



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013
13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE LATAS DE ALUMÍNIO NO ACONDICIONAMENTO
DE BEBIDAS CARBONATADAS**

Jaqueline Moraes **Bazioli**^{1a}; Beatriz Maria Curtio **Soares**^{1b}; Sílvia Tondella **Dantas**^{1c}

¹ Instituto de Tecnologia de Alimentos, CETEA – Centro de Tecnologia de Embalagem.

Nº 13227

RESUMO - O alumínio tem sido amplamente utilizado como embalagem para diversos produtos alimentícios por ser atóxico, opaco e impermeável a odores, gases e vapores. As latas de alumínio são muito usadas no acondicionamento de bebidas devido às várias vantagens que apresentam em relação a outros tipos de embalagens. No entanto problemas de corrosão, que resultam em perda de seu conteúdo e migração de alumínio para a bebida, são observados eventualmente levando a perdas consideráveis de produto. Neste trabalho foi avaliado o comportamento de latas de alumínio revestidas internamente com verniz polimérico, através da espectroscopia de impedância eletroquímica, no acondicionamento de soluções modelo de refrigerantes. Foram utilizadas quatro soluções modelo acidificadas com ácido cítrico, sendo que três soluções continham os elementos cloreto, cobre e sua mistura, e uma delas foi preparada sem adição desses elementos. As latas foram mantidas a 35 °C por 180 dias e os ensaios foram realizados periodicamente. Ao final do estudo observou-se que mesmo as latas com solução sem adição de elementos catalizadores de corrosão apresentaram diminuição no seu desempenho, embora não tenha sido observado o desenvolvimento de corrosão nessa amostra. No entanto, as latas que acondicionaram a solução contendo cloreto e cobre sofreram rapidamente com a ação sinérgica desses íons, resultando em corrosão severa, observada pelo vazamento de produto nas primeiras semanas de estocagem.

Palavras-chaves: embalagens metálicas, corrosão, espectroscopia de impedância eletroquímica.

^a Bolsista CNPq: Graduação em Química Tecnológica, jaqueline.bazioli@gmail.com, ^b Orientador, ^c Colaborador



ABSTRACT - Aluminum has been widely used as packaging for food products as it is nontoxic, opaque and impermeable to odors, gases and vapours. The aluminum cans used for beverage packaging have many advantages compared to other materials like glass. The aluminum surface is formed by an oxide layer, which protects aluminum from other reactions that could result in corrosion. This work evaluated the behavior of aluminum cans with internal polymeric layer, through electrochemical impedance spectroscopy, during the storage of soft drink model solutions. Four model solutions acidified with citric acid were used, being three of them prepared by the addition of chloride, copper, and their mixture, and the fourth solution prepared with no elements addition. All cans were storage by 180 days at 35 °C, being analyses performed periodically. At the end of this study was observed that even cans with no elements addition shown decrease in their protective performance, although it was not observed corrosion development in these cans. Nevertheless, the cans containing copper or chloride in solution were rapidly subject to the synergic action of these ions, resulting in severe corrosion, observed by product leakage at the first weeks.

Key-words: metal packaging, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy

1 INTRODUÇÃO

A embalagem é fundamental na conservação dos alimentos durante toda sua vida útil. Ela tem a função de proteger os alimentos e bebidas de fatores externos, bem como da interação com os produtos acondicionados. O alumínio é um material ideal para o acondicionamento de produtos alimentícios, porém em condições favoráveis, como baixo pH do meio e presença de elementos agressivos (DANTAS, GATTI e SARON, 1999; JELLESEN, RASMUSSEN, HILBERT, 2006; ANJOS e ANJOS, 1985), pode sofrer corrosão e levar à perda do produto acondicionado.

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) pode ser usada para fornecer uma indicação da interação do material de embalagem com os alimentos que acondicionam (HOLLAENDER, 1997). É uma ferramenta que pode prever a maneira como o revestimento se comporta com o tempo, em relação ao processo corrosivo. A EIE consiste na aplicação de uma voltagem senoidal com determinada frequência e medida da impedância e permite a determinação da resistência de transferência de carga, da capacitância de dupla camada elétrica e dos fenômenos de transferência de massa diretamente relacionados com a característica protetora dos revestimentos poliméricos utilizados em latas metálicas (FELIPE, 2008). A superfície envernizada



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013 13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

comporta-se como um capacitor e um resistor, isolando o metal e apresentando certa resistência na transferência de carga.

