Durante o estudo de estabilidade as avaliações foram realizadas após 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 dias de condicionamento.

6.3.1 Bebidas

Foram preparadas seis soluções modelo com diferentes concentrações de íons de cobre e íons cloreto, e com dois níveis de enchimento: 9 mm e 15 mm em relação ao topo da lata. Além das soluções contendo cloreto e cobre, foi preparada também uma solução identificada como 'branco', que não continha nenhum desses íons. Na Tabela 6.1 é apresentada a condição de cada solução estudada.

A bebida foi preparada com água carbonatada, marca Minalba, lote 124017, produzido em 30/07/2012, com 3,4 volumes de CO₂ por volume de água, determinado de acordo com a norma F1115-95 (ASTM, 2008). Anteriormente ao envase as bebidas foram refrigeradas à temperatura de 1 °C a 2 °C, para minimizar a perda de carbonatação na transferência da água para as latas. Durante a recravação das latas a temperatura da bebida foi monitorada, tendo sido verificada temperatura máxima de 3,3 °C.

A água carbonatada foi acidificada com ácido cítrico monohidratado, até atingir pH 3,0 (concentração molar: $5,9 \cdot 10^{-3}$ M) e foram utilizados cloreto de sódio p.a. e sulfato de cobre pentahidratado p.a para o preparo das soluções apresentadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Soluções utilizadas para envase das latas de alumínio.

Solução Modelo ⁽¹⁾ (pH 3,0)	Concentração de cloreto (mg.kg^{-1})	Concentração de cobre ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Altura de enchimento (mm)
Branco	0	0	9
Cl – condição 1	250	0	15
Cl – condição 2	250	0	9
Cu – condição 1	0	25	15
Cu – condição 2	0	25	9
Cl + Cu – condição 1	250	25	15
Cl + Cu – condição 2	250	25	9

(1) Acidificada com ácido cítrico.

Os níveis de enchimento foram definidos com base nos resultados obtidos na etapa de caracterização da lata, através da determinação do volume de ar, e também com base nas recomendações de enchimento fornecidas pelo fabricante da lata, o qual estabelece limite máximo de enchimento de 12 mm em relação ao topo da lata.

6.3.2 Embalagem

Foram utilizadas latas de alumínio de duas peças (DWI), com capacidade volumétrica nominal de 250 mL. Anteriormente ao uso as latas foram caracterizadas em relação ao envernizamento interno (espessura da camada de verniz, camada seca aplicada, identificação do tipo de verniz interno e porosidade) (DANTAS et al., 1996).

A porosidade do envernizamento interno das latas (corpo + fundo) foi determinada pelo método eletroquímico, em equipamento WACO (Wilkins Anderson Co) Enamel Rater Test, aplicando-se uma tensão de 6,2 V após o enchimento das latas com uma solução aquosa de cloreto de sódio 1%, utilizada como eletrólito. A corrente elétrica gerada flui pelas discontinuidades do verniz e sua medida é proporcional às áreas de exposição metálica. A porosidade foi expressa em mA/lata. Foram avaliadas 20 unidades de latas.

A camada seca de verniz aplicado internamente nas latas de alumínio foi determinada gravimetricamente utilizando-se balança analítica Mettler com resolução de 10^{-4} g. A massa da lata foi determinada antes e após a remoção do verniz interno por meio do contato com ácido sulfúrico concentrado. A diferença entre as massas representa a camada seca de verniz, expressa em miligramas por lata. Foram avaliadas 15 latas.

A espessura do verniz interno das latas utilizadas no estudo de estabilidade foi determinada por meio de leitura direta em equipamento marca DeFelsko, série PosiTector 6000 e sonda do tipo FN, Regular, marca Defelsko, modelo 6000 FNS1. Foram tomadas 10 medidas nas três regiões avaliadas do corpo da lata (alto, médio e baixo), ao longo da sua circunferência, como ilustrado na Figura 6.1.

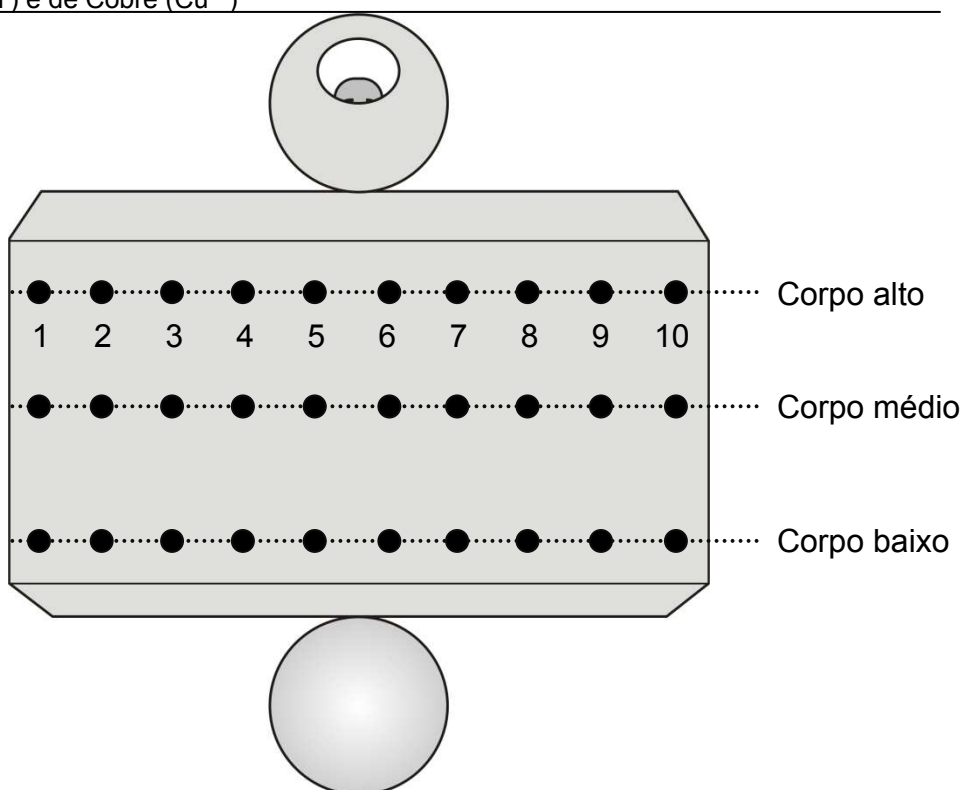


FIGURA 6.1. Identificação das áreas avaliadas quanto à distribuição da espessura do verniz.

O revestimento interno das latas foi identificado por meio de espectroscopia no infravermelho (DANTAS et al., 1996) utilizando-se um equipamento Perkin Elmer modelo Spectrum 100, empregando a técnica de espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) com análise direta do filme de verniz. Os espectros obtidos foram comparados com espectros conhecidos (biblioteca padrão) para identificação do revestimento. Foram realizadas duas determinações.

Anteriormente ao envase da bebida foi realizado o ajuste da recravação do equipamento utilizado para fechamento das latas, utilizando-se um micrômetro para recravação, marca Starrett, modelo 208 MDZ, com resolução de 0,01mm, e

um projetor para análise de recravação, marca WACO (Wilkins Anderson Co), modelo Accuseam 2000.

6.3.3 Determinação de acidez e pH

A determinação do pH foi feita por leitura direta na bebida. Para determinação da acidez pesou-se 10 g de amostra em balança analítica marca Mettler Toledo, modelo AT201, e transferiu-se para um erlenmeyer de 125 ml com 50 mL de água ultrapurificada, e procedeu-se com a titulação utilizando-se solução de hidróxido de sódio 0,1 M, até pH 8,1 (ZENEBO e PASCUET, 2008).

Para ambas as determinações utilizou-se um pHmetro marca Micronal, modelo B474. Foram feitas 10 determinações em cada período em cada amostra, realizadas nas bebidas acondicionadas nas mesmas latas usadas no ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

6.3.4 Determinação de Cloretos, Cobre e Alumínio

A determinação da concentração de cloretos foi realizada por volumetria (ZENEBO e PASCUET, 2008). Uma alíquota de 20 g de amostra foi pesada em cápsulas de platina, previamente limpas, lavadas e secas em chapa de aquecimento. Em seguida foram incineradas em forno mufla com aquecimento por microondas marca Millestone, modelo Pyro touch control, a 550 °C até obtenção de cinzas. As cinzas foram solubilizadas em água ultrapurificada e transferidas para balões volumétricos com capacidade de 100 mL. O pH da solução foi ajustado para a faixa 6,5 - 9,0 com hidróxido de sódio.

Uma alíquota de 10 mL foi titulada com solução de nitrato de prata 0,005 M após adição de cromato de potássio 10%, como indicador. O final do procedimento foi visualizado pelo aparecimento de um precipitado de coloração avermelhada na solução, sendo o resultado expresso em porcentagem de cloreto.

As concentrações de cobre e alumínio nas soluções foram determinadas por leitura direta de solução contendo 22,5 mL de bebida, acidificada com 2,5 mL de ácido nítrico concentrado P.A., através de um espectrômetro de emissão atômica induzida por plasma, marca PerkinElmer, modelo OPTIMA 2000 DV, empregando-se curvas de calibração apropriadas.

Foram feitas 10 determinações a cada período em cada amostra, realizadas nas bebidas acondicionadas nas mesmas latas usadas no ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

6.3.5 Determinação de Volume gasoso e Composição gasosa

A determinação do volume de gás carbônico (CO_2) presente nas latas de bebidas carbonatadas foi realizada seguindo o procedimento descrito na norma F1115-95 (ASTM, 2008), utilizando um manômetro Ashcroft, resolução de 0,5 psi, e o equipamento analisador de ar, marca Zahm & Nagel, modelo “New Style”, e uma bureta volumétrica com capacidade de 25 mL, com o objetivo de determinar a quantidade de CO_2 presente no meio e o volume gasoso, excluindo-se CO_2 , presente no interior da embalagem. O volume gasoso foi determinado, após reação da bebida com uma solução aquosa contendo 30% de hidróxido de sódio, que reage com o CO_2 presente no interior da embalagem (DANTAS et al., 1996).

A determinação da composição gasosa do espaço livre no interior das embalagens basicamente resumiu-se na coleta de alíquotas de 0,3 mL de gás com seringa hermética, através de uma mangueira adaptada ao equipamento Zahm & Nagel, e posterior identificação e quantificação em cromatógrafo a gás Agilent, modelo 7890, operando com detector de condutividade térmica a 150 °C, colunas (Peneira Molecular 13X e Porapak N) a 40 °C e injetor a 70 °C (DANTAS et al., 1996).

Os resultados foram analisados pelo programa Chemstation/Agilent, versão B 03.01, baseado em curvas-padrão feitas com gases de calibração. O resultado foi expresso em termos de porcentagem em volume de gás (% v/v). A determinação foi feita a 22 – 25 °C e 700 – 712 mmHg.

Esses ensaios foram realizados em 05 replicatas para cada amostra em cada período de avaliação.

6.3.6 Avaliação visual interna

A avaliação visual interna (AVI) foi conduzida nas mesmas latas utilizadas no ensaio de determinação do volume gasoso e composição gasosa, com o objetivo de verificar a aparência da superfície interna e localização de regiões com alterações. O ensaio foi conduzido nas latas após a sua abertura lateral e remoção parcial da tampa e do fundo, permitindo assim a visualização de toda a sua superfície interior.

6.3.7 Porosidade

A porosidade do revestimento interno das latas (corpo + fundo) após o contato com as soluções, nas épocas definidas para avaliação ao longo do período de estocagem, foi determinada conforme descrito no item 6.3.2. Foram avaliadas 10 unidades de latas de cada amostra a cada período de avaliação.

6.3.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Neste trabalho foi utilizado o sistema de três eletrodos, que consistiu no emprego das latas de alumínio como eletrodo de trabalho (WE), contraeletrodo de aço inoxidável e eletrodo de calomelano (SCE) como referência. Para avaliação das latas, a tampa foi retirada e em uma pequena região do topo da lata foi retirado verniz para que fosse feito o contato elétrico, conforme exemplificado na Figura 6.2. Foram avaliadas 10 unidades de latas de cada amostra. Uma vez que o trabalho foi conduzido com bebida carbonatada, a cada época de avaliação utilizou-se novas latas para realização desse ensaio, que foi conduzido à temperatura de 23 °C.

O ensaio foi conduzido em condições potencioestáticas entre 10^4 Hz e 10^{-2} Hz, com amplitude do sinal senoidal de 10 mV, coletando-se 10 pontos por década. Utilizou-se uma caixa metálica (gaiola de Faraday) e um potencioestato/galvanostato modelo PGSTAT 302N, marca Autolab com analisador de resposta de frequência, e software NOVA versão 1.8 da Autolab. O comportamento corrosivo do sistema em estudo foi avaliado comparativamente entre a embalagem antes do uso e após os períodos de avaliação previstos em

estocagem a 35 °C. Nas latas antes do uso foi utilizada solução de ácido cítrico sem adição de contaminantes (Branco).

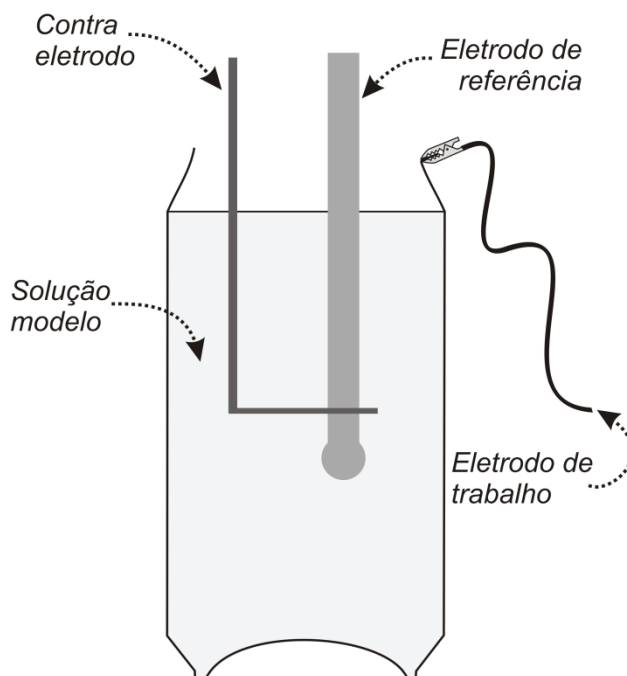


Figura 6.2. Sistema utilizado para realização do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

6.4 Resultados e Discussão

Anteriormente ao envase, as latas de alumínio com capacidade volumétrica nominal de 250 mL foram caracterizadas quanto ao envernizamento interno em termos de porosidade, camada seca, espessura da camada de verniz e identificação do tipo de verniz aplicado.

As amostras foram avaliadas após 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 dias em relação aos seguintes parâmetros: pH, acidez, concentração de cloretos, cobre e alumínio, determinação do volume e composição gasosa, avaliação visual interna,

Comportamento de Latas de Alumínio no Acondicionamento de Bebida Carbonatada Contendo Íons Cloreto (Cl^-) e de Cobre (Cu^{++})
porosidade e espectroscopia de impedância eletroquímica e os resultados obtidos são apresentados a seguir.

6.4.1 Caracterização da embalagem

Na Tabela 6.2 são apresentados os resultados de porosidade obtidos nas latas sem uso. Os resultados apresentaram-se inferiores ao limite máximo recomendado para latas de alumínio, cujo valor médio praticado pelos fabricantes de latas de alumínio é de 2,0 mA/lata. Isso indica que as latas utilizadas nesse estudo eram adequadas em termos de metal exposto, de acordo com os critérios usados pela indústria.

Tabela 6.2. Porosidade da lata sem uso usada no acondicionamento das soluções simulantes, em mA/lata⁽¹⁾.

Média	Desvio-padrão	Intervalo de variação
0,1	0,1	0,0 – 0,6

(1) Resultado de 20 repetições.

Na Figura 6.3 também são apresentados os resultados na forma de diagrama de distribuição por frequência para cada valor de porosidade. Observa-se que em 70% das unidades analisadas não foi detectada porosidade no verniz e o maior valor individual, correspondente a 0,6 mA/lata, ocorreu em uma única lata.

