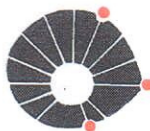


Bianca de Oliveira Pelici

Análise de Simulantes para Produtos Ácidos Acondicionados em Embalagens Metálicas

84/2012

Campinas
2012



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Bianca de Oliveira Pelici

**Análise de Simulantes para Produtos Ácidos
Acondicionados em Embalagens Metálicas**

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Célia Marina de Alvarenga Freire

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Mecânica da
Universidade Estadual de Campinas para
obtenção do título de Mestra em Engenharia
Mecânica, na área de Materiais e Processos de
Fabricação

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA
ALUNA **Bianca de Oliveira Pelici** E ORIENTADA
PELA PROFA. DRA. **Célia Marina de Alvarenga
Freire**.


.....
ASSINATURA DA ORIENTADORA

Campinas, 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

P363a Pelici, Bianca de Oliveira, 1985-
Análise de simulantes para produtos ácidos
acondicionados em embalagens metálicas / Bianca de
Oliveira Pelici. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Célia Marina de Alvarenga Freire.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Alimentos - Embalagens. 2. Folha-de-flandres -
Indústria. 3. Revestimento de metal. 4. Corrosão. I.
Freire, Célia Marina de Alvarenga, 1960-. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Analysis of simulants to acidic products conditioned in metal
package

Palavras-chave em Inglês: Food - Packaging, Tinplate - Industry, Metal coating,
Corrosion

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestra Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Gelson José Andrade da Conceição, Margarita Ballester
Cardona

Data da defesa: 30/07/2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Análise de Simulantes para Produtos Ácidos
Acondicionados em Embalagens Metálicas

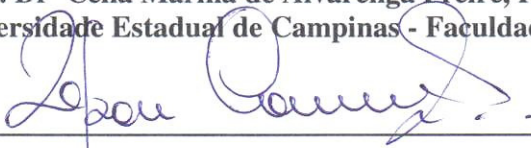
Autora: Bianca de Oliveira Pelici

Orientadora: Célia Marina de Alvarenga Freire

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof.ª. Dr.ª Célia Marina de Alvarenga Freire, Presidente
Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Gelson José Andrade da Conceição
Universidade de São Paulo - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos



Prof.ª. Dr.ª Margarita Ballester Cardona
Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Física Gleb Wataghin

Campinas, 30 de julho de 2012.

Dedicatória

Em especial ao meu noivo Cristiano Siqueira, por seu amor, apoio incondicional, incentivo e paciência em todos os momentos, principalmente nos de incerteza. E aos meus pais, Luis Carlos e Maria Auxiliadora pelos ensinamentos que formaram os alicerces da minha historia.

Agradecimentos

Este trabalho foi resultado não só do meu esforço, mas também do apoio de algumas pessoas e instituições, que devem ser lembradas com carinho. Assim, apresento os meus sinceros agradecimentos:

- À professora Célia Marina de A. Freire pela oportunidade de realizar este trabalho, orientação, ensinamentos, paciência e atenção dedicada durante o período de desenvolvimento deste projeto;

- Aos professores Gelson A. Conceição, Maria Teresa de A. Freire e Eliana Kamimura pelas sugestões dadas e por estarem sempre dispostos a ajudar e contribuir para a realização deste trabalho;

- À professora Margarita Cardona pelo auxílio no laboratório e contribuição durante a qualificação;

- À Empresa Prada, através da pessoa do Sr. Glauco, pelo material fornecido bem como pela oportunidade de visita à empresa;

- À pesquisadora Jozeti Gatti e ao CETEA/ITAL, pela colaboração na realização de ensaios de caracterização dos sistemas de envernizamento das latas estudadas; que complementaram este projeto;

- Ao meu noivo, Cristiano Siqueira, meu ponto de equilíbrio, por seu amor, sua paciência, pelo apoio em todas as minhas decisões e por estar sempre ao meu lado, principalmente nos momentos difíceis. Agradeço por me ajudar a concluir mais uma etapa da minha vida nestes dez anos de relacionamento.

- Aos meus pais, pelas lições sempre sólidas e permanentes, por sempre acreditarem em mim e por me fazerem entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação do presente. Agradeço por serem profissionais corretos e competentes, fontes de inspiração, apoio e ensino diário.

- À amiga Emmanuelle Freitas pela amizade sincera, carinho e sábios conselhos. Agradeço também por nossas conversas durante os almoços, as viagens para São Paulo e nos fins de tarde nas quais pude aprender muito. Desejo que nossa amizade dure para sempre;

- Aos Amigos do Pará, Lygia Policarpio, Everton Nascimento, Marcelino Dias e Syme Queiroz, pelo convívio, pelas risadas e pelos momentos descontraídos que tornaram os dias em Campinas melhores e mais alegres. Obrigada pela amizade de vocês! Me sinto paraense de coração.

- Aos Amigos de São José dos Campos, Guilherme, José, Tales, Lucas, Letícia H., Letícia V. e Larissa, por estarem sempre presentes e por sermos o “time dos sonhos”. Vocês são essenciais na minha vida.

- Às minhas amigas de graduação e também ex-companheiras de república, Adriana, Roberta, Luiana e Michele, que mesmo seguindo caminhos diferentes, sempre se fizeram presentes com lembranças, palavras de encorajamento e amor;

- Ao amigo e companheiro de corridas, Ruann Janser, pela amizade desde o início do programa, pela ajuda nas matérias da FEA e por estar sempre por perto;

- Aos amigos do DEMA/FEM, Ícaro e Gisele, pelos momentos de companheirismo;

- Aos colegas Maria Eliziane e Natal pelas dicas e por me ensinarem a construir os circuitos equivalentes;

- À Capes, pelo auxílio financeiro através do programa de bolsas de mestrado;

Enfim, à todos aqueles que de uma maneira ou de outra contribuíram para que este percurso pudesse ser concluído.

“Sem sonhos, as perdas se tornam insuportáveis, as pedras do caminho se tornam montanhas, os fracassos se transformam em golpes fatais.

Mas se você tiver grandes sonhos...

Seus erros produzirão crescimento, seus desafios produzirão oportunidades, seus medos produzirão coragem”.

Augusto Cury

RESUMO

As latas em folha-de-flandres representam a maior parte das embalagens metálicas para conservas alimentícias. Como não são inertes, durante o período de estocagem, ocorre interação com o produto e alguma dissolução de metais pode acontecer, principalmente quando se acondiciona alimentos ácidos. Para minimizar essa interação faz-se uso de revestimentos orgânicos, sendo a resina epóxi-fenólica a mais utilizada. Uma vez que os alimentos são sistemas bioquímicos complexos, na maioria dos estudos relacionados à interação produto/embalagem utiliza-se simulantes, que são substâncias orgânicas com propriedades difusivas 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 é feita de acordo com as características físico-químicas do alimento, que segue a classificação determinada pela legislação. No caso de alimentos aquosos ácidos o simulante proposto é o ácido acético 3% (m/v). Este trabalho teve por objetivo avaliar soluções simulantes alternativas ao ácido acético, realizando análises quanto ao desempenho de latas com camada nominal de estanho $2,0 \text{ g/m}^2$ revestidas com verniz do tipo epóxi-fenólico (dupla camada interna) quando em contato com estas soluções. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para monitorar a degradação do revestimento orgânico e para caracterizar suas propriedades de barreira ao longo do tempo quanto a resistência à corrosão; a polarização foi aplicada para determinar a taxa de corrosão e a susceptibilidade do material metálico à corrosão. Também foram obtidas imagens da superfície das amostras através da Microscopia Eletrônica de Varredura e da Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) após os ensaios eletroquímicos para complementar a caracterização do filme.

Palavras-chave: embalagem metálica, folha-de-flandres, simulantes alimentícios, revestimento orgânico, corrosão.

Abstract

Tin-plate cans represent most of the cans for canned food. Since they are not inert, during the storage period, interaction occurs with the product and metal dissolution can occur, especially when it is acid food. To minimize this interaction it is used organic coatings, and epoxy-phenolic resin is the the most used. As the foods are complex biochemical systems, in most of the studies related to the interaction product / package simulants are used, that are organic substances that are analogous to the diffusive properties of food and have simpler composition. These substances are used in the tests to replace the food, to facilitate, speed up and reduce costs in analytical procedures. The choice of simulating is made according to the physico-chemical properties of the food, which follows the classification determined by the legislation. For acidic aqueous food the proposed simulant is acetic acid 3% (w / v). This work aimed to evaluate alternative solutions to acetic acid simulating, analyzing the performance in cans with nominal layer of tin 2.0 g/m^2 coated with lacquer-type epoxy phenolic (double inner layer) when in contact with these solutions . The technique of electrochemical impedance spectroscopy was used to monitor the degradation of organic coating and to characterize their barrier properties over time as corrosion resistance; polarization was applied to determine the corrosion rate and susceptibility to corrosion of metallic material. Also images were also obtained of the sample surfaces by Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy (SEM / EDS) after the electrochemical tests to complement the characterization of the film.

Keywords: metal packaging, tin-plate, food simulants, organic coating, corrosion.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Desenho esquemático das camadas de uma folha-de-flandres (ABEACO, 2012)	7
Figura 2.2: Estrutura da Resina Epóxi.....	11
Figura 2.3: Estrutura da Resina Fenólica	11
Figura 2.4: Esquema do funcionamento de uma pilha galvânica (CATALÁ, 1980)	13
Figura 2.5: Representação das reações de corrosão no interior de uma lata (MARSAL, 1976)...	15
Figura 2.6: Representação esquemática do processo de corrosão em latas de folha-de-flandres envernizadas: (a) estanho anódico e (b) estanho catódico (MARSAL, 1976)	18
Figura 2.7: Esquema do aparato experimental para análise de impedância eletroquímica.	19
Figura 2.8: Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples (Apploacation Note AC1, 1989).....	20
Figura 2.9: Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples (Application Note AC1, 1989).....	21
Figura 2.10: Circuito equivalente para o sistema metal revestido-eletrólito.....	22
Figura 2.11: Circuito equivalente com CPE para o sistema metal revestido-eletrólito.....	22
Figura 2.12: Curva de polarização anódica e catódica e as retas de Tafel em um diagrama monologarítmico (WOLYNEC, 2003).....	26
Figura 3.1: Fotografia da folha-de-flandres (A) sem verniz e (B) com verniz.....	32
Figura 3.2: Fluxograma do procedimento experimental	35
Figura 3.3: Exemplos de porcentagem de áreas com corrosão generalizada, escala G, da ASTM 610-08.....	39
Figura 3.4: Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada para a realização dos ensaios na folha-de-flandres revestida. (1) Eletrodo de referência, (2) Contra eletrodo, (3) Eletrodo de trabalho e (4) o-ring de borracha.	40
Figura 3.5: Instrumental utilizado para efetuar as medidas de impedância. (1) Célula Eletroquímica, (2) Lock-in, (3) Potenciostato, (4) Computador com programa Power Sine.....	41
Figura 3.6: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com espectrômetro de energia dispersiva.....	42

Figura 4.1: Espectro obtido por espectroscopia de infravermelho do verniz aplicado no lado interno do corpo das latas (ANEXO A)	45
Figura 4.2: Espectro obtido por espectroscopia de infravermelho do verniz aplicado: no lado externo do corpo das latas (ANEXO B)	45
Figura 4.3: Gráfico Bode $ Z $ para as curvas de 1 e 150 dias nas três condições de pH (2,8; 3,5 e 4,5) para a solução de ácido acético 0,5 mol.L-1.	48
Figura 4.4: Gráfico Bode $ Z $ para as curvas de 1 e 150 dias nas três condições de pH (2,8; 3,5 e 4,5) para a solução de ácido cítrico 0,5 mol.L-1.	48
Figura 4.5: Gráfico Bode $ Z $ para as curvas de 1 e 150 dias nas três condições de pH (2,8; 3,5 e 4,5) para a solução de ácido málico 0,5 mol.L-1.....	49
Figura 4.6: Reações de dissociação dos ácidos: a) cítrico, b) málico e c) acético	51
Figura 4.7: Gráfico Bode $ Z $ para as curvas de 1 e 150 dias para as soluções de ácido acético, cítrico e málico com pH 2.8.....	52
Figura 4.8: Gráfico Bode $ Z $ para as curvas de 1 e 150 dias para as soluções de ácido acético, cítrico e málico com pH 3,5.....	52
Figura 4.9: Gráfico Bode $ Z $ para as curvas de 1 e 150 dias para as soluções de ácido acético, cítrico e málico com pH 4,5.....	53
Figura 4.10: Gráfico Bode $ Z $ para as curvas de 1 e 150 dias nas três condições percentual (%m/v): 0,5; 0,75 e 1,0% para a solução de ácido cítrico	55
Figura 4.11: Gráfico Bode $ Z $ para as curvas de 1 e 150 dias nas três condições de concentração percentual (%m/v): 0,5; 0,75 e 1,0% para a solução de ácido málico.....	55
Figura 4.12: Gráfico Bode $ Z $ para as curvas de 1 e 150 dias para as soluções de ácido cítrico e málico com concentração percentual (%m/v) de 0,50%	57
Figura 4.13: Gráfico Bode $ Z $ para as curvas de 1 e 150 dias para as soluções de ácido cítrico e málico com concentração percentual (%m/v) de 0,75%	57
Figura 4.14: Gráfico Bode $ Z $ para as curvas de 1 e 150 dias para as soluções de ácido cítrico e málico com concentração percentual (%m/v) de 1,0%	58
Figura 4.15: Circuito elétrico proposto para o sistema revestimento/metal/eletrolito em estudo .	58

Figura 4.16: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido acético 0,5 mol.L ⁻¹ e pH 2,8 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva	62
Figura 4.17: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido acético 0,5 mol.L ⁻¹ e pH 3,5 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva	62
Figura 4.18: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido acético 0,5 mol.L ⁻¹ e pH 4,5 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva	63
Figura 4.19: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico 0,5 mol.L ⁻¹ e pH 2,8 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva.	63
Figura 4.20: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico 3,5 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva	64
Figura 4.21: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico 0,5 mol.L ⁻¹ e pH 4,5 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva	64
Figura 4.22: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico 0,5 mol.L ⁻¹ e pH 2,8 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva	65
Figura 4.23: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico 0,5 mol.L ⁻¹ e pH = 3,5 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva	65
Figura 4.24: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico 0,5 mol.L ⁻¹ e pH = 4,5 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva	66
Figura 4.25: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico pH 3,5 e 0,5% e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva	67

Figura 4.26: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico pH 3,5 e 0,75% e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva	67
Figura 4.27: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico pH 3,5 e 1,0% e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva	68
Figura 4.28: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico pH 3,5 e 0,5% e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva.....	68
Figura 4.29: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico pH 3,5 e 0,75% e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva	69
Figura 4.30: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico pH 3,5 e 1,0% e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva.....	69
Figura 4.31: Curvas de polarização para as amostras de folha-de-flandres nas soluções ácidas: (A) 0,50%, (B) 0,75% e (C) 1,0%.....	71
Figura 4.32: Curvas de polarização para as amostras de aço nas soluções ácidas: (A) 0,50%, (B) 0,75% e (C) 1,0%.	72

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Classificação de alimentos e respectivos simulantes de acordo com a legislação brasileira.	2
Tabela 2.1: Características dos vernizes de uso comum para alimentos (IAL, 2008).....	10
Tabela 2.2: Potenciais padrões de redução (HARRIS, 2008).....	13
Tabela 2.3: Representação dos elementos de circuitos equivalente e suas equações de impedância	21
Tabela 2.4: Classificação de alimentos de acordo com a legislação brasileira	29
Tabela 2.5: Classificação de simulantes de acordo com a legislação brasileira.....	29
Tabela 2.6: Relação entre alimento e simulante	30
Tabela 3.1: Especificações do verniz aplicado nas folhas-de-flandres	31
Tabela 3.2: Quantidade de ácido orgânico e de NaOH utilizada no preparo de 1L de solução com concentração molar $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ para a primeira etapa do projeto	33
Tabela 3.3: Quantidade de ácido orgânico e de NaOH utilizada no preparo de 1L de solução com pH 3,5 para a segunda etapa do projeto.....	34
Tabela 4.1: Resultados da determinação da camada de estanho e na espessura da amostra de folha-de-flandres.....	43
Tabela 4.2: Resultados da determinação da camada seca, da aderência e da porosidade do verniz aplicado interna e externamente nas folhas metálicas	46
Tabela 4.3: Constante de dissociação, fórmula e estrutura dos ácidos acético, cítrico e málico à 25°C (SKOOG, 2007).....	50
Tabela 4.4: Constantes de formação a 25°C para os ácidos acético, cítrico e málico com o íon ferro (RINGBOM, 1963).....	54
Tabela 4.5: Evolução da resistências e capacitâncias com o tempo de estocagem para as amostras de ácidos cítrico málico e acético a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 2,8; 3,5 e 4,5.....	60
Tabela 4.6: Evolução da resistências e capacitâncias com o tempo de estocagem para as amostras de ácidos cítrico e málico em pH 3,5 nas concentrações percentuais (%mv) 0,5%, 0,75% e 1,0%	60

Tabela 4.7: Valores da taxa de corrosão e do potencial de corrosão para as amostras de folha-de-flandres (Fe+Sn)	71
Tabela 4.8: Valores da taxa de corrosão e do potencial de corrosão para as amostras de aço (folha-de-flandres sem o estanho)	72

Lista de Abreviaturas e Siglas

Siglas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANVISA - Agencia Nacional de Vigilância Sanitária

CPE – Constant Phase Element

CSN - Companhia Siderúrgica Nacional

DWI – Draw and wall ironing

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

EIE- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

IAL - Instituto Adolf Lutz

ICP-AES – Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado

LC – Limite de Composição

LME – Limite de Migração Específica

MERCOSUL - Mercado Comum da América do Sul

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

UE - União Europeia

Letras latinas

E – Potencial eletroquímico [V]

E_{corr} – Potencial de corrosão [V]

i_{corr} – Densidade de corrente de corrosão [A/cm^2]

f – Frequência [Hz]