Altos valores no módulo de impedância ($|z| > 10^7$) e ângulo de fase ($\varphi > 45^\circ$) 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 (FELIPE, 2008). Os resultados podem ser apresentados através dos gráficos de Bode, que relaciona o módulo da impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase (φ) com a frequência (f).

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de latas de alumínio no acondicionamento de solução modelo de bebida carbonatada acidificada contendo concentrações conhecidas de cloreto e de cobre, empregando a espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliação do material de embalagem frente à interação com o produto.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizado latas de alumínio de duas peças, com capacidade volumétrica nominal de 250 mL, verniz interno do tipo epóxi acrilado. Foram utilizadas quatro soluções modelo preparadas com água carbonatada acidificada com ácido cítrico até pH 3,0 ($5,9 \cdot 10^{-3} \text{ M.L}^{-1}$), com diferentes concentrações de contaminantes: “Branco” (sem adição de contaminantes), “Cl” (adição de 250 mg.kg^{-1} de cloreto), “Cu” (adição de $25 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ de cobre) e “Cl + Cu” (adição de 250 mg.kg^{-1} de cloreto + $25 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ de cobre). Essas concentrações foram definidas a partir de concentrações encontradas em refrigerantes e de seus efeitos sobre a corrosão do alumínio (OCANHA, DANTAS, SOARES, 2012)

Após o preparo das soluções, fez-se o envase da bebida nas latas, as quais foram estocadas a 35°C por 180 dias. As amostras foram avaliadas por EIE após 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 dias de condicionamento.

Para realização do ensaio de EIE foi utilizado o sistema de três eletrodos, que consistiu no emprego das latas de alumínio como eletrodo de trabalho, contraeletrodo de aço inox e eletrodo de calomelano (SCE) como referência. O ensaio foi conduzido em condições potencioestáticas entre 10^4Hz e 10^{-2}Hz , com amplitude do sinal senoidal de 10 mV, coletando-se 10 pontos por década. Utilizou-se 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 com a embalagem antes do uso, onde foi utilizada solução de ácido cítrico sem adição de contaminantes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

• Solução “Branco”

Nas Figuras 1 e 2 estão ilustrados os resultados obtidos na avaliação das latas contendo solução modelo “Branco”. Ao observar a Figura 1, nota-se que todas as épocas apresentaram latas com alto valor do módulo de impedância ($|Z| > 10^7$), resultado observado em latas que apresentam boas propriedades de proteção. Ao longo do tempo, observa-se uma maior variação do módulo da impedância, sendo que na época de 150 e de 180 dias, essa variação apresenta de duas a três ordens de grandeza, respectivamente. Observa-se também que as latas distinguem-se em baixa frequência, que representa a interface revestimento-metal, o que indica que com o passar do tempo a superfície do metal sofre ação da solução.

Na Figura 2, o gráfico de Bode Phase ilustra que as latas apresentam ângulo de fase (φ) próximo de 90° , indicativo de bom revestimento. Ao longo do tempo o ângulo de fase tende a diminuir, principalmente na região de baixa frequência.

Na avaliação visual dessas latas não foram observados pontos de corrosão na superfície interna durante todo o período de condicionamento. Isso demonstra a importância da avaliação do material por EIE para prever o comportamento do revestimento polimérico e da superfície metálica, antes mesmo que as alterações físicas fossem evidenciadas.

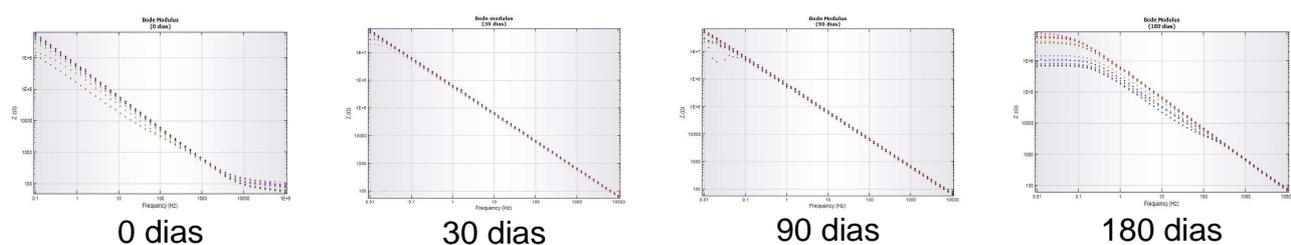


Figura 1. Representação de Bode Modulus para as latas de alumínio com solução modelo sem adição de contaminantes nas épocas de 0 a 180 dias.

