

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LATAS DE ALUMÍNIO EM CONTATO COM BEBIDAS CARBONATADAS¹

Luiza Esteves²

Eric Marsalla Garcia³

Vanessa de Freitas Cunha de Lins⁴

Resumo

No Brasil são utilizadas latas de alumínio com um revestimento orgânico como embalagens para bebidas carbonatadas (refrigerantes, cerveja) que atuam como soluções eletrolíticas que, em contato com a parte metálica interna das latas, podem iniciar um processo corrosivo. A dissolução de íons metálicos para a solução pode alterar o sabor da bebida e comprometer a qualidade do produto. O objetivo deste trabalho foi determinar a eficiência do acondicionamento dessas embalagens metálicas na presença de diferentes tipos de bebidas carbonatadas com a técnica de impedância eletroquímica. Para avaliar a superfície do metal foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS). Os tipos de eletrólitos que foram analisados foram refrigerantes a base de cola, base de guaraná, cerveja e água tônica. Os resultados de MEV/EDS e impedância eletroquímica permitiram identificar falhas na aplicação do revestimento orgânico e concluir que o meio menos agressivo em relação à corrosão do alumínio dentre os diferentes tipos de meios selecionados foi a água tônica.

Palavras-chave: Alumínio; Bebidas carbonatadas; Corrosão; Espectroscopia de impedância eletroquímica.

CORROSION RESISTANCE OF ALUMINUM CANS IN CONTACT WITH CARBONATED DRINKS

Abstract

Aluminum cans with an organic coating are used in Brazil as packaging for carbonated beverages (soft drinks, beer), which act as electrolyte solutions. These electrolytes, in contact with the inner cans metal, can start a corrosion process of aluminum. The dissolution of metallic ions can change the flavor, compromising the product quality. This work aims to evaluate the corrosion resistance of aluminum in environments of different types of carbonated beverages using measurements of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The Scanning Electron Microscopy, with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS), was used to evaluate the metal surface. The electrolytes used were soft drinks cola, guarana basis, beer and tonic water. The results of SEM / EDS and electrochemical impedance spectroscopy allowed identifying flaws in the application of organic coating on aluminum surface. The less aggressive electrolyte with respect to corrosion among the different types of carbonated beverages selected was the tonic water.

Key words: Aluminum; Carbonated beverages; Corrosion; Electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil

² Química. Doutoranda. Engenharia Química, UFMG. Belo Horizonte, MG, Brasil.

³ Químico. Pós-doutorando. Engenharia Química, UFMG. Belo Horizonte, MG, Brasil.

⁴ Engenheira química. Professora. Engenharia Química, UFMG. Belo Horizonte, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o mercado de bebidas no Brasil foi alterado pela introdução de embalagens mais modernas. Inicialmente os recipientes para o armazenamento de bebidas carbonatadas era o vidro, depois o mercado de cervejas e refrigerantes foi modificado com a introdução do PET (Politereftalato de etileno) e as latas de aço estanhado (folha-de-flandres) e de alumínio.

O Brasil está entre os quatro maiores fabricantes de cerveja do mundo, com um volume anual superior a 10 bilhões de litros. Em 2007, o faturamento bruto registrado pelas cervejarias foi de aproximadamente R\$ 20 bilhões. O setor emprega mais de 150 mil pessoas diretas ou indiretamente. A participação da cerveja na arrecadação dos tributos indiretos é a maior entre todos os setores da economia dedicados a produção de bens de consumo: 5.1%.⁽¹⁾

No caso dos refrigerantes, a lata já representa 9,85% do volume total consumido no país. Números fornecidos pela Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e Bebidas não alcoólicas (ABIR) mostram que esse percentual é ainda maior nas regiões nordeste (11,4%) e Sudeste (10,7%). As vendas de refrigerantes em lata em 2011 cresceram 11,8% no nordeste e 6,2% no centro-oeste.⁽²⁾

Na literatura, os resultados da resistência à corrosão das embalagens metálicas de bebidas carbonatadas ainda são escassos. Assim, este trabalho possui importância acadêmica e tecnológica, e visa contribuir para a elucidação dos mecanismos de corrosão das embalagens metálicas em meio de bebidas carbonatadas.

