

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Resistência à corrosão de latas de alumínio em contato com água tônica

Luiza Esteves^a, Vanessa F. C. Lins^b, Eric M. Garcia^c

Abstract

Aluminium cans with an organic coating are used in Brazil as packaging for carbonated beverages (soft drinks, beer) that act as electrolyte solutions. These electrolytes, in contact with the inner metal part of the cans, start a corrosion process. The dissolution of metallic ions can change the flavor, and compromising the product quality. This work aims to determine the efficiency of packaging in the presence of carbonated drinks (tonic water) using the technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The results of electrochemical impedance spectroscopy were analyzed using the Nyquist and Bode diagrams to infer about possible flaws in the application of organic coating on the aluminium substrate.

Keywords: aluminum, spectroscopy, impedance, electrochemical.

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 bebidas carbonatadas (água tônica) utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica foram analisados utilizando os diagramas de Nyquist e de Bode para inferir sobre possíveis falhas na aplicação do revestimento orgânico sobre o substrato de alumínio.

Palavras-chave: alumínio, espectroscopia, impedância, eletroquímica.

^a Mestre, Estudante - UFMG

^b Doutorado-Professor - UFMG

^c Doutorado-Professor -UFSJ

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 eram fabricados de vidro. A seguir, foi introduzida a embalagem de PET (politereftalato de etileno) além das latas de aço estanhado (folha-de-flandres) e de alumínio.

Considerando que o processo de corrosão em embalagens metálicas apresenta um mecanismo eletroquímico (1), 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, reproduzíveis, confiáveis e podem fornecer informações acerca do mecanismo de corrosão envolvido. As medidas eletroquímicas são feitas estabelecendo-se o contato da embalagem metálica com o seu eletrólito, ou seja, o produto envasado (2).

Muitos trabalhos sobre o processo de corrosão em aço e latas estanhadas em contato com bebidas e vários tipos de alimentos são encontrados na literatura (3-6). 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 do material. A degradação da camada orgânica em contato com a bebida ocasiona um aumento das áreas ativas do metal (3). Para a avaliação do verniz aplicado em latas estanhadas para armazenamento de alimento, a literatura relata a detecção de falhas na camada do revestimento orgânico usando a técnica de impedância, sendo que as falhas não foram identificadas a olho nu e usando-se análises microscópicas (4).

A água tônica deve conter de 3 mg a 5 mg de quinina ou seus sais, na forma de quinina anidra por 100 mL de bebida, e contém ainda água carbonatada, açúcar, aroma natural, conservantes e acidulantes (7,8).

Este trabalho tem uma relevância acadêmica e tecnológica, contribuindo para a elucidação de mecanismos de corrosão do interior das latas de alumínio em meio de bebidas carbonatadas como a água tônica usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Metodologia

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 lixada com lixa número 600 para promover o contato elétrico e lavado com água destilada antes de cada experimento. Todos os experimentos foram realizados sem agitação da solução de trabalho, a temperatura de 25°C. O contraeletrodo utilizado foi o de platina e o de referência foi Ag/AgCl.

Os experimentos de EIE foram realizados em meio eletrolítico de água tônica. Os seguintes parâmetros foram selecionados após experimentos iniciais para otimização das condições experimentais: medidas realizadas com 200 pontos, faixa de frequência de 1 MHz a 0,05 Hz, e amplitude de potencial de 30 mV a partir do potencial de corrosão (E_{corr}), determinado pelo potencial de circuito aberto estabilizado (PCA).

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 como mostrado na Figura 1. Os resultados obtidos das medidas de EIE são apresentados usando-se o gráfico de Nyquist e de Bode, como também os respectivos circuitos equivalentes utilizados para a realização da simulação para a obtenção dos parâmetros de R1 (resistência da solução) e R3 (resistência à polarização).

A Figura 1 apresenta os resultados das medidas do potencial de circuito aberto do alumínio em meio de água tônica. O valor médio do potencial de corrosão foi -505 ± 30 mV/(Ag/AgCl).