M - Molaridade [mols/L]

Z – Módulo de impedância eletroquímica [ohms]

Z' - Parte real da impedância eletroquímica

Z'' - Parte imaginária da impedância eletroquímica

R_t – Resistência total

R_p – Resistência do poro [ohm]

C_c – Capacitância associada ao filme [F]

R_{ct} – Resistência à transferência de carga [ohm]

R_o - Resistência do eletrólito [ohm]

ω - Velocidade angular [graus/s]

Letras gregas

Θ – Ângulo de fase da representação Bode Fase do ensaio de impedância eletroquímica [graus]

β – Constante de Formação a 25°C

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivo Geral	3
1.2	Objetivos específicos.....	3
2	REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1	Embalagem para Alimentos	4
2.2	Embalagem Metálica.....	5
2.2.1	Materiais utilizados na fabricação de embalagens metálicas	6
2.2.1.1	Folha-de-flandres.....	6
2.2.1.2	Revestimentos Orgânicos (Vernizes)	9
2.3	Processos de corrosão e interação entre embalagens metálicas e alimentos	12
2.3.1	Corrosão interna em latas de folha-de-flandres	14
2.3.2	Corrosão interna em latas de folha-de-flandres envernizadas	16
2.4	Técnicas eletroquímicas para a avaliação dos revestimentos orgânicos	18
2.4.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	18
2.4.2.	Polarização.....	25
2.5	Simulantes Alimentícios	27
2.5.1	Legislação de embalagem para contato com alimento	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	31
3.1	Materiais.....	31
3.2	Metodologia.....	32
3.2.1	Preparo das soluções.....	32
3.2.2	Caracterização da folha-de-flandres envernizada.....	36
3.2.2.1	Caracterização do material metálico.....	36
3.2.2.2	Caracterização do verniz	37
3.2.3	Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	40
3.2.4	Ensaio de Polarização.....	41
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	42

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1.	Caracterização da folha-de-flandres.....	43
4.2	Caracterização do verniz	44
4.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	47
4.3.1.	Avaliação da influência do pH quando se mantém a concentração molar inicial (0,5 mol.L ⁻¹) do ácido orgânico constante.....	48
4.3.2.	Avaliação da influência do tipo de ácido orgânico quando se mantém o valor de pH constante	51
4.3.3.	Avaliação da influência da variação da concentração percentual (%m/v) do ácido orgânico	55
4.3.4.	Avaliação da influência do tipo de ácido orgânico quando se mantém a concentração percentual (% m/v) constante	56
4.4.	Interpretação dos resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica por circuitos elétricos equivalentes	58
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	61
4.6	Polarização	70
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
5.1	Conclusões	73
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
	ANEXO A – ESPECTRO OBTIDO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DO VERNIZ APLICADO NO LADO INTERNO DO CORPO DAS FOLHAS-DE-FLANDRES.....	82
	ANEXO B – ESPECTRO OBTIDO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DO VERNIZ APLICADO NO LADO EXTERNO DO CORPO DAS FOLHAS-DE-FLANDRES.....	83
	ANEXO C – ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO PARA UMA AMOSTRA DE VERNIZ DO TIPO EPÓXI-FENÓLICO OBTIDO PELA LEITURA DIRETA DE UM FILME DESTACADO DE FOLHA-DE-FLANDRES COM ÁCIDO CLORÍDRICO (DANTAS, 1996).....	84

ANEXO D – BOLETIM TÉCNICO DO VERNIZ UTILIZADO NAS FOLHA-DE-FLANDRES.....	85
APÊNDICE A – DIAGRAMAS DOS ENSAIOS DE EIE PARA AMOSTRA DE FOLHA-DE-FLANDRES IMERSA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO PH=2,8: (A) BODE Z, (B) BODE FASE E (C) NYQUIST.....	86
APÊNDICE B – DIAGRAMAS DOS ENSAIOS DE EIE PARA AMOSTRA DE FOLHA-DE-FLANDRES IMERSA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO PH=3,5: (A) BODE Z, (B) BODE FASE E (C) NYQUIST.....	88
APÊNDICE C – DIAGRAMAS DOS ENSAIOS DE EIE PARA AMOSTRA DE FOLHA-DE-FLANDRES IMERSA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO PH=4,5: (A) BODE Z, (B) BODE FASE E (C) NYQUIST.....	90
APÊNDICE D – DIAGRAMAS DOS ENSAIOS DE EIE PARA AMOSTRA DE FOLHA-DE-FLANDRES IMERSA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO MÁLICO PH=2,8: (A) BODE Z, (B) BODE FASE E (C) NYQUIST.....	92
APÊNDICE E – DIAGRAMAS DOS ENSAIOS DE EIE PARA AMOSTRA DE FOLHA-DE-FLANDRES IMERSA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO MÁLICO PH=3,5: (A) BODE Z, (B) BODE FASE E (C) NYQUIST.....	94
APÊNDICE F – DIAGRAMAS DOS ENSAIOS DE EIE PARA AMOSTRA DE FOLHA-DE-FLANDRES IMERSA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO MÁLICO PH=4,5: (A) BODE Z, (B) BODE FASE E (C) NYQUIST.....	96
APÊNDICE G – DIAGRAMAS DOS ENSAIOS DE EIE PARA AMOSTRA DE FOLHA-DE-FLANDRES IMERSA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO PH=2,8: (A) BODE Z, (B) BODE FASE E (C) NYQUIST.....	98
APÊNDICE H – DIAGRAMAS DOS ENSAIOS DE EIE PARA AMOSTRA DE FOLHA-DE-FLANDRES IMERSA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO PH=3,5: (A) BODE Z, (B) BODE FASE E (C) NYQUIST.....	100
APÊNDICE I – DIAGRAMAS DOS ENSAIOS DE EIE PARA AMOSTRA DE FOLHA-DE-FLANDRES IMERSA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO PH=4,5: (A) BODE Z, (B) BODE FASE E (C) NYQUIST.....	102

APÊNDICE J – DIAGRAMAS DOS ENSAIOS DE EIE PARA AMOSTRA DE FOLHA-DE-FLANDRES IMERSA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO 0,5%: (A) BODE Z, (B) BODE FASE E (C) NYQUIST	104
APÊNDICE J – DIAGRAMAS DOS ENSAIOS DE EIE PARA AMOSTRA DE FOLHA-DE-FLANDRES IMERSA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO 0,75%: (A) BODE Z, (B) BODE FASE E (C) NYQUIST	106
APÊNDICE K – DIAGRAMAS DOS ENSAIOS DE EIE PARA AMOSTRA DE FOLHA-DE-FLANDRES IMERSA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO 1,0%: (A) BODE Z, (B) BODE FASE E (C) NYQUIST	108
APÊNDICE L – DIAGRAMAS DOS ENSAIOS DE EIE PARA AMOSTRA DE FOLHA-DE-FLANDRES IMERSA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO MÁLICO 0,5%: (A) BODE Z, (B) BODE FASE E (C) NYQUIST	110
APÊNDICE M – DIAGRAMAS DOS ENSAIOS DE EIE PARA AMOSTRA DE FOLHA-DE-FLANDRES IMERSA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO MÁLICO 0,75%: (A) BODE Z, (B) BODE FASE E (C) NYQUIST	112
APÊNDICE N – DIAGRAMAS DOS ENSAIOS DE EIE PARA AMOSTRA DE FOLHA-DE-FLANDRES IMERSA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO MÁLICO 1,0%: (A) BODE Z, (B) BODE FASE E (C) NYQUIST	114

1 INTRODUÇÃO

As embalagens metálicas são muito utilizadas na indústria de alimentos pela sua tecnologia muito bem fundamentada e pelo seu destacado desempenho em relação à proteção dos produtos acondicionados, devido às suas características de impermeabilidade à luz, gases e umidade, hermeticidade, resistência mecânica e térmica. No mais, dispensam o uso de conservantes, são 100% recicláveis e satisfazem os costumes contemporâneos com desenvolvimento de tampas de fácil abertura, de novos designs e por disponibilizar alimento em porções individuais. O principal material metálico utilizado na fabricação dessas embalagens é a folha-de-flandres, que combina a resistência mecânica e capacidade de conformação do aço com a resistência à corrosão, soldabilidade e boa aparência do estanho.

Como essas embalagens não são inertes, em decorrência do contato embalagem/produto alimentício, sempre existe a possibilidade de interação entre ambos, o que pode propiciar a ocorrência de processos corrosivos e consequente migração dos metais constituintes da embalagem para o produto, limitando sua vida útil.

Nos estudos de migração, devido às dificuldades analíticas encontradas em análises sistemáticas realizadas com alimentos, uma grande parte dos estudos é efetuada com simulantes de alimentos constituídos por soluções cujo comportamento é representativo para o 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 RDC nº20/07 que aprova o Regulamento Técnico sobre Disposições para Embalagens, Revestimentos, Utensílios, Tampas e Equipamentos **Metálicos** em Contato com Alimentos (BRASIL, 2007) segue o disposto pela Resolução nº105/99 que aprova os Regulamentos Técnicos sobre Disposições Gerais para Embalagens e Equipamentos **Plásticos** em Contato com Alimentos (BRASIL, 1999), na qual se encontra a classificação dos alimentos e dos simulantes com a finalidade de realizar estes ensaios, conforme Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Classificação de alimentos e respectivos simulantes de acordo com a legislação brasileira.

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 nas concentração mais próxima da real de uso
VI	Alimentos sólidos secos ou de ação extrativa pouco significativa	Nenhum, ou ocasionalmente simulantes A, B, C ou D, dependendo do tipo de alimento

Ou seja, para as análises em embalagens metálicas revestidas com verniz utilizam-se as mesmas condições e os mesmos simulantes determinados para os ensaios em embalagens plásticas.

De acordo com o documento técnico do Conselho Europeu “*Guidelines on Metals and Alloys Used as Foods Contact Materials*” (2002), os ensaios de migração com estes simulantes quando em contato com a embalagem metálica são válidos com exceção da solução de ácido acético 3% (m/v) e estudos devem ser conduzidos para encontrar um meio mais apropriado para representar a classe dos alimentos aquosos ácidos.

1.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo principal analisar duas outras soluções de ácido orgânico (cítrico e málico) para avaliá-las como alternativa à solução simulante de ácido acético para o caso de alimentos ácidos acondicionados em embalagens metálicas. Esses ácidos foram escolhidos por serem os mais comumente encontrados nos alimentos.

1.2 Objetivos específicos

1) Avaliar o desempenho da camada de verniz, ao longo do tempo, em relação ao processo corrosivo em meios que simulam a agressividade dos alimentos ácidos, através da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE);

2) Caracterizar a superfície das amostras após os ensaios de imersão através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);

3) Analisar a influência do tipo de ácido (acético, cítrico e málico), do pH (2,8, 3,5 e 4,5) e da concentração mássica (0,5, 0,75 e 1,0%) na interação embalagem/simulante,

4) Avaliar os meios ácidos acético, cítrico e málico sobre os metais ferro (Fe) e estanho (Sn) através de ensaios de curvas de polarização

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Embalagem para Alimentos

Embalagem para alimento é o artigo que está em contato direto com os alimentos, destinado a contê-los, desde a sua fabricação até a sua entrega ao consumidor, com a finalidade de protegê-los de agente externos, de alterações e de contaminações, assim como de adulterações (BRASIL, 1995).

Um dos objetivos mais importantes da indústria moderna de alimentos é satisfazer as demandas do consumidor pela oferta de produtos diversificados e de alta qualidade. Este alvo seria inatingível sem o uso de embalagens, tanto que a indústria de alimentos é a sua maior usuária final, contando com 35% da indústria global de embalagem, proporcionando ao mercado consumidor alimentos seguros, de alta funcionalidade e praticidade (FREIRE et al., 2008). O mercado de embalagens para alimentos tem atravessado um processo de desenvolvimento tecnológico contínuo e rápido nas últimas décadas. A importância em se estabelecer um controle eficiente sobre os inúmeros componentes associados à fabricação de materiais para contato com alimentos tem ganhado atenção especial, uma vez que os materiais empregados não podem ser considerados totalmente inertes ou inócuos. Este controle reflete principalmente a preocupação dos órgãos de regulamentação com a saúde do consumidor, que pode estar sujeito à exposição crônica de substâncias presentes nestes materiais, decorrentes de processo de migração (FREIRE et al. 1998).

A embalagem deve preservar ao máximo a qualidade do alimento, criando condições que minimizem as alterações químicas, bioquímicas e microbiológicas visando aumentar seu tempo de vida útil (OLIVEIRA E OLIVEIRA, 2004). Desta maneira, os principais requisitos de uma embalagem destinada a conter alimentos e bebidas são a hermeticidade, a compatibilidade com o produto e a resistência mecânica (DANTAS, 1999) bem como deve ser atóxica e conferir proteção sanitária, além de ter boa aparência e facilidade de abertura (GAVA, 1984).

Sendo os alimentos sistemas altamente complexos devido a sua grande variedade em composição, características físico-químicas e organolépticas, torna-se extremamente difícil encontrar uma embalagem ideal que se aplique a todos os tipos propostos de proteção (ZUMELZU, 2004). Portanto, para a escolha adequada do tipo de embalagem a ser utilizada é importante o conhecimento prévio de determinadas características do alimento, visando minimizar a interação entre a embalagem e o conteúdo, garantindo sua integridade física e sensorial até a etapa de consumo.

2.2 Embalagem Metálica

O uso de folhas metálicas na produção de embalagens para alimentos surgiu de experimentos rudimentares feitos no século XVIII. Foi o francês Nicolas Appert o primeiro a constatar, em 1790, que alimentos aquecidos e acondicionados em embalagens devidamente seladas podiam ser guardados por mais tempo, livre da ação de certos tipos de bactérias. No século XIX, em 1810, o inglês Peter Durant patenteava uma inovação: uma técnica especial permitindo o uso do metal na fabricação de embalagens. Desde então, as embalagens de aço são utilizadas para acondicionar, proteger e conservar os mais diferentes produtos. (COMPANHIA SIDERÚRGICA NACIONAL - CSN, s.d.). Atualmente, a lata, em suas diversas formas geométricas, é o envase mais utilizado na indústria de conservas (EVANGELISTA, 2001).

As latas apresentam um amplo espectro de aplicações, partindo de alimentos desidratados e óleos comestíveis, cujos principais requisitos de proteção relacionam-se às permeabilidades da embalagem à umidade e ao oxigênio, respectivamente, abrangendo também produtos de baixa acidez, e finalizando em produtos de maior agressividade à embalagem, como os refrigerantes de base cola, as frutas e vegetais ácidos e produtos fermentados (DANTAS et al., 1999).

A tradição e continuidade de utilização dessas embalagens decorrem de sua tecnologia muito bem fundamentada e do seu destacado desempenho em relação à proteção dos produtos acondicionados, devido às suas características de impermeabilidade à luz, gases e umidade, hermeticidade, resistência mecânica e térmica (DANTAS et al., 1999) e ainda dispensam o uso de

conservantes. No mais, essas embalagens são 100% recicláveis, contribuindo para preservação do meio ambiente. Além disso, os costumes contemporâneos foram satisfeitos pelo desenvolvimento de tampas de fácil abertura, de novos designs de latas, e pela disponibilidade de alimento enlatados em porções individuais (NIEKRASZEWICZ. 2010).

2.2.1 Materiais utilizados na fabricação de embalagens metálicas

As principais matérias-primas empregadas na fabricação de embalagens metálicas são as folhas à base de aço, as chapas de alumínio, os vernizes para o revestimento interno e externo e vedantes utilizados nas recravações (união entre o corpo e a tampa ou fundo) para o fechamento das latas (SARON, 2004).

2.2.1.1 Folha-de-flandres

As folhas metálicas são produtos planos de aço de baixo teor de carbono, com espessura máxima de 0,45mm, revestidas por processo eletrolítico ou sem revestimento (CSN, s.d.). Dentre as principais folhas encontram-se a folha-de-flandres, a folha cromada e a folha não revestida.

A folha-de-flandres é um material heterogêneo, de estrutura estratificada, constituída por uma chapa de aço, revestida por estanho em ambas as faces. A aplicação do estanho é feita por eletrodeposição a partir de soluções aquosas de sais de estanho (INSTITUTO ADOLFO LUTZ – IAL, 2008).

Por mais de um século a folha-de-flandres tem sido o material metálico mais utilizado na confecção de embalagens para conservas alimentícias (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).

A composição típica da folha de flandres é ilustrada na Figura 2.1:

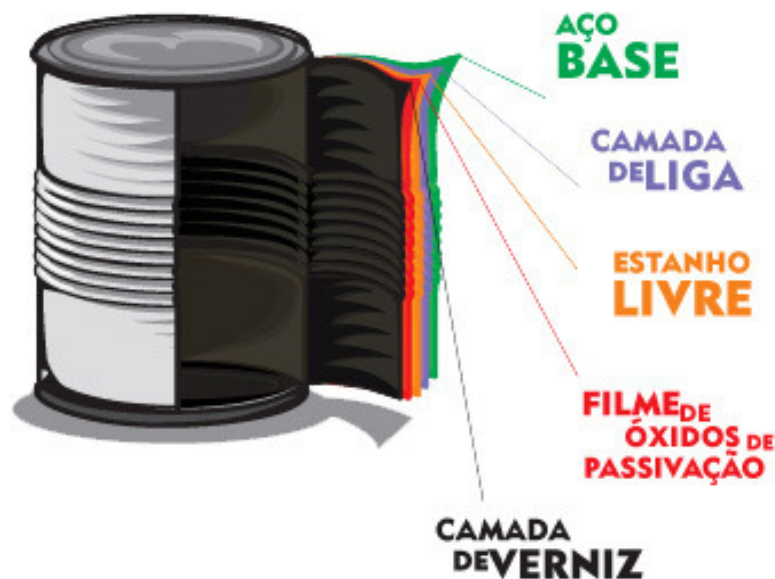


Figura 2.1: Desenho esquemático das camadas de uma folha-de-flandres (ABEACO, 2012)

Na maioria das vezes além dessas camadas, são aplicadas nas superfícies da folha-de-flandres as camadas de verniz e de tinta de impressão (litografia). As latas de folhas-de-flandres produzidas sem a camada de verniz são conhecidas como latas brancas (BERNARDO, 2003).