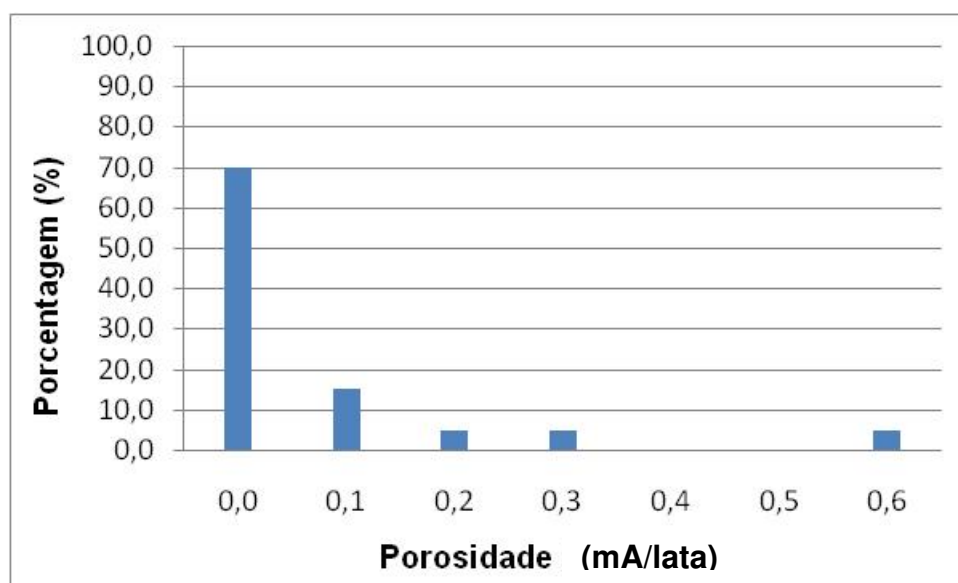


FIGURA 6.3. Distribuição de latas analisadas em termos de porosidade.

Na Tabela 6.3 é apresentado o resultado da determinação de camada seca do verniz interno da lata. Essa medida foi realizada no corpo da lata. Como as latas usadas nesse trabalho tinham capacidade volumétrica nominal de 250 mL, os resultados obtidos estão equivalentes aos resultados averiguados em latas de alumínio para acondicionamento de refrigerante, com capacidade volumétrica nominal de 350 mL, onde normalmente são verificados valores entre 100 mg/lata e 120 mg/lata.

Tabela 6.3. Camada seca de latas de alumínio DWI com capacidade volumétrica de 250 mL, em mg/lata⁽¹⁾.

Média	Desvio-padrão	Intervalo de variação
85,50	5,48	79,30 – 93,10

(1) Resultado de 15 repetições.

Na Figura 6.4 é apresentado o resultado da espessura da camada de verniz interno aplicada no corpo das latas de alumínio. Como mencionado na metodologia, o corpo da lata foi separado em três regiões (alto – localizado próximo da tampa, médio e baixo – localizado próximo ao fundo da lata) para que fosse possível observar se havia alteração de espessura do revestimento polimérico aplicado na lata.

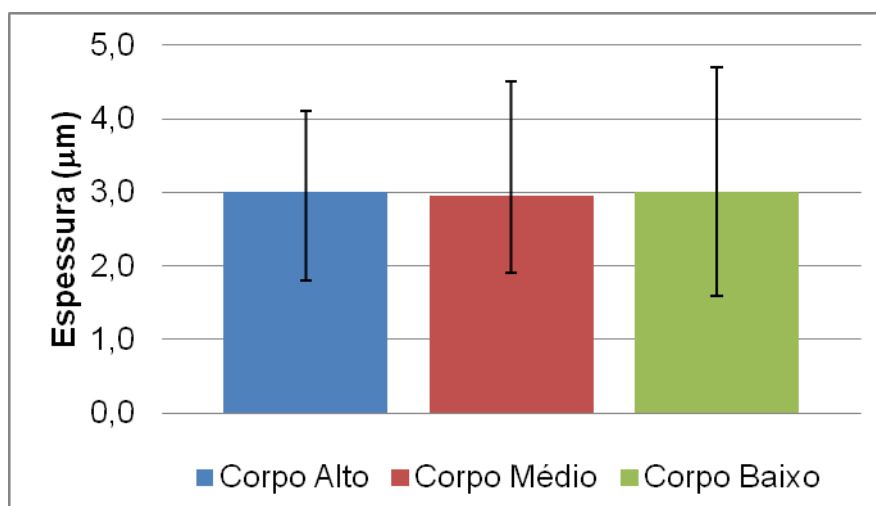


FIGURA 6.4. Espessura da camada de verniz nas diferentes regiões da lata.

O valor médio verificado foi de 3,0 μm , sendo observados na região próxima ao fundo valores um pouco mais elevados. Esse resultado é normal, pois a aplicação de verniz ocorre por spray em duas etapas, sendo um primeiro direcionado ao fundo da lata e outro na sequência no corpo, e ocorre algum escorrimento até a sua cura, resultando nessa pequena variação observada na região inferior da lata.

O tipo de verniz utilizado nas latas de alumínio foi identificado através de espectroscopia no infravermelho, identificando-se os grupos funcionais presentes no material polimérico e comparando os espectros obtidos contra espectros de material padrão conhecido (biblioteca). Na Figura 6.5 é apresentado um espectro representativo dos obtidos da amostra analisada, onde se verifica perfil compatível com verniz epóxi-acrilado.

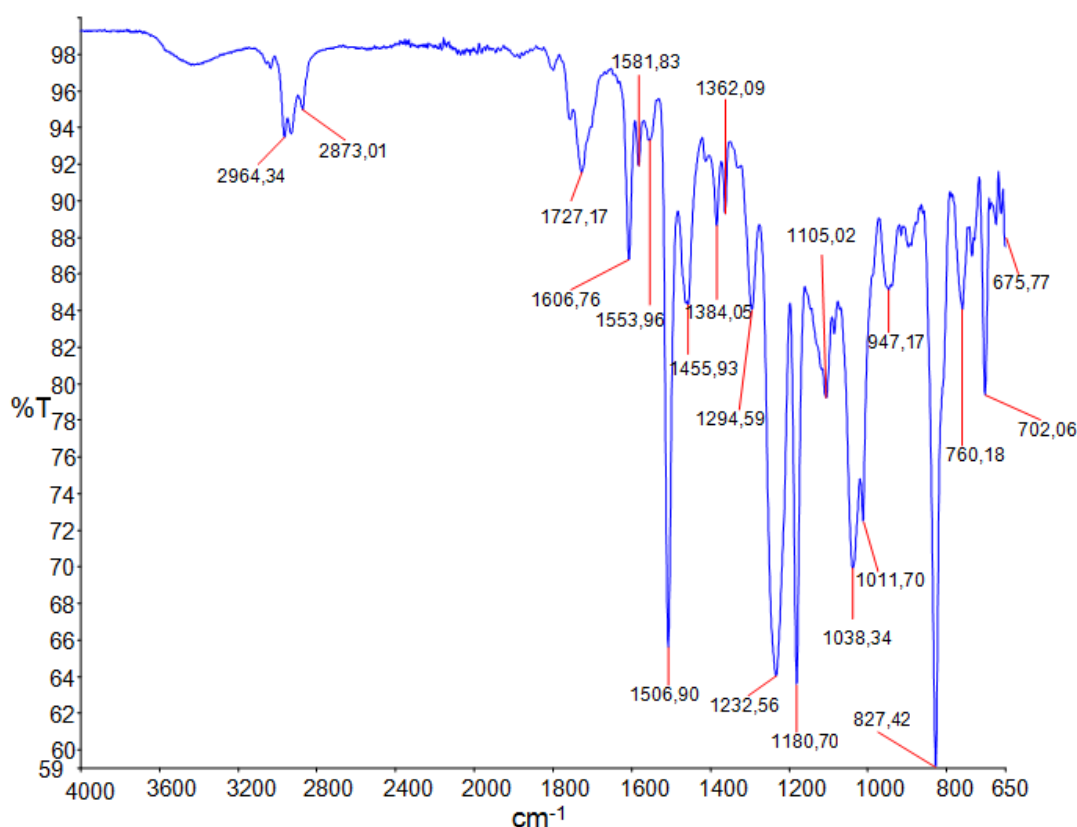


FIGURA 6.5. Espectro de absorção no infravermelho.

Antes e durante o envase da bebida carbonatada foi verificada a condição de recravação das latas, a fim de assegurar a adequação da embalagem ao

produto e verificar a ocorrência de alteração nas condições operacionais do equipamento durante a recravação do elevado número de embalagens utilizadas.

A recravação realizada durante todo o envase foi adequada, não tendo ocorrido alteração do perfil e da sua espessura até o final do acondicionamento das bebidas, conforme ilustra a Figura 6.6.

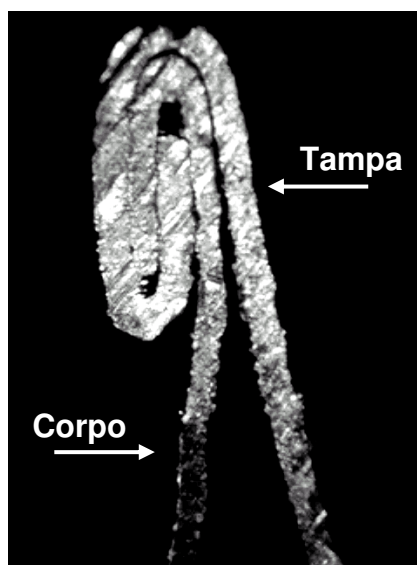


FIGURA 6.6. Perfil da recravação das latas que acondicionaram a bebida carbonatada.

6.4.2 Determinação de pH e acidez

Na Figura 6.7 são apresentados os resultados médios da determinação de pH para todas as amostras analisadas e o intervalo de variação da determinação (barras). Todas as soluções estudadas foram preparadas para apresentar pH 3,0. Através dessa figura observa-se que todas as amostras permaneceram com valores médios de $3,0 \pm 0,1$ durante todo o período de estocagem. Nessa avaliação não foi observada nenhuma tendência a alterações do pH que

pudessem se relacionar a reações entre a lata e a solução modelo, sendo possível que a variação encontrada seja decorrente da variação intrínseca da determinação de pH realizada.

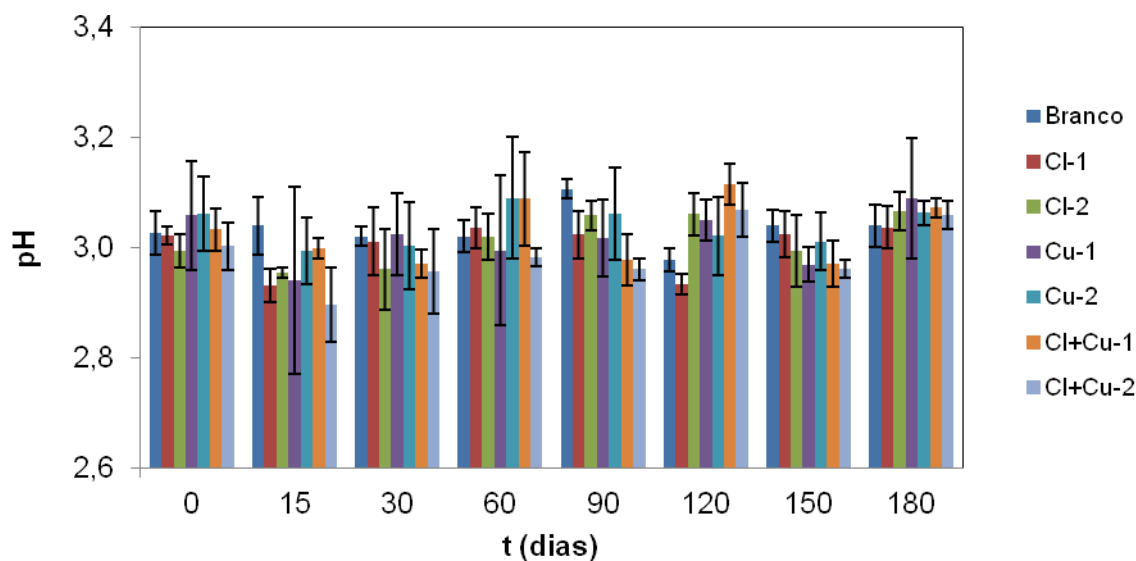


Figura 6.7. Valores de pH em função do tempo de estocagem a 35 °C para as amostras estudadas.

Com relação à acidez, cujos resultados estão apresentados na Figura 6.8, também não foi observada alteração, que pudesse ser associada à interação da embalagem com a solução acondicionada.

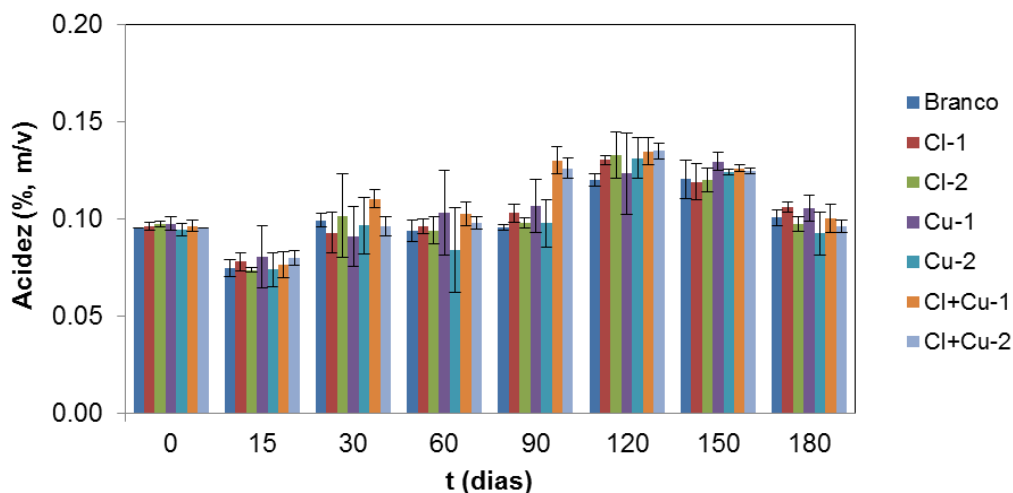


Figura 6.8. Acidez, expressa em % de ácido cítrico, em função do tempo de estocagem para as amostras estudadas.

6.4.3 Determinação de cloretos, cobre e alumínio

As determinações de cloreto e de cobre foram realizadas com objetivo de acompanhar possíveis variações, que estivessem associadas ao desenvolvimento de corrosão da embalagem, de forma a colaborar no entendimento da ação desses elementos.

Uma vez conhecida a concentração nominal da solução, que era de 250 mg.kg^{-1} para todas as soluções que tinham adição de cloreto, observa-se através da Figura 6.9 que a concentração desse elemento sofreu pequena alteração ao longo dos 180 dias de estocagem. O valor médio determinado ao longo do período para todas as amostras com adição de cloreto foi de 274 mg.kg^{-1} . Essa variação em relação ao valor nominal de 250 mg.kg^{-1} pode ter resultado da etapa de

enchimento das latas, que embora cuidadosamente preparada foi realizada manualmente.

Uma vez que o cloreto participa ativamente do processo de corrosão, resultando na formação de um precipitado com hidróxido de alumínio ($\text{Al(OH)Cl}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_2\text{Cl} + \text{H}^+$) no entorno da região de corrosão, uma das hipóteses era que o acompanhamento da concentração de cloreto fornecesse um indicativo do processo de corrosão. Uma vez que soluções que continham a combinação de cloreto e de cobre apresentaram desde o começo da estocagem alterações intensas na embalagem, esperava-se que pudesse ser observada uma diminuição da concentração de cloreto na bebida em função do tempo, decorrente da sua deposição na região de corrosão. No entanto, a Figura 6.9 demonstra que esse fato não ocorre.

No caso da quantificação do cobre, ilustrada na Figura 6.10, também não foi possível estabelecer uma correlação entre a variação da concentração desse elemento com o desenvolvimento de corrosão observada de forma severa nas duas amostras que continham “Cl + Cu”. Valores médios quantificados para cada amostra se mantiveram bem constantes, havendo sobreposição da barra de erros, indicando que os valores quantificados foram similares entre todas as amostras que apresentavam adição intencional de cobre. O limite de quantificação (LQ) do método empregado foi de $5 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Esse valor foi considerado no gráfico apresentado na Figura 6.10, para as soluções branco, Cl – condição 1 e Cl – condição 2 que não receberam adição de cobre e cuja concentração desse íon permaneceu abaixo do LQ, não tendo sido apresentada a barra de erro, por não ser aplicável nessa situação.

Isso indica que a quantidade de cloreto e de cobre que participa da reação de corrosão é muito pequena. Considerando-se que a reação vai ocorrer em pontos de fragilidade do verniz, que são muito pequenos, a quantidade requerida desses elementos para iniciar o processo corrosivo é muito baixa e não quantificável pelas técnicas analíticas empregadas.

A quantificação do alumínio foi realizada com objetivo de verificar sua evolução ao longo do tempo de estocagem, em função das condições de cada amostra.

