



DIAGNOSE DA CORROSÃO EM EMBALAGENS DE AÇO EM CONTATO COM SIMULANTES DE ALIMENTOS

Israel Conceição Rocha, israelr777@live.com
Carlos Eduardo Fontes dos Santos, carloseduardofontes7@gmail.com
Alberth Rodolfo Ferreira Viana, alberth-rodolfo@hotmail.com
Rafael Lemos Diniz, cathedral_rafa20@hotmail.com
Lucas Santos de Oliveira, lucassantosdeoliveira2020@gmail.com

Universidade Estadual do Maranhão, Cidade Universidade Paulo VI, n 1000 – Jardim São Cristóvão

Resumo. As embalagens em folha-de-flandres constituem a maioria das embalagens metálicas para conservas alimentícias. Pelo fato de não serem inertes, durante o período de estocagem, ocorre interação com o produto e algum tipo de processo corrosivo pode acontecer, principalmente quando se acondiciona alimentos ácidos. Para minimizar essa interação, faz-se uso de revestimentos orgânicos, sendo as resinas orgânicas as mais utilizadas. Os alimentos são sistemas bioquímicos complexos, na maioria dos estudos relacionados à interação produto/embalagem utiliza-se simulantes, que são substâncias orgânicas com propriedades análogas aos de um alimento e que apresentam composição química mais simples. Essas substâncias são utilizadas nos ensaios em substituição ao alimento, visando facilitar, agilizar e reduzir custos de procedimentos analíticos. A escolha do simulante baseia-se na classificação determinada pela legislação, Resolução nº 105/99. No caso de alimentos aquosos ácidos o simulante proposto é o ácido acético 3% (m/v). Este trabalho teve por objetivo avaliar uma solução simulante alternativa ao ácido acético, realizando análises quanto ao desempenho de latas com camada nominal de estanho 2,0 g/m² revestidas com verniz de dupla camada interna, quando em contato com estas soluções. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada para monitorar o desempenho do revestimento orgânico; a polarização foi aplicada para determinar a taxa de corrosão

Palavras chave: Embalagem metálica. Ensaio eletroquímico. Simulantes alimentícios. Corrosão.

1. INTRODUÇÃO

As embalagens metálicas foram desenvolvidas no início do século XIX. Hoje, apesar do grande número de alternativas tecnológicas existentes para o acondicionamento de produtos alimentícios, o uso de embalagens metálicas ainda é alto. Entretanto, em decorrência do contato embalagem/alimento, a hipótese da interação entre os meios não deve ser descartada. No caso das embalagens envernizadas, a interação embalagem/alimento ocorre principalmente através das descontinuidades do revestimento orgânico; além disso, sabe-se que existe na literatura várias definições para a vida útil dos alimentos enlatados, também denominada “vida-de-prateleira”, que de modo geral, é definida como sendo o período de tempo durante o qual o produto mantém suas características sem que haja a deterioração da embalagem (FARIA, 2000). Nos estudos de migração, devido às dificuldades práticas de se realizar análises sistemáticas com alimentos, além de questões referentes tempo e custo, que justificam o uso de simulantes (FREIRE & REYS, 1992), uma grande parte dos estudos é efetuada com simulantes de alimentos, constituídos por soluções cujo comportamento é análogo em relação ao alimento em estudo. Para a escolha adequada do simulante, utiliza-se a classificação de alimentos segundo a legislação brasileira, na qual os alimentos são divididos em categorias e estão relacionados com os respectivos simulantes. Para as condições dos ensaios de migração, a Resolução nº105/99 aprova os Regulamentos Técnicos sobre Disposições Gerais para Embalagens e Equipamentos Plásticos em Contato com Alimentos, na qual se encontra a classificação dos alimentos e simulantes, a fim de realizar os ensaios, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação de alimentos e respectivos simulantes de acordo com a legislação brasileira.
 (Adaptado de Pelici, 2012).

