



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014
12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE LATAS DE ALUMÍNIO NA PRESENÇA DE ÍONS CATALISADORES DE CORROSÃO

Nuria Montanaro Gomez **Cobo**¹; Paula Fernanda Janeti **Bócoli**²; Sílvia Tondella **Dantas**³;

Beatriz Maria Curtio **Soares**⁴

Nº 14235

RESUMO - *As latas de alumínio, usadas para o envase de bebidas, apresentam muitas vantagens em relação a outros materiais, como a opacidade, impermeabilidade a odores e gases e alta reciclabilidade permitindo grande economia de energia. Entretanto, a camada de óxido de alumínio presente na superfície das latas, a qual protege o material de reações que desencadeiam a corrosão, é solubilizada em condições de pH muito ácido. Além disso, íons presentes na bebida podem promover a ruptura da camada de óxido, levando à corrosão por pite e, conseqüentemente, ao vazamento do conteúdo interno. Nesse contexto, o presente projeto tem o objetivo de estudar o comportamento de latas de alumínio, utilizadas para o envase de bebidas, na presença de íons cloreto e cobre catalisadores de corrosão. Para tanto, a liga de alumínio 3104, utilizada na fabricação do corpo de latas de bebida, foi avaliada em diferentes soluções aquosas de ácido fosfórico de pH igual a 2,5, contendo íons cloreto e/ou cobre em diferentes concentrações. O material obtido foi analisado através das técnicas eletroquímicas e microscópio eletrônico de varredura, permitindo maior entendimento dos processos envolvidos na corrosão.*

Palavras-chaves: Alumínio, Corrosão por pite, Ácido fosfórico, Cloreto, Cobre.

1 Autor, Bolsista CNPq (PIBIC): Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas-SP; nuria.cobo@hotmail.com

2 Colaborador, Pesquisadora do CETEA/ ITAL, Campinas-SP.

3 Colaborador, Pesquisadora do CETEA/ ITAL, Campinas-SP.

4 Orientador: Pesquisadora do CETEA/ ITAL, Campinas-SP; beatriz.soares@ital.sp.gov.br.



**8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014
12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo**

ABSTRACT- *Aluminium cans for beverages show several advantages in relation to other materials, such as opacity, impermeability to gases and odors and recyclable features, resulting in low energy consumption. However, the aluminium oxide layer present at cans surface, which protects the material from reactions that cause the corrosion, is soluble at low pH condition. Moreover, the presence of ions in the beverages can promote the oxide layer rupture, resulting to the pit corrosion and, consequently, to the product leakage. So, this project aimed to study the aluminium cans behaviour in the presence of chloride and copper ions, recognized as corrosion catalysts. Therefore, the aluminium alloy 3104, used at the body of cans, was evaluated under different solutions of phosphoric acid at pH 2.5, which present different concentrations of chloride and copper ions. The specimens were analysed through electrochemical and scanning electron microscopy techniques, allowing a better understanding about the corrosion processes involved.*

Key-words: Aluminium, pit corrosion, phosphoric acid, chloride, copper

1 INTRODUÇÃO

Dentre os materiais metálicos existentes, o alumínio se apresenta como um material de ótima qualidade, particularmente por ser leve e resistente. O alumínio cumpre a função de barrar fatores externos que causam deterioração, como o oxigênio, a umidade, a luz e os microrganismos, além de preservar as características dos produtos nele condicionados.

O alumínio conta com uma proteção contra a corrosão: um filme de óxido que se forma em sua superfície quando em contato com o oxigênio. Entretanto esse filme se solubiliza em pH muito ácido ($\text{pH} < 4$) ou muito alcalino ($\text{pH} > 9$). Essa quebra de passividade pode contribuir para que o metal fique exposto a agentes corrosivos, tais como os íons cloreto e de cobre, e então dê início ao fenômeno da corrosão (DANTAS, S. T.; GATTI, J. A. B.; SARON, E. S., 1999).

O principal mecanismo de corrosão observado em latas de alumínio é por pite, que na indústria de bebidas é muito grave, uma vez que esse tipo de corrosão resulta em pequenos furos, que provocam vazamentos. Além disso, a bebida que vaza das latas com corrosão interna atacam o exterior de latas que estão próximas às latas com problema, causando a corrosão dessas latas e resultando em perdas consideráveis (VARGEL, 2004).