O processo de interação de embalagens de alumínio com alimentos resulta na migração desse elemento para o produto acondicionado. No processo de corrosão o metal que atua como anodo recebe elétrons da região catódica, resultando na formação da espécie catiônica e sua passagem ao meio, ocorrendo dessa forma a migração do alumínio da lata para o produto.

Na Figura 6.11 fica evidente a relação entre a migração do alumínio, o tempo de estocagem e as condições de cada amostra. Todas as amostras apresentaram aumento no valor desse metal ao longo do período de estocagem, porém se observa com destaque a evolução na concentração de alumínio quantificada nas amostras com a combinação de cloreto e cobre, a qual atinge ao final da estocagem valores médios aproximados de 7 a 9 vezes superiores aos das demais amostras.

A quantificação de alumínio também nos fornece outra observação, que é a diferenciação entre as amostras 'Cl + Cu' com níveis diferentes de enchimento. Em todos os períodos estudados, observa-se que as maiores concentrações de alumínio foram quantificadas nas latas com maior volume de espaço livre, ou seja,

maior quantidade de oxigênio, evidenciando a influência deste elemento no processo de corrosão da embalagem.

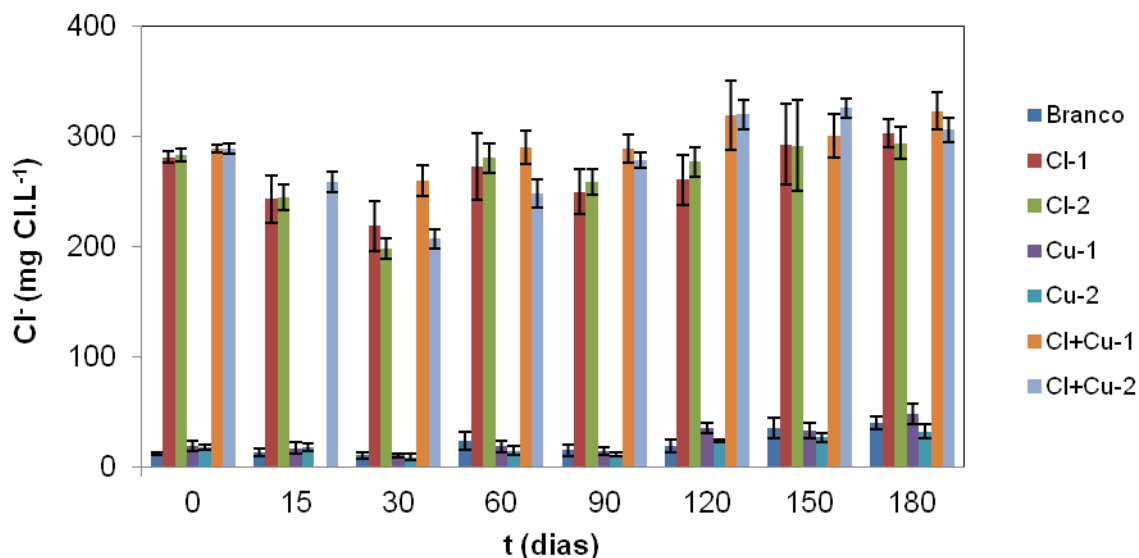


Figura 6.9. Concentração de cloreto, expressa em mg.kg^{-1} , em função do tempo de estocagem para as amostras estudadas.

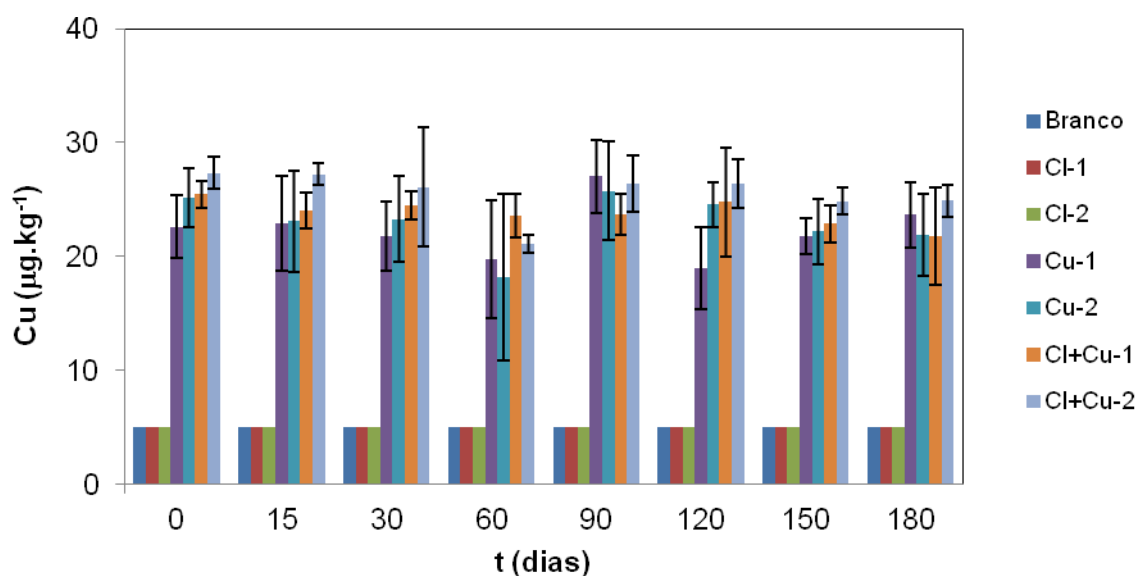


Figura 6.10. Concentração de cobre, expressa em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, em função do tempo de estocagem para as amostras estudadas.

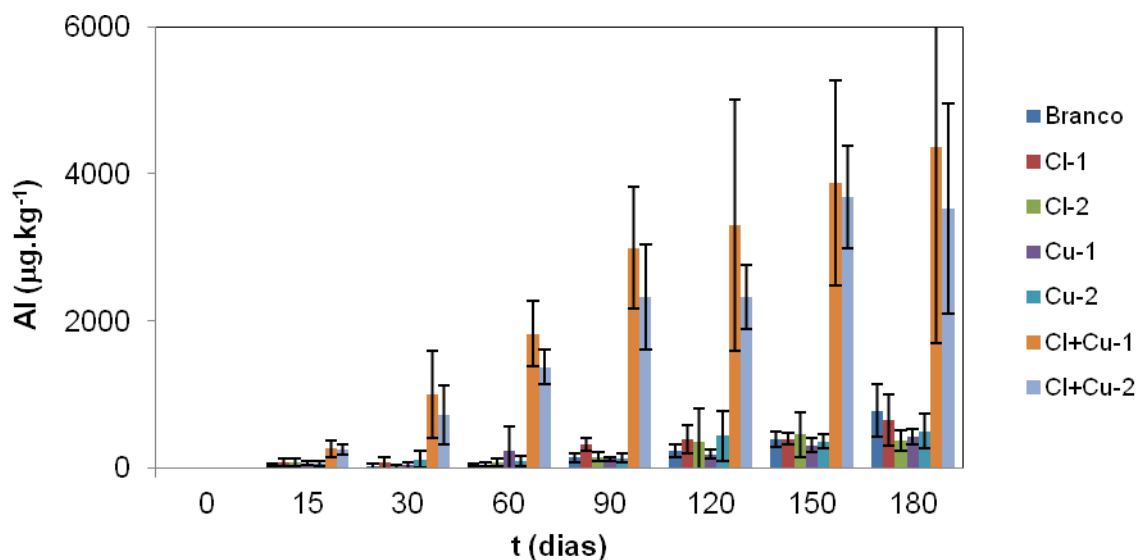


Figura 6.11. Concentração de alumínio, expressa em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, em função do tempo de estocagem para as amostras estudadas.

6.4.4 Determinação do volume e composição gasosa

Todas as amostras foram preparadas com dois níveis de enchimento, como descrito anteriormente, em relação ao topo das embalagens. As amostras da 'condição 1' apresentavam altura de espaço livre de 15 mm, equivalente a volume do espaço livre médio de 25 mL. As amostras da 'condição 2' apresentavam altura de espaço livre de 9 mm, equivalente a volume médio de 11 mL, como pode ser observado na Figura 6.12a.

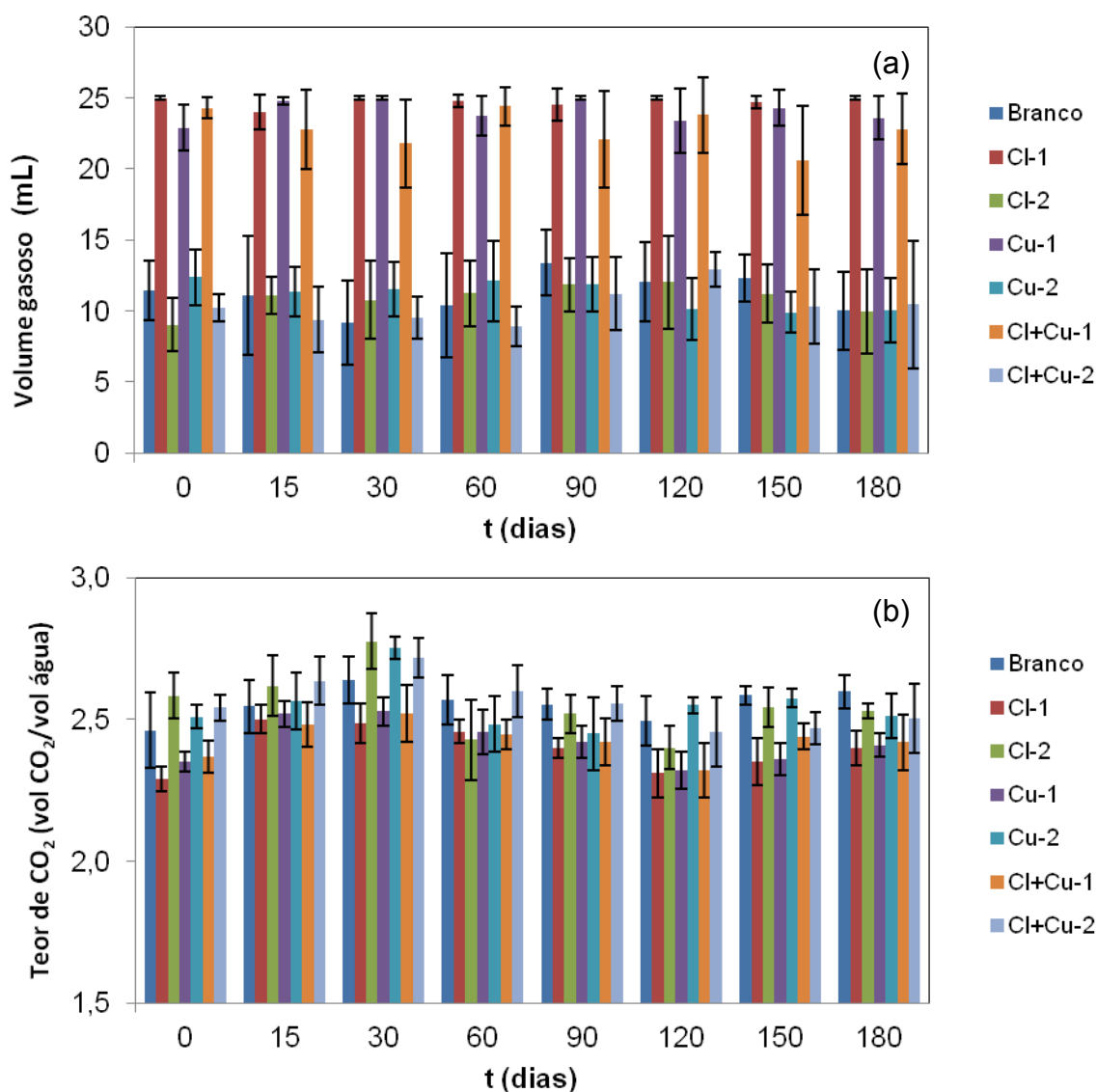


Figura 6.12. Volume gasoso (a) e teor de carbonatação (b) das amostras analisadas, em função do tempo de estocagem.

Com relação ao teor de carbonatação, ilustrado na Figura 6.12b, as amostras apresentaram em média 2,5 volumes CO₂/volume de água. Esse teor é inferior ao verificado em refrigerantes acondicionados em latas, que geralmente é de 3,3 – 3,5 volumes, embora seja similar às bebidas de baixa carbonatação

disponíveis no mercado brasileiro. É importante observar que ao longo dos 180 dias de condicionamento das embalagens a 35 °C não foi observada perda de carbonatação das bebidas.

Na Figura 6.13 são apresentados os resultados da quantificação de oxigênio e hidrogênio no espaço livre das latas, das sete amostras estudadas, ao longo dos 180 dias de estocagem.

A concentração de oxigênio (O_2) no espaço livre das embalagens de alimentos é um parâmetro de interesse, pois esse gás participa de reações de oxidação e influencia o crescimento microbiano. No caso de latas de alumínio para bebida, conhecer e controlar a quantidade de oxigênio disponível no interior da embalagem é um ponto questionado pelos fabricantes de embalagens e produtores de bebida, uma vez que se sabe que o oxigênio atua como despolarizante, favorecendo a evolução do processo de corrosão do alumínio.

Analisando os dados apresentados na Figura 6.13 observa-se uma pequena tendência de diminuição na concentração do oxigênio ao longo do período de estocagem para as latas contendo a solução Branco, e as soluções com cloreto ou com cobre isoladamente. No entanto, fica evidenciada nessa figura a redução da concentração de oxigênio nas latas que continham adição dos elementos cloreto e cobre simultaneamente.

Essa diminuição na concentração de oxigênio indica a participação desse gás no processo de corrosão do alumínio, pois as latas contendo as soluções com adição desses elementos rapidamente apresentaram sinais de interação entre a embalagem e o produto acondicionado, tais como a ocorrência de pontos de corrosão e perfuração da embalagem, nos casos mais severos.

A quantificação de hidrogênio em estudos de estabilidade é essencial, pois a formação desse gás é resultado do processo de corrosão do metal (DANTAS, GATTI e SARON, 1999), portanto a sua presença no interior da embalagem indica que há desenvolvimento de corrosão da lata.

Assim como no gráfico que ilustra o comportamento do oxigênio, destaca-se a evolução de hidrogênio nas latas que acondicionavam a bebida com adição concomitante de cloreto e cobre, principalmente após 90 dias de estocagem, que corresponde à metade da vida útil do produto simulado. Nas demais latas a concentração de hidrogênio permaneceu abaixo do limite de quantificação da metodologia empregada, que foi de 0,42% v/v.

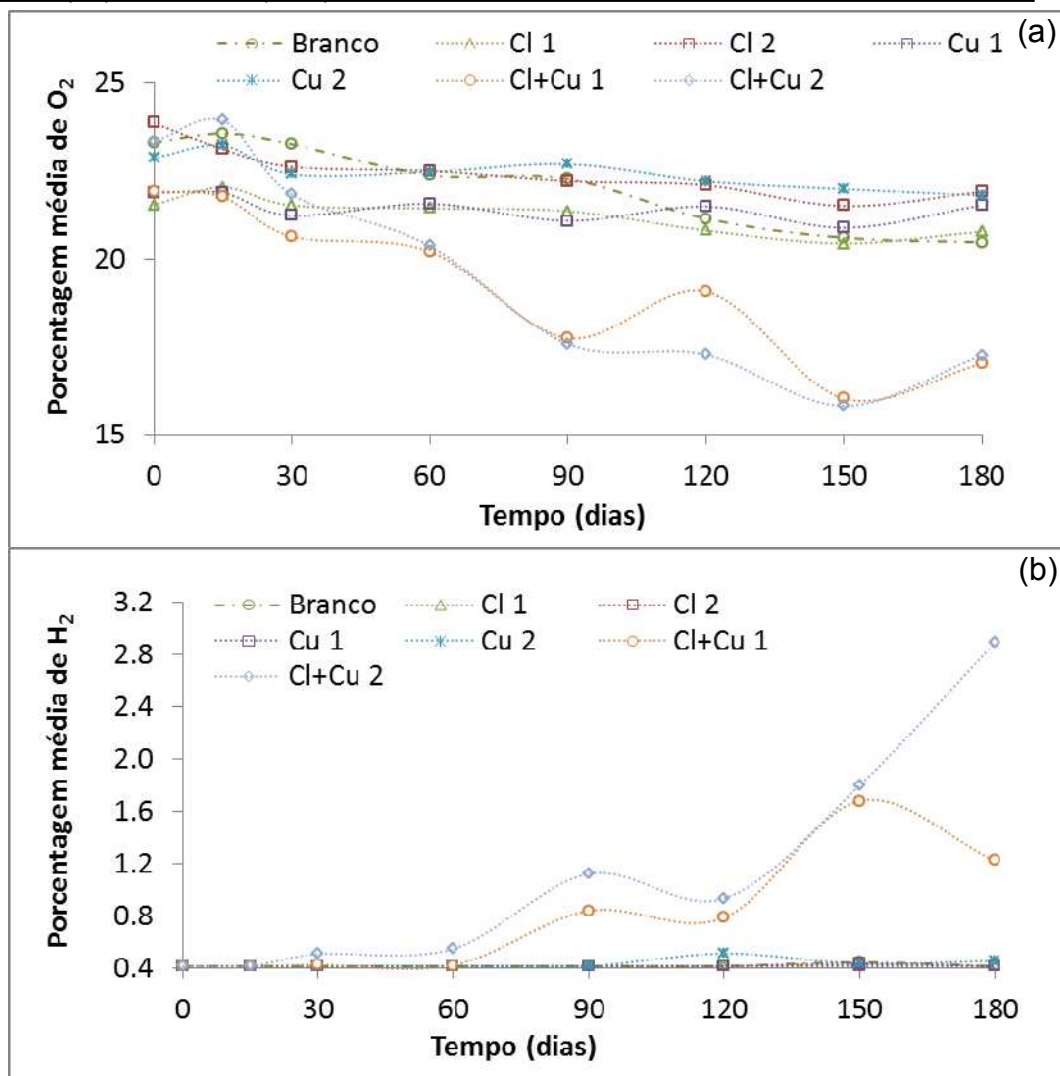


Figura 6.13. Concentração de oxigênio (a) e hidrogênio (b) no espaço livre das latas, em função do tempo de estocagem.