Tipo	Classificação dos alimentos	Simulante
I	Aquosos não-ácidos (pH>5)	A. água destilada
II	Aquosos ácidos (pH < 5)	B. solução de ácido acético em água destilada, a 3% (m/v)
III	a) Alimentos aquosos não-ácidos contendo óleo ou gordura b) Alimentos aquosos ácidos contendo óleo ou gordura	Água destilada, azeite de oliva refinado; Alternativo: n-heptano
IV	Oleosos ou gordurosos	D. Azeite de oliva refinado D. Alternativo: n-heptano
V	Alimentos alcoólicos (conteúdo em álcool superior a 5% (v/v))	C. Solução de etanol em água destilada a 15% ou na concentração mais próxima da real de uso
VI	Alimentos sólidos secos ou de ação extrativa pouco significative	Nenhum, ou ocasionalmente simulantes A, B, C, ou D, dependendo do tipo de alimento

Entende-se que a utilização de ácido acético pode não simular tão bem certos alimentos que, além da presença de ácidos em sua composição, também podem conter cloreto de sódio, a presença de pigmentos naturais e a eventual presença de nitrato (DANTAS et al., 2010). Portanto, o objetivo desse trabalho é apresentar uma solução composta de ácido acético a 3% + cloreto de sódio 0,5 M como alternativa ao simulante sugerido pela resolução brasileira (que é apenas a solução de ácido acético a 3%), e avaliar suas interações com as embalagens de aço acondicionadoras de alimentos, que serão expressas através dos resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos, visando contribuir para a elucidação dos mecanismos de corrosão das embalagens metálicas em meio de alimentos.

A continuidade de utilização de embalagens metálicas decorre de sua tecnologia muito bem fundamentada e do seu desempenho otimizado em relação à proteção dos produtos acondicionados; além do mais, dispensam-se o uso de conservantes em praticamente todas as suas utilizações. No mais, essas embalagens são 100% recicláveis, contribuindo para preservação do meio ambiente. Costumes contemporâneos relacionados à praticidade e individualidade foram satisfeitos através da criação de tampas de fácil abertura, de novos designs de latas, e pela disponibilidade de alimento enlatados em porções individuais (NIEKRASZEWICZ, 2010).

1.1 Folha-de-Flandres

A folha-de-flandres (FF), ou *tinplate*, é o material ferroso mais usado na fabricação de latas de conserva. Por mais de um século a folha-de-flandres tem sido o material metálico mais utilizado na fabricação de embalagens para conservas de alimentos (BERNARDO, 2003). Esta folha combina a resistência mecânica e capacidade de conformação do aço com a resistência à corrosão, soldabilidade e boa aparência do estanho (BLUNDEN & WALLACE, 2003). Sobre o aço base encontra-se a camada de liga ferro/estanho e sobre esta, o revestimento de estanho livre, recoberto por uma camada de passivação, que é formada por compostos de cromo. As folhas metálicas, de modo geral, também recebem uma camada de óleo, a qual é útil no manuseio e prevenção contra a corrosão atmosférica. As características de cada “camada” da folha-de-flandres estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2- Características da folha-de-flandres (Adaptado de Jorge, 2013).

Camadas	Espessura (μm)	Efeito	Fator Crítico
Aço	150-250	Resistência mecânica; Resistência à corrosão	Composição química; Uniformidade; Rugosidade
Liga (FeSn_2)	0,07-0,15	Resistencia à corrosão; Aderência do Estanho	Estrutura
Estanho Livre	0,08-1,5	Resistencia à corrosão	Espessura uniforme; Porosidade; Tamanho de grão
Passivação	0,02	Aderência ao verniz; Resistência à sulfuração; Resistência à corrosão	Composição; Espessura
Óleo	0,0005	Proteção contra ação atmosférica	Tipo; Compatibilidade; Quantidade/Distribuição

2. METODOLOGIA

2.1 Materiais

Para este trabalho, foram utilizadas amostras retiradas de latas em folha-de-flandres de extrato de tomate, adquiridas no mercado local. As folhas-de-flandres possuíam camada de estanho $E = 2,0 \text{ g/m}^2$ em ambas as faces, revestidas interna e externamente com verniz do tipo epóxi-fenólico, sendo a face interna com duplo revestimento. As amostras foram produzidas com área de 16 cm^2 (4,0 cm de altura e 4,0 cm de largura), como poder ser visto na Figura 1.

O lado interno da lata recebeu dupla camada de verniz pois para proteção adequada de latas que acondicionam alimentos ácidos e que possuem baixa camada de estanho, aplica-se maior quantidade de verniz na face que ficará em contato com o alimento. As amostras envernizadas foram utilizadas nos ensaios de impedância eletroquímica para avaliação do revestimento.

As amostras sem verniz, por sua vez, foram utilizadas nos ensaios de polarização para análise do comportamento dos metais em relação à corrosão. Para a retirada dos revestimentos da embalagem (interno – verniz e externo – tinta), as amostras foram submetidas à preparação metalográfica com lixas 220, 320, 400, 600 e 1200, com o objetivo de minimizar ranhuras na superfície, evitando desta forma, a influência de fatores externos sobre a resposta eletroquímica do material.