Este trabalho teve como objetivo geral estudar o comportamento de ligas de alumínio na presença de íons catalisadores de corrosão em pH ácido (2,5) simulando uma bebida acidificada



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

com ácido fosfórico através de avaliação da liga de alumínio 3104, usada na fabricação de latas de bebida, quanto ao comportamento corrosivo na presença de diferentes concentrações de cobre (Cu^{++}), cloreto (Cl^-) e da combinação desses dois elementos, visando compreender os mecanismos de interação entre o material metálico e tais íons.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Curvas de polarização

O ensaio foi realizado com corpos de prova de chapa da ligas 3104, os quais foram limpos e cortados na forma de discos com 25 cm² de área e posteriormente lixados em poltriz modelo PLO2 E Precision com lixas de grana 600, para a retirada da camada de óxido presente na superfície do alumínio e possíveis irregularidades.

Preparou-se uma solução modelo com pH 2,5, utilizando-se ácido o-fosfórico. A partir desta solução foi preparada a solução denominada branco (sem adição de íons) e as soluções contendo íons cloreto e de cobre. A partir de NaCl foram preparadas soluções modelo contendo 25, 50, 100 e 250 mg.kg⁻¹ de cloreto. As soluções modelo contendo 25, 50, 100 e 250 µg.kg⁻¹ de cobre foram preparadas a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Também foi utilizada uma solução ácida contendo 250 mg.kg⁻¹ de cloreto e 25 µg.kg⁻¹ de cobre. A escolha das concentrações adotadas no neste estudo se baseou no trabalho realizado por SOARES (2013), que considerou as quantidades de íons cloreto e cobre normalmente encontradas em bebidas carbonatadas.

O ensaio foi conduzido em equipamento Autolab modelo PGSTAT302N e software NOVA versão 1.8 da Autolab, conforme metodologia descrita por Seruga e Hasenay (1996), obtendo-se como resposta o potencial de corrosão e corrente de corrosão do alumínio.

2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Para realização deste ensaio utilizou-se corpos de prova de 25 cm² obtidos de lata de alumínio revestidas internamente com verniz epóxi-acrilado. A amostra foi mantida em contato com as soluções (i) branco, (ii) solução ácida de cloreto (250 mg.kg⁻¹), (iii) solução ácida de cloreto (25 µg.kg⁻¹) e (iv) solução ácida de cloreto e cobre (250 mg.kg⁻¹ + 25 µg.kg⁻¹, respectivamente), durante 60 dias à temperatura de 40 °C. A cada 15 dias as amostras foram avaliadas por EIE.



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

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 potencioestado/galvanostato modelo PGSTAT 302N, marca Autolab e software NOVA versão 1.8 da Autolab.

2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras de alumínio não revestido e alumínio com verniz foram analisadas por microscopia após a realização dos ensaios de curva de polarização e EIE. Utilizou-se os equipamentos ZEISS, modelo DSM 940A, e Oxford, modelo Link Isis, para avaliação por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDX), respectivamente. 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) e utilizando a janela de berílio para microanálise do material, a qual permite a identificação dos elementos com número atômico (Z) igual ou superior a 11. Anteriormente à análise por MEV, as os corpos de prova foram submetidos ao recobrimento com carbono em um metalizador, marca Balzers, modelo SCD 050.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Curvas de polarização

Na Figura 1 são apresentadas as curvas de polarização obtidas para a liga de alumínio 3104 após o contato com as soluções acidificadas com ácido fosfórico contendo diferentes concentrações de cloreto e de cobre.

Os resultados obtidos demonstraram que, para as várias concentrações dos elementos cloreto e cobre em meio contendo ácido fosfórico, o potencial de corrosão ficou entre -750 mV e -790 mV. Ocanha et al. (2011) avaliaram o efeito de íons cloreto e de cobre em meio acidificado com ácido cítrico nas mesmas concentrações avaliadas nesse trabalho, tendo observado valores de potencial de corrosão menos negativo que os encontrados nesse trabalho, indicando assim que o ácido fosfórico tem um efeito mais corrosivo para o alumínio do que o ácido cítrico, quando o meio contém os íons cloreto e de cobre. Assim como no trabalho de Soares (2013), a mistura de íons cloreto e cobre apresentou potencial de corrosão mais negativo (-0,79 mV) do que nas soluções contendo apenas um dos elementos, se mostrando assim mais agressiva ao alumínio.