6.4.5 Avaliação visual interna

As latas utilizadas para determinação do volume e da composição gasosa foram avaliadas visualmente para observar as alterações na face interna, resultante do processo de interação da bebida com a embalagem.

Ao longo dos 180 dias de estocagem não foram observadas alterações superficiais extensas, mas sim pontos muito pequenos de corrosão, que em diversas latas resultou na perfuração da parede e perda do produto acondicionado.

Após 180 dias a 35 °C, para as latas em contato com a solução Cl + Cu – condição 1 ocorreu vazamento em 35% das unidades, para a amostra Cl + Cu – condição 2 ocorreu perda de 25% das latas e para as latas contendo a solução Cl – condição 1 foi verificada perfuração de 1% das latas que acondicionavam essa solução. Para as demais amostras não foi verificado vazamento das latas.

Esses pontos de corrosão localizada começaram a ser observados já no começo da estocagem (15 dias a 35 °C), nas latas que continham as soluções modelo contendo a mistura dos elementos cloreto e cobre. No entanto, essa interação intensa da embalagem com o meio acondicionado já havia resultado pouco antes na perfuração da lata. Essa observação se deve ao fato que após 12 dias de condicionamento foram observados os primeiros vazamentos em latas que continham as soluções com cloreto e cobre. A ocorrência desses vazamentos permaneceu até cerca de 120 dias de condicionamento, embora a quantidade de latas perfuradas por período foi diminuída gradativamente.

Até 90 dias só foram observadas alterações em latas contendo a solução ácida com a mistura dos dois elementos (Cl + Cu), sendo que essas alterações sempre foram observadas na forma de corrosão localizada, como observado nas imagens apresentadas na Figura 6.14. A maioria dos pontos de corrosão estava localizada na parede da lata, porém foram observados também na região do domo (fundo da lata) e poucas vezes na parte superior da parede, próximo à tampa. Aos

120 e 150 dias, foi observada corrosão na parede das latas contendo bebida adicionada de cloreto (condição 1). Após 180 dias foi observado o aparecimento de ponto de corrosão em uma lata contendo solução com adição de cobre (condição 2). A Figura 6.14 ilustra alguns exemplos das alterações observadas.

É importante mencionar que a maioria dos pontos de corrosão se desenvolveu na parede e no fundo da lata. Diante da informação de que o oxigênio participa do processo de corrosão do alumínio e sabendo-se do seu consumo ao longo do tempo de estocagem, era esperado que a corrosão se desenvolvesse na região de maior disponibilidade de oxigênio, no caso o topo da lata e, principalmente, na linha d'água, que é a região de interface entre o ar e a solução e mais sujeita ao desenvolvimento de corrosão.

Em vista dos resultados obtidos na avaliação da composição gasosa e da avaliação visual das latas, uma das possibilidades é que ao longo do período de estocagem, quando as latas permaneceram estáticas por muito tempo, possa ter ocorrido deposição das substâncias adicionadas intencionalmente na solução, ocasionando o desenvolvimento de corrosão na região inferior da lata, resultando no consumo local de oxigênio, seguido de dissolução do oxigênio do espaço livre, em função da diferença de concentração desse gás gerada no meio aquoso.

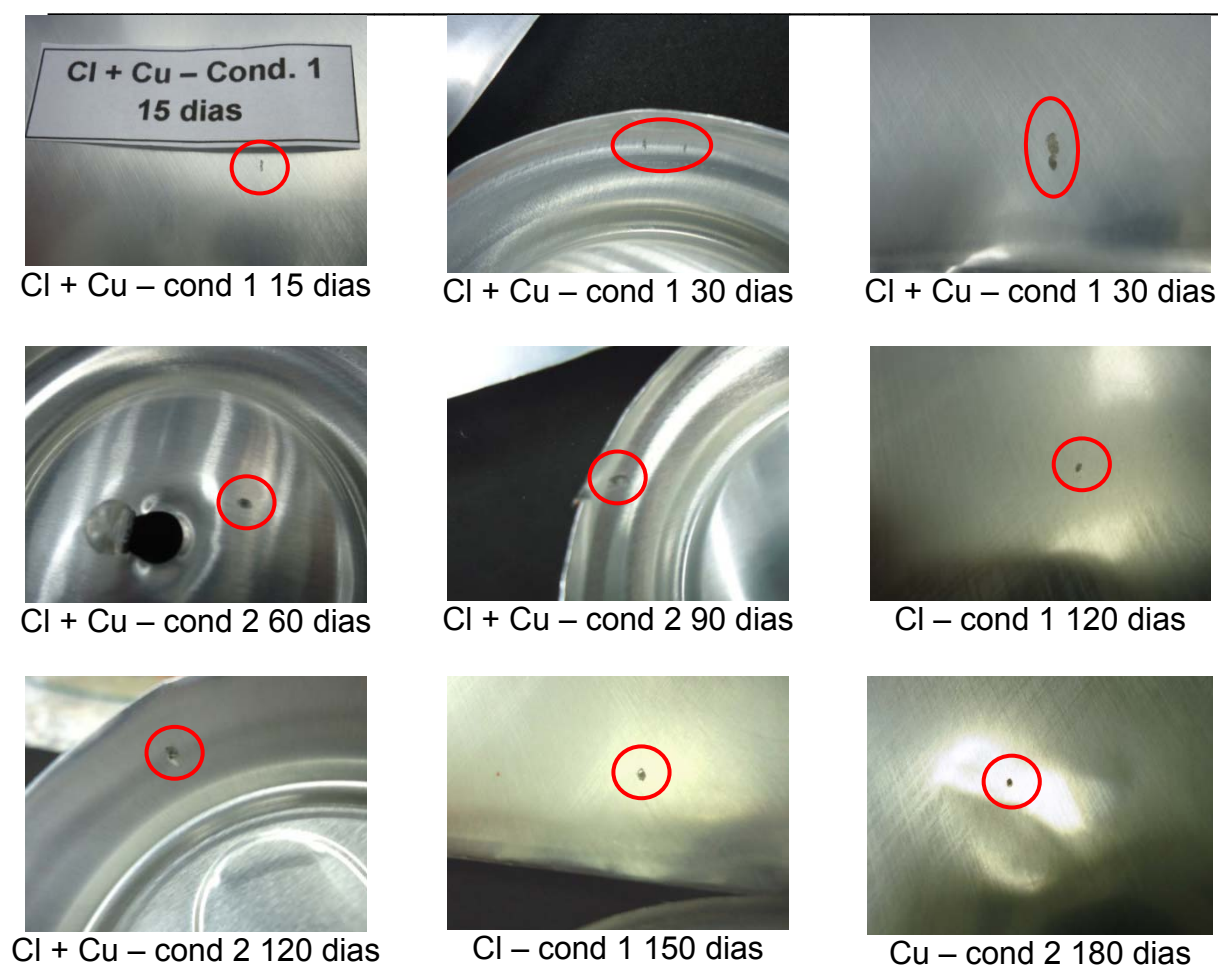


Figura 6.14. Exemplos de alterações observadas durante os 180 dias de estocagem a 35 °C, nas diferentes amostras estudadas.

6.4.6 Porosidade

Esse parâmetro foi avaliado ao longo do estudo de estabilidade a fim de verificar possíveis alterações dessa propriedade durante o contato prolongado com simulantes de alimentos. A avaliação foi realizada inicialmente na lata sem uso e a partir dos 15 dias de estocagem foi realizada para todas as amostras avaliadas.

Na Figura 6.15 são apresentados os resultados de porosidade, sendo considerados os valores médios. Poucas latas apresentaram resposta muito elevada (até 106 mA/lata) e não foram consideradas na média para não deslocar para mais os valores representativos do conjunto, pois foram únicas para a amostra que representavam. Todas as amostras analisadas apresentaram ao menos uma lata com resposta de 0,0 mA/lata ao longo dos 180 dias de estocagem. Na Figura 6.15 verifica-se que os valores mais elevados foram observados em diferentes amostras em cada período, embora que em 150 dias foram observados os maiores valores, de forma geral.

Sabe-se que o valor médio praticado pelos fabricantes de latas de alumínio é de 2,0 mA/lata para a lata sem uso destinada ao acondicionamento de refrigerante. Esse valor foi extrapolado apenas no período de 150 dias de estocagem para as amostras Cl – condição 1, Cl + Cu – condição 1 e Cl + Cu – condição 2.

A condição inicial das latas era muito boa (valor máximo encontrado de 0,6 mA/lata) e ao longo da estocagem foram verificados valores mais elevados de metal exposto para todas as amostras. O aumento da porosidade mostrou o efeito da interação produto/embalagem, porém de forma diferente da dissolução de alumínio e incidência de vazamento, que foi maior nas soluções que tinham a combinação de cloreto e cobre.

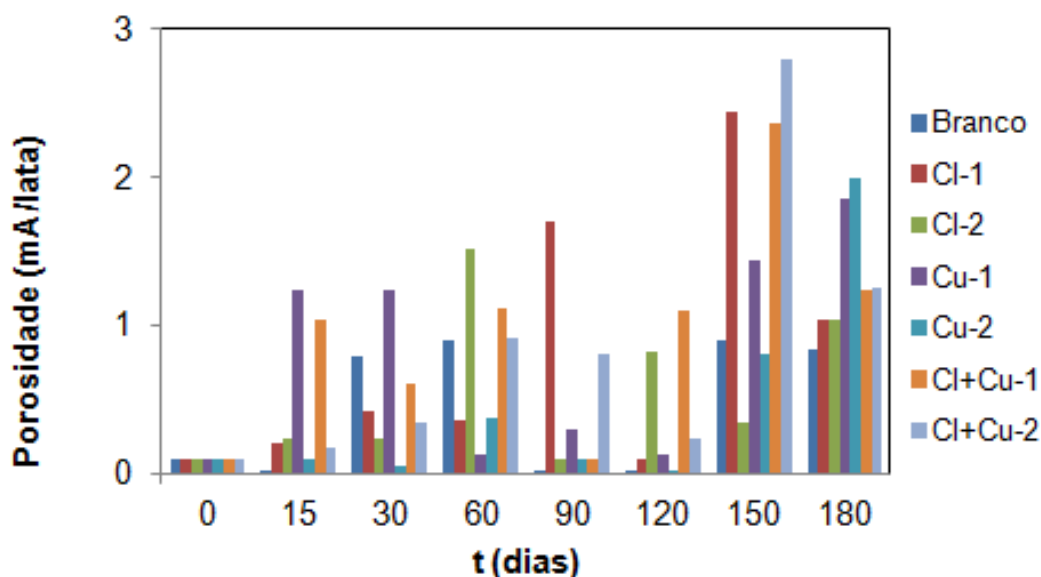


Figura 6.15. Porosidade média, em mA/lata, após diferentes períodos de condicionamento a 35 °C.

6.4.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica de estado estacionário muito aplicada em sistemas eletroquímicos, em especial em sistemas onde ocorre a corrosão (AOKI e MELO, 2009). Os dados de EIE podem ser apresentados na forma de diagramas de Nyquist ou Bode, sendo que no primeiro são apresentados os dados de impedância real versus impedância imaginária, enquanto que no segundo são apresentados os três parâmetros que caracterizam a impedância: frequência, ângulo de fase e módulo da impedância.

Nas Figuras 6.16 a 6.36 estão ilustrados os diagramas de Nyquist (representação das componentes real - Z' - e imaginária - Z'' - da impedância), Bode *Modulus* (módulo da impedância em função da frequência de medição) e

Bode *Phase* (ângulo de fase em função da frequência de medição) obtidos ao longo do estudo para todas as amostras estudadas.

Altos valores no módulo de impedância ($|Z| > 10^7 \Omega$) e ângulo de fase ($\phi > 45^\circ$) são encontrados em revestimentos que apresentam boas ou excelentes propriedades de proteção, quando aplicadas em substratos metálicos. Quanto mais tempo esses valores permanecerem durante o período avaliado no sistema em estudo mais efetiva é a proteção do revestimento contra os processos corrosivos (CARBONINI et al., 1996).

Na avaliação das latas que continham a solução Branco, cujos dados são ilustrados nas Figuras 6.16 a 6.18, foi observado que no começo da estocagem o revestimento apresentava comportamento capacitivo (resposta da impedância no diagrama de Nyquist com pontos quase alinhados com o eixo y – imaginário; reta com declive de -1 no diagrama de Bode Modulus; e ângulo de fase próximo a 90°), característico de um bom revestimento que isola o metal do meio. Ao longo da estocagem ocorre o fechamento gradual do arco capacitivo (Figura 6.16) com diminuição do módulo de impedância (Figura 6.17), que pode então ser associado às alterações relacionadas à interação embalagem/produto, que resultam na diminuição da capacidade de proteção do revestimento ao material metálico. Para essa amostra o módulo de impedância $|Z|$ permaneceu maior que $10^7 \Omega$ até os 150 dias de estocagem. Aos 180 dias de estocagem, duas constantes de tempo (alteração na inclinação da curva, similar à formação de picos) são facilmente identificadas na Figura 6.18.

O surgimento de duas constantes de tempo, que representam o revestimento polimérico e o metal interagindo com o eletrólito, como ilustrado

posteriormente na apresentação dos circuitos equivalentes (Figuras 6.37 e 6.38), confirma a perda da capacidade de proteção pelo verniz expondo o material metálico ao contato com a solução acondicionada nas latas.

É importante relatar que na avaliação realizada nas latas sem uso (considerada como sendo o período inicial de estocagem – zero dia) foi observado o fechamento de arco no diagrama de Nyquist em algumas unidades, indicando que nem todas as latas apresentavam excelente revestimento. Esse fato já havia sido observado na avaliação da porosidade do revestimento das latas sem uso (Figura 6.3).

Os resultados de impedância podem ser associados à migração de alumínio para a bebida, pois essa quantificação foi realizada na bebida acondicionada nas latas usadas para avaliação por EIE. Informações sobre os gases no interior da embalagem também ajudam a entender o comportamento da lata, porém não representam os fenômenos ocorridos nessas amostras, uma vez que foram realizados em latas diferentes.