Figura 1 - Fotografia das amostras: à esq. amostra sem verniz, e à dir. amostra com verniz (Autores, 2019).



2.2 Preparo das soluções

Com o intuito de avaliar a influência do cloreto de sódio, elemento presente na grande maioria das conservas de alimentos, na determinação dos resultados relativos aos processos corrosivos das embalagens, optou-se por dividir a análise experimental em dois momentos. Na primeira delas serão realizados ensaios eletroquímicos utilizando apenas a solução de ácido acético a 3%, que é a solução determinada como referência pela legislação. Em um segundo momento os ensaios serão refeitos, desta vez com uma solução de ácido acético + cloreto de sódio 0,5 M, simulante alternativo sugerido. As soluções (eletrólitos) foram preparadas utilizando ácido acético glacial, P.A, cloreto de sódio, P.A (NaCl) e água destilada; todos os reagentes utilizados foram comprados na Embramédica Produtos de Laboratórios Ltda, em São Luís - MA. A água destilada foi obtida com destilador de água disponível no curso de Química da Universidade Estadual do Maranhão.

Para a obtenção do simulante em ácido acético foram realizados cálculos de forma a determinar a quantidade de ácido a ser utilizada na obtenção de 1 litro em volume da solução. Logo, para a solução de ácido acético a 3 %, utilizou-se 30 mL de ácido acético glacial em água destilada, que foi adicionada até o volume requerido. Para a solução simulante alternativa realizou-se um cálculo idêntico ao realizado para a primeira solução, obtendo-se assim 1 litro de solução em ácido acético a 3%; porém, para o acréscimo de cloreto de sódio, foram realizados cálculos estequiométricos para determinar a massa a ser acrescentada de forma a produzir-se uma mistura com NaCl de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

O pH também é fator crucial no que se refere ao potencial de corrosão de uma dada solução; nesse sentido, levando-se somente em conta a questão do pH era esperado que quanto menor o valor de pH, ou seja, mais ácido o meio, mais agressivo seria a solução em contato com a amostra, já que há maior concentração de íons hidrônio (H_3O^+) no meio. A medição do pH se deu através da imersão de papel de pH graduado (0-14) na solução de ácido acético por 1 minuto; percebe-se, então, que o pH das soluções é um valor próximo de três.

2.3 Ensaio de Polarização e de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

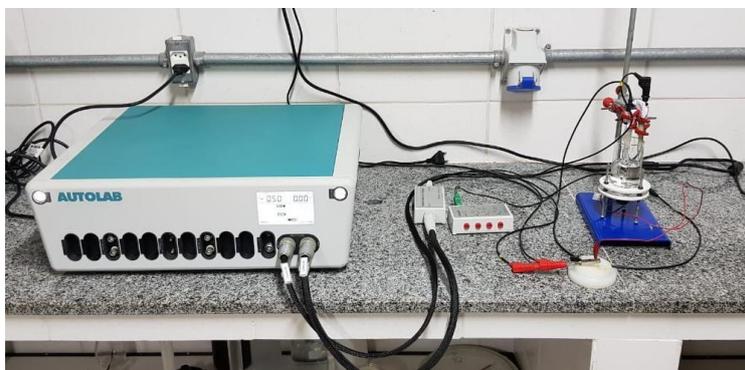
Os ensaios de polarização foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT302N, da marca Autolab, conforme mostrado na Figura 3. Como eletrodos de referência e contra-eletródo foram utilizados, respectivamente, um eletrodo de Ag/AgCl (prata- cloreto de prata) e um eletrodo de platina. Como eletrodo de trabalho, utilizou-se amostras de folha-de-flandres sem revestimento. A disposição dos elementos na célula eletroquímica pode ser verificada na Figura 2. Os testes foram realizados com uma taxa de varredura de 1 mV/s, com “start” em -250 mV, e “stop” em 250 mV em relação ao potencial de circuito aberto. Utilizando-se do *software* de aquisição automático Nova 1.11, além do *software* gráfico OriginPro 8 (usado para edição dos gráficos obtidos nos ensaios com o objetivo de torná-los mais claros), foram traçadas as curvas do potencial de polarização, que são expressas em função da densidade de corrente e do potencial de eletrodo, e, através do método de extrapolação de Tafel, pode-se estimar a taxa (i_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}). Para a estabilização do sistema, antes da realização do ensaio de polarização, realizou-se um pré-ensaio denominado potenciometria. Este baseia-se na medida da diferença de potencial de uma célula eletroquímica na ausência de corrente, monitorando e quantificando o potencial resistivo do meio eletrólito, de forma a melhorar a confiabilidade dos ensaios subsequentes. No entanto, este ensaio não objetiva dar parecer sobre os fenômenos corrosivos do sistema, e serve apenas como ponto de partida para outros ensaios eletroquímicos.