Cada uma das camadas mencionadas apresenta um objetivo específico na caracterização da folha-de-flandres (ZUMELZU et al., 2000). O aço base é responsável pela resistência mecânica; a liga FeSn_2 protege o aço contra corrosão galvânica por espécies oxidantes; a camada livre de estanho determina a vida útil do material, quando atua como anodo de sacrifício e a camada de óxido de estanho, previne os processos de sulfuração (ZUMELZU & CABEZAS, 1995). O revestimento passivante tem como função estabilizar a superfície da folha (CATALÁ, 1998), protegendo o aço de discontinuidades da camada de estanho metálico (IAL, 2008), melhorando a resistência à corrosão do estanho e a aderência de vernizes e tinta de impressão (litografia). Já o oleamento tem por finalidade facilitar o manuseio e o deslocamento das folhas-de-flandres nas linhas de produção, sendo uma proteção contra a abrasão, arranhões e riscos. (BERNARDO, 2003).

O revestimento de estanho é a base para a multiplicidade de usos das folhas-de-flandres. A massa de estanho aplicada e o tipo é que resultarão na folha mais apropriada para a fabricação de embalagens específicas, de acordo com a agressividade do produto acondicionado e

características do meio externo. Assim, o envase de produtos com grau elevado de agressividade implica na utilização de folhas de flandres com maior massa de estanho (CSN, s.d.).

Até 2007, a legislação brasileira (BRASIL, 1996) estabelecia que para folha de flandres sem envernizamento interno, destinada ao acondicionamento de alimentos e bebidas, a massa nominal mínima de estanho permitida era de $5,6 \text{ g Sn/m}^2$, enquanto que para materiais envernizados internamente essa massa podia ser reduzida para $2,8 \text{ g Sn/m}^2$. Atualmente é permitido o uso de latas de folha de flandres, com ou sem envernizamento interno, que possuam revestimento interno de estanho em quantidade suficiente para cumprir com sua função tecnológica. (DANTAS et al., 2010). Para tanto, existe a necessidade da realização de estudos científicos que comprovem a viabilidade da redução da camada de estanho sem o comprometimento da qualidade do produto (SARON et al., 2007).

A redução da espessura da folha metálica destinada à fabricação de latas vem promovendo o surgimento de folhas mais finas, mais flexíveis e igualmente resistentes (FILHO, 2007), possibilitando redução do custo de fabricação da embalagem (NIEKRASZEWICZ, 2010).

Dantas et al. (2010) estudaram a possibilidade do uso de latas de folhas de flandres com revestimento na face interna de $2,0 \text{ g Sn/m}^2$ com e sem a aplicação de verniz epóxi-fenólico para o acondicionamento de leite condensado e constataram que o produto não sofreu alteração em decorrência da interação com a embalagem envernizada, podendo ser usado para vida útil superior a adotada comercialmente no Brasil (18 meses). No entanto, a lata sem verniz interno não se mostrou adequada para acondicionamento por períodos prolongados em virtude do desenvolvimento de reação de corrosão.

Saron et al. (2006) avaliaram o desempenho de latas com $2,0 \text{ g Sn/m}^2$ envernizadas para o acondicionamento de suco de maracujá pronto para beber e concluíram que a lata com essa especificação foi adequada para o acondicionamento do produto por 12 meses.

Dantas et al. (2000) analisaram a possibilidade da utilização da folha de flandres, com camada de estanho de $2,0 \text{ g/m}^2$ e envernizamento interno, no acondicionamento de palmito e concluíram que, além do revestimento de estanho, a película e a qualidade do verniz aplicado são fatores decisivos na definição dos mecanismos e velocidades dos processos decorrentes da interação lata/produto. Ao compararem este revestimento com outros ($2,8$ e $5,6 \text{ g Sn/m}^2$),

concluíram que a utilização de folhas-de-flandres com menores camadas de estanho é possível, desde que seja garantida uma proteção eficiente na costura lateral eletrossoldada.

2.2.1.2 Revestimentos Orgânicos (Vernizes)

As embalagens metálicas são na maioria das vezes protegidas, quer interior, quer exteriormente, por um revestimento orgânico. O alumínio e o aço cromado são sempre envernizados nas duas faces e apenas alguns produtos são acondicionados em latas de folha-de-flandres não envernizada ou parcialmente envernizada (IAL, 2008). A utilização de vernizes permitiu a ampliação do uso de latas, inclusive para produtos altamente agressivos (DANTAS, 1987).

Os vernizes quando aplicados sobre a superfície da folha metálica secam formando uma camada fina e lisa, podendo ser pigmentado ou transparente, e quando entram em contato com alimentos não devem possuir nenhum risco tóxico, nem alterar as características sensoriais do alimento. A camada de verniz pode possuir diferentes espessuras e sua presença influencia diretamente a resistência à corrosão da embalagem (BERNARDO, 2003). Portanto, a função essencial do verniz é proteger o metal contra corrosão e evitar o contato entre o substrato metálico e o alimento.

A ação protetiva do filme de verniz é determinada por suas características físico-químicas, pelo método de aplicação e sua compatibilidade com o produto armazenado. (NINCEVIC et al., 2007). Além disso, permitem o uso de folhas metálicas com menor revestimento de estanho ou mesmo de folhas não revestidas, reduzindo o custo da embalagem (GATTI, 1999) sem comprometer a qualidade do produto acondicionado.

Atualmente mais de 80% das latas para alimentos são envernizadas, excetuando-se latas que são utilizadas com certas frutas e vegetais onde o contato direto com o estanho melhora as suas características sensoriais e assim contribui para a conservação (latas brancas) (IAL, 2008).

Os requisitos específicos exigidos dos vernizes para contato com alimento são a inércia química, a resistência à esterilização ou à pasteurização, para produtos termoprocessados, a

resistência aos ácidos orgânicos e a resistência à sulfuração, no caso de acondicionamento de produtos que contenham enxofre (DANTAS, 1998).

As resinas básicas mais utilizadas na composição dos vernizes pertencem às seguintes classes: oleorresinosas, fenólicas, epoxifenólicas, epoxianidridos, organossóis poliésteres vinílicos e acrílicos (IAL, 2008). Cada uma apresenta propriedades particulares diferenciando-as quanto à adequada aplicação, de acordo com as necessidades (DANTAS, 1987), conforme pode ser observado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Características dos vernizes de uso comum para alimentos (IAL, 2008)

Tipo	Secagem	Flexibilidade	Resistência à sulfuração	Resistência Química e Térmica	Principais Utilizações
Fenólico	190°C/12´	Má	M. Boa	M. Boa	Vegetais, carnes e pescado
Epóxifenólico	200°C/10´	Boa	Má	Boa	Vegetais, carnes e pescado
Epóxifenólico com Al	200°C/10´	Boa	M. Boa	Boa	Carnes, pescado, pratos preparados (sólidos)
Epóxi-fenólico com OZn	200°C/10´	Boa	Boa	Boa	Carnes, pescado, pratos preparados (sólidos)
Epoxianidrido	160°C/10´	Boa	Boa		Frutas e vegetais
Acrílico	190°C/10´	M. Boa	M. Boa	Aceitável	Vegetais e pratos preparados
Poliéster	Variável	Variável	Boa	Boa	Vegetais e pratos preparados
Vinílico	160°C/10´	M. Boa	Boa	Boa (Q) Má (T)	Cerveja e outras bebidas

Q = resistência química; T = resistência térmica

Os vernizes epóxi-fenólicos englobam a maioria das características desejáveis para revestimentos de latas (GATTI, 1999). Eles associam duas resinas com características complementares (resina fenólica e resina epoxídica). Variando a percentagem de cada uma das resinas, são obtidos vernizes que cobrem uma vasta gama de aplicações. A resina fenólica devido ao seu elevado grau de reticulação, confere impermeabilidade e resistência química, é responsável pela cor dourada mas não é muito flexível. A resina epoxídica melhora a flexibilidade. As resinas epoxi-fenólicas têm dominado o mercado nos últimos 30 anos, encontrando aplicações para todos os usos. (IAL, 2008)

As Figuras 2.2 e 2.3 representam as estruturas das resinas epóxi e resinas fenólicas respectivamente.

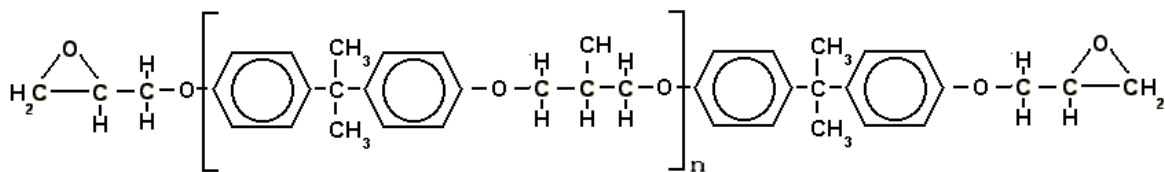


Figura 2.2: Estrutura da Resina Epóxi

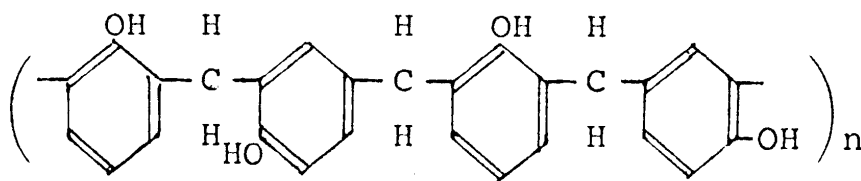


Figura 2.3: Estrutura da Resina Fenólica

Quando o verniz usado não produz a ação efetiva de barreira, a corrosão da folha-de-flandres depende da interação entre a folha metálica e o produto acondicionado (CALDERON & BUITRAGO, 2007).

2.3 Processos de corrosão e interação entre embalagens metálicas e alimentos

Em decorrência do contato embalagem/produto alimentício, sempre existe a possibilidade de interação entre ambos. No caso dos alimentos enlatados esta interação pode propiciar a ocorrência de processos corrosivos nos metais constituintes da embalagem, limitando a vida útil do produto.

Em meios aquosos a corrosão de metais é um processo eletroquímico que envolve a oxidação do material por interação com um ambiente que pode reduzir-se. Dessa forma, ocorrem duas reações simultâneas e complementares:

- Reação de oxidação ou reação anódica, na qual algum átomo superficial do metal sofre ionização, perdendo elétrons, e passa da matriz metálica para a solução:



- Reação de redução ou reação catódica, na qual uma espécie em solução recebe os elétrons perdidos pelo metal, reduzindo-se:



Portanto, os íons podem passar do eletrodo para a solução ou formar sais insolúveis que precipitam na sua superfície. Pode haver a formação de uma camada de óxido ou hidróxido na superfície, que pode posteriormente ser oxidada. Tais camadas são porosas, facilitando a corrosão (como no caso de folhas estanhadas) ou compactas e não porosas, formando uma camada protetora (como ocorre no alumínio) (MANNHEIM; PASSY, 1982 apud DANTAS, 1999).

Na maioria dos casos a corrosão é acompanhada da liberação de hidrogênio ou consumo de oxigênio. Outras reações catódicas podem ocorrer consumindo elétrons liberados na dissolução anódica do metal.

O funcionamento das pilhas eletroquímicas (Figura 2.4), ou pilhas de corrosão, envolve uma importante grandeza que se denomina potencial de eletrodo. O seu aparecimento se baseia

num princípio segundo o qual, sempre que se tem um metal em contato com um eletrólito, desenvolve-se entre o metal e o eletrólito uma diferença de potencial elétrico que pode ser positiva, negativa ou nula, dependendo do metal das espécies presentes no eletrólito.

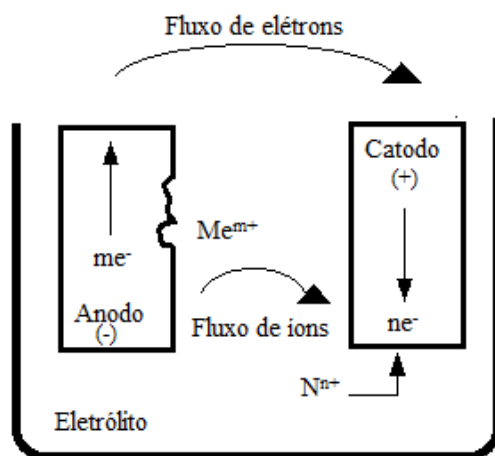


Figura 2.4: Esquema do funcionamento de uma pilha galvânica (CATALÁ, 1980)

Na série eletroquímica, os metais com altos valores positivos de potencial de equilíbrio padrão, metais eletropositivos, são chamados “metais nobres”, pois eles não se oxidam facilmente. Por outro lado, quanto menor o potencial de equilíbrio padrão, mais eletronegativo, menos nobre e, portanto, mais reativo é o metal (WEST, 1970). A Tabela 2.2 apresenta o potencial padrão de redução de alguns metais.

Tabela 2.2: Potenciais padrões de redução (HARRIS, 2008)

Metal	E(V)
Ag/Ag ⁺	0,80
Cu/Cu ²⁺	0,34
H/H ⁺	Zero
Pb/Pb ²⁺	-0,13
Sn/Sn ²⁺	-0,14
Ni/Ni ²⁺	-0,25
Cd/Cd ²⁺	-0,40
Fe/Fe ²⁺	-0,44

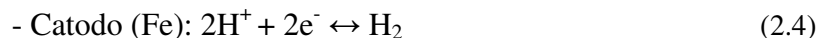
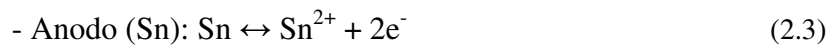
2.3.1 Corrosão interna em latas de folha-de-flandres

A folha-de-flandres é um material heterogêneo. A falta de continuidade dos revestimentos metálico e/ou orgânico, consequência da porosidade natural e dos danos mecânicos derivados da manipulação do material, permite que o produto acondicionado na lata entre em contato com os distintos metais constituintes da folha, com a formação de múltiplas pilhas galvânicas, atuando o próprio alimento como eletrólito (SARON, 2004). A presença da solda utilizada na costura lateral da lata convencional de três peças, assim como o envernizamento, significa uma contribuição adicional à formação de pilhas galvânicas.

Assim, os diferentes materiais condutores presentes em contato com o produto alimentício constituem um polieletródo, de forma que se estabelece a passagem de uma corrente elétrica (corrente de corrosão), cuja intensidade e orientação dependem das características físico-químicas do sistema lata-alimento enlatado. Dada a presença de estanho e ferro em maior quantidade na folha-de-flandres, o sistema pode ser, simplificadaamente, aproximado a uma única pilha constituída por estes dois metais (CATALÁ, 1980 apud GATTI, 1999).

De acordo com os potenciais eletroquímicos do ferro e do estanho, conforme apresentado na série eletroquímica (Tabela 2.2), o ferro deveria constituir o anodo da pilha galvânica formada por ser o metal mais eletronegativo, enquanto o estanho deveria ser o catodo e, portanto, sítio da reação de redução catódica. Entretanto, para a grande maioria dos alimentos enlatados, particularmente os vegetais, se observa uma inversão de polaridade do sistema, sendo que o estanho atua como anodo (de sacrifício), protegendo o aço. Esta é a base da proteção eletroquímica do ferro e causa da elevada resistência à corrosão da folha-de-flandres (GATTI, 1999).

Assim, sendo a lata uma embalagem hermética, pode-se considerar o sistema lata-alimento um sistema desaerado, de modo que para um alimento ácido, observa-se, principalmente, a ocorrência das seguintes reações:



Essa situação é esquematizada na Figura 2.5

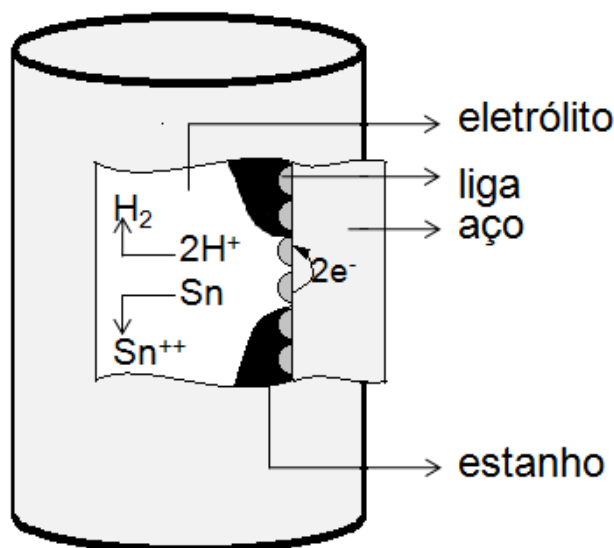


Figura 2.5: Representação das reações de corrosão no interior de uma lata (MARSAL, 1976)

A explicação mais aceita para a inversão da polaridade descrita baseia-se em três aspectos: formação de complexos dos íons de estanho solubilizados com compostos orgânicos presentes no meio; elevado sobrepotencial de descarga de hidrogênio sobre o estanho em relação ao ferro ou, em outras palavras, necessidade de maior quantidade de energia para formação do gás hidrogênio sobre o estanho do que sobre o ferro, sendo preferencialmente esse metal o sítio para a reação em questão; pequena superfície livre de ferro em relação a de estanho (CATALÁ, 1980; MASSINI, 1973 apud GATTI, 1999).

Os potenciais de estanho, do aço e da liga ferro-estanho e suas posições relativas são influenciados pela concentração dos íons do estanho em solução, pH do meio e presença de substâncias adsorvidas na superfície dos materiais, sendo a concentração dos íons de estanho determinada pela força complexante e concentração de certos ânions dos ácidos orgânicos comumente encontrados nos alimentos (WILLEY, 1972 apud GATTI, 1999).