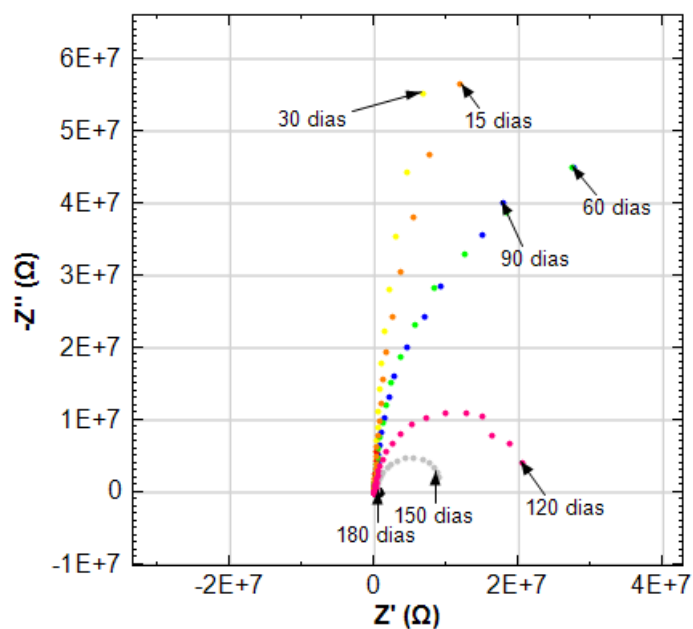


Figura 6.16. Representação de Nyquist para as avaliações realizadas na amostra “Branco” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

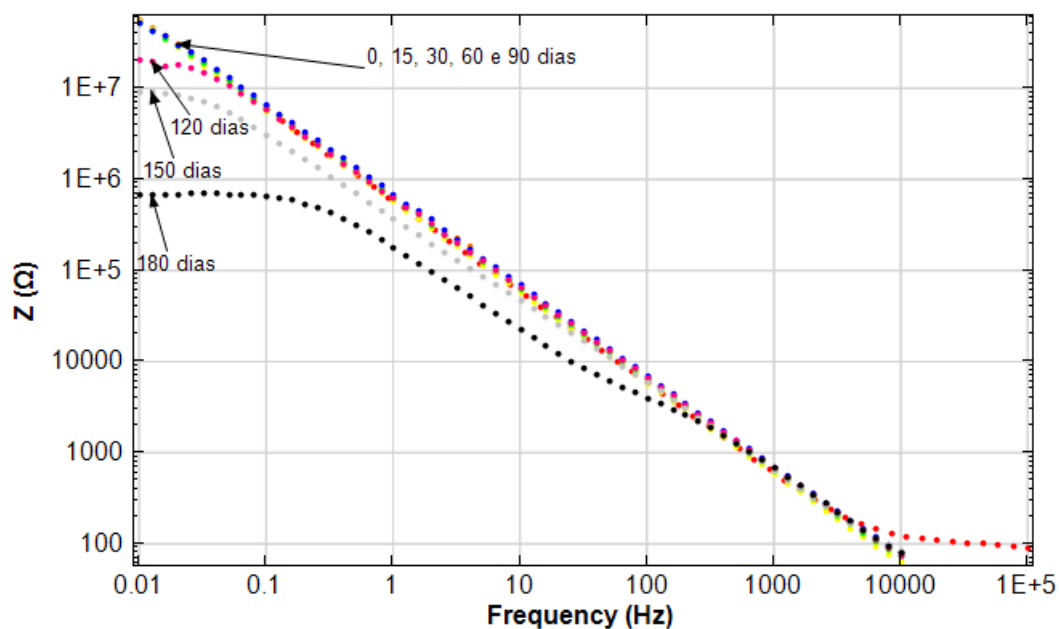


Figura 6.17. Representação de Bode *Modulus* para as avaliações realizadas na amostra “Branco” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

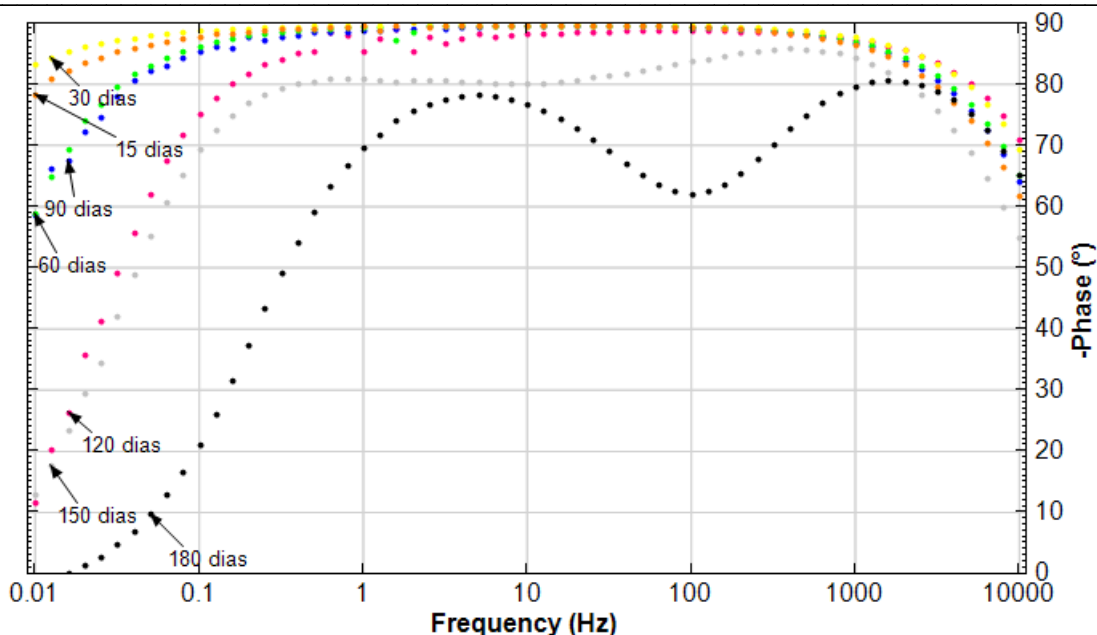


Figura 6.18. Representação de *Bode Phase* para as avaliações realizadas na amostra “Branco” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

Nas latas contendo a solução ácida com adição de íons cloreto (Figuras 6.19 a 6.24) também se observa o fechamento gradual do arco capacitivo nos diagramas de Nyquist e a diminuição do módulo de impedância $|Z|$ e do ângulo de fase φ com o decorrer do condicionamento das amostras.

Dentre as duas condições de enchimento avaliadas, verifica-se que as latas da condição 2, que tem menor espaço-livre e consequentemente menor quantidade de oxigênio disponível, apresentou respostas melhores que a condição de maior espaço-livre, com tendência a fechar o arco capacitivo mais lentamente que a outra condição e mantendo o módulo de impedância maior por mais tempo. A condição 2 também apresentou concentração de alumínio menor que a condição 1, evidenciando neste caso o efeito da condição de enchimento, que foi a condição variável dentre essas amostras.

Para as latas da condição 1 observa-se que aos 180 dias de estocagem a condição da lata parece estar melhor que aos 120 dias. Isso se deve provavelmente a heterogeneidade da amostra e ao fato de não serem avaliadas as mesmas unidades amostrais ao longo do período de estocagem. É possível que outros mecanismos estejam envolvidos no processo de interação embalagem / produto, além da exposição metálica da lata, porém o uso de latas preparadas nas mesmas condições das usadas pela indústria de bebida e a impossibilidade de avaliação das mesmas latas durante todo o estudo, não permitiram uma avaliação mais profunda dos mecanismos envolvidos.

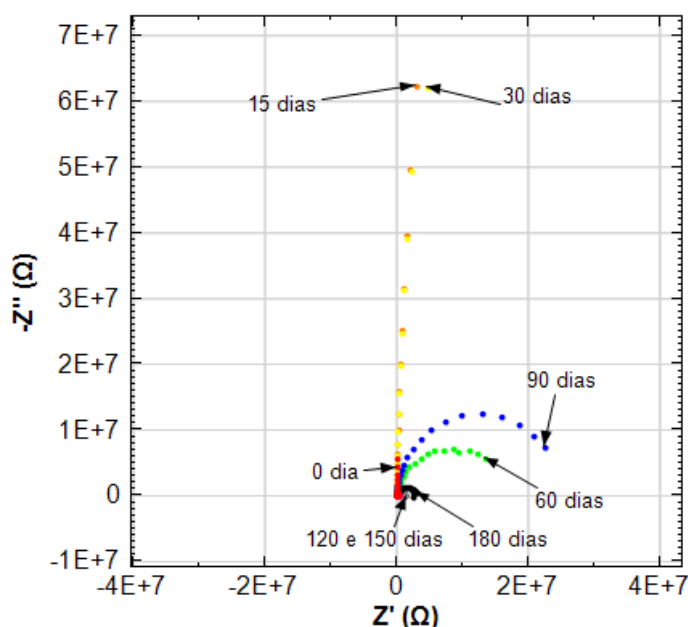


Figura 6.19. Representação de Nyquist para as avaliações realizadas na amostra “Cloro – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

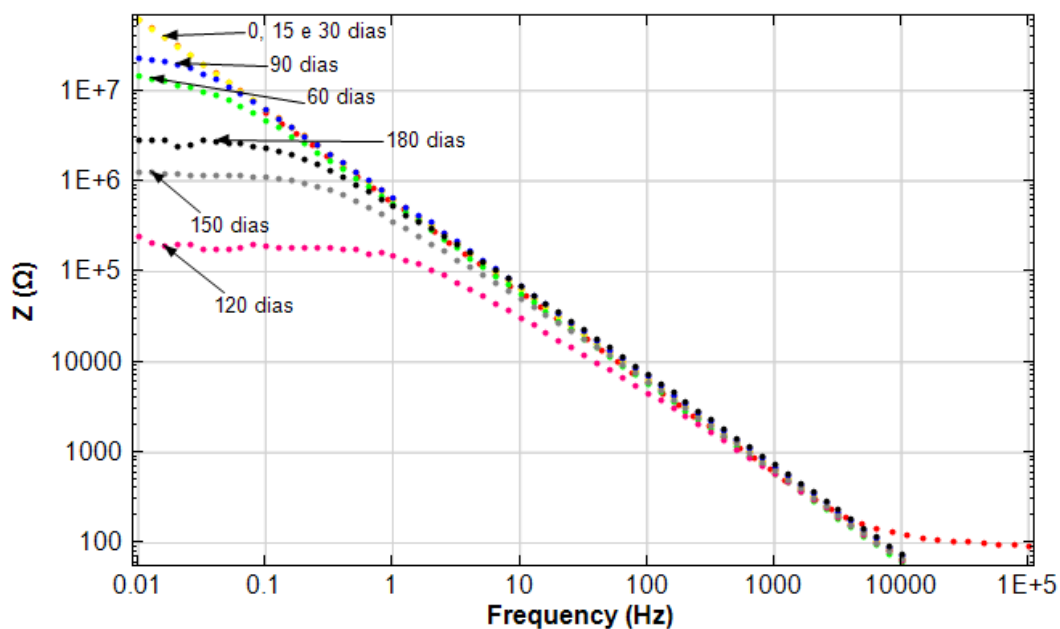


Figura 6.20. Representação de Bode *Modulus* para as avaliações realizadas na amostra “Cloro – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

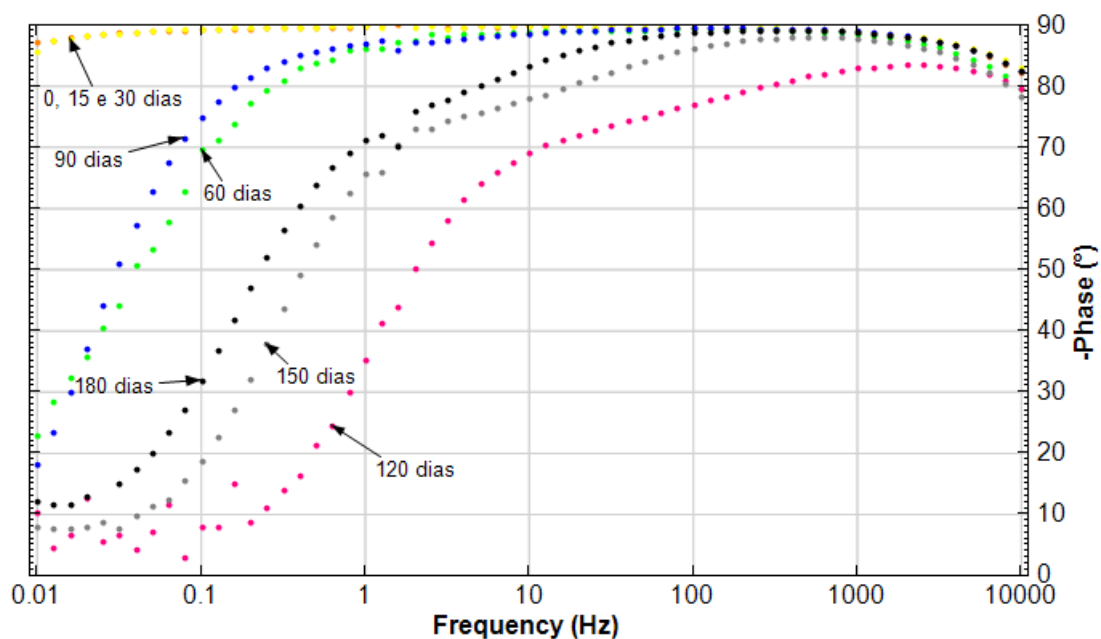


Figura 6.21. Representação de Bode *Phase* para as avaliações realizadas na amostra “Cloro – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

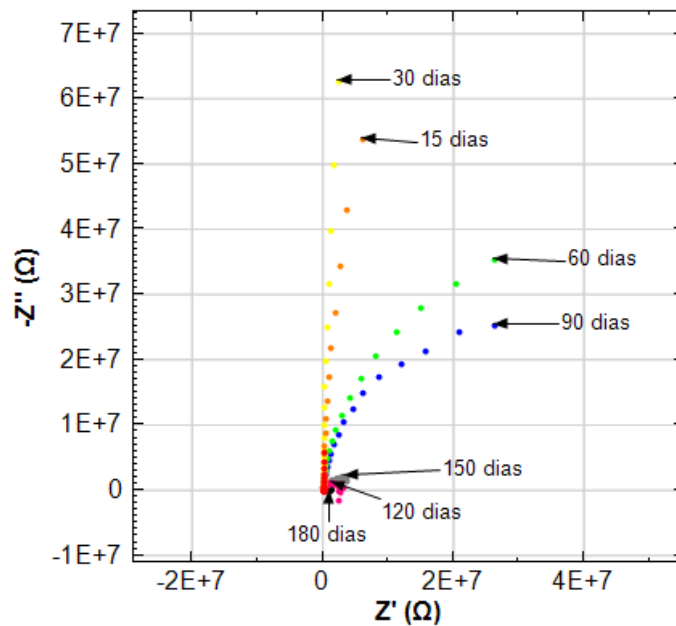


Figura 6.22. Representação de Nyquist para as avaliações realizadas na amostra “Cloro – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

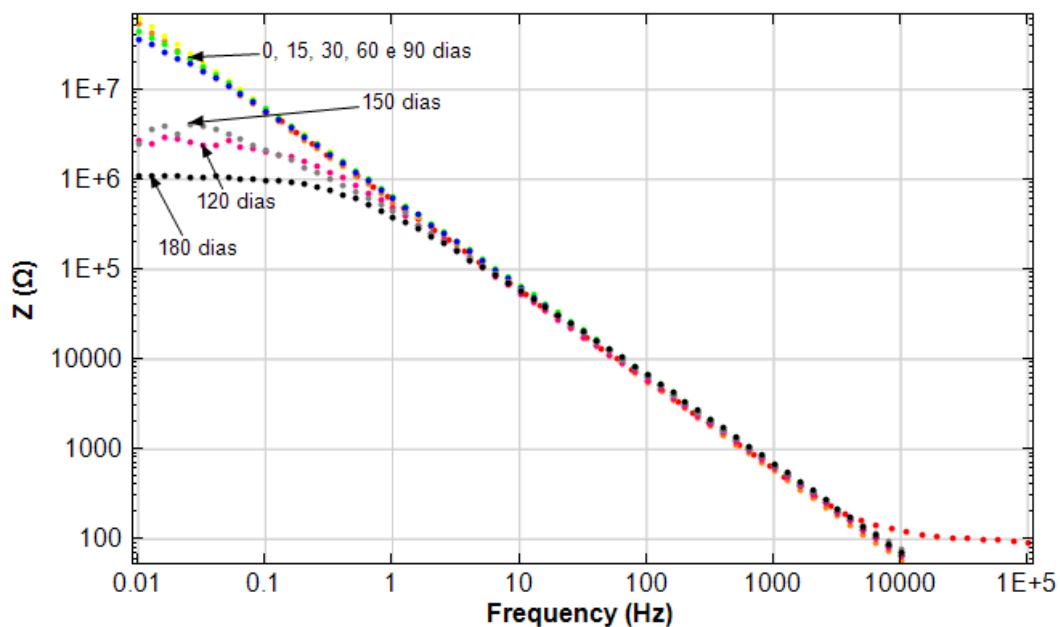


Figura 6.23. Representação de Bode *Modulus* para as avaliações realizadas na amostra “Cloro – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

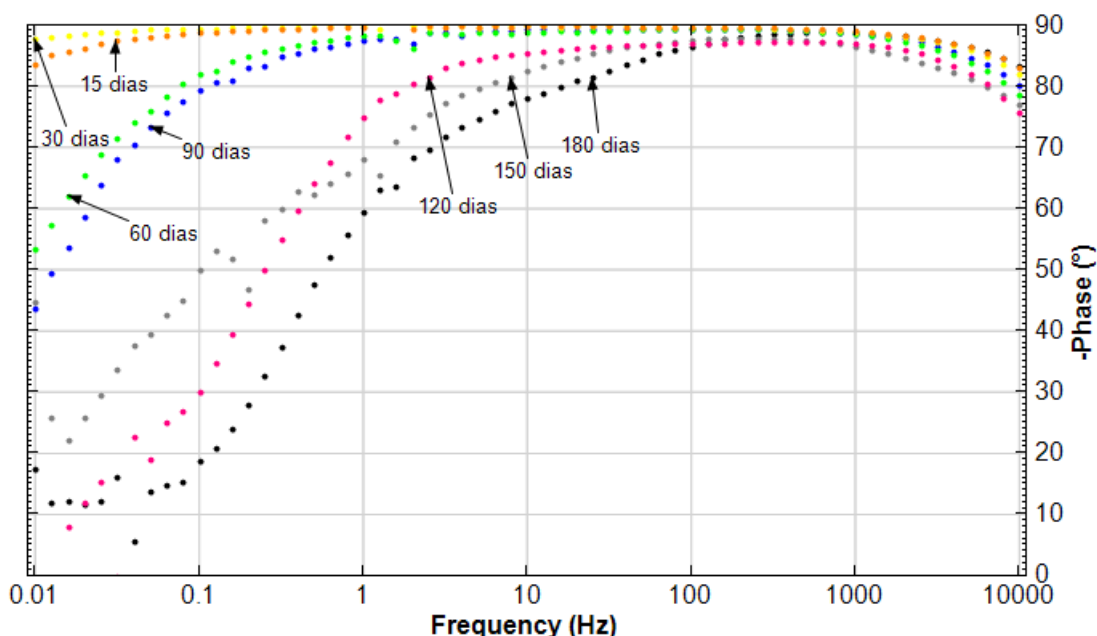


Figura 6.24. Representação de Bode *Phase* para as avaliações realizadas na amostra “Cloro – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

Com relação às latas que tiveram contato com a solução modelo ácida contendo íons cobre, verificou-se que o fechamento do arco capacitivo ocorreu mais lentamente para as latas da condição 1 que para as latas da condição 2 (menor quantidade de oxigênio disponível), apesar da migração de alumínio ter sido muito similar entre as duas condições.