Figura 2 - Em a) contra-eletrodos platina e grafite, b) eletrodo de referência Ag/AgCl, c) célula eletroquímica utilizada (Autores, 2019).



O ensaio de espectroscopia foi realizado em um potenciostato PGSTAT302N, da marca Autolab, utilizando-se os mesmos componentes (eletrodos e eletrólito) e a mesma montagem de célula eletroquímica usados nos ensaios de polarização, com a diferença de que se utilizou como eletrodo de trabalho amostras de folha-de-flandres com revestimento. As análises foram realizadas em potencial de circuito aberto na faixa de frequência de 10^{-1} Hz a 10^4 Hz. Na figura abaixo, a disposição do instrumental durante os ensaios eletroquímicos.

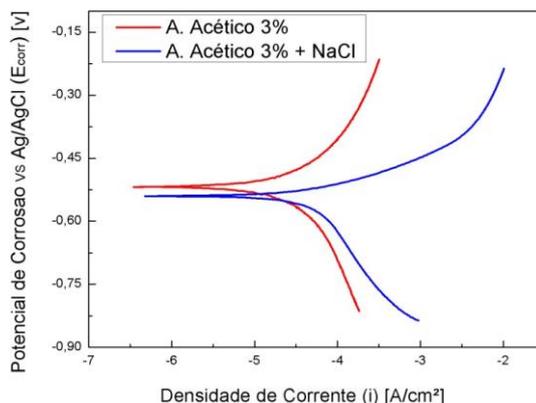
Figura 3 - Instrumental utilizado para efetuar as medidas de impedância (Autores, 2019).



3 RESULTADOS

A Figura 4 exibe as curvas de polarização das amostras estanhadas (folhas-de-flandres sem revestimento orgânico), para as duas soluções. A partir dessas curvas de polarização, utilizando-se do método de extrapolação das curvas de Tafel, obtiveram-se dois parâmetros que retratam a resistência à corrosão dos materiais - a taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}). Em um gráfico \overline{E} (V) x I (A), a determinação de um parâmetro conhecido como RPL, ou resistência à polarização linear ajuda a estimar o tempo de vida útil de um material para resistir à corrosão, sendo RPL inversamente proporcional à taxa de corrosão; desta forma, determina-se a RPL tomando a inclinação da região linear da curva. Supondo-se que todas as amostras possuem a mesma área de superfície, os materiais com RPL maiores, têm a menor taxa de corrosão ou materiais com RPL menores têm as maiores taxas de corrosão. Além disso, tem-se que o aumento da resistência à polarização está correlacionado diretamente com a diminuição da corrente de corrosão (i_{corr}). Esta técnica tem aplicação no monitoramento em tempo real da corrosão (ASTM 59-2003).

Figura 4 - Curvas de polarização de Tafel para as amostras de folha-de-flandres nas soluções (Autores, 2019).



Pela Figura 4 observa-se que a situação com ácido acético apresenta valores de i_{corr} menores (percebe-se que uma das curvas se apresenta mais à esquerda do semi- plano) do que os apresentados pela solução ácido acético + NaCl, e, conseqüentemente E_{corr} maiores, na ordem de 10^{-3} , ou seja, possui potencial mais nobre. Portanto, a partir da análise desses parâmetros, verifica-se que quando em contato com o ácido acético, a amostra apresenta maior tendência de resistência à corrosão, sendo assim, pode-se concluir que o ácido acético está sendo um meio menos agressivo que a solução simulante alternativa.

Com o ensaio de Espectroscopia de impedância eletroquímica avaliou-se o comportamento do revestimento em relação a resistência à corrosão. Os dados eletroquímicos obtidos foram analisados em função dos gráficos Bode $|Z|$, Bode Ângulo de Fase e Nyquist, que serão ilustrados posteriormente.