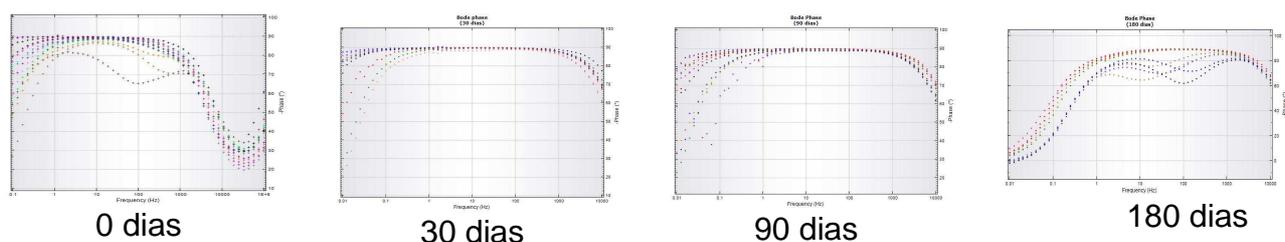


Figura 2. Representação de Bode Phase para as latas de alumínio com solução modelo sem adição de contaminantes nas épocas de 0 a 180 dias.



- **Solução “Cl”**

Nas Figuras 3 e 4 estão apresentados os resultados obtidos na avaliação das latas contendo solução modelo “Cl”. Na Figura 3 observa-se que as épocas de 0, 15, 30 dias apresentaram boas propriedades de proteção do revestimento, através do alto módulo de impedância. Após 120 dias de estocagem observa-se a queda do módulo de impedância, que atinge valores de cerca de $10^5 \Omega$ após 150 dias.

Na Figura 4 pode-se observar a queda do ângulo de fase na região de baixa frequência, podendo-se destacar uma diminuição da capacidade de proteção do revestimento polimérico a partir de 60 dias de estocagem. Ao se comparar os resultados dessa amostra ao das latas contendo a solução “Branco”, deve-se considerar a presença do elemento cloreto na solução acondicionada por estas latas, que atua como catalisador do processo de corrosão do alumínio, e que certamente influencia na capacidade de proteção do verniz.

Pontos de corrosão localizada foram observados nessa amostra a partir dos 120 dias de estocagem.

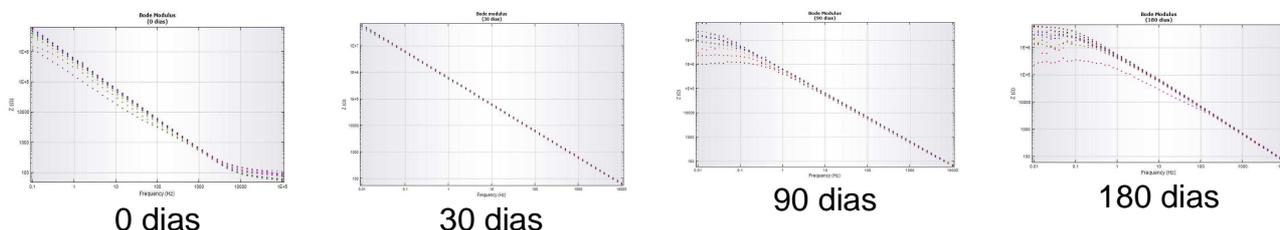


Figura 3. Representação de Bode Modulus para as latas de alumínio com solução modelo com adição de cloreto nas épocas de 0 a 180 dias.

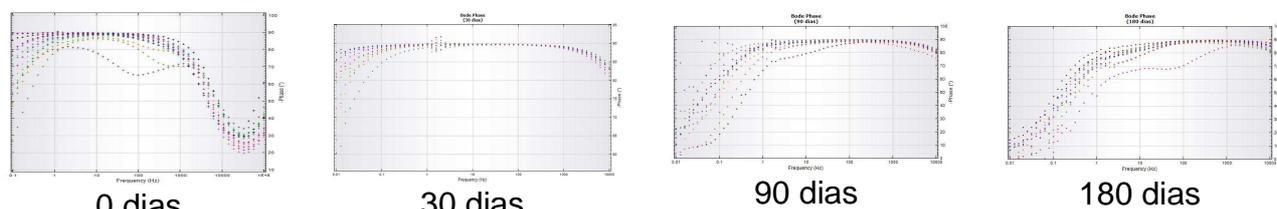


Figura 4. Representação de Bode Phase para as latas de alumínio com solução modelo com adição de cloreto nas épocas de 0 a 180 dias.