Verifica-se no diagrama de Nyquist (Figuras 6.25 e 6.28) que o fechamento do arco ocorre de forma mais lenta nas amostras contendo íons de cobre que nas amostras contendo íons cloreto. O módulo da impedância e o ângulo de fase também permanecem com valores elevados por mais tempo, em comparação com os dados observados para as latas em contato com cloreto.

A concentração de alumínio nas latas contendo a solução com íons cobre é muito próxima das concentrações observadas para as latas em contato com íons cloreto. O mesmo ocorre com o consumo de oxigênio e evolução do hidrogênio, que apresentaram pouca variação ao longo do período de estocagem.

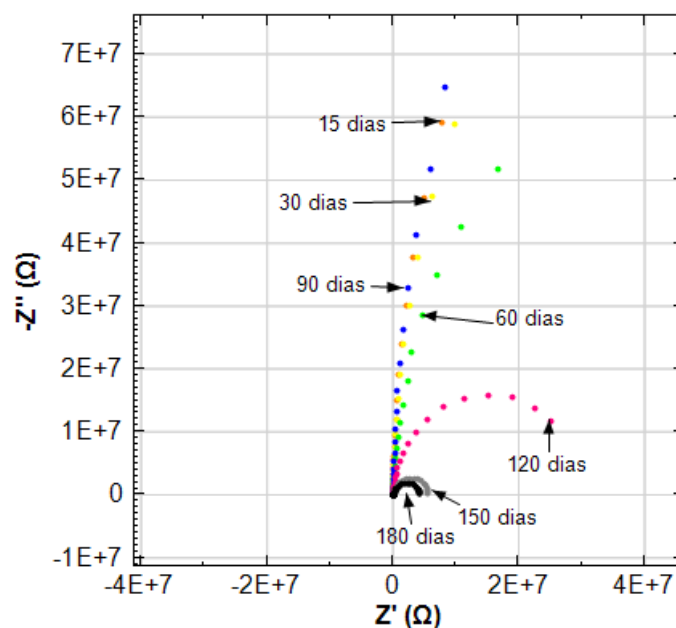


Figura 6.25. Representação de Nyquist para as avaliações realizadas na amostra “Cobre – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

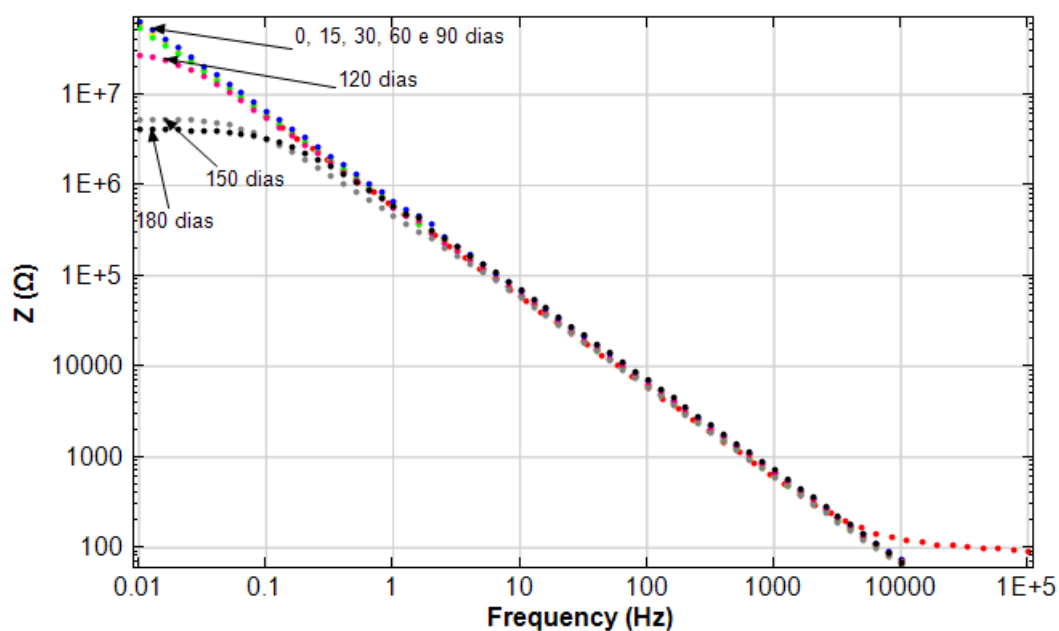


Figura 6.26. Representação de Bode *Modulus* para as avaliações realizadas na amostra “Cobre – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

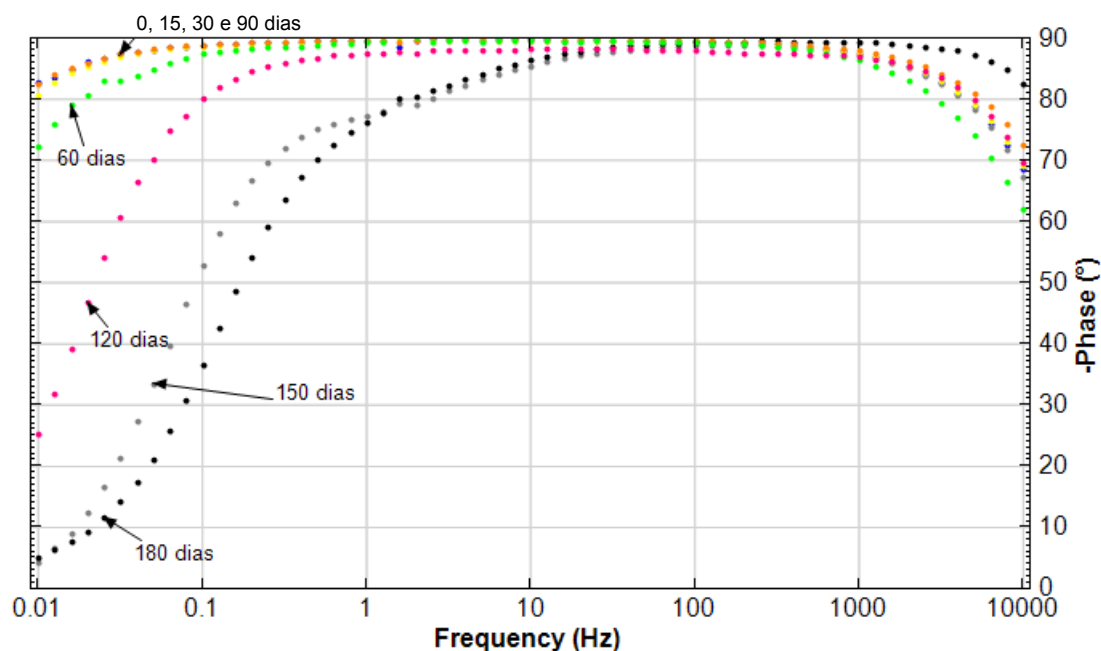


Figura 6.27. Representação de Bode *Phase* para as avaliações realizadas na amostra “Cobre – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

Nas latas com menor espaço-livre (condição 2), observou-se comportamento inesperado para as latas após 180 dias de estocagem, uma vez que os resultados de EIE indicam que o revestimento desta amostra apresentava-se melhor que em épocas mais recentes de avaliação.

É importante destacar novamente que os ensaios não foram conduzidos nas mesmas unidades de latas em todas as épocas do estudo, em função do tipo de produto acondicionado (bebida carbonatada). Uma vez que as unidades analisadas são diferentes e levando-se em conta a heterogeneidade da embalagem, que apresenta pequenos defeitos, tais como a exposição metálica averiguada pelos resultados de porosidade em latas sem uso, é possível que as latas analisadas após 180 dias de estocagem apresentavam uma condição de proteção por parte do envernizamento interno melhor que as latas selecionadas em épocas anteriores para avaliação.

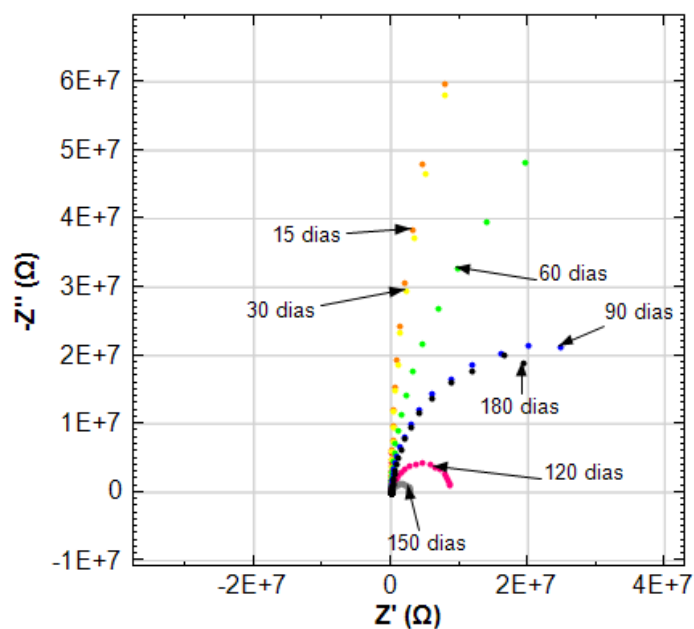


Figura 6.28. Representação de Nyquist para as avaliações realizadas na amostra “Cobre – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

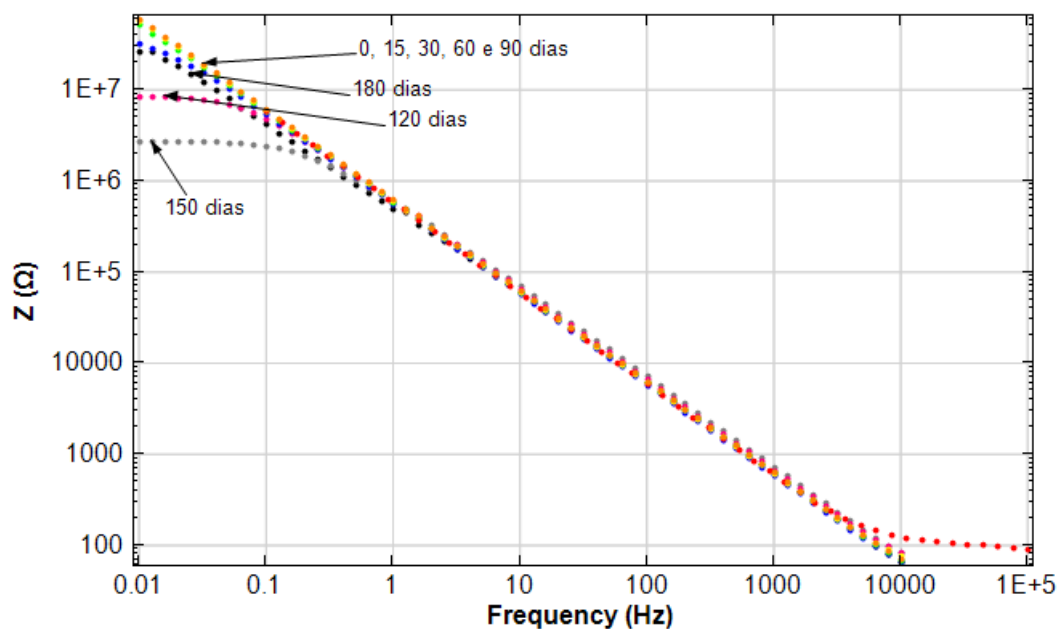


Figura 6.29. Representação de Bode *Modulus* para as avaliações realizadas na amostra “Cobre – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

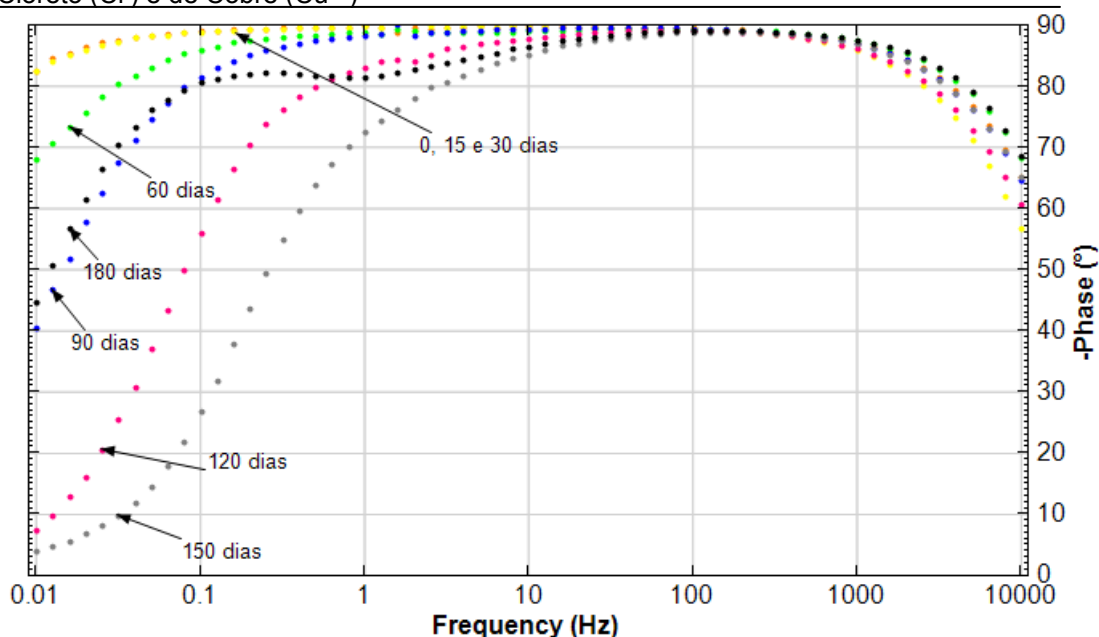


Figura 6.30. Representação de Bode *Phase* para as avaliações realizadas na amostra “Cobre – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

Dentre todas as amostras avaliadas, a pior condição foi verificada nas latas contendo a solução “Cl + Cu – condição 2”, onde em todas os períodos avaliados o módulo de impedância permaneceu baixo.

Os resultados apresentados anteriormente nesse Capítulo, assim como nos Capítulos preliminares, já demonstravam o efeito severo que a solução contendo a mistura de íons cloreto e cobre causava na condição da lata, com o início da perfuração das latas acontecendo após 12 dias de acondicionamento.

Durante os 180 dias de estocagem foram retiradas da câmara de condicionamento latas que, externamente, aparentavam estar íntegras, isto é, sem vazamento ou qualquer outro indício de perfuração. No entanto, em função da agressividade da solução estudada observou-se que em muitas latas o processo corrosivo estava evidentemente ocorrendo, como mencionado na avaliação visual

das embalagens. A avaliação por EIE revelou a ineficácia do revestimento interno da lata quando exposto a este tipo de solução, que já havia sido comprovado por outros ensaios.