O que se pode observar, de maneira geral, é que em todas as situações o verniz apresentou boa propriedade de barreira, demonstrando comportamento altamente resistivo, já que os valores de ângulo de fase θ (Diagrama Bode Fase), do módulo de impedância $|Z|$ (Diagrama Bode $|Z|$) e os arcos capacitivos (Diagrama de Nyquist) apresentaram valores de impedância bastante elevados, da ordem de 10^6 . Porém, é importante ressaltar que, durante os ensaios eletroquímicos com as amostras envernizadas, o sistema apresentou alguma interferência, fato possivelmente ligado às imperfeições e discontinuidades da camada de verniz. Dessa forma, percebeu-se alguma dispersão durante a plotagem dos gráficos; posteriormente, estes foram tratados, para facilitar sua análise. Para melhor visualizar e comparar os resultados obtidos selecionou-se uma curva de cada situação; sendo assim, construíram-se os gráficos mostrados nas Figuras 5 e 6.

Figura 5 - Gráfico Nyquist para a curva de 5 dias, solução de ácido acético 3% (m/v) (Autores, 2019).

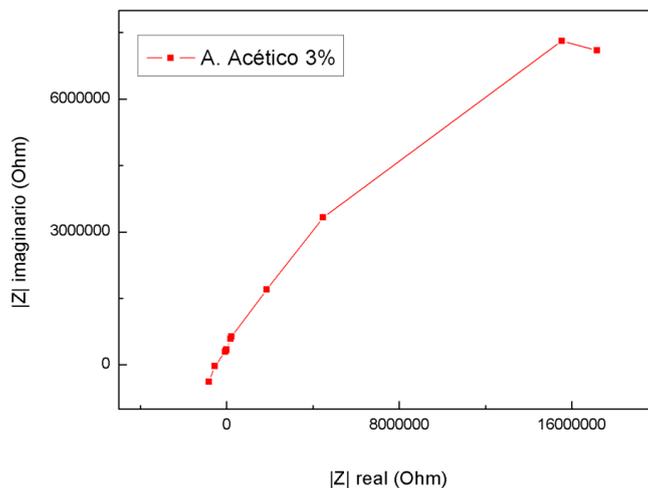
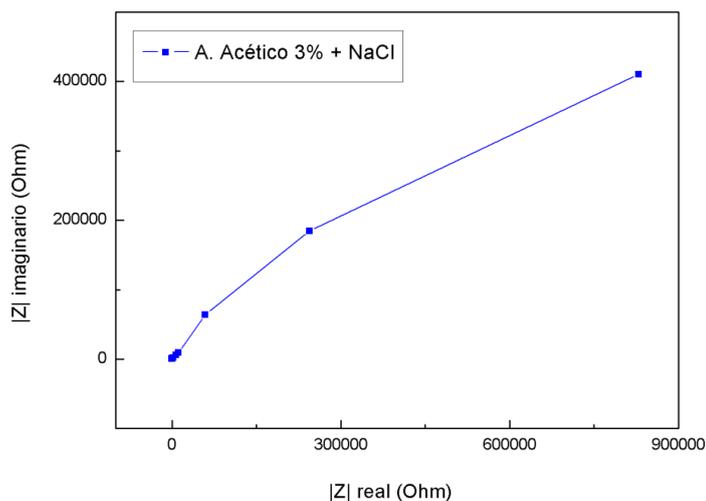


Figura 6 - Gráfico Nyquist para a curva de 5 dias, solução de ácido acético 3% (m/v) + NaCl 0,5 M (Autores, 2019).



Comparando-se as curvas obtidas, observou-se que para as duas soluções analisadas os valores da impedância $|Z|$ foram menores no caso da solução de ácido acético sem a presença de NaCl, o que indica que o meio da solução de ácido acético + NaCl foi mais agressivo e conseqüentemente menor foi a proteção exercida pelo revestimento. Levando-se em conta a questão puramente do pH das soluções os resultados são inconclusivos, haja vista que o pH de ambas as soluções é o mesmo; nesse sentido, a agressividade do meio com a presença de NaCl pode ser explicada em termos da presença dos íons cloreto (Cl^-) e Na^+ que se constituem ótimos condutores, facilitando o transporte de elétrons e potencializando o processo corrosivo.

A diferença no comportamento do revestimento em relação à corrosão quando em contato com os diferentes meios também pode ser explicada pelos complexos formados entre os íons metálicos (Fe e Sn) e os ânions dos ácidos orgânicos. Dantas (1999) cita que a variação na corrosividade está ligada à natureza do ácido orgânico envolvido, fator muito mais importante que sua concentração, pois, de acordo os ânions complexantes presentes, os potenciais dos metais constituintes da embalagem assumem diferentes posições relativas, condicionando assim o mecanismo de corrosão interna da embalagem.