O estanho é anódico ao aço em presença de complexantes fortes, enquanto em sistemas com complexantes fracos, o estanho torna-se catódico ao aço. Assim, em soluções com concentração de 10^{-1} M de íons citrato, o aço é catódico em relação ao estanho, sendo eletroquimicamente protegido por ele, enquanto em soluções 10^{-3} M deste ânion o aço é anódico ao estanho, não sendo protegido. Em presença de ácido acético o estanho é catódico ao aço na faixa de pH entre 2,5 e 4,5 (WILLEY, 1972 apud GATTI, 1999).

Na faixa de pH de 2,5 a 4,5, o poder complexante aos íons de estanho dos ácidos orgânicos mais comumente encontrados nos sucos de frutas é, em ordem decrescente, ácido oxálico > ácido cítrico > ácido tartárico > ácido málico > ácido acético (WILLEY, 1972 apud GATTI, 1999).

Foi demonstrado que alguns ânions inorgânicos também apresentam efeito complexante sobre os íons estanosos. Os íons hidroxila (OH^-) formam complexos com o de estanho, porém não são suficientemente estáveis para causar a “inversão da polaridade” entre o ferro e o estanho. Já o íon cloreto, quando presentes em elevada concentração (em torno de 1M) e em soluções fortemente ácidas, torna o estanho anódico ao aço (WILLEY, 1972 apud GATTI, 1999).

A importância da elevada sobretensão do hidrogênio sobre o estanho na determinação de seu comportamento anódico é demonstrada pelo fato de que em presença de oxigênio, portanto em condições de baixa sobretensão catódica para ambos os metais, o aço apresenta comportamento anódico, pois é desprezível a proteção catódica oferecida pelo estanho, a despeito da favorável relação de áreas dos metais expostos na folha-de-flandres (MASSINI, 1973 apud GATTI, 1999).

2.3.2 Corrosão interna em latas de folha-de-flandres envernizadas

Do ponto de vista de embalagens metálicas, a resistência à corrosão em latas envernizadas depende da qualidade do aço-base, da camada de liga, do revestimento de estanho, da película de passivação, do tipo de verniz e da qualidade do envernizamento (SARON, 2004).

A eficiência de um verniz está diretamente relacionada à sua habilidade em agir como barreira a gases, vapores, líquidos e íons, impedindo a interação do eletrólito com a superfície protegida. Sendo assim, a espessura do revestimento afeta fortemente o desempenho de uma lata envernizada. Em geral, quanto maior a espessura da película de verniz, menor é a sua porosidade. Assim, produtos agressivos, requerem maior camada de revestimento quando comparados com produtos pouco agressivos (SARON, 2004).

A grosso modo, a localização do processo de corrosão em latas envernizadas corresponde às áreas de falha do verniz, por meio de poros e riscos, sendo dificultada a ação do estanho como anodo de sacrifício (SARON, 2004).

Durante o processo de corrosão de materiais metálicos envernizados, de modo geral, a película de verniz permanece intacta ao se produzir o desestanhamento das áreas descobertas, verificando-se o destacamento desta película na medida em que o estanho se dissolve. Como a área de contato metal/eletrólito é pequena, a dissolução de estanho é lenta. Este tipo de corrosão é chamado subpeculiar e resulta na perda de aderência do verniz com aparecimento de coloração escura nestas regiões, prejudicando sensivelmente o aspecto interno da embalagem. Esta coloração escura, meio acinzentada, é característica da liga FeSn_2 , a qual por ser mais passiva que o estanho e o ferro, não permite que a corrosão continue ocorrendo (GATTI, 1999).

Em alguns casos, por ausência de substâncias complexantes do estanho ou pela presença de complexantes estáveis ao ferro, mantém-se a ordem teórica dos potenciais eletroquímicos do par Fe/Sn , na qual o ferro atua como anodo (CATALÁ, 1980). Como consequência, verifica-se um processo diferente do anterior, a corrosão concentra-se sobre a superfície com envernizamento e estanhamento irregular, desenvolvendo-se até o aço-base na forma de corrosão por pite ou pontual que, em casos extremos, conduz à perfuração da lata (GATTI, 1999).

Este mecanismo ocorre com maior frequência em latas envernizadas, como consequência da proporção das áreas expostas dos metais ser mais equilibrada e dificultar a ação do estanho como anodo de sacrifício (CATALÁ, 1980). Na Figura 2.6 é apresentado um esquema representativo dos dois mecanismos de corrosão descritos para latas de folha-de-flandres envernizadas (GATTI, 1999).

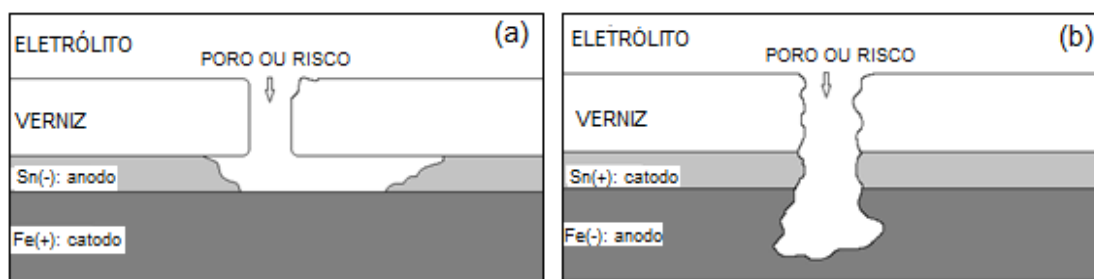


Figura 2.6: Representação esquemática do processo de corrosão em latas de folha-de-flandres envernizadas: (a) estanho anódico e (b) estanho catódico (MARSAL, 1976)

2.4 Técnicas eletroquímicas para a avaliação dos revestimentos orgânicos

Visto que o processo de corrosão das embalagens metálicas se fundamenta em um mecanismo eletroquímico, as técnicas eletroquímicas se apresentam como ferramentas úteis para a obtenção de informações quanto ao desempenho desses materiais. Com a aplicação dessas técnicas têm sido buscadas metodologias de trabalho que possibilitem avaliações rápidas desses sistemas, tanto do ponto de vista quantitativo quanto do ponto de vista de entendimento dos mecanismos envolvidos nos processos de interação das embalagens com os produtos envasados (BERNARDO, 2003). Entre os principais testes eletroquímicos utilizados encontram-se as técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e de Polarização.

2.4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, sendo comumente utilizada para monitorar a degradação de revestimentos orgânicos, bem como para caracterizar as propriedades de barreira de filmes aplicados sobre metais, quando em meio aquoso (VAUTRIN-UL et al., 2000). Em

razão de ser um ensaio não destrutivo, essa técnica possibilita a realização de ensaios em função do tempo, possibilitando prever o comportamento do sistema em ensaios de longa duração.

A impedância eletroquímica estuda a resposta do sistema diante da aplicação de uma perturbação periódica de potencial ou de corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada. No caso de uma perturbação no potencial, a resposta do sistema será obtida em termos da intensidade e da diferença de fase da corrente em relação ao potencial. Essa perturbação é feita em diferentes faixas de frequência. Através das relações entre o potencial aplicado e a corrente são obtidos os valores de impedância do sistema e o ângulo de fase (defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado). A partir desses parâmetros é possível obter informações sobre a interface do sistema, condutividade dos filmes e as reações que estão ocorrendo na interface superfície/eletrólito (HALLIDAY, 1996).

As medidas experimentais podem ser realizadas usando um potenciostato acoplado a um analisador de resposta de frequência. Uma perturbação no potencial de equilíbrio do sistema é imposta sobre o eletrodo de trabalho, através do potenciostato. Essa perturbação é realizada em uma faixa de frequência pré-estabelecida. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de frequência em forma de corrente, que encaminha os dados ao computador para o processamento. Um esquema do arranjo experimental é ilustrado na Figura 2.7.

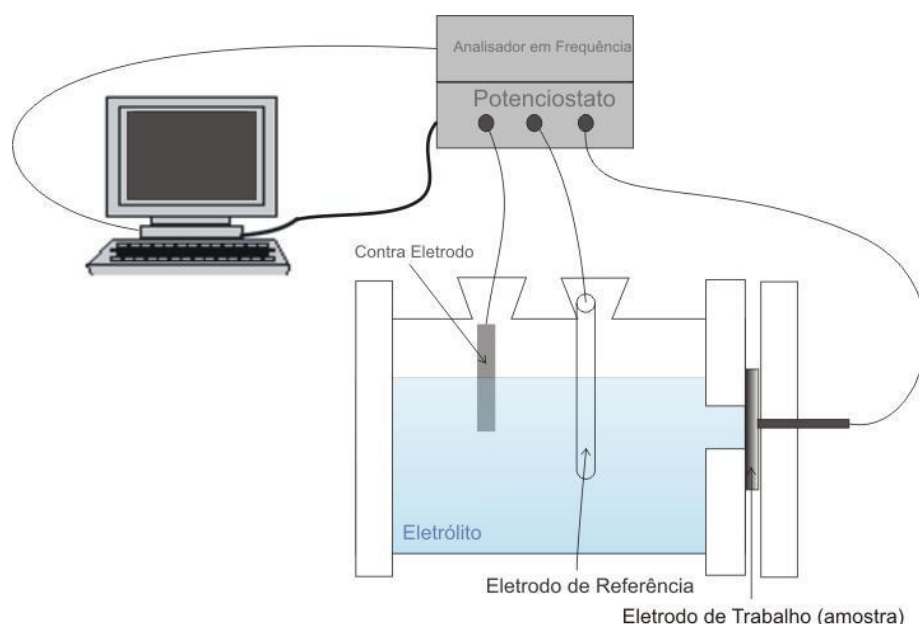


Figura 2.7: Esquema do aparato experimental para análise de impedância eletroquímica.

A análise dos resultados de impedância pode ser feita através da interpretação dos diagramas de Bode e Nyquist, Linear e Monologarítmica, ou através de circuitos equivalentes. Os diagramas de Bode $|Z|$ e Bode Fase são as representações mais utilizadas e possibilitam maiores informações sobre reações de corrosão em poros e defeitos, e da interface eletrólito/filme (MANSFELD, 1981 apud MASCAGANI, 2009). Os diagramas de Bode (Figura 2.8) consistem nas representações da frequência (Hz) em função do logaritmo do módulo da impedância ($|Z|$) e do ângulo de fase (Θ). Já o diagrama de Nyquist pode ser traçado em termos da parte real (Z') e da parte imaginária (Z'') da impedância (Z), conforme pode ser visto na Figura 2.9.

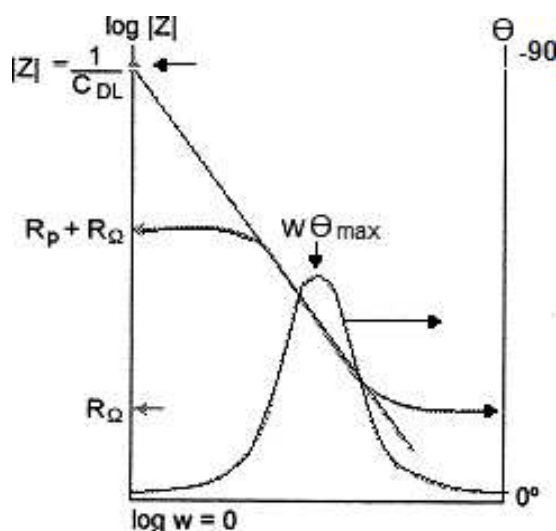


Figura 2.8: Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples (Applocation Note AC1, 1989)

Em baixas frequências (10^{-1} Hz), pode-se encontrar a partir do diagrama de Nyquist, a resistência total R_t que representa a soma da resistência do eletrólito, da resistência à polarização e da resistência de poros, ou seja, a resistência à corrosão. Já em altas frequências (10^5 Hz) a resistência encontrada dependerá do material analisado, podendo ser atribuída em alguns casos apenas a resistência do eletrólito analisado (WOLYNEC, 2003). Sendo assim, o diagrama de Nyquist pode apresentar mais de uma concavidade voltada para o eixo de frequência. Uma concavidade em altas frequências pode dar indicativo de reações entre o eletrólito e o filme. Já a concavidade em frequências mais baixas, indica que o eletrólito pode estar interagindo também com o metal (MANSFELD, 1981 apud MASCAGNI, 2009).

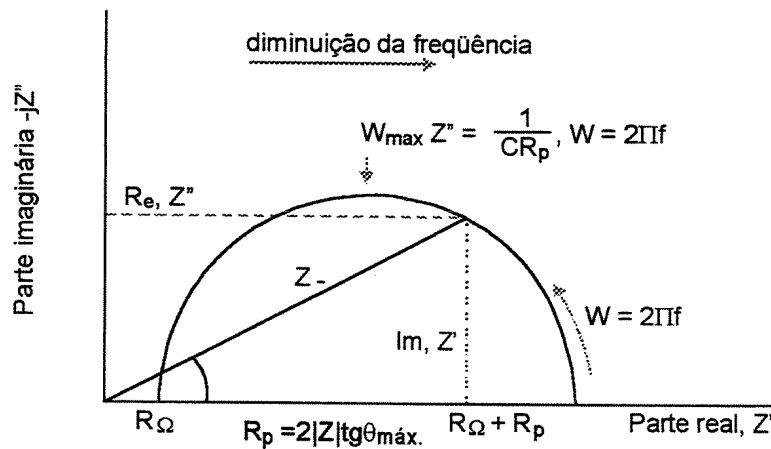


Figura 2.9: Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples (Application Note AC1, 1989)

Outra forma de interpretar os resultados obtidos pela técnica de impedância eletroquímica consiste em ajustar os resultados a um circuito elétrico equivalente, fornecendo modelos que permitem descrever a resposta da interface eletroquímica em termos de elementos passivos de um circuito elétrico (resistor, capacitor, indutor). Essa aproximação é uma ferramenta valiosa quando o objetivo é estudar os efeitos que variáveis como, tempo de imersão e tratamento superficial, têm na resistência à corrosão (ASSIS, 2006).

A Tabela 2.3 mostra os símbolos e as equações de impedância para os elementos passivos de um circuito equivalente.

Tabela 2.3: Representação dos elementos de circuitos equivalente e suas equações de impedância

Elemento	Símbolo	Equação da Impedância
Resistor (R)		$Z = R + 0j; j=\sqrt{-1}$
Capacitor (C)		$Z = 0 - j/\omega C; \omega=2\pi f$
Indutor (L)		$Z = 0 + j\omega L$

Para um sistema folha-de-flandres/verniz/alimento pode-se obter um circuito equivalente como o da Figura 2.10.

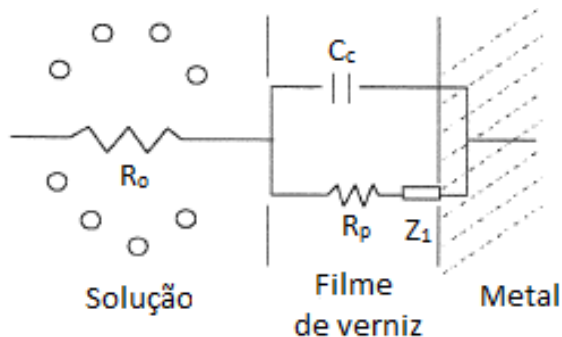


Figura 2.10: Circuito equivalente para o sistema metal revestido-eletrólito
(William & Jessop, 1988 apud FARIA, 2000)

Onde:

Z_1 = Resistência à transferência de cargas e capacitância na interface metal/verniz; R_o = Resistência do eletrólito; R_p e C_c = Resistência e Capacitância associados ao filme de verniz

No circuito mostrado na Figura 2.11 é introduzido um CPE (Constant Phase Element) em substituição aos componentes clássicos para a representação de um sistema constituído por um metal revestido com um polímero.

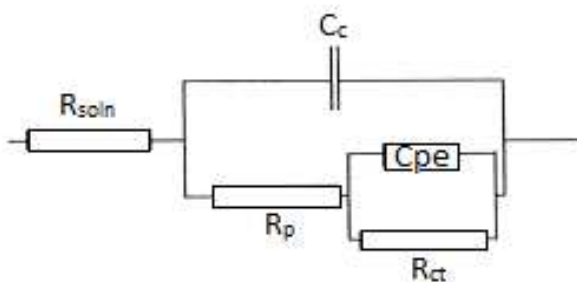


Figura 2.11: Circuito equivalente com CPE para o sistema metal revestido-eletrólito
(Kending, et al. 1996 apud FARIA, 2000)

Onde:

C_c é a Capacitância do revestimento, R_p : Resistência do poro, R_{ct} : Resistência à

transferência de carga, R_{soln} : Resistência do eletrólito, CPE: Capacitância não ideal da interface do revestimento saturado com eletrólito e o metal

Um grande inconveniente do uso de circuitos elétricos equivalentes é que diferentes circuitos elétricos podem ajustar igualmente bem o mesmo conjunto de dados experimentais. Portanto, antes de propor um circuito elétrico equivalente para representar o comportamento de uma interface é necessário o conhecimento das propriedades e estrutura do sistema a ser estudado (ASSIS, 2006).

A aplicação de técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em estudos de embalagens para alimentos tem sido numerosa para diversos propósitos, quais sejam, avaliações qualitativas, busca de informações sobre aplicações mais indicadas e estudos da influência da solicitação mecânica sobre a resistência à corrosão.

Faria (2000) estudou a avaliação do desempenho de latas de folha-de-flandres por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica e do acompanhamento da estocagem do palmito de pupunha enlatado. O estudo mostrou que a diminuição do revestimento de estanho em latas envernizadas não influenciou a vida de prateleira do palmito enlatado e que através da técnica pequenas diferenças no desempenho das embalagens foram observadas. Também considerou relevante que além do revestimento de estanho, o tipo, o peso da camada e a qualidade do verniz aplicado também são fatores decisivos na definição dos mecanismos e velocidades dos processos decorrentes da interação embalagem/produto.