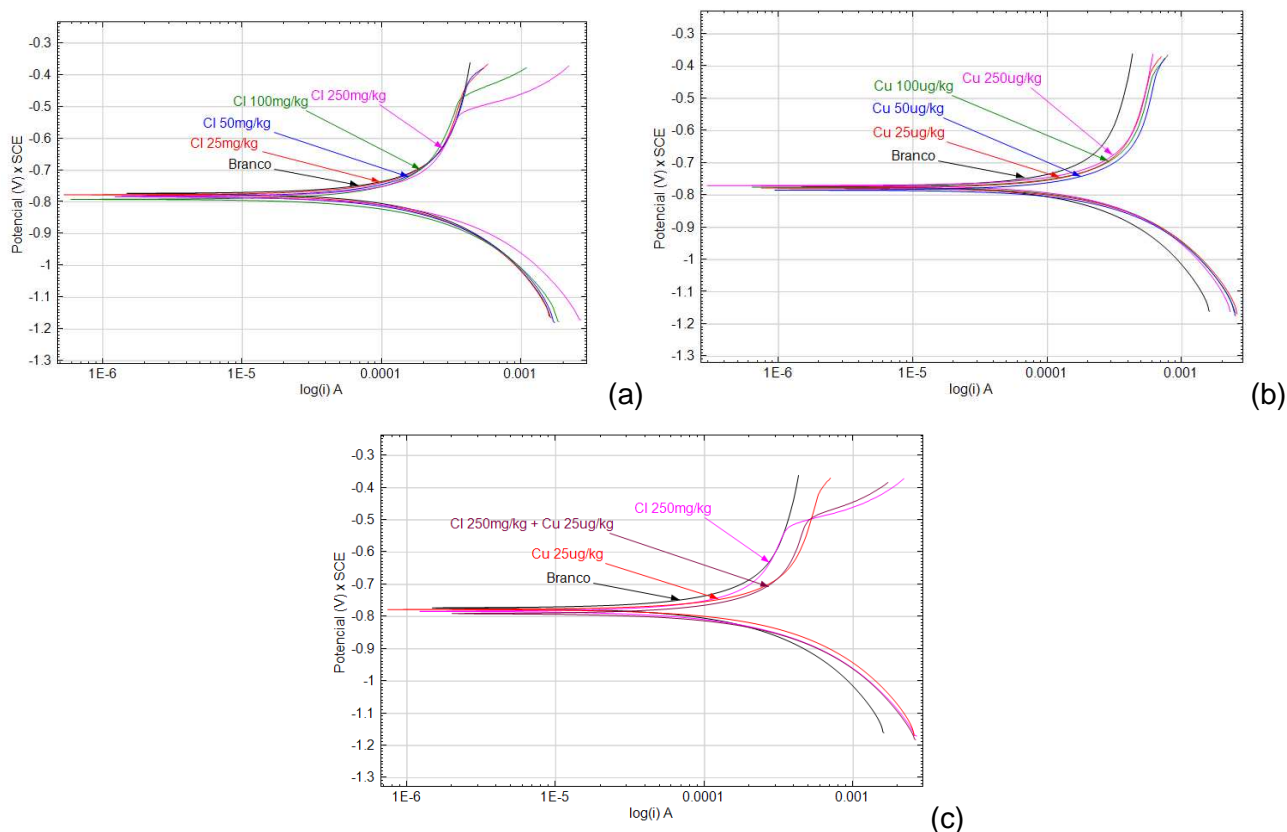


Figura 1. Curvas de polarização das soluções modelo em diferentes concentrações de cloreto (a), de cobre (b) e da mistura cloreto + cobre (c).