4 CONCLUSÕES

Após a análise dos resultados dos ensaios em todas as condições utilizadas neste trabalho é possível concluir que: A associação das técnicas de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura proporcionaram um bom entendimento quanto ao desempenho do verniz utilizado em relação ao processo de corrosão. Em relação à influência do tipo de solução, dentre as duas utilizadas, no processo corrosivo, verificou-se que o verniz apresentou melhor desempenho em relação à corrosão quando exposto à solução de ácido acético, e pior desempenho naquela solução em que há a presença de cloreto de sódio.

Também os ensaios de polarização realizados na ausência do verniz apresentaram conclusões similares; nesse sentido percebe-se que a presença do NaCl em solução de ácido acético a torna mais agressiva, possivelmente devido ao caráter condutivo de seus íons. Portanto, análises com maior riqueza de parâmetros devem ser consideradas para complementar a discussão. Levando em consideração o caráter agressivo do NaCl em solução, e também o fato de que a grande maioria dos alimentos em conserva – além dos ácidos presentes em sua composição – contém salmoura, este trabalho se mostra

Israel Conceição Rocha, Carlos Eduardo F. dos Santos, Alberth Rodolfo F. Viana, Rafael L. Diniz e Lucas S de Oliveira
Diagnose da corrosão em embalagens de aço em contato com simulantes de alimentos.

significativo no sentido de avaliar alternativas aos simulantes alimentícios determinados pela legislação. Para trabalhos futuros sugerimos: efetuar a micrografia eletrônica de varredura (MEV) pós-ensaios, de maneira a complementar a análise eletroquímica do material ensaiado e realizar as análises com alguns alimentos para poder comparar os resultados com a resposta dos simulantes. Além disso; variar a concentração molar do ácido bem como do cloreto de sódio em trabalhos posteriores, visando a análise do desempenho das embalagens frente a essas soluções e utilizar o “tempo” como parâmetro de ensaio de impedância eletroquímica, objetivando uma análise prática da diminuição do desempenho do verniz ao longo do tempo.

5 AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de vida e de sustentação do universo sem o qual nossas vidas se tornariam insignificantes, vazias e mal acalentadas em um mundo hostil e sem paz. À nossas famílias, fonte de ânimo e motivação que nos auxiliam no enfretamento dos períodos de turbulência da vida, que são inevitáveis; e que desde a tenra idade nos tem transmitido valores e princípios que nos possibilitam ter uma vida mais agradável. Aos nossos amigos pelos bons momentos vividos (que se encontram marcados em nossas memórias) e pelo apoio moral, principalmente nessa estação de TCC em que as circunstâncias não são das melhores. E apesar das brincadeiras e tempos de descontração terminamos esta importante e única fase das nossas vidas com a sensação de termos adquirido ensinamentos e vivenciado experiências que serão levados para sempre. O nosso muito obrigado a todos que fizeram parte dessa nossa jornada.

6 REFERÊNCIAS

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. 142p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Materiais para a Engenharia) – Instituto de Ciências, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2003.

BLUNDEN, S.; WALLACE, T. Tin in canned food: A review and understanding of occurrence and affect. *Food and Chemical Toxicology*, n.41, p.1651-1662, 2003.

DANTAS, S. T. Tipos de embalagens metálicas para alimentos e bebidas. In: *Embalagens metálicas e a sua interação com alimentos e bebidas*. Campinas: CETEA/ITAL, cap.2, p. 35- 57, 1999.

DANTAS, S. T.; SOARES, B. M. C.; SARON, E. S.; GATTI, J. A. B.; KIYATAKA, P. H. M. Avaliação de lata de folha de flandres para acondicionamento de leite condensado. *Brazilian Journal of Food Technology*, v.13, n.1, p.52-59, 2010.

FARIA, E. V. Avaliação do desempenho de latas de folha-de-flandres por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica e do acompanhamento da estocagem do palmito de pupunha (*Bactris gasipaes*) enlatado. 2000. 191p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FREIRE, M. T.; REYES, F. G. R. Avaliação do isoctano como simulante de alimento gorduroso no estudo de migração de plastificante. 1992. 25p. Tese (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

JORGE, N. Embalagens para alimentos. São Paulo : Cultura Acadêmica : Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2013. 194 p.

NIEKRASZEWICZ, L. A. B. Embalagens metálicas e alimentos: o caso do atum enlatado. 2010. 65p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

PELICI, B. O. Análise de simulantes para produtos ácidos acondicionados em embalagens metálicas. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

7 RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.