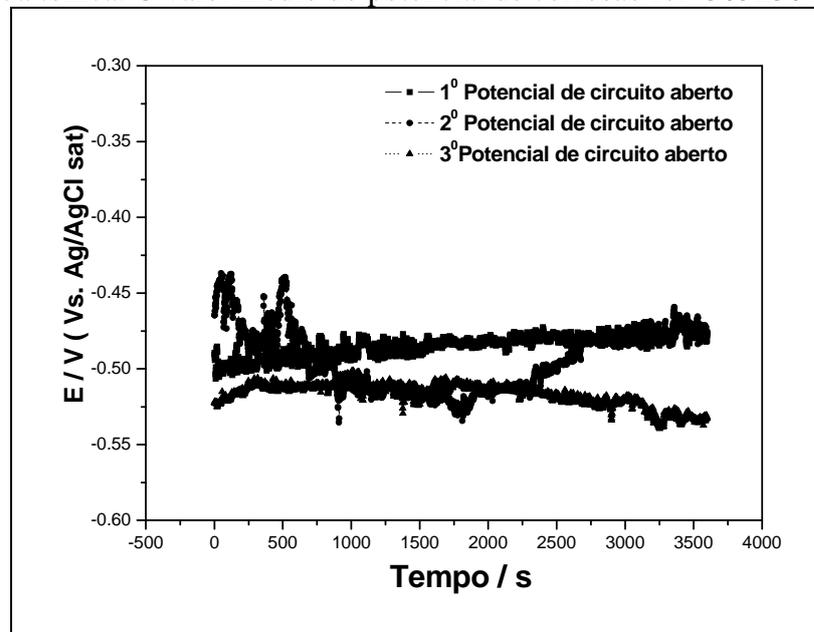


Figura 1 - Potencial de circuito aberto em meio de água tônica.

A Figura 2 representa os valores de resistência do eletrólito (água tônica) e a Figura 3 representa os valores de resistência à polarização (R_p). Ambos os parâmetros foram obtidos a partir das medidas de EIE no potencial de corrosão. Foram analisados o lote e envase para efeito comparativo.

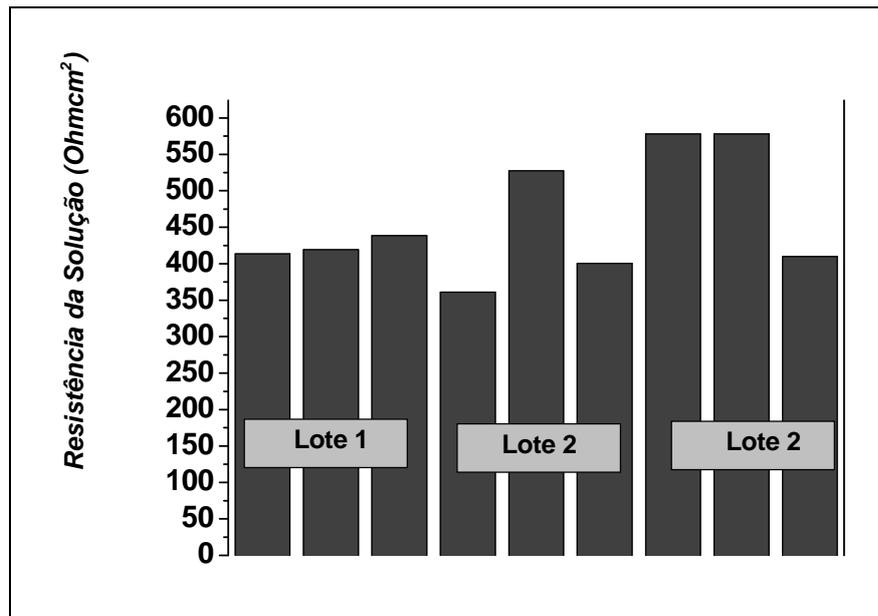


Figura 2 - Análise dos valores de resistência da solução para as diferentes amostras de água tônica.