Uma maneira de avaliar o desempenho das embalagens metálicas seria a realização do estudo de *shelf-life* ou “vida de prateleira”, ou seja, vida útil da embalagem envasada com o produto em questão, nas condições reais de uso. Porém, o inconveniente seria a necessidade de um período de tempo longo de estudo e de grande quantidade de amostras para obtenção de resultados confiáveis. Este método é inviável para a aplicação na indústria que requer avaliação rápida.⁽³⁾

Visto que o processo de corrosão em embalagens metálicas se fundamenta pelo mecanismo eletroquímico,⁽⁴⁾ o método para avaliar a resistência à corrosão entre o metal em contato com o produto acondicionado é por meio de técnicas eletroquímicas. Estas técnicas são relativamente rápidas, reprodutíveis, confiáveis e podem fornecer informações acerca do mecanismo de corrosão envolvido. As medidas eletroquímicas são feitas entre o contato da embalagem metálica com o seu eletrólito, ou seja, o produto envasado.⁽⁵⁾

A camada de verniz aplicada de forma uniforme no interior da lata é capaz de promover uma barreira para que o eletrólito não interaja com o metal base. Porém, a penetração do eletrólito na camada de verniz provoca a diminuição da resistência, e, por sua vez, um aumento da capacitância. Como também pode estar associada com um aumento das áreas ativas do metal, ou seja, com as áreas com tendência a sofrer ação corrosiva.⁽⁶⁾

Na literatura, é relatada a avaliação da eficácia do envernizamento de latas de bebidas, utilizando um sistema denominado IM5d fabricado pela ZahnerElektrik (Alemanha). Cada espectro de impedância na faixa de frequência de 1 KHz a 1 Hz foi obtido para as latas tomadas como célula eletroquímica e eletrodo de trabalho ao mesmo tempo e seu conteúdo (cerveja) como eletrólito. Do espectro obtido, a impedância de 1 Hz foi tomada como uma medida da espessura do verniz e o ângulo de fase a 1 Hz como indicação da atividade de corrosão (desvio de -90° = normal em direção a 0° - crítico, indicando um comportamento “ôhmico”).⁽⁷⁾

Outro relato da literatura é a avaliação da proteção dos vernizes aplicados em latas de alumínio com tipo de fabricação DWI. Foram avaliados vernizes epóxi-acrílico aplicados internamente nas latas com diferentes espessuras de camada seca de 2,8 μm , 3,2 μm e 4,3 μm . Para a realização dos ensaios foi utilizada uma célula de três eletrodos: como eletrodo de trabalho a lata, como contra-eletrodo a platina e como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado. Foi utilizado como eletrólito nos ensaios uma solução de cloreto de sódio (NaCl, 3,5%) e o pH foi ajustado para 3,0 com ácido acético. As latas foram preenchidas com 225 mL do eletrólito. Para avaliar os diagramas de Bode e de Nyquist obtidos pelos ensaios de impedância eletroquímica foi desenvolvido um modelo de circuito equivalente. Os três parâmetros do modelo foram a capacitância da camada de verniz (Cc), a resistência do poro (Rporo) e a impedância (Z) em baixa frequência (aproximadamente 0,05 Hz). Para o teste de imersão foi possível verificar o melhor desempenho das latas com 4,3 μm de espessura do verniz, em relação às latas com menores espessuras, de 2,8 e 3,2 μm .⁽⁸⁾

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas latas de alumínio e bebidas a base de cola e guaraná, água tônica e cerveja como eletrólitos. A massa molar e a densidade do alumínio são 26,9815 g/mol e 2,6978 g/cm³.⁽⁹⁾

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentadas neste trabalho foram produzidas no Centro de Microscopia da UFMG no aparelho Quanta 200-FEG-FEI com detector de elétrons secundários, retroespalhados e EDX com modo alto vácuo operando entre 10⁻⁶ torr e 10⁻⁷ torr e modo baixo vácuo operando a 10⁻² torr.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em uma cela eletroquímica de 300 mL composta por três eletrodos. O potenciostato utilizado foi um Autolab PGSTAT 252 controlado pelo FRA e analisado pelo programa Z view Versão 2.9 b com auxílio do programa Origin® 7.0.

Neste estudo, o eletrodo de trabalho utilizado foi uma lata de alumínio em uma forma quadrada de 5,0 cm x 5,0 cm. A parte do eletrodo de trabalho que ficava em contato com o jacaré foi lixado com lixa número 600 e lavado com água destilada antes de cada experimento. Todos os experimentos foram realizados sem agitação da solução de trabalho, a 25°C. O contra eletrodo utilizado foi o de platina e o de referência foi Ag/AgCl.