Comparativamente às soluções contendo apenas um dos íons estudados, verifica-se o fechamento precoce dos arcos capacitivos representados no diagrama de Nyquist (Figuras 6.31 e 6.34 – condição 1 e 2), indicando perda de proteção do envernizamento e interação da solução modelo com o alumínio. A heterogeneidade das latas é novamente observada pelos comportamentos diferenciados e inesperados, a exemplo da condição 2 onde a época de 15 dias e 180 dias de estocagem são semelhantes.

Nas latas que acondicionaram a bebida contendo os dois íons observa-se menor módulo de impedância e queda acentuada do ângulo de fase em baixa e média frequência, comparativamente às demais soluções estudadas, o que deve ocorrer em função da interação do eletrólito com o material metálico.

Para essas soluções também são bem definidas nos gráficos de Bode *Phase* duas constantes de tempo em frequências menores, evidenciando as reações entre a solução e o metal.

É importante destacar que nessas amostras a evolução de hidrogênio, característica da ocorrência de processo corrosivo na embalagem metálica, verificada através da composição gasosa das latas, foi mais acentuada a partir de 90 dias de estocagem. O consumo de oxigênio nessas embalagens destaca-se a partir dos 60 dias de contato, enquanto a migração de alumínio da embalagem para a bebida acentua-se a partir dos 30 dias de estocagem.

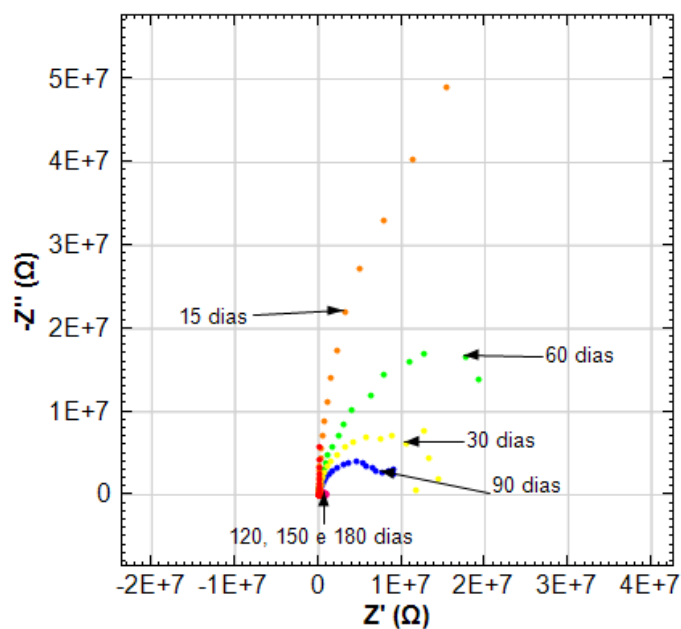


Figura 6.31. Representação de Nyquist para as avaliações realizadas na amostra “Cloro + Cobre – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

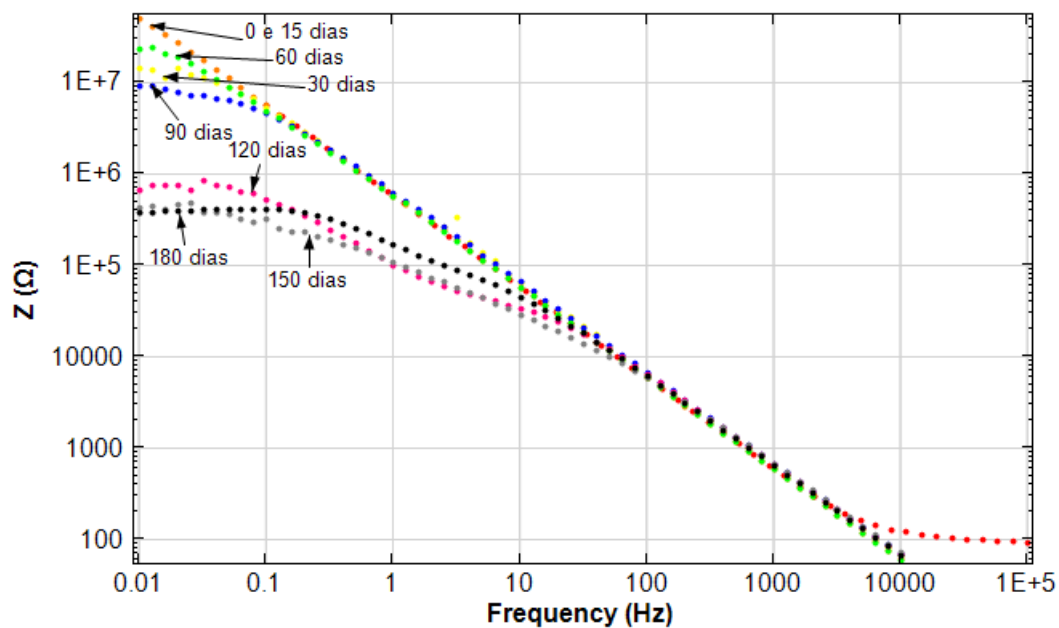


Figura 6.32. Representação de Bode *Modulus* para as avaliações realizadas na amostra “Cloro + Cobre – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

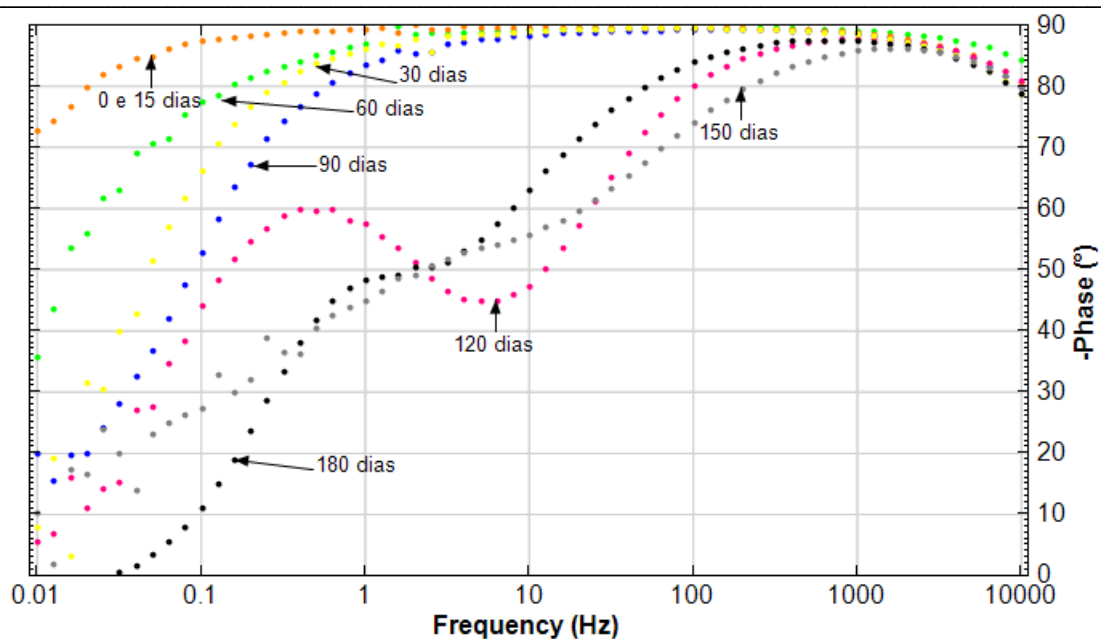


Figura 6.33. Representação de Bode *Phase* para as avaliações realizadas na amostra “Cloro + Cobre – condição 1” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

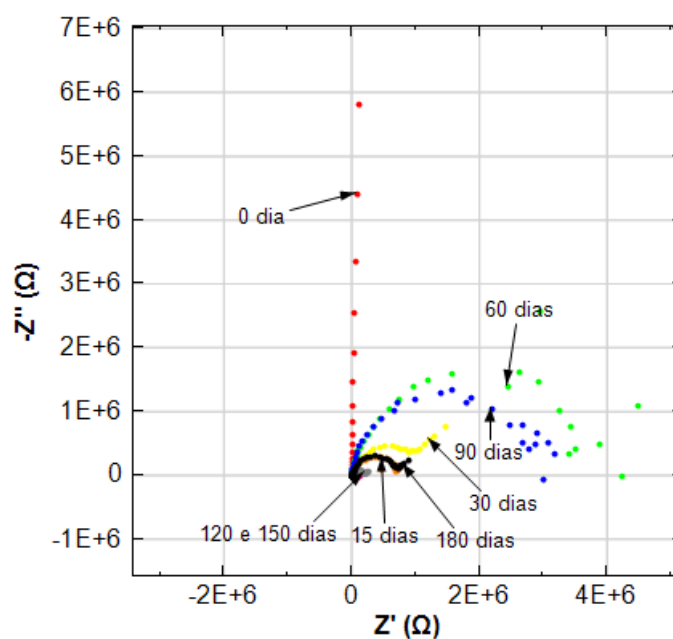


Figura 6.34. Representação de Nyquist para as avaliações realizadas na amostra “Cloro + Cobre – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

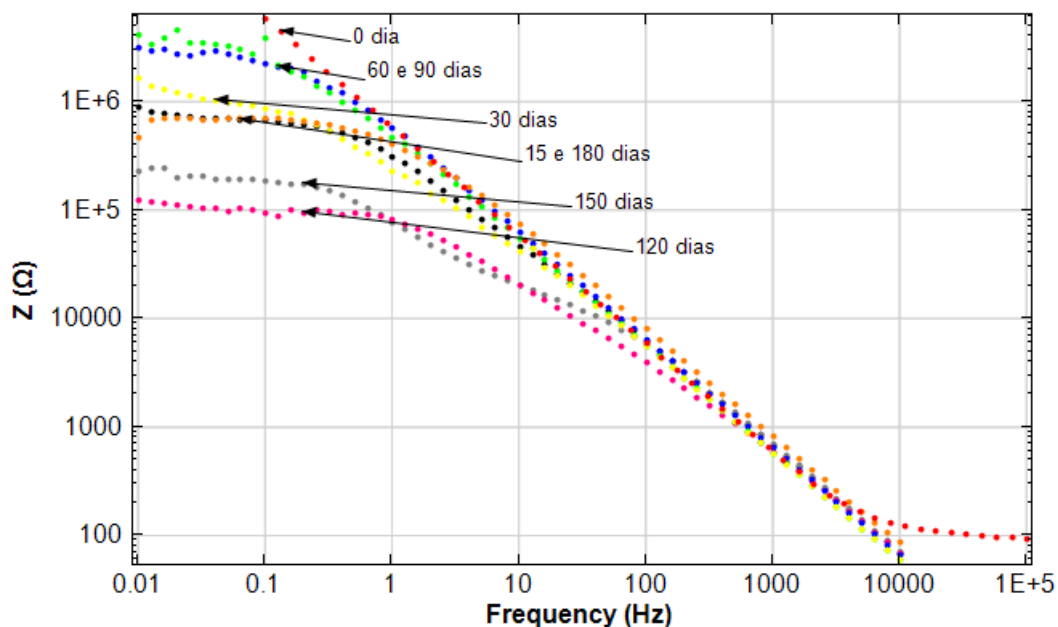


Figura 6.35. Representação de Bode *Modulus* para as avaliações realizadas na amostra “Cloro + Cobre – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

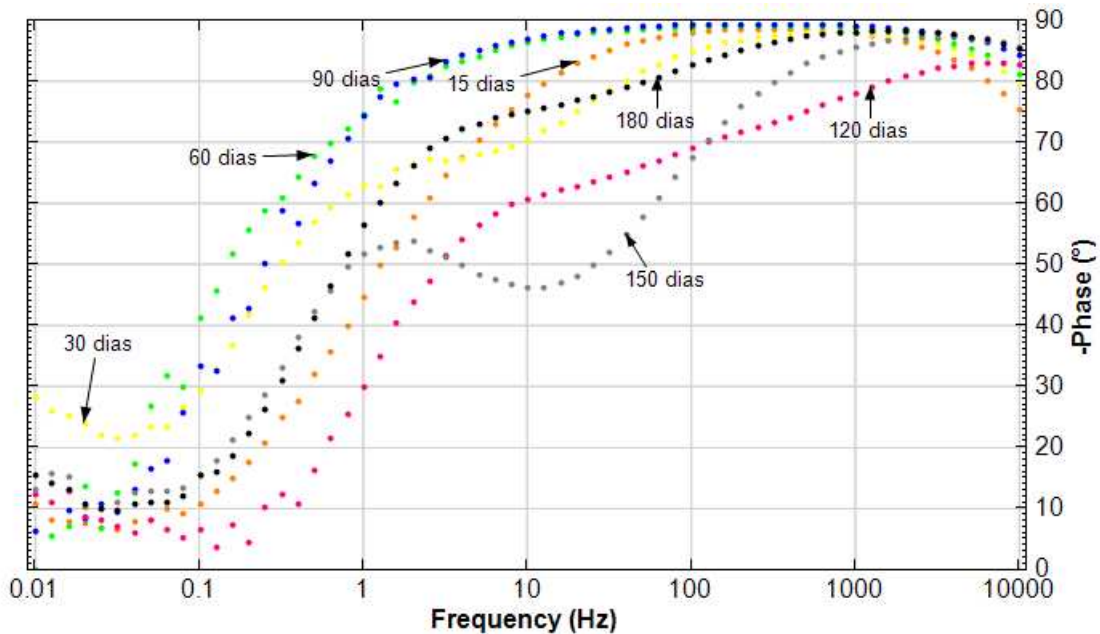


Figura 6.36. Representação de Bode *Phase* para as avaliações realizadas na amostra “Cloro + Cobre – condição 2” durante 180 dias de estocagem a 35 °C.

Metais em processo de corrosão podem ser comparados a circuitos elétricos simples. Assim, usando-se um circuito elétrico equivalente (CEE), obtido do ajuste dos dados de EIE, é possível associar os elementos desse circuito a um processo físico e real (AOKI e MELO, 2009). No metal revestido a superfície envernizada comporta-se como um capacitor e um resistor, isolando o metal do meio e apresentando certa resistência na transferência de carga (SOARES, 2012). Os CEE são modelados matematicamente usando um elemento de fase constante (CPE), representando o comportamento eletroquímico de sistemas que não correspondem exatamente a um capacitor puro (C) (BONORA, DEFLORIAN e FEDRIZZI, 1996).

Na Figura 6.37a é mostrado o circuito elétrico equivalente que apresentou melhor ajuste, para todas as amostras analisadas, na avaliação das latas após 15 dias de estocagem. Esse circuito é a representação mais simples e que melhor se adequa ao comportamento de um metal revestido com uma camada polimérica de alto desempenho contra a corrosão, imerso em solução (AOKI e MELO, 2009). Nesta figura R_{sol} representa a resistência da solução (eletrólito), R_{ct} representa a resistência dos poros do revestimento (verniz), que podem existir em função de pequenas imperfeições do material aplicado, e CPE representa a capacitância do revestimento.

Na Figura 6.38a é apresentado o circuito elétrico equivalente que melhor se ajustou ao comportamento das latas no período final de estocagem. Nesta figura R_{sol} representa a resistência da solução (eletrólito), R_{porous} representa a resistência dos poros do revestimento (macrodefeitos) que atingem a superfície do alumínio, CPE_{coat} representa a capacitância do revestimento, R_p representa a resistência à

polarização, que ocorre na interface do metal no processo de corrosão, e CPE_{dl} refere-se à capacitância da dupla camada elétrica formada na interface eletrólito/metal.

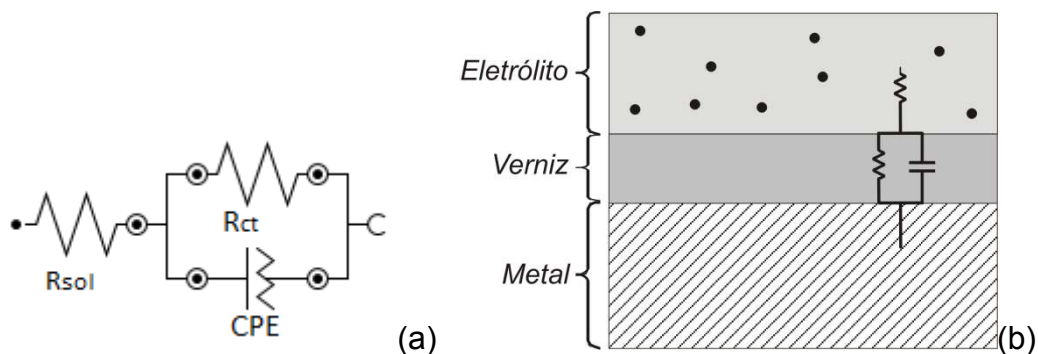


Figura 6.37. Representação do (a) circuito elétrico equivalente para latas de alumínio após 15 dias de estocagem a 35 °C e (b) visualização do fenômeno.