3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Durante os 60 dias de estocagem à temperatura de 40 °C a amostra de alumínio envernizada foi avaliada por EIE a cada 15 dias, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 2, através da representação de Bode Modulus. Em baixa frequência, onde observa-se a resposta da interface metal/revestimento, pode-se distinguir o comportamento do material nas diferentes épocas de avaliação. Para todas as soluções avaliadas, o material apresenta pior resposta (menor módulo de impedância) no início do contato (0 dia). Isso ocorre provavelmente em função de interações entre a solução e o alumínio, que podem apresentar um efeito de proteção, resultando assim na elevação do módulo de impedância ($|Z|$) determinado. No entanto, dentre as épocas estudadas, observa-se que entre 15 e 60 dias ocorre uma diminuição do $|Z|$, evidenciando

assim que, ao longo do tempo de contato, alterações ocorrem no material que resultam na diminuição da capacidade de proteção do revestimento polimérico.

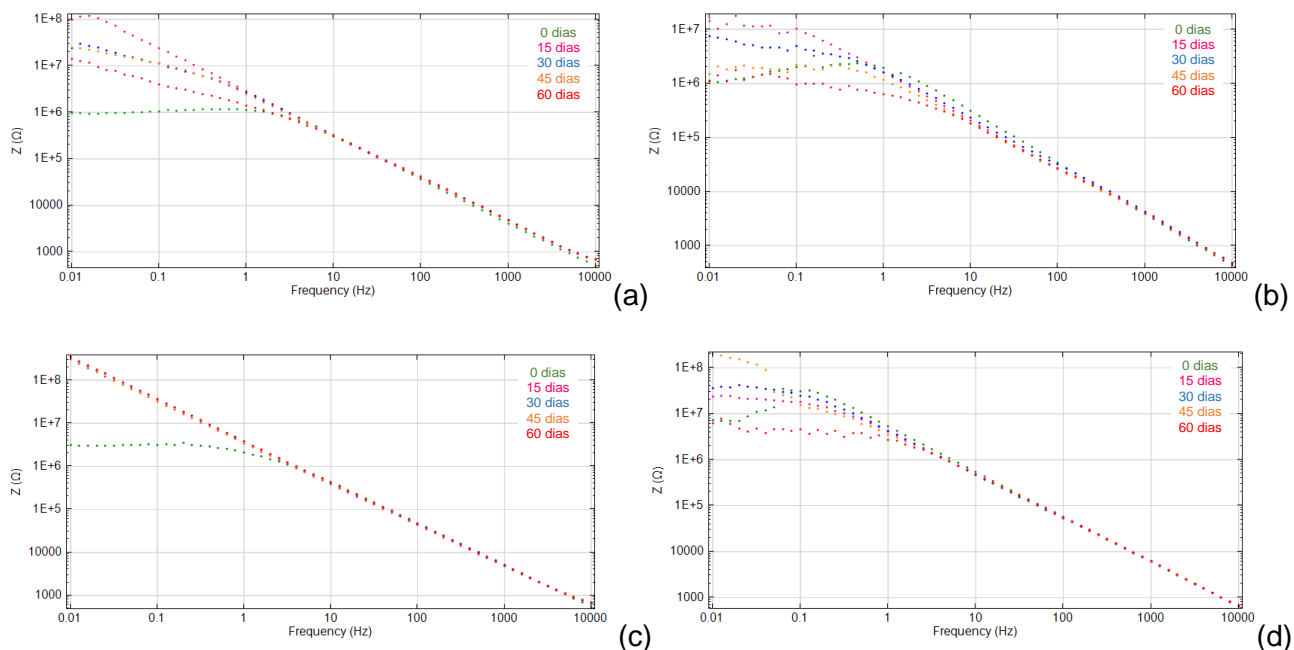


Figura 2. Impedância (Z) em função da frequência ao longo do tempo de estocagem (dias): (a) solução branco, (b) solução de cloreto (250 mg.kg^{-1}), (c) solução de cobre ($25 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$) e (d) solução de cloreto (250 mg.kg^{-1}) e cobre ($25 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$).