Os experimentos de EIE foram realizados em quatro meios diferentes (refrigerantes a base de cola e guaraná, cerveja e água tônica). Foi determinado pelo processo de otimização os seguintes parâmetros: medidas realizadas com 200 pontos e frequência variando de 1 MHz a 0,05 Hz e foi aplicado um sinal senoidal com amplitude de 30 mV a partir do potencial de corrosão (E_{corr}), determinado pelo potencial de circuito aberto estabilizado (PCA).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente foi realizada a medida do potencial do circuito aberto (PCA) por uma hora para determinar o potencial de equilíbrio (E_{corr}). Este procedimento foi realizado em triplicata (Figura 1). As medidas para um mesmo eletrodo de trabalho foram realizadas em triplicata e para o mesmo meio em triplicata, totalizando nove medidas.

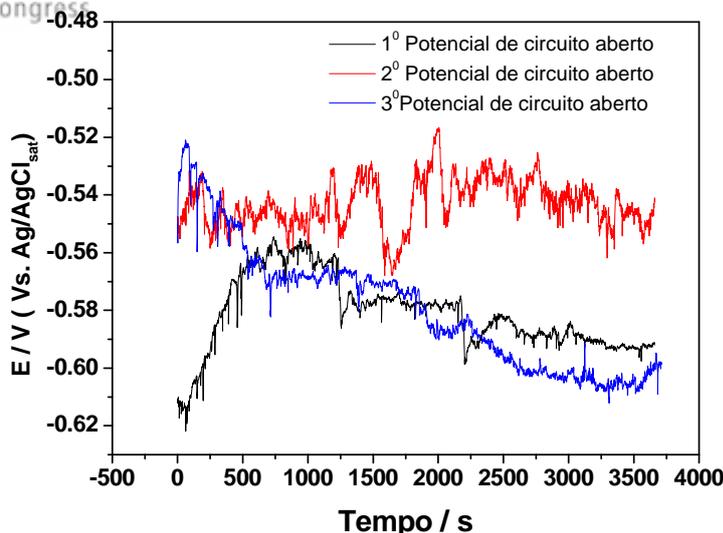


Figura 1. Potencial de circuito aberto em meio de cerveja. O eletrodo de trabalho utilizado foi uma peça com área de 4,15 cm² do material que compõem o invólucro.

Na Figura 1, pode-se observar que o potencial, numa medida, se manteve constante em torno de -0,54V (Ag/AgCl), ou sofreu decréscimo até a estabilização, indicando um processo corrosivo, ou aumentou e depois diminuiu, indicando que houve inicialmente a formação de um produto de corrosão que se desprende ou dissolveu com o tempo.

Foi possível observar dois tipos de circuitos equivalentes para as medidas em cerveja, como mostrado nas Figuras 2 e 4. A Tabela 1 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos, e a Figura 3 os diagramas de Nyquist e Bode relacionados ao circuito equivalente da Figura 2.

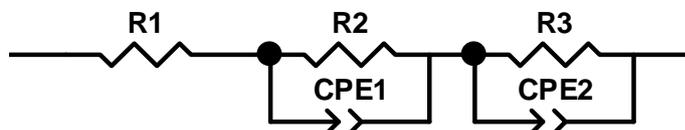


Figura 2. Circuito equivalente para primeira amostra e primeira réplica de cerveja.

Tabela 1. Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIS da amostra do invólucro comercial de alumínio no meio de cerveja

Elemento	Valor	% Erro
R ₁ (Ohmcm ²)	294,8	4,83
R ₂ (Ohmcm ²)	1.142	1,93
CPE1-T (Fcm ⁻²)	1,3337.10 ⁻¹¹	22,31
CPE1-P	1,235	1,29
R ₃ (Ohmcm ²)	7,2145.10 ⁶	0,88
CPE2-T (Fcm ⁻²)	2,114.10 ⁻⁸	1,20
CPE2-P	0,88884	0,18