Felipe (2008) utilizou a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar aspectos da interação entre embalagem estanhada com verniz epóxi-fenólico e o doce de cupuaçu, visando à correlação entre os teores de ferro e estanho dissolvidos no produto e as características protetoras do verniz. O estudo mostrou que a associação das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica, espectrometria de emissão atômica e microscopia de varredura, proporcionaram um entendimento quanto ao desempenho do verniz utilizado, sugerindo que, a aplicação do verniz na região de solda do corpo das embalagens constituiu-se em um fator determinante para a perda das características protetivas do revestimento promovendo o aumento nos teores de ferro e estanho na polpa de cupuaçu.

Calderón & Buitrago (2007) avaliaram o comportamento de vernizes em folha-de-flandres com diferentes soluções utilizando métodos eletroquímicos. Dois tipos de embalagens foram

usados para as análises, sem e com revestimento de verniz. A técnica de impedância eletroquímica foi utilizada para verificar a interação das latas com as soluções. Com os diagramas de Nyquist obtidos observaram que a embalagem com revestimento de verniz apresentou valores de impedância mais altos do que a embalagem sem revestimento. E concluíram que técnicas eletroquímicas podem render resultados rápidos, e são ferramentas úteis para avaliar o comportamento de vernizes de latas em folha de flandres com diferentes produtos.

Bernardo (2003) avaliou a influência de dois diferentes vernizes e dois diferentes vedantes na migração de ferro em latas DWI de aço envasadas com um refrigerante tipo cola. A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, juntamente com a Espectroscopia de Absorção Atômica foi utilizada para identificar o melhor sistema verniz interno/vedante a ser utilizados nas latas DWI. Os resultados das medidas de impedância foram apresentados sob a forma de diagramas de Nyquist. O autor concluiu que a técnica de EIE, pode ser utilizada para classificar vernizes aplicados internamente em latas de aço e que essa técnica é muito sensível a qualquer variação na superfície interna da lata, sendo necessária a utilização de um grande número de amostras para obter resultados significativos. Também foi observado que a técnica possibilitou um melhor entendimento dos resultados obtidos na análise de migração de ferro para o refrigerante além de mostrar-se eficiente para classificar o desempenho das embalagens DWI de aço.

Gervasi et al., (2010) utilizaram a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica como parte de um sistema de caracterização eletroquímica para obter informações sobre a estrutura e composição de filmes anódicos formados no estanho em soluções de citrato, bem como para analisar as propriedades do próprio filme. Os autores concluíram que o filme passivo formado anodicamente no estanho consistia em uma estrutura de múltiplas camadas de verniz com pelo menos três componentes (SnO , $\text{Sn}(\text{OH})_4$ e SnO_2) e que as medidas de impedância em conjunto com outras técnicas eletroquímicas podem ser usadas com grande vantagem para obter informações detalhadas em relação à estrutura e composição dos filmes passivos de óxido nos metais e suas ligas.

A técnica de EIE também foi estudada por Nascimento et al. (1996) para averiguar e capacidade protetiva dos vernizes aplicados nas folhas de flandres com revestimento nominal de estanho de $2,8\text{g/m}^2$ e um filme de passivação de 7 mg/m^2 de cromo total, em função da aplicação

e cura dos vernizes (tempo e temperatura). Os vernizes avaliados foram o epóxi-fenólico e o epóxi-uréia-fenolato em diferentes condições simulando as operações de esterilização e deformações mecânicas efetuadas no processo de fabricação da lata e/ou acondicionamento dos produtos e a solução de trabalho (eletrólito) era constituída de ácido cítrico, citrato de sódio e cloreto de sódio em pH 4. Na célula eletrolítica, o eletrodo de grafite foi utilizado como contra-eletrodo e o eletrodo de calomelano como o de referência. Os resultados mostraram que o verniz epóxi-fenólico apresentou melhor comportamento quando comparado ao epóxi-uréia-fenolato. Os autores concluíram que a técnica é importante alternativa aos tradicionais testes de estocagem a longo prazo, fornecendo informações significativas sobre a qualidade de vernizes em folha-de-flandres em curto período de tempo.

Catalá et al. (1998) utilizaram a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para avaliar a proteção de dois tipos de vernizes aplicados sobre a folha-de-flandres utilizadas em latas de atum e mexilhões em diferentes condições de aplicação do tratamento de passivação e diferentes camadas de verniz epóxi-fenólico. Para interpretar os diagramas de Nyquist obtidos foram utilizados circuitos elétricos equivalentes. Os autores concluíram que, de maneira geral, durante o período de estocagem, ocorreu uma diminuição da resistência e um aumento da capacitância. As latas com maior camada de verniz apresentaram uma melhor resistência ao processo corrosivo devido a sua maior camada de revestimento. Nenhuma relação foi observada quanto aos quatro tratamentos de passivação em relação às propriedades de resistência à corrosão dos dois sistemas de envernizamento.

2.4.2. Polarização

A polarização é um método baseado em conceitos eletroquímicos que permite determinar a taxa de corrosão e a susceptibilidade à corrosão de materiais específicos em diferentes meios eletrolíticos (MASCAGANI, 2009). Trata-se de um teste destrutivo, que pode introduzir defeitos à película orgânica devido à elevada diferença de potencial introduzida. (BERNARDO, 2003)

A ocorrência de polarização leva a uma aproximação dos potenciais referentes às reações anódicas e catódicas, aumentando a resistência ôhmica do sistema, o que limita a velocidade do processo corrosivo (OLIVEIRA, 2006). Quando as reações de corrosão são controladas predominantemente por polarização nas áreas anódicas diz-se que a reação de corrosão é controlada anodicamente e que o eletrodo está sob o efeito de uma polarização anódica. Quando as reações de corrosão são controladas predominantemente por polarização nas áreas catódicas diz-se que a reação é controlada catodicamente e que o eletrodo está sob o efeito de uma polarização catódica. Quando é controlada pelo aumento de resistência de contato das áreas anódicas e catódicas diz-se que a reação é controlada ohmicamente. De modo geral tem-se um controle misto das reações de corrosão (WOLYNEC, 2003).

A relação entre a corrente e a sobretensão de ativação foi verificada empiricamente por Tafel. A partir da extrapolação das retas de Tafel de uma curva de polarização (Figura 2.12) é possível encontrar o potencial de corrosão (E_{corr}) e a corrente de corrosão (i_{corr}). A partir do valor de E_{corr} é possível avaliar se o material é nobre, ou seja, se apresenta uma tendência de não reagir com o meio e atuar como uma camada passiva. Já a partir da i_{corr} é possível analisar a intensidade da permeação de espécies corrosivas no material (WOLYNEC, 2003).

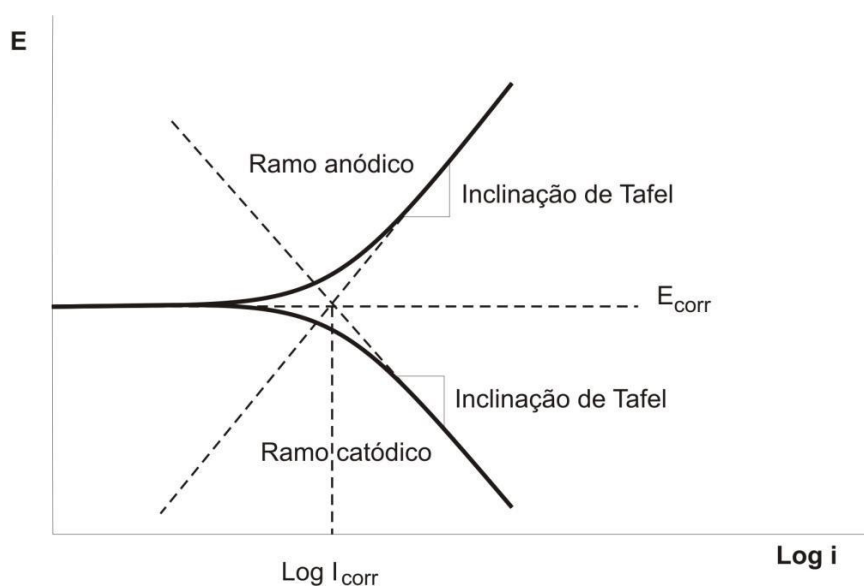


Figura 2.12: Curva de polarização anódica e catódica e as retas de Tafel em um diagrama monologarítmico (WOLYNEC, 2003)

2.5 Simulantes Alimentícios

As dificuldades analíticas, em estudos de migração decorrentes da estrutura complexa dos alimentos têm feito com que simulantes de alimentos de estrutura química mais simples sejam utilizados para a realização destes estudos. Além disso, tempo e custo são fatores importantes que justificam o emprego de simulantes. (FREIRE & REYS, 1993).

Para a utilização do simulante mais adequado para representar o alimento em estudo, deve-se seguir a classificação de alimentos bem como a de simulantes de acordo com a legislação brasileira (ANVISA), na qual os alimentos são divididos em categorias e estão relacionados com os simulantes correspondentes.

2.5.1 Legislação de embalagem para contato com alimento

No Brasil as Portarias e Resoluções que regulamentam o uso de embalagens para contato com alimento seguem a legislação determinada pelo MERCOSUL, que por sua vez baseia-se nas Diretivas da União Européia (UE).

Na década de 70, os países membros da UE constataram a necessidade de harmonizar a legislação, estabelecendo diretivas sobre materiais e artigos destinados ao uso para contato com alimentos. A primeira conquista se deu através da publicação da Diretiva 76/893/ECC na qual se define o objetivo da EU em estabelecer a legislação sobre os materiais específicos para contato com alimentos (FREIRE et al., 1998).

No entendimento da União Européia, a interação entre alimento e embalagem é fator preponderante para a determinação da exposição do consumidor a contaminantes provenientes da embalagem. Para a avaliação do risco à saúde humana, considera-se a identidade da substância que migra para ao alimento, as quantidades que migram na dieta diária total e o perfil toxicológico de cada substância. A Diretiva 82/711/CEE estabelece as regras básicas para os testes de migração, discriminando simulantes e condições de ensaio (tempo e temperatura). Esta

Diretiva sofreu modificação em 1993 (Diretiva 93/8/CEE) onde novas normas básicas foram estabelecidas para a determinação da migração. Foram acrescentados novos simulantes aos já adotados, além das novas condições de ensaio justificadas por razões técnicas, como emprego de altas temperaturas, por estarem mais de acordo com determinadas situações encontradas na prática. A Diretiva 85/572/CEE contém a lista dos simulantes empregados para o ensaio de migração (FREIRE et al., 1998).

O MERCOSUL – Mercado Comum do Sul – constituído pelo Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai foi formado a partir de 31 de dezembro de 1994, com a finalidade de facilitar o comércio de bens e serviços entre os países membros. Com a criação deste mercado comum, houve a necessidade de harmonização das legislações nacionais e entre elas as relacionadas com materiais de embalagem para contato com alimentos. (PADULA & CUERVO, 2004).

A legislação MERCOSUL assim como as demais legislações para embalagens para contato com alimento só permitem o uso de substâncias descritas nas listas positivas de materiais básicos (polímeros e resinas) e aditivos. Nestas listas positivas estão especificadas restrições como limites de composição (LC), limites de migração específica (LME) detectada em simulantes e de alimentos e restrições de uso quando a substância é aprovada para contato com apenas algumas classes de alimentos, ou para determinados tipos de materiais de embalagem. A legislação envolve também a determinação de um limite de migração total. Finalmente a legislação estabelece que os materiais de embalagem não devem modificar as características sensoriais dos produtos alimentícios (PADULA & CUERVO, 2004).

Para serem válidas nos Estados integrantes do MERCOSUL as Resoluções devem ser incorporadas às Legislações Nacionais. No Brasil, a internalização ocorreu através da publicação de Portarias e Resoluções para cada tipo de material de embalagem pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária -ANVISA- do Ministério da Saúde (PADULA & CUERVO, 2004).

A Resolução nº105/99 da ANVISA aprova os Regulamentos Técnicos sobre Disposições Gerais para Embalagens e Equipamentos Plásticos em Contato com Alimentos (BRASIL, 1999). Nesta Resolução encontra-se a classificação dos alimentos (Tabela 2.4) e dos simulantes (Tabela 2.5) com a finalidade de realizar os ensaios de migração em embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos.

Tabela 2.4: Classificação de alimentos de acordo com a legislação brasileira

Tipo	Classificação dos alimentos
I	Alimentos Aquosos não ácidos ($\text{pH} > 5$)
II	Alimentos Aquosos Ácidos ($\text{pH} \leq 5$)
III	a) Alimentos aquosos não ácidos contendo óleo ou gordura b) Alimentos aquosos ácidos contendo óleo ou gordura
IV	Oleosos ou gordurosos
V	Alimentos alcoólicos (conteúdo em álcool superior a 5% (v/v))
VI	Alimentos sólidos secos ou de ação extrativa pouco significativa

Tabela 2.5: Classificação de simulantes de acordo com a legislação brasileira

Simulantes	Classificação
Simulante A	água destilada
Simulante B	Solução de ácido acético em água destilada a 3% (m/v)
Simulante C	Solução de etanol em água destilada a 15% ou na concentração mais próxima da real de uso
Simulante D	Azeite de oliva refinado; n-heptano

Os simulantes indicados para cada tipo de alimentos são apresentados na Tabela 2.6. De acordo com o documento técnico do Conselho Europeu “Guidelines on Metals and Alloys used as Foods Contact Materials”, as condições para os ensaios de migração são realizados sempre nas piores condições possíveis, a fim de garantir que quando em contato com os alimentos os limites de migração sejam adequados. Sendo assim, a fim de avaliar potencial máximo de liberação de metais, em princípio, o teste de migração descrito na Diretiva 97/48/EC (equivalente Resolução nº105/99) é recomendado com exceção dos alimentos ácidos pois é necessário definir um meio de ensaio mais apropriado do que o ácido acético 3% utilizado.

Para tanto, mais estudos relacionados com simulantes devem ser realizados a fim de se encontrar meios mais adequados para as análises de acordo com cada classe de alimentos e que garantam uma maior proximidade dos resultados quando comparados com os alimentos.

Tabela 2.6: Relação entre alimento e simulante

Alimento	Simulante
Tipo I	A
Tipo II	B
Tipo IIIa	A, D
Tipo IIIb	B, D
Tipo IV	D
Tipo V	C

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizadas amostras de folhas-de-flandres produzidas pela empresa CSN (Companhia Siderúrgica Nacional) seguindo a norma NBR-6665, as quais foram envernizadas e fornecidas pela Empresa Prada.

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 (Tabela 3.1), sendo a face interna com duplo revestimento. As amostras foram produzidas com área de $42,0 \text{ cm}^2$ (7,0 cm de altura e 6,0 cm de largura).

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.

Tabela 3.1: Especificações do verniz aplicado nas folhas-de-flandres

Especificações	Verniz
Tipo	Epóxi-fenólico
Fornecedor	Valspar
Cor	Dourado
Peso específico (g/cm^3)	0,970 - 0,990
Teor de Sólidos (%)	36,0 - 40,0

Na Figura 3.1 é apresentada uma fotografia com amostras de folha-de-flandres envernizada e sem verniz.

As amostras envernizadas foram utilizadas nos ensaios de impedância eletroquímica para avaliação do revestimento. Já as amostras sem verniz foram utilizadas nos ensaios de polarização para análise do comportamento dos metais em relação à corrosão.

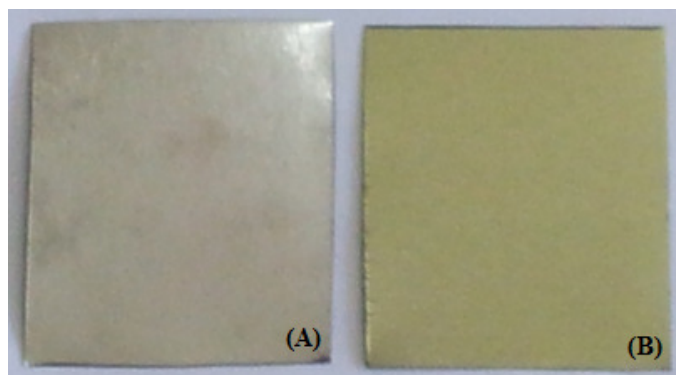


Figura 3.1: Fotografia da folha-de-flandres (A) sem verniz e (B) com verniz

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparo das soluções

As soluções foram preparadas com ácidos orgânicos (acético, cítrico e málico) e água destilada. Para atingir os valores de pH desejados (2,8; 3,5 e 4,5) adicionou-se hidróxido de sódio (NaOH) às soluções.

Com o intuito de avaliar a influência do pH e da concentração percentual (%m/v) dos ácidos, a análise experimental desenvolvida neste estudo foi dividida em duas partes. Na primeira, manteve-se o valor da concentração molar (mol.L^{-1}) e variou-se os valores de pH das soluções, conforme a Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Quantidade de ácido orgânico e de NaOH utilizada no preparo de 1L de solução com concentração molar $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ para a primeira etapa do projeto

Ácido Orgânico	pH	Ácido (g)	NaOH (g)
Acético	2,8	31,47	0,00
	3,5		0,80
	4,5		4,50
Cítrico	2,8	96,06	9,50
	3,5		17,10
	4,5		31,00
Málico	2,8	67,03	4,55
	3,5		13,60
	4,5		27,00

Nesta primeira fase manteve-se a concentração molar inicial dos ácidos em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Este valor foi definido utilizando-se como base a concentração molar da solução simulante indicada pela legislação brasileira como referência para os ensaios em questão, que é a solução de ácido acético 3%. Esta solução apresenta concentração molar de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e, por isso, preparou-se as soluções de ácido cítrico e málico com esta concentração molar. Já os valores de pH foram determinados de acordo com a faixa de alimentos ácidos ($\text{pH} \leq 4,5$), da seguinte maneira:

- pH = 2,8: condição mais drástica. Valor encontrado para a solução de ácido acético 3%, que é a solução determinada como referência pela legislação
- pH = 3,5: situação intermediária. Valor mais brando que o determinado pela legislação e mais rigoroso que o limite de acidez;
- pH= 4,5: valor limite para os alimentos ácidos

Como o intuito é avaliar a influência do pH manteve-se a concentração molar constante dos ácidos, ou seja, a quantidade inicial total de moléculas entre os ácidos foi a mesma. A adição da base, NaOH, para corrigir o pH das soluções não interfere na quantidade de moléculas dos ácidos, o que irá alterar neste caso é a dissociação de cada ácido, que se baseia no valor do pH.