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A avaliação microscópica foi realizada nos corpos de prova submetidos ao ensaio de polarização (alumínio sem revestimento) e também após o tempo de condicionamento dos corpos de prova para realização do ensaio de EIE (alumínio com verniz). A avaliação de ambos os materiais indicaram a presença de elementos oriundos da liga de alumínio 3104, tais como Mg, Mn e Fe.

Na amostra revestida, observou-se a presença de defeitos (trincas) na camada de verniz em alguns corpos de prova, após 60 dias de condicionamento a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, e também de resíduos sobre o revestimento polimérico, como ilustrado na Figura 3.

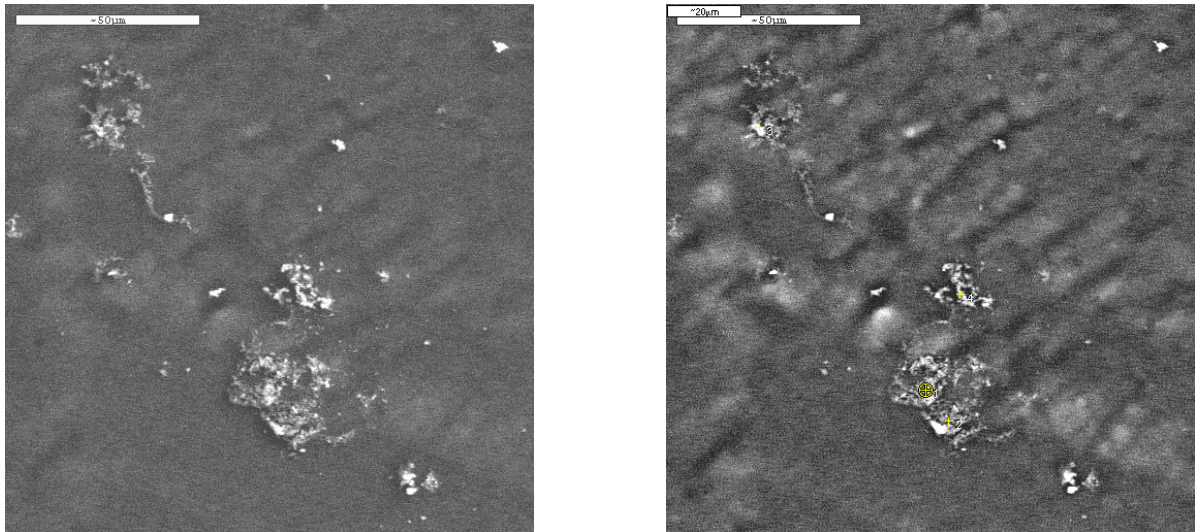


Figura 3. Microfotografias de corpo de prova envernizado, após 60 dias de contato com solução ácida contendo íons cloreto e de cobre, obtidas em sistema MEV/EDX. A imagem à esquerda foi obtida com detector SE e à direita com detector BSE. Parâmetros de operação: 20 kV, 25 mm e 500x de aumento.

A microanálise elementar indicou a presença dos elementos Al, P, Cl, Ca, Mn, Fe e Cu nos pontos com precipitado, que demonstra se tratar do produto de corrosão formado na superfície interna da embalagem. A presença dos elementos P, Cl e Cu evidenciam a ação da solução estudada sobre o processo de corrosão, demonstrando assim a participação dos íons catalisadores e do acidulante no processo de corrosão.

4 CONCLUSÃO

Os íons cloreto e de cobre participam do processo de corrosão do alumínio, sendo mais críticos ao alumínio quando presentes em soluções aquosas contendo ácido fosfórico, comparativamente aos dados de literatura que avaliam a ação desses elementos em meio contendo ácido cítrico. A avaliação microscópica da superfície do alumínio revestido mostrou que o verniz sofre alteração após o contato prolongado com as soluções ácidas estudadas.



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

5 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida e ao CETEA/ITAL pela oportunidade de realização do trabalho.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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**, VI Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC, Jaguariúna, 2011.

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

SOARES, B. M. C. **Estudo da resistência à corrosão de ligas de alumínio para embalagem de bebidas carbonatadas**. 2013. 199 p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, SP.

VARGEL, C.; **Corrosion of aluminium**. Ed. Elsevier 1ª Ed., Holanda, 2004.