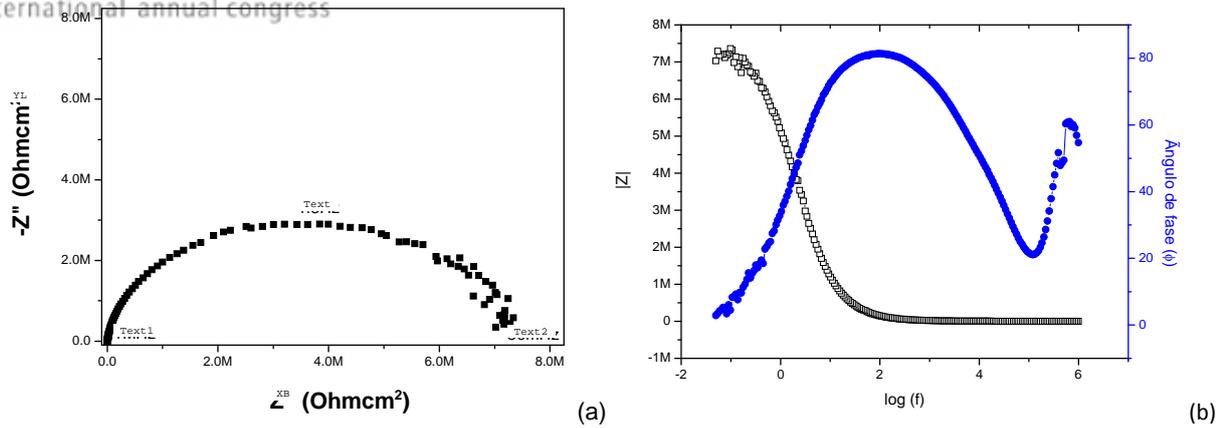


Figura 1. (a) Diagrama de Nyquist e (b) Gráfico de Bode para o circuito apresentado na Figura 2.

A Figura 4 apresenta o circuito equivalente, a Tabela 2 os parâmetros eletroquímicos e a Figura 5 os diagramas de Nyquist e Bode referentes à segunda réplica de alumínio em meio de cerveja.

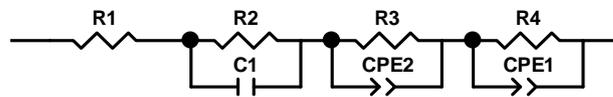


Figura 4. Circuito equivalente para segunda amostra e primeira réplica de cerveja.

Tabela 2. Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIS da amostra do invólucro comercial de alumínio no meio de cerveja

Elemento	Valor	% Erro
R_1 (Ohmcm ²)	206,1	6,73
R_2 (Ohmcm ²)	19.194	1,57
C_1 (Fcm ⁻²)	$2,3281 \cdot 10^{-11}$	2,91
R_3 (Ohmcm ²)	$2,0723 \cdot 10^5$	4,29
CPE2-T (Fcm ⁻²)	$2,5039 \cdot 10^{-9}$	12,49
CPE2-P	0,8779	1,48
R_4 (Ohmcm ²)	$7,6388 \cdot 10^7$	1,50
CPE1-T (Fcm ⁻²)	$1,12 \cdot 10^{-8}$	1,26
CPE1-P	0,78319	0,44

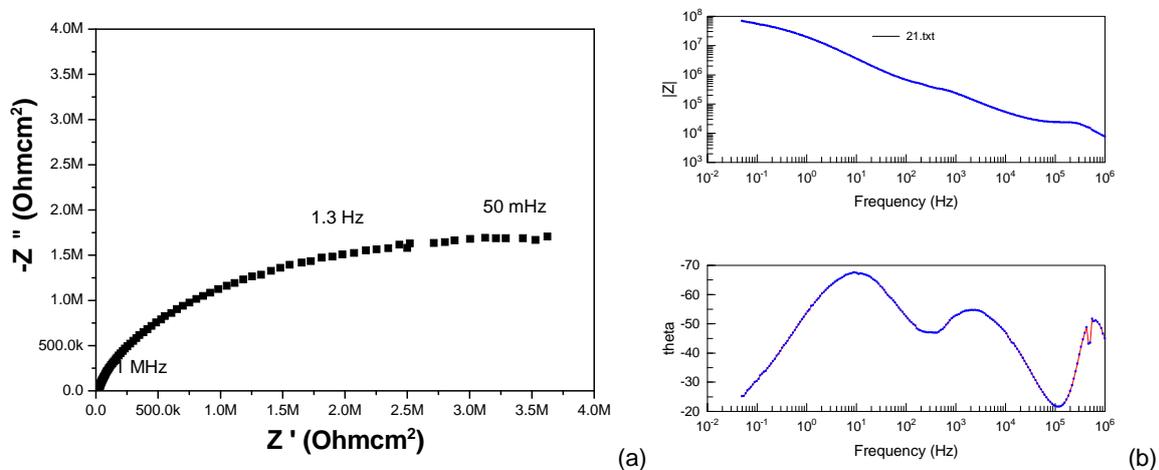


Figura 5. (a) Diagrama de Nyquist , (b) Gráfico de Bode para o circuito apresentado na Figura 4.