As técnicas utilizadas nesta primeira etapa foram: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Na segunda etapa, o pH foi mantido constante enquanto os valores da concentração percentual mássica (% m/v) variaram, como pode ser visto na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Quantidade de ácido orgânico e de NaOH utilizada no preparo de 1L de solução com pH 3,5 para a segunda etapa do projeto

Ácido Orgânico	Concentração (% m/v)	Ácido (g)	NaOH (g)
Cítrico	0,50	5,00	0,83
	0,75	7,50	1,31
	1,00	10,00	1,80
Málico	0,50	5,00	0,95
	0,75	7,50	1,40
	1,00	10,00	1,80

Para esta etapa, manteve-se constante o pH em 3,5 por este ser o valor intermediário da faixa de acidez para alimentos ácidos. As concentrações mássicas de 0,5, 0,75 e 1,0% foram definidas por ser no intervalo de 0,5-1,0% que os ácidos orgânicos são encontrados na maioria dos alimentos. As técnicas utilizadas para análise destes sistemas foram a EIE, Polarização, MEV e EDS.

O procedimento experimental realizado nas duas partes do projeto é representado pelo fluxograma da Figura 3.2.

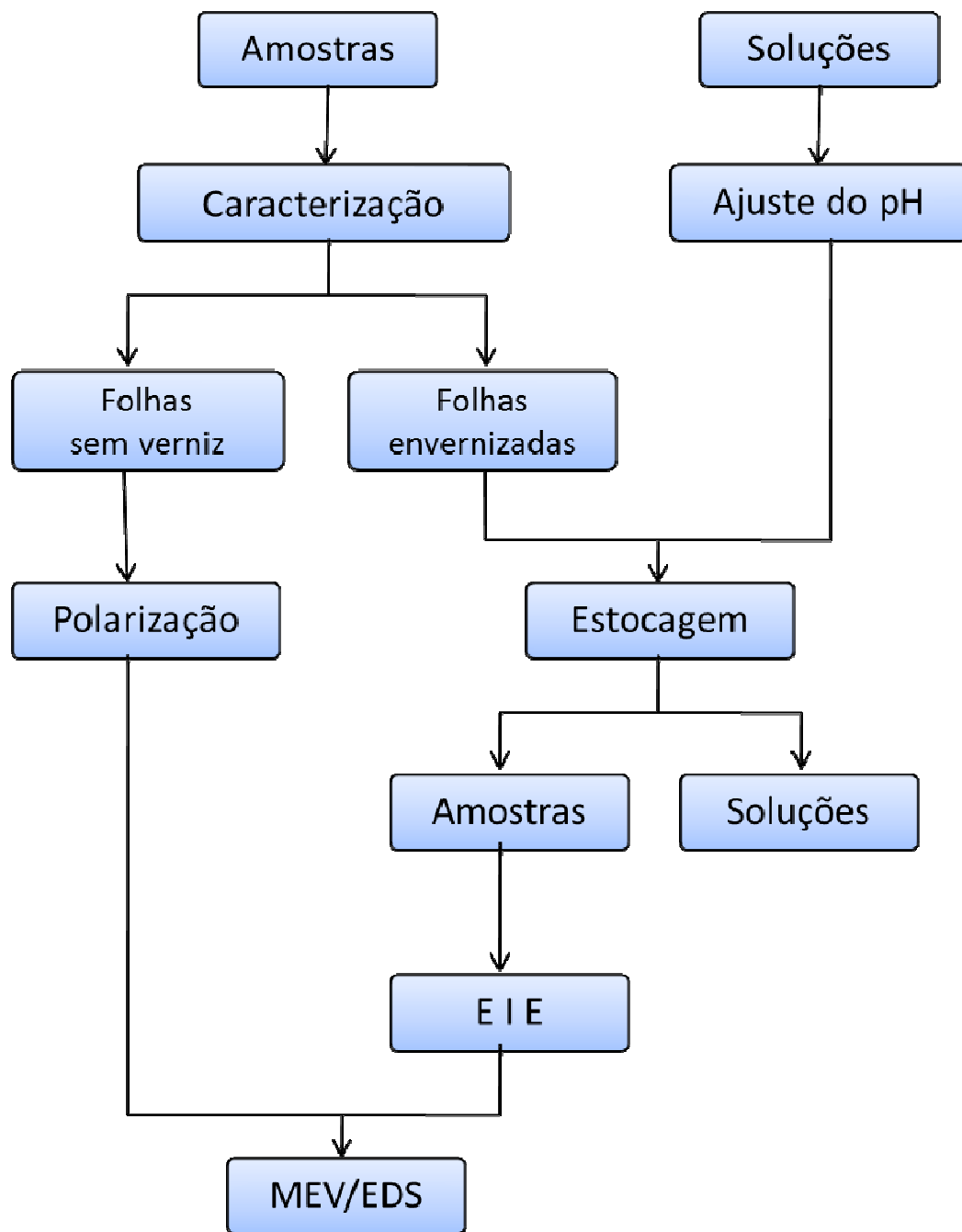


Figura 3.2: Fluxograma do procedimento experimental

3.2.2 Caracterização da folha-de-flandres envernizada

A caracterização das amostras consistiu em analisar o material metálico quanto à espessura, dureza superficial e camada de estanho e o verniz quanto à identificação, camada seca, aderência, porosidade e grau de cura. Estes ensaios foram conduzidos no Centro de Tecnologia de Embalagens – CETEA/ITAL, Campinas.

3.2.2.1 Caracterização do material metálico

- Espessura

A espessura das folhas metálicas foi determinada de acordo com Dantas et al. (1996) por leitura direta com micrômetro de ponta esférica Mitutoyo, com resolução de 0,001mm. Foram realizadas cinco medidas em cinco corpos de prova, totalizando vinte e cinco determinações.

- Dureza superficial do aço

A dureza superficial da folha foi determinada com base nas normas ABNT NBR 7407 (2009) e NBR NM ISO 6508-1 (2008), utilizando-se um durômetro para ensaio superficial Rockwell, marca Wilson, modelo 503S. O verniz aplicado à folha foi previamente retirado por meio de solvente (acetona) para a realização do ensaio. Foram avaliados cinco corpos-de-prova, tendo sido tomadas três medidas de cada um deles.

- Camada de estanho

A camada de estanho total das faces interna e externa da folha-de-flandres do material do corpo das latas foi determinada pelo método coulométrico, de acordo com norma ABNT NBR 8481 (2008).

3.2.2.2 Caracterização do verniz

- Identificação

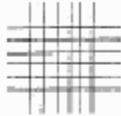
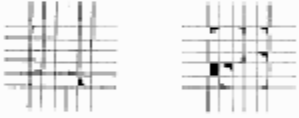
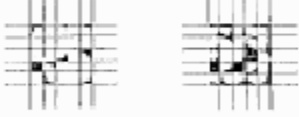
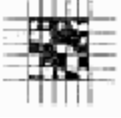
O revestimento interno e externo das folhas metálicas foi identificado de acordo com DANTAS et al., (1996) por meio de espectroscopia de infravermelho, utilizando-se um equipamento Perkin Elmer modelo Spectrum 100, empregando a técnica de espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) com análise direta do filme verniz. Foram realizadas duas determinações.

- Camada seca

A camada seca do revestimento de ambas as faces das folhas foi determinada de acordo com DANTAS et al., (1996) pelo método gravimétrico, utilizando-se balança analítica Mettler modelo AT 201 com resolução de 10^{-5} g, sendo que a remoção do revestimento foi conduzida com auxílio de espátula de osso e acetona.

- Aderência

A avaliação da aderência do revestimento de ambas as faces das folhas foi realizada por meio de ensaio de fita adesiva, conforme descrito na norma ABNT NBR 15660-1:2009, após traçado de uma grade com 100 riscos (11 por 11) em ângulo reto e separados por 1mm. Utilizou-se a fita adesiva 3M 600, com 25,4 mm de largura. O grau de aderência foi atribuído baseando-se na escala mostrada no Quadro 3.1, sendo que o destacamento do verniz também foi revelado pela aplicação de solução ácida de sulfato de cobre na folha metálica.

Classificação de resultados de teste de aderência		
Classificação	Porcentagem de área removida	Superfície do corte em grade com seis linhas paralelas e intervalo de aderência em porcentagem
5B	Nenhuma	
4B	Menor que 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Maior que 65%	

Quadro 3.1: Escala para verificação do grau de aderência do revestimento

- Porosidade

A avaliação da exposição metálica nos dois lados da folha metálica foi realizada por meio de ensaio químico com solução ácida de sulfato de cobre. A solução foi mantida na superfície da folha durante 2 minutos. Decorrido esse tempo, a superfície foi classificada quanto à intensidade de deposição de cobre de acordo com a escala da Figura 3.3. Foram avaliados cinco corpos-de-prova com área de 16cm².

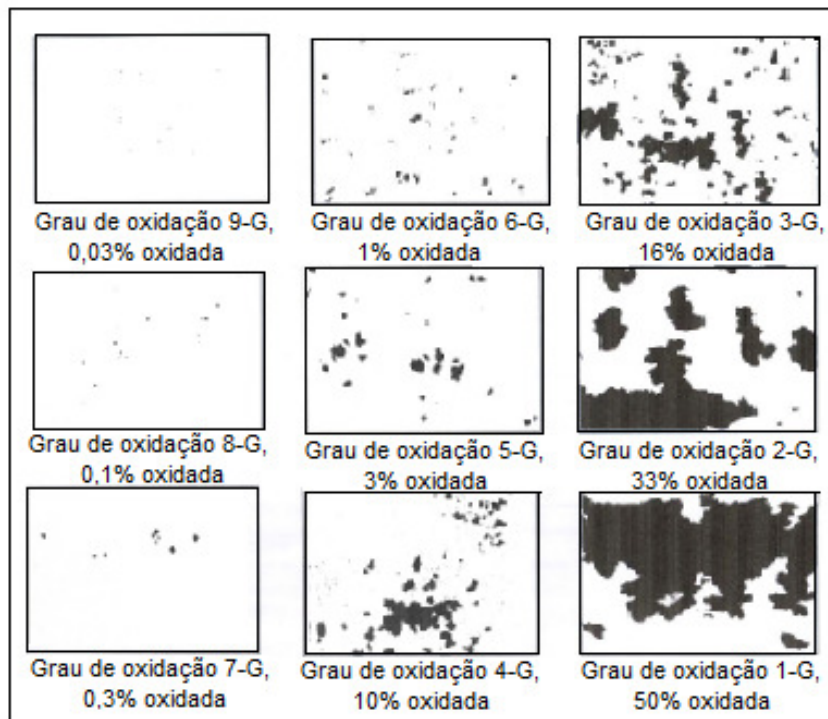


Figura 3.3: Exemplos de porcentagem de áreas com corrosão generalizada, escala G, da ASTM 610-08.

-Grau de cura

O grau de cura do revestimento de ambas as faces da folha-de-flandres foi avaliado de acordo com DANTAS et al., (1996), empregando-se os seguintes métodos:

a) Método da dissolução em solvente

Consistiu na fricção de acessório com massa de 1 kg, envolvido em almofada de algodão embebida em metil-etil-cetona, sobre a superfície envernizada, determinando-se o número de ciclos de passadas de algodão que o verniz resistiu sem apresentar evidências de dissolução (aparecimento do substrato metálico). Foram avaliados 5 corpos-de-prova.

b) Método de absorção de corantes

Consistiu na verificação da absorção da solução corante violeta de metila pela superfície revestida. Após o contato com a solução por tempo específico, a superfície foi observada quanto à intensidade de absorção do corante pelo verniz. Foram avaliados cinco corpos-de-prova.

3.2.3 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A interação folha-de-flandres/simulante foi avaliada através da medida de impedância eletroquímica, utilizando-se uma célula de vidro (corpo) e teflon (extremidades) e de três eletrodos (Figura 3.4). Como eletrodos de referência e contra-eletródo utilizou-se o calomelano saturado de e uma placa de platina, respectivamente. Já o eletrodo de trabalho foi a própria amostra (folha-de-flandres envernizada), com área de contato de $38,5 \text{ cm}^2$ enquanto como eletrólito utilizou-se as soluções de ácido orgânico nas mesmas condições das soluções de estocagem. Os ensaios foram realizados em triplicata e acompanhados nos tempos 1, 7, 14, 21, 28, 45, 60, 150 e 200 dias.

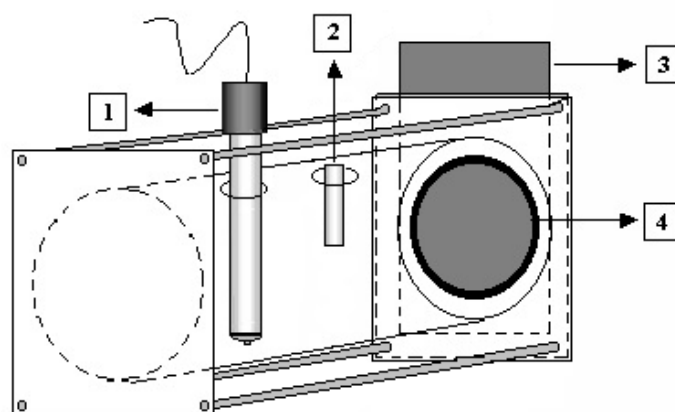


Figura 3.4: Desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada para a realização dos ensaios na folha-de-flandres revestida. (1) Eletrodo de referência, (2) Contra eletródo, (3) Eletrodo de trabalho e (4) o-ring de borracha.

O instrumental utilizado para as medidas de impedância consistiu de um potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research 273A, em conjunto com um analisador de frequência *Lock-in* PAR 5210, controlado pelo programa PowerSine (PAR), conforme apresentado pela Figura 3.5. As análises foram realizadas em potencial de circuito aberto na faixa de frequência de 10^{-1} Hz a 10^4 Hz.

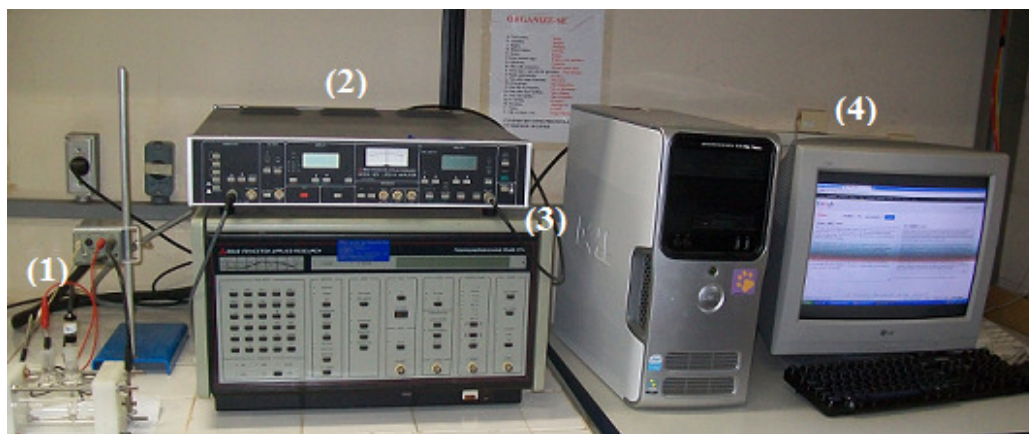


Figura 3.5: Instrumental utilizado para efetuar as medidas de impedância. (1) Célula Eletroquímica, (2) Lock-in, (3) Potenciostato, (4) Computador com programa Power Sine

3.2.4 Ensaio de Polarização

Os ensaios de polarização foram realizados em um potenciostato Princeton Applied Research modelo Parstat 2273 utilizando-se os mesmos componentes (eletrodos e eletrólito) e a mesma montagem de célula eletroquímica usados nos ensaios de impedância, com a diferença de que se utilizou como eletrodo de trabalho amostras de folha-de-flandres sem revestimento e amostras de aço (folha-de-flandres sem estanho). Os teste foram realizados com taxa de varredura de 0,2 mV/s de -250 mV para + 250 mV em relação ao potencial em circuito-aberto. Usando um sistema de aquisição automático, controlado pelo programa PowerSine(PAR), foram traçadas as curvas do potencial de polarização, que são expressas em função da densidade de corrente e do

potencial de eletrodo, sendo que pelo método de extrapolação de Tafel, pode-se estimar a taxa (i_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}).

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para se caracterizar a superfície das amostras em relação a suas propriedades e composição, foram utilizadas as técnicas de MEV e de EDS. As análises foram realizadas através do Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectrômetro de Energia Dispersiva acoplado, modelo EVO MA – 15, marca CARL ZEISS SMT – Nano Technology Systems Division (Figura 3.6).