- **Solução “Cu”**

Através da Figura 5, que apresenta os resultados obtidos das latas contendo solução modelo “Cu”, observa-se que todas as épocas apresentaram latas com módulo de impedância próximo de $10^7 \Omega$. No entanto, para as épocas 120 e 150 dias observou-se variação no módulo de



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013
13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

impedância, não observado para a época final. Uma vez que as latas avaliadas a cada época não eram as mesmas, em função da impossibilidade de avaliação do mesmo corpo de prova, isso pode indicar variabilidade da condição inicial das latas.

Na Figura 6 através da representação de Bode Phase, observa-se variação no comportamento das latas a partir dos 90 dias de estocagem, observando variação em média frequência aos 150 dias. Ao observar os resultados das épocas de 180 dias, comparativamente à condição com adição de cloreto, nota-se que há maior perda das propriedades de proteção do revestimento nas latas em contato com a solução com adição de cloreto, devido ao seu poder corrosivo, como citado anteriormente. Cabe ressaltar que, para as latas contendo a solução “Cu” também foi observada apenas uma lata com ponto de corrosão aos 180 dias de condicionamento.

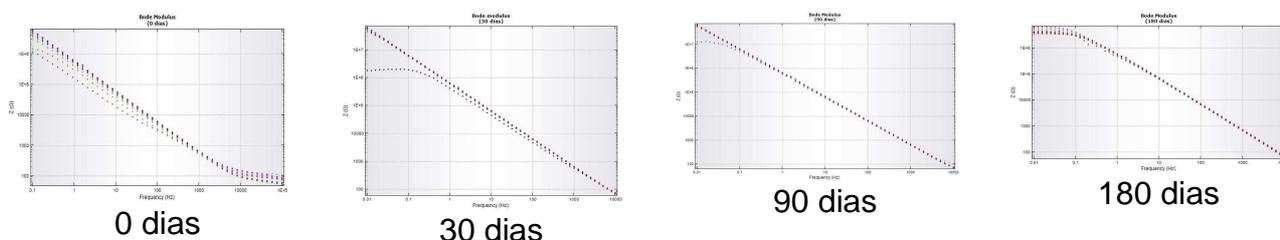


Figura 5. Representação de Bode Modulus para as latas de alumínio com solução modelo com adição de cobre nas épocas de 0 a 180 dias.

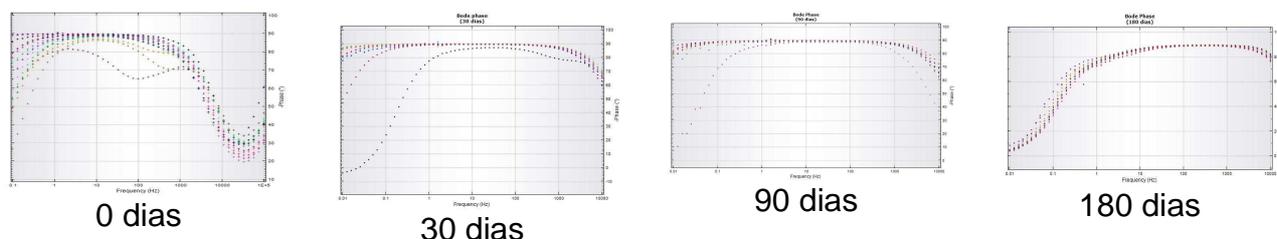


Figura 6. Representação de Bode Phase para as latas de alumínio com solução modelo com adição de cobre nas épocas de 0 a 180 dias.

- **Solução “Cl + Cu”**

Através das Figuras 7 e 8, que apresentam os resultados obtidos das latas contendo solução modelo “Cl + Cu”, pode-se observar a grande variação do módulo de impedância em baixa frequência a partir dos 15 dias de condicionamento. Nota-se também a tendência dessas latas apresentarem menor ângulo de fase em baixa e média frequência, que representaria uma má qualidade do revestimento interno, o que ocorreu em menores proporções nas latas contendo as soluções com íons isolados e branco. Pode-se destacar que o módulo de impedância das latas



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013
13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

nessa condição para todas as épocas, já estava na ordem de $10^5 \Omega$ demonstrando uma diminuição na qualidade do revestimento polimérico.