A Figura 6 representa os valores de resistência do eletrólito (no caso a cerveja analisada) e a Figura 7 representa os valores de resistência de polarização (R_p). Ambos os parâmetros foram obtidos a partir das medidas de EIE no potencial de circuito aberto (PCA). Foram analisados o lote e envase para efeito comparativo.

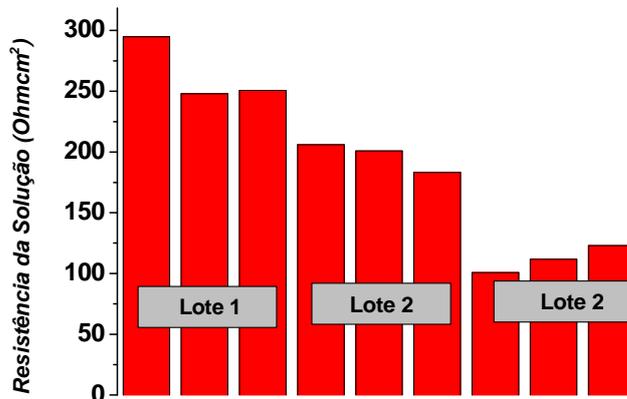


Figura 6. Análise dos valores de R_1 (resistência da solução) para as diferentes amostras de cerveja.

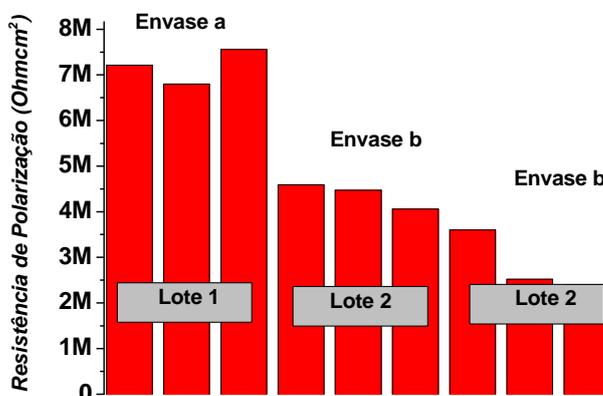


Figura 7. Análise dos valores de resistência à polarização para as diferentes amostras de cerveja.

A resistência do eletrólito variou em relação ao lote analisado, adquirindo valores em torno de $250 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, $200 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ e $100 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$.

A resistência de polarização do alumínio sofreu influência do lote nos valores obtidos. O alumínio do lote 1 apresentou um valor de resistência de polarização da ordem de $7 \text{ MOhm}\cdot\text{cm}^2$ enquanto que para as amostras do lote 2 este valor é cerca de duas vezes menor (em torno de $3,5 \text{ MOhm}\cdot\text{cm}^2$). Uma menor resistência à polarização do alumínio foi obtida no caso do eletrólito mais condutor.

No lote 1 o recobrimento do Al é mais efetivo na proteção contra a corrosão se comparado com o recobrimento obtido no lote 2.

Para obter mais informações sobre o tipo de recobrimento, a Figura 8 mostra as micrografias eletrônicas de varredura obtidas da interface dos invólucros referentes ao lote 1 (Figura 8b) e lote 2 (Figura 8a). Nota-se claramente que no lote 1 o filme polimérico é mais uniforme e possui uma espessura de aproximadamente $4,3 \mu\text{m}$ enquanto que para a amostra do lote 2 o filme polimérico apresenta-se mais irregular além de possuir uma espessura menor (cerca de $2,8 \mu\text{m}$). Isto pode explicar o comportamento mostrado na Figura 8.