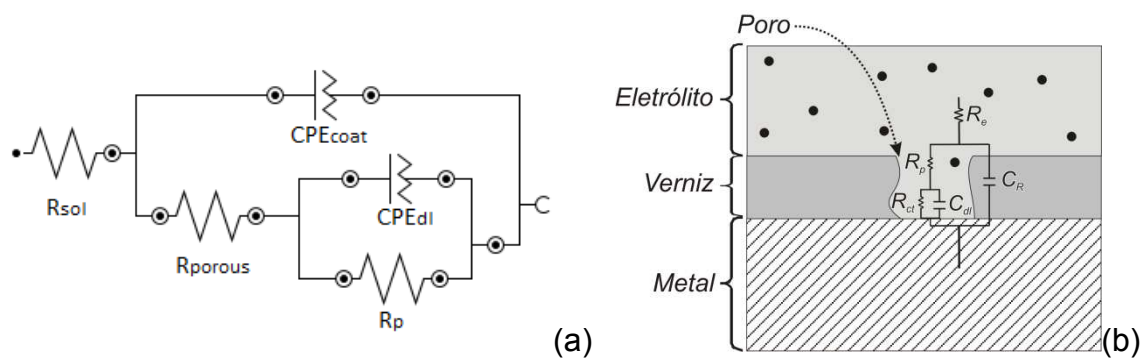


Figura 6.38. Representação do (a) circuito elétrico equivalente para latas de alumínio no final da estocagem a 35 °C e (b) visualização do fenômeno.

Na Tabela 6.4 são apresentados os valores de resistência e capacitância determinados no ajuste matemático dos CEE constantes nas Figuras 6.37 e 6.38, realizado através do software NOVA v. 1.8 (METROHM AUTOLAB, 2013). Os valores de capacitância são similares entre as diferentes amostras avaliadas. No entanto, observam-se variações nos valores de resistência, que apresentaram menores valores nas latas que acondicionaram a solução modelo contendo a mistura de íons cloreto e de cobre.

Tabela 6.4. Evolução das resistências ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) e capacitâncias ($\text{F} \cdot \text{cm}^2$) durante o período de estocagem das amostras.

Amostras	15 dias		180 dias			
	R_{ct}	C_{dl}	R_{porous}	C_{coat}	R_p	C_{dl}
Branco	2.95E+08	2.49E-07	1.58E+05	3.20E-07	99.1E+05	1.41E-07
Cl - cond 1	13.5E+08	2.49E-07	7.38E+05	2.18E-07	20.5E+05	2.02E-07
Cl - cond 2	4.94E+08	2.84E-07	2.42E+05	2.33E-07	8.08E+05	2.39E-07
Cu - cond 1	4.85E+08	2.59E-07	11.6E+05	2.22E-07	31.1E+05	1.26E-07
Cu - cond 2	5.14E+08	2.57E-07	9.92E+05	2.20E-07	17.6E+05	1.50E-07
Cl + Cu - cond 1	1.66E+08	2.77E-07	9.39E+04	2.52E-07	3.16E+05	8.92E-07
Cl + Cu - cond 2	6.59E+05	2.58E-07	1.65E+04	2.85E-07	2.07E+05	24.5E-07

Na Figura 6.39 é feita uma comparação entre os valores de resistência, que foram associadas a defeitos no revestimento polimérico, determinados nos CEE aos 15 dias e aos 180 dias de estocagem. Uma vez que a resistência do poro (R_{porous}) é inversamente proporcional à sua área, a Figura 6.39 também confirma a diminuição da proteção pelo revestimento nas latas que acondicionaram todas as soluções estudadas. De acordo com Aoki e Melo (2009), revestimentos sem

defeitos à base de resina epóxi apresentam resistência da ordem de 10^{10} ohm.cm².

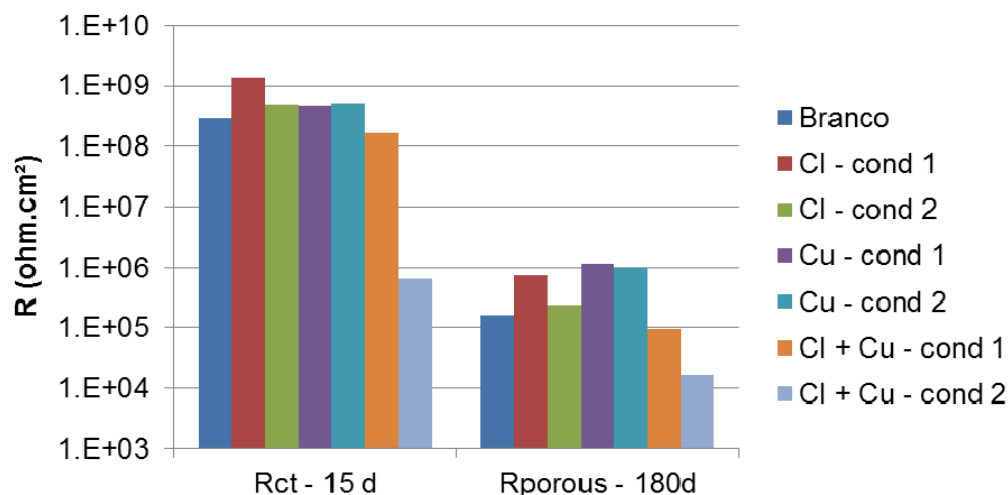


Figura 6.39. Comparação entre os períodos inicial e final de avaliação por EIE entre os valores de resistência (R) associada a defeitos no revestimento.

6.5 Conclusões

A caracterização das soluções modelo demonstrou que elas foram preparadas como inicialmente previstas em relação ao pH, acidez, concentração dos íons cloreto, íons de cobre e volume gasoso. Durante os 180 dias de estocagem o pH permaneceu próximo ao valor 3 e o teor de carbonatação permaneceu em aproximadamente 2,5 volumes de CO_2 /volume de água, tendo sido observada pequena variação de acidez.

A concentração de cloreto e de cobre permaneceu constante, não sendo evidenciado através dessa determinação o consumo desses elementos no

processo de corrosão das latas, indicando assim que a quantidade desses íons que participa da corrosão da lata de alumínio é muito baixa. No entanto, a concentração de alumínio que migrou para a bebida aumentou consideravelmente nas latas que continham as soluções com adição de íons cloreto e de cobre em conjunto, sendo possível observar que latas com maior volume de espaço livre (25 mL) mostraram maior migração de alumínio em comparação com as que tinham menor volume de espaço livre (11 mL).

A avaliação da composição gasosa do espaço livre mostrou que houve consumo de oxigênio, especialmente naquelas nas latas onde a solução continha os íons cloreto e de cobre, e aumento na concentração de hidrogênio, evidenciando o processo de corrosão desenvolvido nessas latas. A variação na concentração desses gases nas latas com soluções contendo ambos os íons foi observada aos 30 dias de estocagem, embora na avaliação visual interna dessas latas os pontos de corrosão já tenham sido visualizados após 15 dias de estocagem.

O processo de corrosão nas latas de alumínio se desenvolveu na forma de corrosão localizada, denominada corrosão por pite, em virtude da ação do íon cloreto nesse processo. As latas que tiveram contato com cloreto e cobre apresentaram vazamento do produto após 12 dias de estocagem, o que evidenciou o intenso processo de corrosão desenvolvido nessas condições (meio ácido com contaminantes e efeito da temperatura). Uma vez que a proporção de vazamento das latas decaiu significativamente próximo dos 120 dias de estocagem, acredita-se que as condições de revestimento das amostras com vazamento apresentavam alguma falha, pois a perda de embalagens representou

aproximadamente 30% do total de latas que acondicionaram a solução contendo os dois íons e muitas delas permaneceram íntegras até o final dos 180 dias de condicionamento. É importante destacar que a proporção de latas que perfuraram durante esse período é a mesma proporção de latas sem uso com exposição metálica, verificada no ensaio de porosidade. Sabendo-se que o desempenho da embalagem no acondicionamento do produto está diretamente relacionado à proteção do metal, os resultados obtidos indicam que o processo de corrosão ocorre nos pontos de exposição do metal (falha no verniz) e que, portanto, a integridade do verniz é um fator tão importante quanto à composição do meio no processo de corrosão de latas de alumínio.

A condição de proteção de algumas unidades de lata ficou evidenciada também nas amostras que foram avaliadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), pois ao longo da estocagem se observam latas com propriedade de proteção inferior a outras latas avaliadas em épocas posteriores, demonstrada pelos baixos valores do módulo de impedância e queda do ângulo de fase, principalmente em região de baixa frequência, onde se obtém as respostas da interface polímero/metal.

É importante mencionar que, embora não tenha sido observado vazamento em latas contendo solução ácida sem adição dos elementos de interesse ou com adição de somente um desses elementos, através da EIE foi possível observar alteração do perfil dessas latas, o que demonstra que o revestimento polimérico sofreu ação do meio aquoso ácido, embora não se tenha atingido a situação de desenvolvimento intenso de corrosão.

6.6 Referências

AOKI, I. V.; BERNARD, M. C.; CORDOBA-TORRESI, S. I.; DESLOUIS, C.; MELO, H. G.; JOIRET, S.; TRIBOLLET, B. Ac-impedance and Raman spectroscopy study of the electrochemical behaviour of pure aluminium in citric acid media.

Electrochemical Acta, v. 46, p. 1871-1878, 2001.

AOKI, I. V.; MELO, H. G. Fundamentos da Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). **Metalurgia & Materiais**, v. 66, p. 200 – 206, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM. **Lata de alumínio**: embalagem conquista espaço em diversos segmentos. Disponível em: <http://www.abre.org.br/noticias/lata-de-aluminio-embalagem-conquista-espaco-em-diversos-segmentos/> Acesso em: 20 ago. 2013.

ASSOCIAÇÃO DOS FABRICANTES DE LATAS DE ALTA RECICLABILIDADE.

Dados do setor. Disponível em:

<http://www.abralatas.org.br/common/html/dadosdosetor.php>. Acesso em: 01 ago. 2013.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F 1115-95 (Reapproved 2008)**: standard test method for determining the carbon dioxide loss of beverage containers. Philadelphia, 2008. 11p.

BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7/8, p. 1073 – 1082, 1996.

CARBONINI, P.; MONETTA, T.; NICODEMO, L.; MASTRONARDI, P. SCATTEIA, B.; BELLUCCI, F. Electrochemical characterisation of multilayer organic coatings.

Progress in Organic Coatings, v. 29, p. 13 – 20, 1996.

DANTAS, S. T.; ANJOS, V. D. A.; SEGANTINI, E.; GATTI, J. A. B. **Avaliação da qualidade de embalagens metálicas: aço e alumínio**. Campinas: CETEA/ITAL, 1996. 317 p.

DANTAS, S. T.; GATTI, J. A. B.; SARON, E. S. **Embalagens metálicas e sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: CETEA/ITAL, 1999. 232 p.

DATAMARK. **Mercado Embalagem 2010**. Disponível em: <<http://www.datamark.com.br/dados-gerais/>>. Acesso em: 03 out. 2012.

FELIPE, A. M. P. F. **Estudo da interação produto embalagem em folha-de-flandres aplicada à polpa de cupuaçu (Theobroma grandiflour)**. 2008. 74 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

METROHM AUTOLAB B. V. **NOVA Impedance Spectroscopy tutorial**. Versão 1.8.14 (software), 2013, 128 p.

SARON, E. S.; DANTAS, S. T.; GATTI, J. B. ; MORGANO, M. A. Avaliação da dissolução de alumínio em bebidas carbonatadas não alcoólicas acondicionadas em latas de alumínio. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO, 1., 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo, ABAL, 2000.

SOARES, B. M. C Técnicas analíticas empregadas em estudos de corrosão.

Informativo CETEA, Campinas, v. 24, n. 3, 2012. 4 p. Disponível em:

<http://www.cetea.ital.sp.gov.br/informativo/v24n3/v24n2_artigo3.pdf> . Acesso em: 04 set. 2013.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S. (Coord.). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. Brasília, DF: Ministério da Saúde / ANVISA, São Paulo, SP: Instituto Adolfo Lutz, 2005. 1018 p.

Conclusões Gerais

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho sugere-se o emprego de soluções modelo preparadas com ácido cítrico (pH 3) ou ácido fosfórico (pH 2,5), e adição de íons cloretos (100 mg.kg^{-1} a 250 mg.kg^{-1}) e íons de cobre ($15 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ a $250 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$), em estudos de corrosão que visem avaliar a interação de refrigerantes com a embalagem metálica.

A avaliação das ligas de alumínio AA3104-H19 e AA5182-H19 expostas às soluções de ácido cítrico com pH 3, demonstrou que, ao avaliar apenas a presença de íon cloreto no meio, o aumento da sua concentração influenciou os parâmetros da cinética de corrosão, resultando em maior tendência à corrosão na liga de alumínio AA3104-H19 em relação à AA5182-H19.

Em soluções que continham apenas íons de cobre, observou-se inicialmente queda do potencial de corrosão do alumínio, que provavelmente ocorreu pela sua interação com os ânions citratos da solução, elevando-se com a adição de íons de cobre em solução. A densidade de corrente de corrosão elevou-se consideravelmente na liga AA3104-H19, em comparação com a liga AA5182-H19, com a adição de íons de cobre na solução.

Apesar do efeito oposto causado no potencial de corrosão do alumínio pela adição isolada dos íons em solução, a adição conjunta de íons cloreto e íons de cobre, resultou em efeito sinérgico sobre o potencial de corrosão da liga AA3104-H19. No entanto, tal efeito não foi observado para a liga AA5182-H19. Foram determinados valores menores de corrente de corrosão para ambas as ligas no

contato com as soluções contendo os dois elementos em conjunto, em relação aos valores determinados para as soluções que continham apenas um dos elementos, o que indica que a velocidade de corrosão é menor nessas condições. A avaliação topográfica das duas ligas estudadas indicou a ocorrência de corrosão extensa na superfície dos materiais, similares às observadas nos materiais que tiveram contato com apenas um dos íons no meio ácido. As alterações observadas se desenvolvem em regiões de precipitado de liga, ricos em manganês (Liga AA3104-H19) e em magnésio (Liga AA5182-H19).

Na avaliação da interação das soluções modelo com a lata de alumínio, parâmetros como pH, acidez, concentração de íons cloreto e íons de cobre, permaneceram praticamente constantes durante o período de avaliação. A concentração de alumínio na bebida aumentou consideravelmente nas latas que continham as soluções com íons cloreto e íons de cobre, sendo possível observar que latas com maior espaço livre resultaram em maior migração de alumínio. Houve consumo de oxigênio nessas latas e aumento na concentração de hidrogênio, evidenciando o processo de corrosão desenvolvido.

O processo de corrosão nas latas de alumínio se desenvolveu na forma de corrosão localizada (pite), sendo observado vazamento do produto após 12 dias de estocagem, resultado do intenso processo de corrosão desenvolvido nas latas que continham os íons cloreto e íons de cobre. Foi demonstrado através da EIE que o revestimento polimérico sofreu ação do meio aquoso ácido, independente dos íons adicionados, embora muitas latas permaneceram sem desenvolvimento evidente de corrosão ao longo dos 180 dias de estocagem.

Sugestões para Trabalhos Futuros

- Estudar o efeito dos íons cloreto e de cobre em meio aquoso acidificado com ácido fosfórico na corrosão do alumínio usado em embalagens de bebidas.
- Estudar o efeito de outros compostos presentes em refrigerantes, que podem ser substâncias catalizadoras de corrosão, tal como o ferro e os pigmentos, corantes, aromas.
- Realizar mais estudos sobre o comportamento da liga de alumínio AA5182-H19, para compreender os mecanismos de ação dos íons cloreto e de cobre.
- Estudar o produto de corrosão formado nas ligas de alumínio após o contato com solução contendo ácido cítrico, cloreto e cobre, para compreender a relação dos complexos formados com o processo de corrosão do material.
- Avaliar o revestimento polimérico, de forma a compreender sua interação frente aos meios aquosos ácidos que contenham cloreto e cobre.
- Avaliar a aplicação de diferentes gramaturas e/ou formas de aplicação do revestimento polimérico para melhorar o desempenho da lata.
- Trabalhar no desenvolvimento de novos revestimentos poliméricos, que minimizem o contato de íons catalisadores de corrosão com o alumínio da embalagem, melhorando o desempenho da lata.