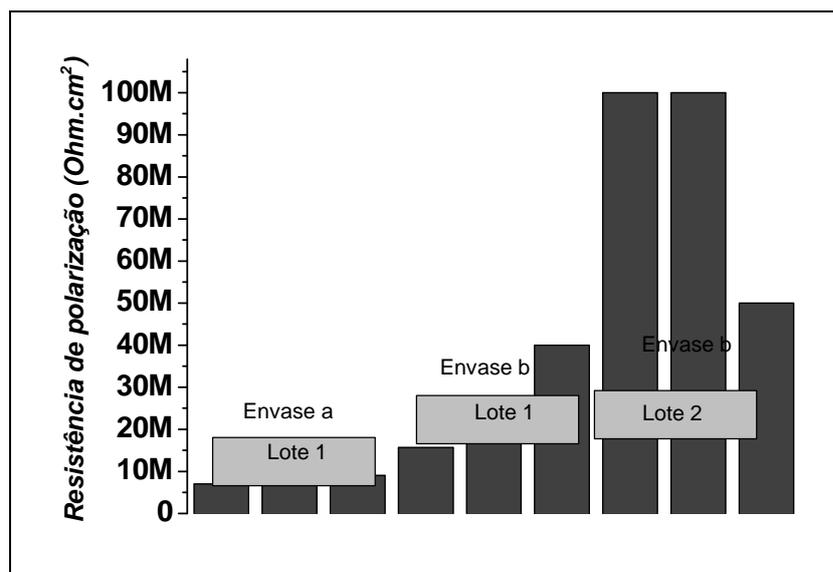


Figura 3 - Análise dos valores de resistência à polarização para as diferentes amostras de água tônica.

A resistência média do eletrólito foi de $467.5 \pm 107.5 \text{ ohm.cm}^2$, e apresentou variação dependendo do lote analisado. Entretanto, foi observada uma maior influência do lote estudado em relação aos valores da resistência de polarização. O lote 1 apresentou um valor de resistência à polarização da ordem de 10 M ohm.cm^2 enquanto que para as amostras do lote 2 este valor é cerca de dez vezes maior (em torno de 100 M ohm.cm^2). É possível perceber que o meio de água tônica possui uma alta resistência de polarização na grandeza de 10^6 ohm.cm^2 .

O circuito equivalente utilizado para simular os dados de impedância (Figura 4) sugere a existência de duas interfaces, a resistência R_2 é associada à interface eletrodo/solução. A resistência R_3 é associada a uma segunda interface alumínio/óxido de alumínio (Al/Al_2O_3).

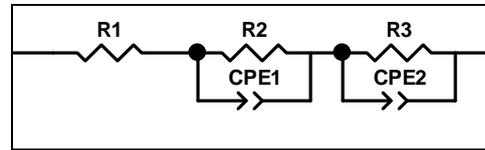


Figura 4 - Circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE da amostra do Lote 1 edo Lote 2.

Os diagramas de Nyquist e de Bode são apresentados na Figura 5 (a) e (b), respectivamente, para uma das réplicas das medidas no meio de água tônica. No diagrama de Bode, a extensão do máximo na curva do ângulo de fase à moderadas e baixas frequências pode ser atribuída à presença de mais de um processo faradaico com constantes de tempo similares. Mas o modelo de circuito com dois arcos capacitivos se ajustou de maneira adequada aos dados, conforme demonstrado na Figura 5 (b).