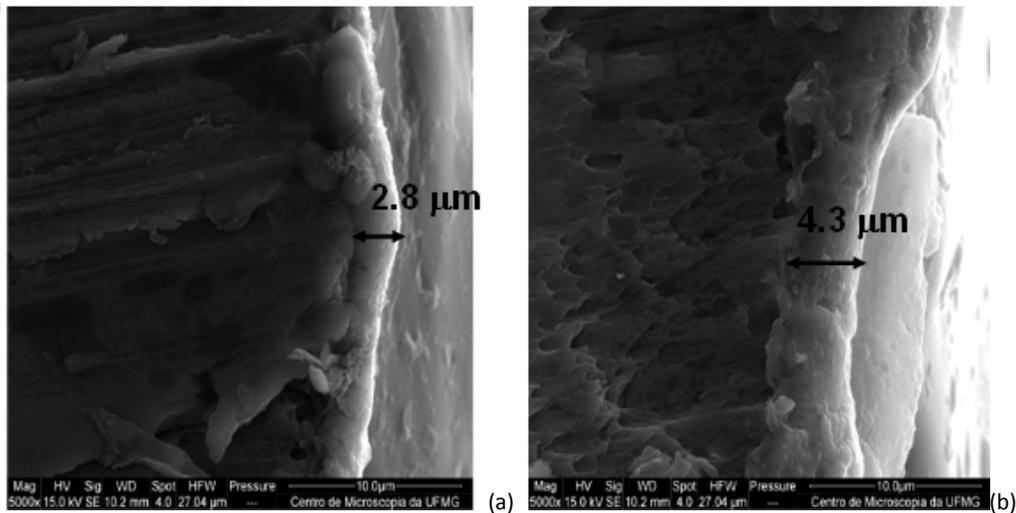


Figura 8. (a) Micrografias eletrônicas de varredura das latas de alumínio do Lote 2; e (b) do Lote 1.

Outro fator que indica a maior suscetibilidade do lote 2 à corrosão em comparação com o lote 1 é o circuito utilizado. Os circuitos utilizados para simular as medidas de EIE das amostras do lote 1 e lote 2 podem ser visualizados nas Figuras 9a e 9b, respectivamente. Na amostra do lote 1 nota-se somente duas interfaces, sendo a primeira alumínio / óxido de alumínio ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$) e a segunda interface o polímero de cobertura e solução (Figura 10a). Por outro lado, na amostra do lote 2, além das duas interfaces já citadas, observa-se também uma interface relacionada com o contato do substrato de Al com a solução, devido à possíveis irregularidades do recobrimento neste lote. Isto leva a uma resistência à polarização mais baixa e, conseqüentemente, a uma maior corrosão. Este argumento é suportado pela Figura 10b que mostra o gráfico de Bode para a medida de EIE comparando os lotes 1 e 2. Nota-se que a interface $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ocorre na mesma frequência para ambos os lotes (~ 106 Hz) o que confirma o argumento supracitado. No caso do lote 1, observa-se somente uma interface entre o polímero de cobertura e a solução (~ 100 Hz). Por outro lado na amostra correspondente ao lote 2, observa-se que esta interface em aproximadamente 100 Hz se desdobra em duas interfaces. Uma interface está relacionada com o contato do substrato de Al com a solução (mais baixa frequência) e a outra relacionada com a interface correspondente ao polímero de cobertura e solução. Como já citado isto leva a uma resistência à polarização mais baixa.

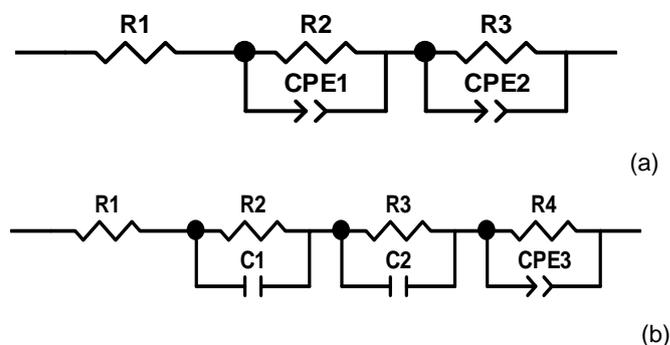


Figura 9. Circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE da amostra do Lote 1 (a) e do Lote 2 (b).