A alteração do revestimento dessas latas é devido à interação com a solução, cujos íons atuam de forma sinérgica potencializando o processo de corrosão. O efeito severo da ação conjunta dos íons foi observado após 12 dias de condicionamento do material, quando as latas contendo a solução “Cl + Cu” começaram a vaziar devido ao desenvolvimento intenso de corrosão localizada (corrosão por pite). Durante todo o período de estocagem, apenas latas sem vazamento foram submetidas ao ensaio por EIE, embora fosse esperado que apresentassem corrosão interna. Os resultados obtidos puderam então demonstrar a qualidade que as latas apresentavam ao longo dos 180 dias de condicionamento, podendo ser comparado aos resultados anteriormente apresentados.

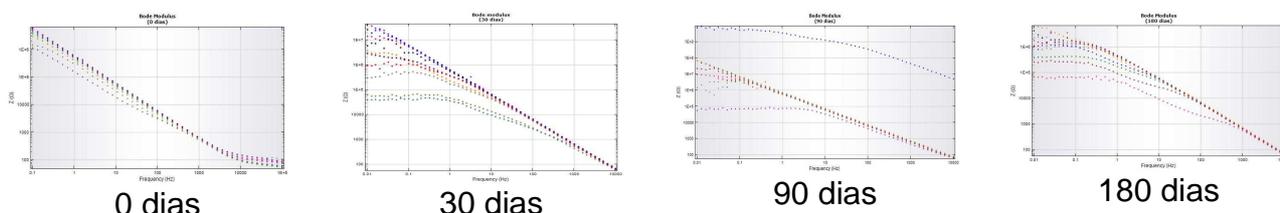


Figura 7. Representação de Bode Modulus para as latas de alumínio com solução modelo com adição de cloreto e cobre nas épocas de 0 a 180 dias.

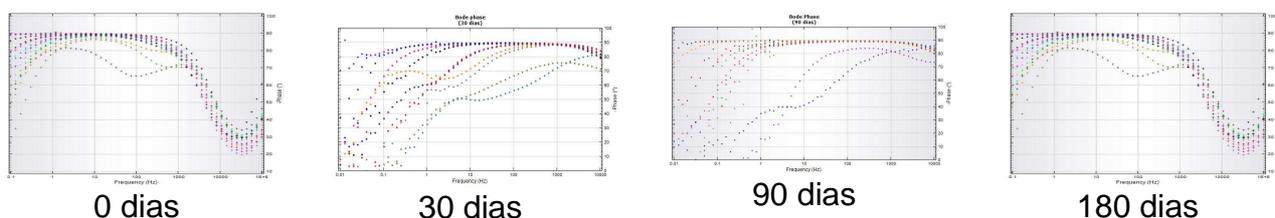


Figura 8. Representação de Bode Phase para as latas de alumínio com solução modelo com adição de cloreto e cobre nas épocas de 0 a 180 dias.

4 CONCLUSÃO

Em geral nota-se que, ao longo do tempo, o verniz perde sua propriedade de proteção, provavelmente devido a sua interação com o produto acondicionado, possibilitando a interação metal-solução. As latas contendo a solução “Branco” foram as que apresentaram melhor comportamento durante o período de estocagem, seguido pelas latas que continham a solução “Cu”. Assim, os resultados obtidos nesse projeto demonstraram que a solução ácida contendo cloreto é mais crítica, do ponto de vista da interação com a embalagem, do que a solução contendo cobre. No entanto, na presença desses dois íons o efeito da solução sobre a embalagem é



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013

13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

potencializado, resultando em desenvolvimento severo de corrosão, com consequente vazamento do produto acondicionado nas primeiras semanas de estocagem das latas.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PIBIC/CNPq pela bolsa concedida e ao CNPq pelo financiamento do projeto de pesquisa (Processo nº 472816/2010-1).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

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

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)–Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

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.

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.

OCANHA, A. C. S.; DANTAS, S. T.; SOARES, B. M. C. Estudo do comportamento corrosivo de Ligas de alumínio na presença de cobre e cloreto. **Anais do 6º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2011**, n. 12201, 2012.