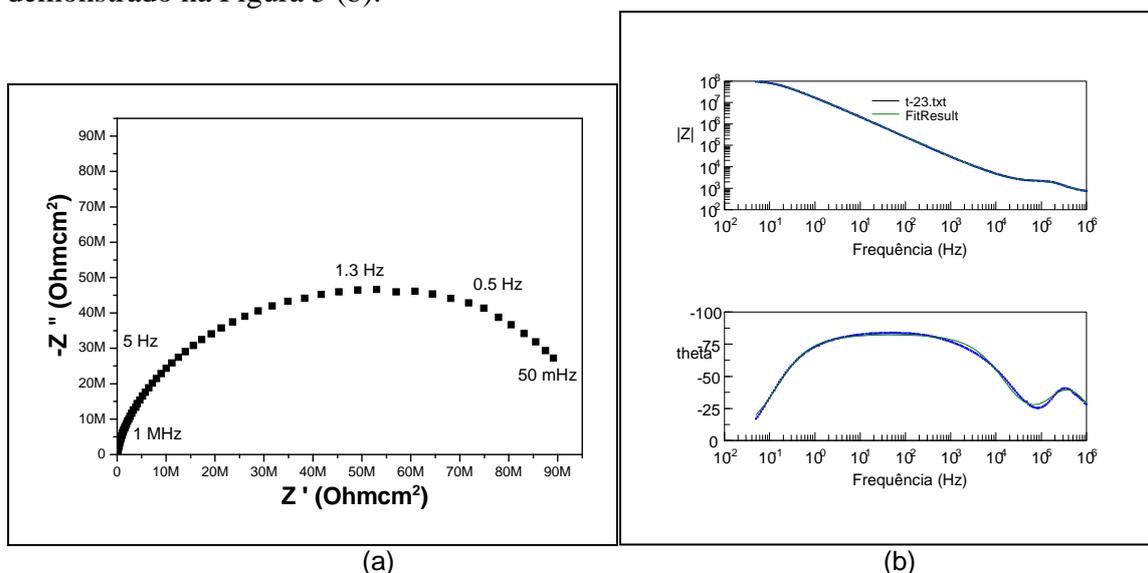


Figura 5 - Diagrama de Nyquist para o circuito apresentado na Figura 4 (a) e diagrama de Bode (b).

A espectroscopia de impedância eletroquímica proposta neste trabalho demonstrou ser um método eficiente para avaliar a qualidade do revestimento polimérico da lata de alumínio.

Conclusões

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.

A resistência do eletrólito (água tônica) e a resistência de polarização do alumínio variaram em função do lote analisado. O circuito equivalente proposto está associado à resistência da solução, a resistência de polarização referente ao processo eletroquímico que ocorre na interface alumínio/óxido de alumínio (Al/Al_2O_3) e na interface entre o eletrodo e a solução.

Referências bibliográficas

- (1) GENTIL V. **Corrosão**. 5ª Edição. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2007. 353 p.
- (2) 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).
- (3) 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**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - UNICAMP, Campinas, 2000, p.168.
- (4) POURNARAS, A. V; PRODROMIDIS, M. I; KATSOULIDIS, A. P; BADEKA, A.V; GEORGANTELIS, D; KONTOMINAS, M. G. **Evaluation of lacquered tinned cans containing octopus in brine by employing X-ray microanalysis and electrochemical impedance spectroscopy**. Journal of Food Engineering. 2008, v. 86, p. 460-464.
- (5) JIHUI et al.. **Corrosion Process Detection of Tinplate in Deaerated Functional Beverage by EIS**. Tran. Tianjin University, 2013, Issue 19, p. 235-240.
- (6) BERNARDO, P. M.; SANTOS, J. L. C.; COSTA, N. G.. **Influence of the lacquer and lining compound on the shelf life of the steel beverage can**. Process Inorganic Coatings, Volume 54, Issue 1, p.34-42, (2005).
- (7) DONOVAN, J. L.; DEVANE, C. L.; BOULTON, D.; DODD, S.; MARKOWITZ J. S. **Food and Chemical Toxicology**, 2003, v. 41, p. 1199-1201.
- (8) Dar, R. A.; Brahman, P. K.; Tiwari, S.; Pitre, K. S. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. 2012, v. 98, p.72-79.

* * *