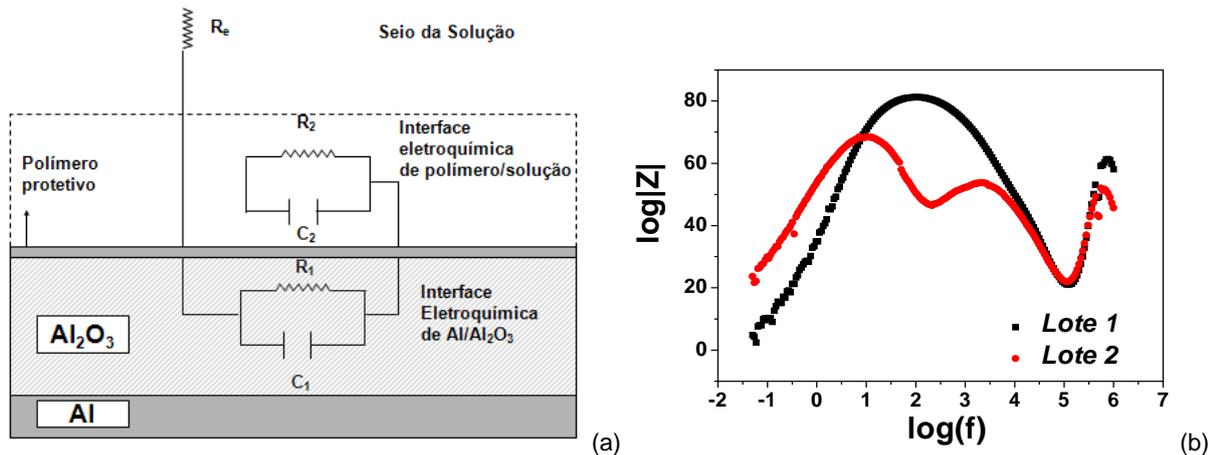


Figura 10. Esquema que relaciona o circuito obtido pela EIE e as possíveis interfaces (a) e Gráfico de Bode para a medida de EIE comparando os lotes 1 e 2 (b).

A existência do verniz pode ser suportada pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mostrando o decaimento da concentração de alumínio ao se distanciar do substrato de alumínio e o aumento da concentração de carbono ao se aproximar do revestimento polimérico, ao realizar a medida da amostra alumínio transversalmente (Figura 11).

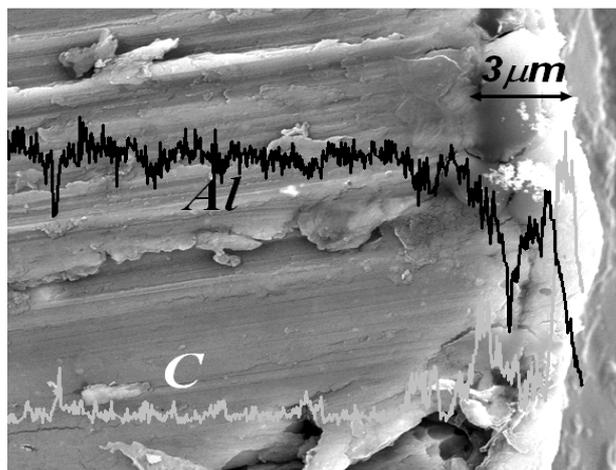


Figura 11. Espectro por EDS da superfície transversal do eletrodo de trabalho.

Foram analisadas as amostras recém envasadas a base de cola, guaraná, água tônica e cerveja por espectrofotometria de absorção atômica antes de realizar as medidas de impedância eletroquímica para obter maiores informações sobre o processo de passagem de alumínio para a o meio armazenado. A concentração de alumínio foi de da ordem de partes por bilhão (ppb), talvez devido ao pouco tempo de armazenamento destas amostras. Não foi realizada a medida da concentração de alumínio após a medida de EIE devido ao caráter não destrutivo desta técnica.

A Figura 12 apresenta a média dos valores da resistência à polarização do alumínio nos meios estudados. O alumínio em água tônica apresentou a maior resistência à polarização, e em bebida a base de cola apresentou a menor resistência à polarização, devido às diferenças na composição e nos parâmetros físico-químicos destes meios.