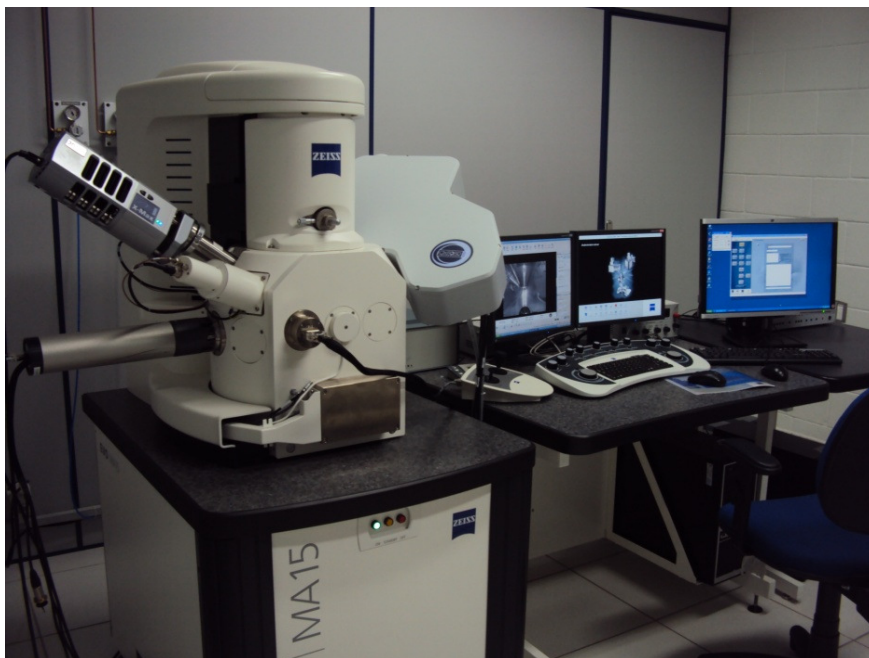


Figura 3.6: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com espectrômetro de energia dispersiva

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente será apresentada a caracterização da embalagem metálica através das análises relacionadas ao substrato metálico e ao revestimento. Em seguida, os resultados relativos aos ensaios eletroquímicos serão apresentados, permitindo avaliar o desempenho do revestimento aplicado à embalagem. Por fim, as imagens obtidas por microscopia serão complementadas aos resultados eletroquímicos para finalizar a avaliação.

4.1. Caracterização da folha-de-flandres

Os ensaios de caracterização das folhas de flandres e do verniz foram realizados por pesquisadores do Centro de Tecnologia de Embalagens – CETEA/ITAL, Campinas. A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos na determinação da camada de estanho e na espessura da amostra de folha-de-flandres.

Tabela 4.1: Resultados da determinação da camada de estanho e na espessura da amostra de folha-de-flandres

		Resultados					
		Média		Desvio-padrão		Intervalo de variação	
		LI	LE	LI	LE	LI	LE
Camada de estanho (g/m²)⁽¹⁾	Livre	1,05	0,81	0,04	0,1	1,01 – 1,10	0,66 – 0,89
	Liga	1,19	1,12	0,02	0,06	1,17 – 1,21	1,05 – 1,19
	Total	2,24	1,93	0,03	0,1	2,21 – 2,28	1,80 – 2,05
Espessura (mm)⁽²⁾		0,16		0,00		0,16 – 0,16	
Dureza Rockwell 30T⁽³⁾		73		1		71 – 74	

(1) Resultados de 5 determinações; (2) Resultados de 25 determinações, sendo 5 em cada corpo de prova; (3) Resultados de 15 determinações, sendo 3 em cada corpo de prova. LI/LE = Lado interno/Lado externo.

De acordo com a norma ABNT NBR 665 (2011), o desvio permitido para menos na média do ensaio triplo para camadas nominais de estanho de $2,0 \text{ g/m}^2$ corresponde a $0,30 \text{ g/m}^2$. Assim, de acordo com resultados da Tabela 4.1 ambas as faces da folha-de-flandres empregada no corpo das latas apresentam camada nominal de estanho de $2,0 \text{ g/m}^2$. Ainda em concordância com a mesma norma, a espessura nominal da folha é de 0,16 mm.

Em relação à dureza média, a folha metálica pode ser classificada como DR-8.5, segundo a norma ASTM A623-11, apresentando dureza esperada para folhas de dupla redução. Essas folhas podem ser empregadas para corpo, tampa ou fundo de latas. A norma brasileira não apresenta essa correlação.

4.2 Caracterização do verniz

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os espectros no infravermelho obtidos dos vernizes aplicados interna e externamente na folha do corpo das latas. Comparando estes espectros com o da literatura (DANTAS, 1996; Anexo C), verifica-se que o verniz interno e também o externo são do tipo epóxi-fenólico, devido aos picos característicos correspondentes.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da determinação da camada seca, da aderência e da porosidade do verniz aplicado interna e externamente nas folhas metálicas.

A camada seca do verniz, conforme boletim técnico (Anexo D) fornecido pelo fabricante deve variar entre aproximadamente $5,5$ e $7,0 \text{ g/m}^2$. Neste caso, a camada seca média do verniz aplicado tanto do lado externo, quanto do lado interno dessas folhas está acima do valor máximo indicado e são bastante próximas, quando comparadas entre si.

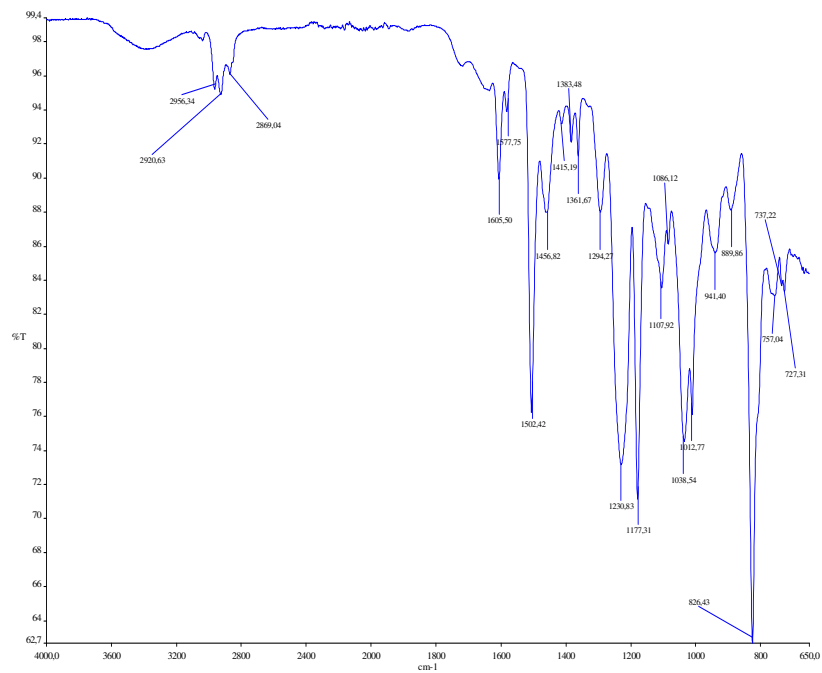


Figura 4.1: Espectro obtido por espectroscopia de infravermelho do verniz aplicado no lado interno do corpo das latas (ANEXO A)

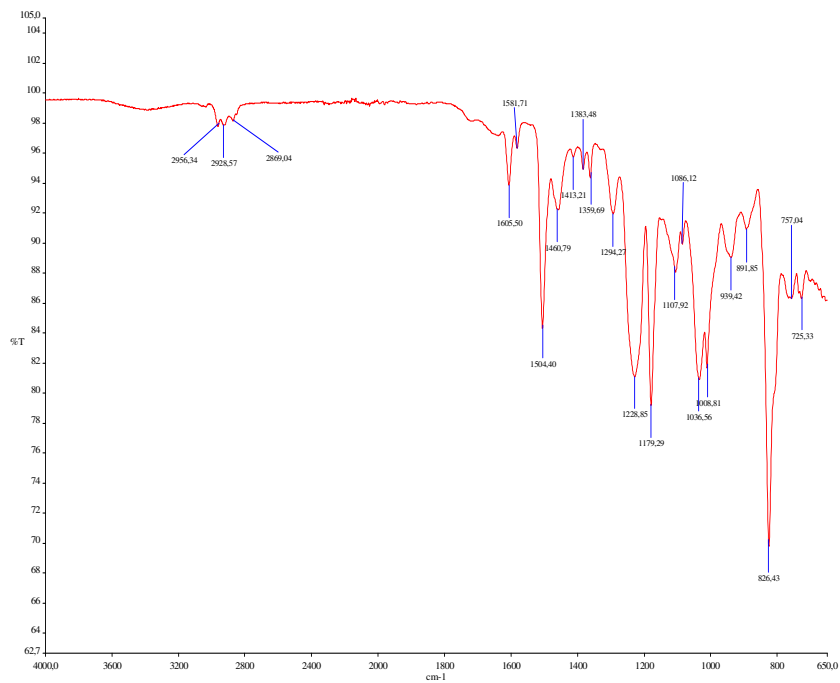


Figura 4.2: Espectro obtido por espectroscopia de infravermelho do verniz aplicado: no lado externo do corpo das latas (ANEXO B)

Verificou-se que os vernizes tanto do lado interno, quanto do lado externo apresentaram excelente aderência (Gr 0B) ao substrato metálico (Quadro 3.1).

Em relação à porosidade, todos os corpos de prova foram classificados interna e externamente grau 9-G (Figura 3.4), ou seja, exposição metálica em até cerca de 0,03% da área avaliada. No lado interno, o número de poros observados variou entre 0 e 3 e no lado externo, entre 1 e 4.

Em relação ao grau de cura pelo método da dissolução em solventes, o verniz aplicado o lado interno resistiu a um número de ciclos de passadas cerca de 56% superior ao obtido no lado externo. Entretanto, quando os métodos de absorção dos corantes violeta de metila e vermelho de bromopirogalol foram empregados, as superfícies envernizadas não apresentam diferença na absorção, ou seja, ambas as superfícies apresentam coloração azul de média intensidade quando em contato com violeta de metila e nenhuma absorção quando em contato com vermelho de bromopirogalol.

Tabela 4.2: Resultados da determinação da camada seca, da aderência e da porosidade do verniz aplicado interna e externamente nas folhas metálicas

	Resultados ⁽¹⁾					
	Média		Desvio-padrão		Intervalo de variação	
	LI	LE	LI	LE	LI	LE
Camada seca (g/m ²)	8,37	8,29	1,91	1,39	6,24 – 10,69	6,23 – 9,29
Aderência (graus)	Gr 0B	Gr 0B	(3)		Gr 0B – Gr 0B	Gr 0B – Gr 0B
Porosidade (graus) ⁽²⁾	9-G	9-G	(3)		9-G – 9-G	9-G – 9-G
Grau de cura						
(nº de ciclos)	64	100	14	0	52 – 83	100 – 100

LI/LE = Lado interno/Lado externo. (1) Resultados de 5 determinações. (2) Graus atribuídos de acordo com a escala da Figura 3.4. (3) Não se aplica

4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Com este ensaio avaliou-se o comportamento do revestimento ao longo do tempo 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 são ilustrados nos Apêndice A até Apêndice N.

Os gráficos dos Apêndices de A a I exibem os resultados dos ensaios de impedância quando se varia o valor do pH (2,8; 3,5 e 4,5) e se mantém a concentração molar constante ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), enquanto os gráficos dos Apêndices de J a N apresentam os resultados para quando se mantém o pH constante em 3,5 e varia-se a concentração percentual (%m/v)

O que se pode observar, de maneira geral, é que em todas as situações o verniz apresentou boa propriedade de barreira no início do processo e foi perdendo sua capacidade protetiva ao longo do tempo, 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) iniciaram-se altos e foram diminuindo ao longo do período. Este fato indica que o revestimento apresenta algumas imperfeições como riscos e poros na sua superfície, o que pode permitir a penetração do eletrólito e consequente interação com o substrato metálico. Para o 200º dia de imersão nota-se que o verniz já não oferece mais resistência à esta penetração, permitindo o contato do eletrólito com o substrato metálico, ocasionando o processo corrosivo.

Para melhor visualizar e comparar os resultados obtidos selecionou-se duas curvas de cada situação, sendo uma do início do processo, 1 dia, e outra próxima ao fim, 120 dias. Sendo assim, de acordo com o que se desejava comparar, construíram-se os gráficos das Figuras de 4.3 a 4.14.

Os gráficos de Bode $|Z|$ das Figuras de 4.3 a 4.8 mostram os resultados obtidos quando se manteve a concentração molar constante e variou-se o valor do pH das soluções de ácido acético, cítrico e málico. Já os gráficos das Figuras de 4.9 a 4.14 exibem os resultados para quando se manteve o valor do pH constante e variou-se a concentração mássica dos ácidos.

4.3.1. Avaliação da influência do pH quando se mantém a concentração molar inicial (0,5 mol.L⁻¹) do ácido orgânico constante

Os gráficos Bode $|Z|$ das Figuras de 4.3 a 4.5 mostram as curvas para avaliação da influência do pH nas situações com os ácidos acético, cítrico e málico, respectivamente.

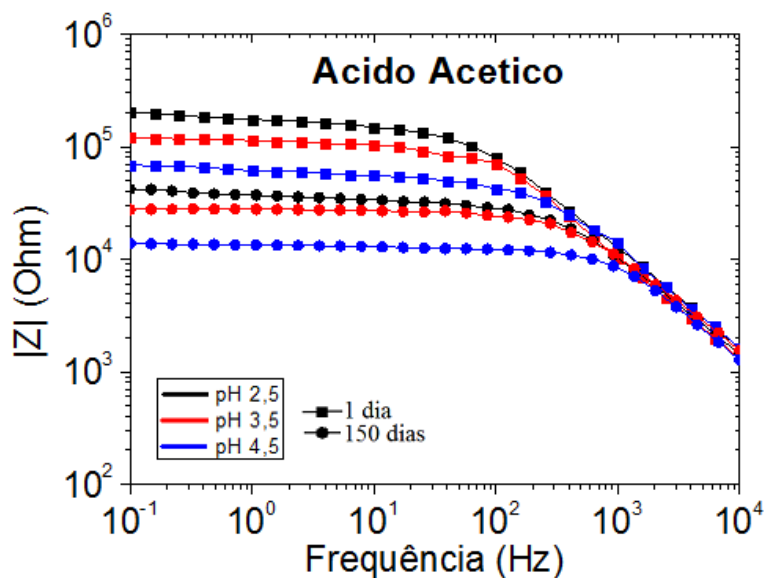


Figura 4.3: Gráfico Bode $|Z|$ para as curvas de 1 e 150 dias nas três condições de pH (2,8; 3,5 e 4,5) para a solução de ácido acético 0,5 mol.L⁻¹.

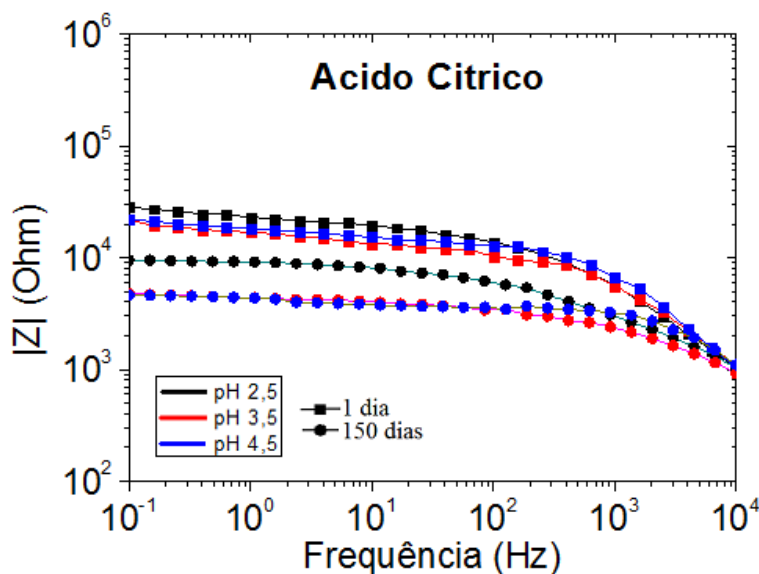


Figura 4.4: Gráfico Bode $|Z|$ para as curvas de 1 e 150 dias nas três condições de pH (2,8; 3,5 e 4,5) para a solução de ácido cítrico 0,5 mol.L⁻¹.

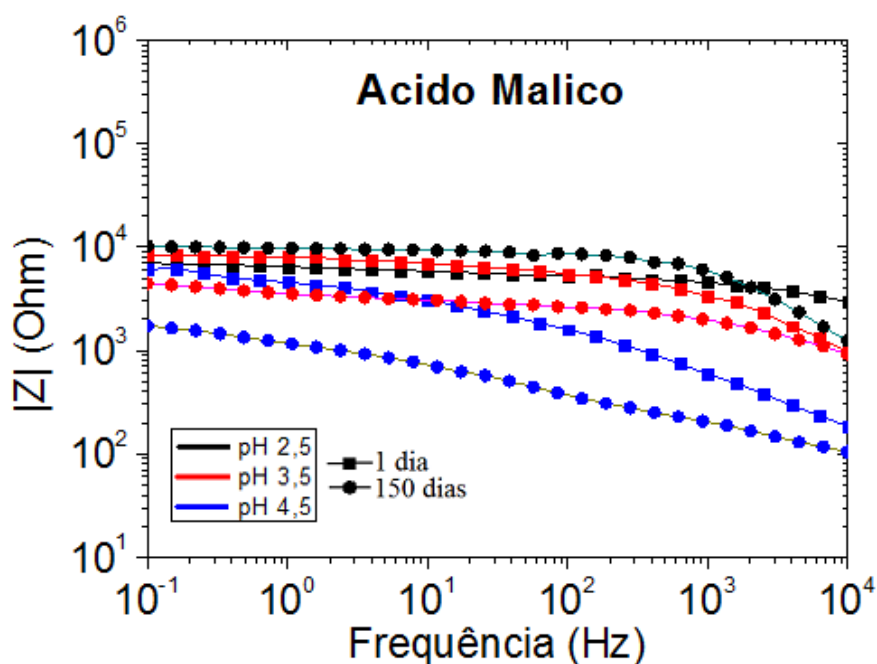


Figura 4.5: Gráfico Bode $|Z|$ para as curvas de 1 e 150 dias nas três condições de pH (2,8; 3,5 e 4,5) para a solução de ácido málico 0,5 mol.L⁻¹

Comparando-se as curvas obtidas em função do pH observou-se que para os três ácidos analisados os valores da impedância $|Z|$ foram menores quanto maior o valor do pH (mais básico o meio), o que indica que o meio foi mais agressivo e consequentemente menor foi a proteção exercida pelo revestimento.