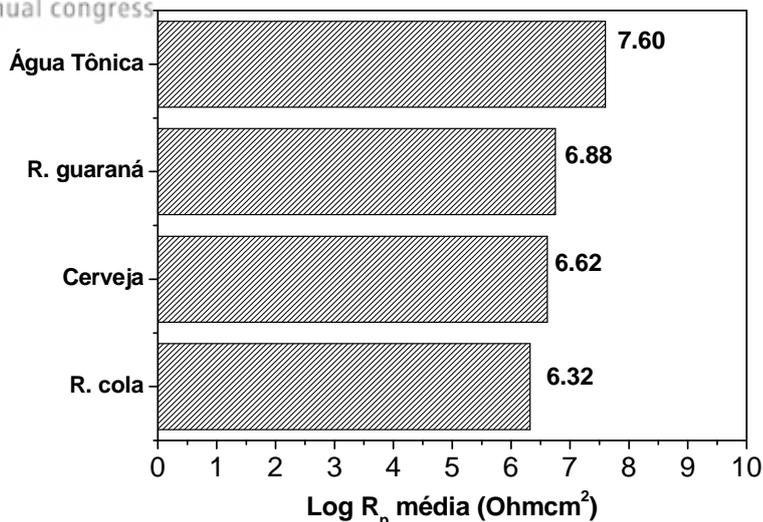


Figura 12. Valores médios da resistência à polarização do alumínio em bebidas a base de cola, guaraná, água tônica e cerveja.

A bebida carbonatada a base de cola apresenta na sua composição ácido fosfórico como acidulante e, em conseqüência, possui o menor valor de pH (2,50); e também apresenta a maior condutividade (1048,0 μ S), maior teor de CO₂ dissolvido (3,6 \pm 0,2) e maior teor de sólidos solúveis – Brix (10,75 \pm 0,20 °Bx), o que justifica sua maior agressividade. O meio de água tônica é composto de extrato vegetal de quinino e menor teor de grau brix (7,60 \pm 0,20 °Bx), e foi o meio menos corrosivo.

5 CONCLUSÃO

Foi possível avaliar o desempenho frente à corrosão das embalagens de alumínio de latas de refrigerantes utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE.

O meio menos corrosivo foi a bebida a base de água tônica e o meio mais agressivo a bebida a base de cola. A técnica de impedância eletroquímica pode ser usada como uma alternativa na avaliação da integridade e qualidade de revestimentos orgânicos de superfícies metálicas das embalagens de alimentos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFMG pelo espaço físico que possibilitou a execução deste trabalho, ao CNPQ pelo apoio financeiro, à Capes e Fapemig.

REFERÊNCIAS

- 1 ABRALATAS; Disponível em: <<http://www.abralatas.org.br>>. Acesso em: 21 out. 2012.
- 2 ABRALATAS; Revista da Lata; Desempenho do setor no Brasil em 2011, 2012.
- 3 BERNARDO, P. E. M. *Avaliação da influência do sistema de recravação da tampa e doverniz interno do corpo na migração de ferro em latas de duas peças para o acondicionamento de refrigerante*. 2003. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Instituto de Ciências, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. 2003.
- 4 GENTIL, V. *Corrosão*; 5ª Edição. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2007. 353p.

- 5 MONTANARI, A.; PEZZANI, A.; CASSARÀ, A.; QUARANTA, A.; LUPI, R.; Quality of organic for food cans: evaluation techniques and prospects of improvement. Progress Inorganic Coatings 29, p.159-165, (1996).
- 6 FARIA, E.V. *Avaliação do desempenho de latas de folha-de-flandres por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica e do acompanhamento da estocagem de palmito pupunha (Bactrisgasipaes) enlatado*. Campinas, pp.168, 2000. (Tese apresentada a faculdade de engenharia mecânica da UNICAMP, para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Mecânica).
- 7 HOLLAENDER, J.; LUDWIG, E.; HILLEBRAND, S. Assessing protective layers on metal packaging material by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In: International Tinplate Conference, 5, 1992, London. Proceedings. Middlesex: International Tin Research Institute, 1992. p.300-315 *apud* FARIA, E.V. *Avaliação do desempenho de latas de folha-de-flandres por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica e do acompanhamento da estocagem de palmito pupunha (Bactrisgasipaes) enlatado*. Campinas, pp.168, 2000. (Tese apresentada a faculdade de engenharia mecânica da UNICAMP, para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Mecânica).
- 8 GRANDLE, J. A. e TAYLOR, S. R. Electrochemical impedance spectroscopy of coated aluminum beverage containers: Part 1- Determination of a parameter for large sample evaluation. Corrosion The Journal of Science and Engineering, vol. 50, no. 10, p.792-803, Oct. 1994 *apud* BERNARDO, P. E. M. *Avaliação da influência do sistema de recravação da tampa e do verniz interno do corpo na migração de ferro em latas de duas peças para o acondicionamento de refrigerante*. 2003. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Instituto de Ciências, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. 2003.
- 9 LYMAN, T.; Metals Handbook; Properties and selection of metals: The American Society for Metals. 8th; p.1197,1961.