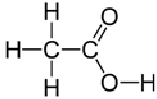
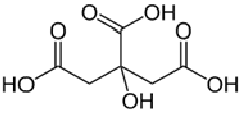
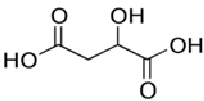
Levando-se somente em conta a questão do pH era esperado que quanto menor o valor de pH, ou seja, mais ácido o meio, mais agressivo seria a solução em contato com a amostra, já que há maior concentração de íons hidrônio (H_3O^+) no meio uma vez que o valor do pH é definido pela equação a seguir:

$$pH = -\log[H^+]$$

Porém, deve-se ressaltar também que ácidos fracos (como é o caso dos três ácidos em questão) ficam menos ionizados em pH mais baixos e, consequentemente, haverá menor concentração de base conjugada no meio disponível para a formação de complexos.

As constantes de dissociação e estrutura dos ácidos acético, cítrico e málico são mostradas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Constante de dissociação, fórmula e estrutura dos ácidos acético, cítrico e málico à 25°C (SKOOG, 2007)

Nome	Fórmula	Estrutura		Ka	pKa
Acético	CH ₃ COOH			1,74x10 ⁻⁵	4,76
Cítrico	HOOC(OH)C(CH ₂ COOH) ₂		k1	7,40x10 ⁻⁴	3,13
			k2	1,80x10 ⁻⁵	4,76
			k3	4.00x10 ⁻⁷	6,4
Málico	HOOCCHOHCH ₂ COOH		k1	7,25x10 ⁻⁴	3,4
			k2	7,40x10 ⁻⁶	5,13

As dissociação destes ácidos com a formação de suas respectivas bases conjugadas (ânion) são mostradas pelas reações na Figura 4.6.

Observa-se que o ácido acético é monoprótico (possui um hidrogênio ionizável) e gera a base conjugada acetato, o málico é diprótico (possui dois hidrogênios ionizáveis) e fornece as bases conjugadas hidrogeno malato e malato enquanto o cítrico é triprótico (possui três hidrogênios ionizáveis) e gera as bases conjugadas dihidrogeno citrato, hidrogeno citrato e citrato.

Assim, como visto anteriormente, para valores de pH mais baixos (mais ácido o meio) menos dissociado estará este ácido e, conseqüentemente, menor será a quantidade de base conjugada no meio. A base conjugada (ânion complexante) é o ligante para a formação dos complexos com os íons metálicos (estanho e ferro) presentes na lata. Ou seja, desta forma haverá menor quantidade de ânions complexante disponíveis para formar complexos com o estanho ou com ferro e, portanto, haverá menor possibilidade de oxidação do material, já que a formação de complexos favorece o processo oxidativo. Com isto, observa-se que a questão da complexação está sendo preponderante em relação a variação de pH.

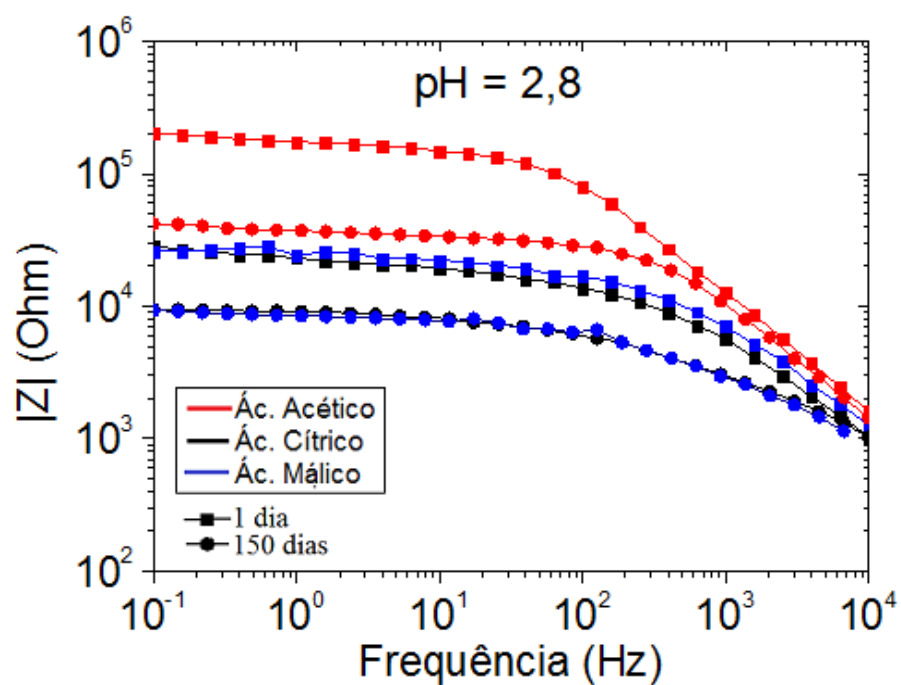


Figura 4.7: Gráfico Bode $|Z|$ para as curvas de 1 e 150 dias para as soluções de ácido acético, cítrico e málico com pH 2.8

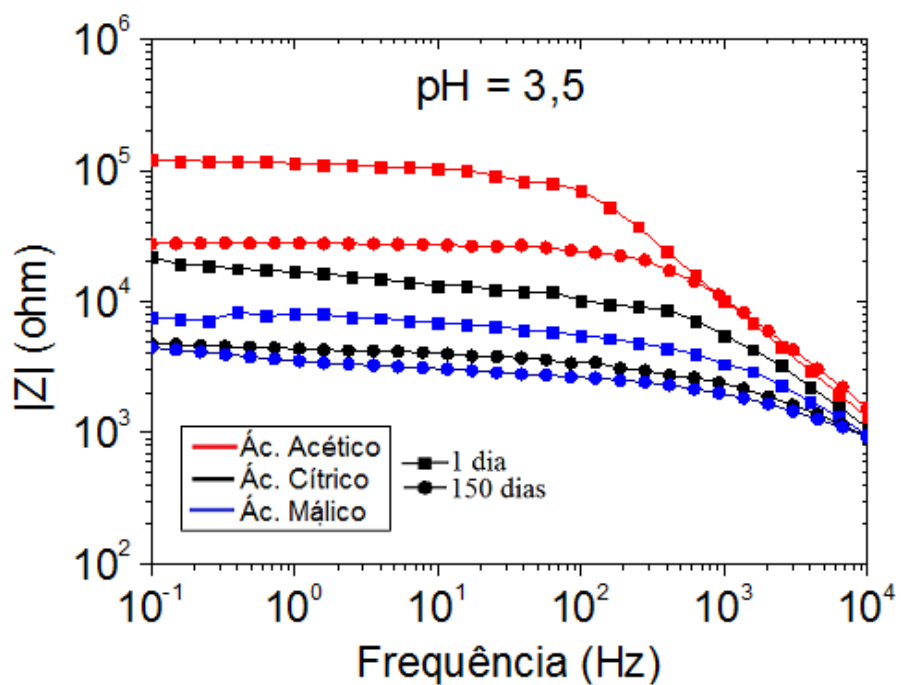


Figura 4.8: Gráfico Bode $|Z|$ para as curvas de 1 e 150 dias para as soluções de ácido acético, cítrico e málico com pH 3,5

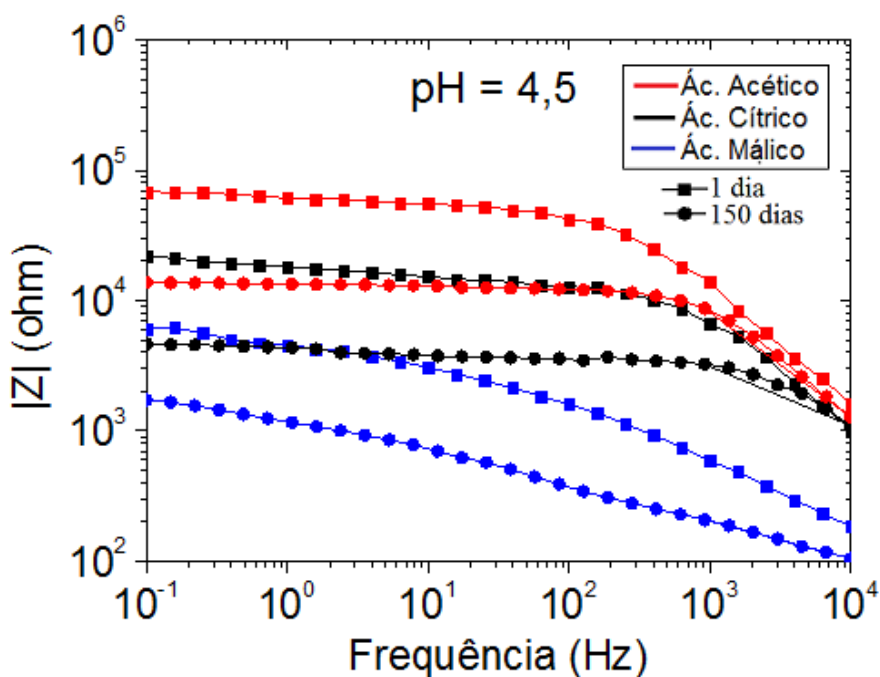


Figura 4.9: Gráfico Bode $|Z|$ para as curvas de 1 e 150 dias para as soluções de ácido acético, cítrico e málico com pH 4,5

Quanto à influência do tipo do ácido orgânico no comportamento do revestimento, observou-se que o ácido acético foi o menos agressivo e o verniz desempenhou melhor proteção quando comparado aos ácidos cítrico e málico, já que apresentou maiores valores de impedância $|Z|$. Já entre estes dois ácidos o comportamento do verniz foi semelhante mas ainda assim o ácido cítrico se mostrou um meio mais agressivo. A diferença no comportamento do revestimento em relação à corrosão quando em contato com os diferentes ácidos pode ser explicada também 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.

Ou seja, de acordo com o ânion complexante (base conjugada) do ácido orgânico, o complexo formado com o íon será mais ou menos estável, e o que determina esta estabilidade é a constante de formação (ou constante de estabilidade). Quanto maior o valor desta constante, mais

estável é o complexo formado. Os valores das constantes de formação dos ácidos com o ferro são mostrados na Tabela 4.4:

Tabela 4.4: Constantes de formação a 25°C para os ácidos acético, cítrico e málico com o íon ferro (RINGBOM, 1963)

Ligante	β
Acetato (CH_3COOH^-)	3,38
Malato ($\text{O-OC-CH}_2\text{-CH(OH)-COO}^-$)	8,80
Citrato ($\text{O-OC-CH}_2\text{-C(OH)CO}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$)	12,5

Observa-se através dos dados da Tabela 4.4 que o complexo formado entre o ânion citrato com o cátion Fe^{3+} é o mais estável, já que apresenta maior constante de formação, enquanto o complexo com o íon acetato é menos estável. Nota-se também que os valores das constantes dos ácidos málico e cítrico são mais próximos enquanto que para o ácido acético o valor é mais discrepante. Em relação à formação de complexo com o íon estanho (Sn^{2+}), de acordo com Dantas (1999), na faixa de PH entre 2,5 e 4,5, o poder complexante aos íons de estanho dos ácidos orgânicos é, em ordem decrescente, ácido cítrico > ácido málico > ácido acético. Ou seja, estes dados podem explicar os resultados obtidos no ensaio de impedância, no qual o ácido cítrico apresentou comportamento mais agressivo e semelhante ao ácido málico enquanto o ácido acético foi o menos agressivo com o comportamento mais diferente entre os ácidos.

Vale ainda ressaltar, que de acordo com Skoog (2008) a seletividade de um ligante em relação a um íon metálico sobre outro se refere à estabilidade dos complexos formados. Quanto maior for a constante de formação do complexo metal-ligante, melhor a seletividade do ligante para o metal quando comparada aos complexos semelhantes formados com outros metais. Assim, de acordo com o complexo formado, mantém-se ou não a ordem teórica dos potenciais do par Fe/Sn, condicionando o mecanismo de corrosão do sistema.

4.3.3. Avaliação da influência da variação da concentração percentual (%m/v) do ácido orgânico

As Figuras 4.10 e 4.11 mostram as curvas para avaliação da influência da concentração percentual (%m/v) nas situações com os ácidos cítrico e málico, respectivamente

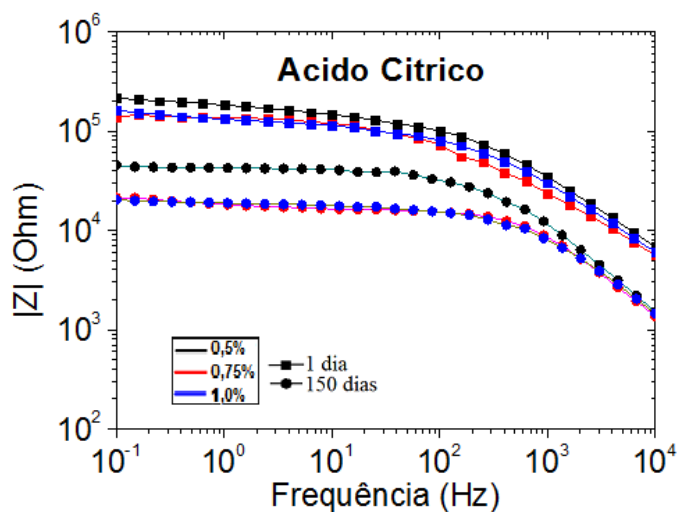


Figura 4.10: Gráfico Bode |Z| para as curvas de 1 e 150 dias nas três condições percentual (%m/v): 0,5; 0,75 e 1,0% para a solução de ácido cítrico

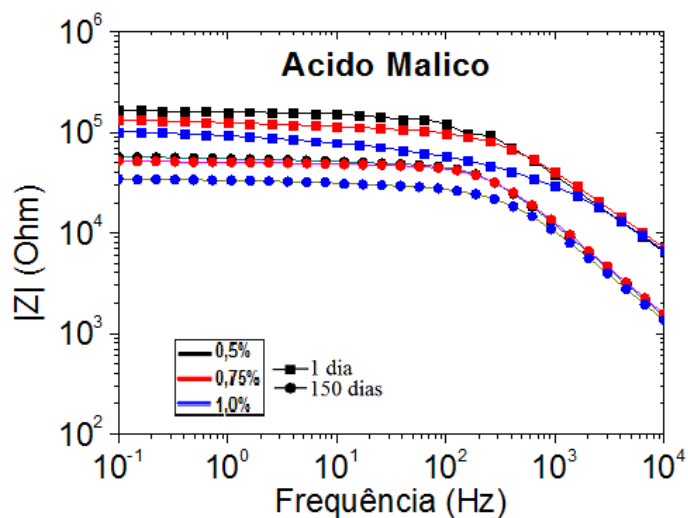


Figura 4.11: Gráfico Bode |Z| para as curvas de 1 e 150 dias nas três condições de concentração percentual (%m/v): 0,5; 0,75 e 1,0% para a solução de ácido málico

Para ambos os ácidos, pôde-se verificar que o desempenho do verniz apresentou pequena diferença entre os valores da faixa de concentração estudados para um mesmo valor de pH. Quanto maior a concentração do ácido mais intensa foi a corrosão. Esta situação pode ser explicada pelo fato de que o aumento da concentração aumenta a quantidade de moléculas do ácido no meio, tornando-o mais agressivo.

4.3.4. Avaliação da influência do tipo de ácido orgânico quando se mantém a concentração percentual (% m/v) constante

As Figuras de 4.12 a 4.14 mostram as curvas para avaliação da influência do ácido quando se mantém a concentração percentual (%m/v) constante para os ácidos cítrico e málico, em 0,50, 0,75 e 1,0% respectivamente.

A análise destes gráficos permite concluir que o desempenho do verniz para as três condições de concentração foi semelhante para os ácidos cítrico e málico. A solução com o ácido cítrico mostrou-se um pouco mais agressiva, uma vez que o valores da variação da impedância (diferença entre os valores da impedância $|Z|$ inicial e final) são maiores do que para o ácido málico, indicando ataque mais intenso ao verniz, que foi menos eficaz na proteção. O ácido cítrico, como já discutido anteriormente, possui maior estabilidade na formação de complexos com os íons metálicos do que o ácido málico. Como a formação de complexos condiciona e favorece o processo oxidativo, era de se esperar que realmente a solução com ácido cítrico fosse mais agressiva a embalagem.

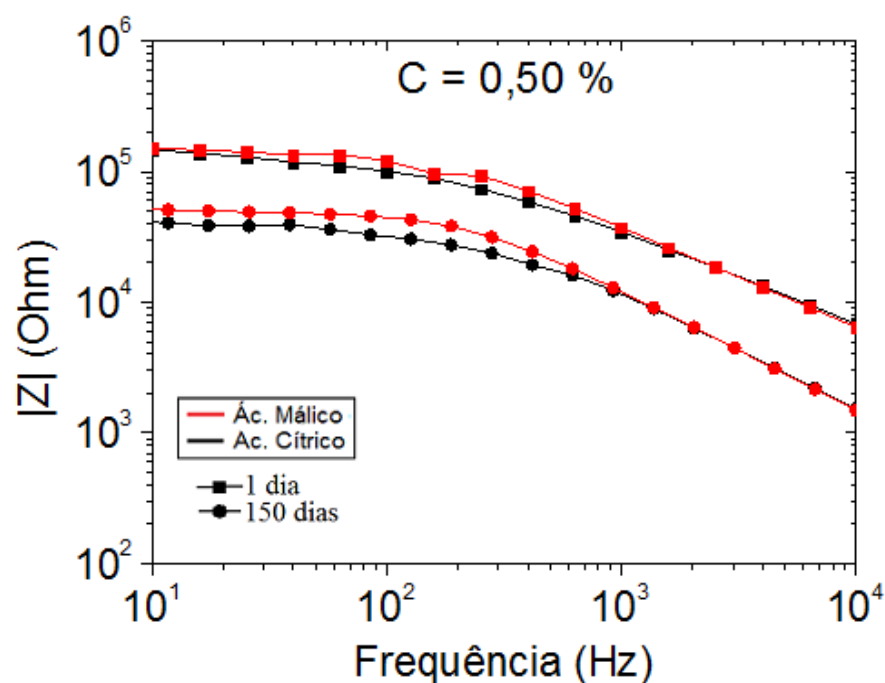


Figura 4.12: Gráfico Bode $|Z|$ para as curvas de 1 e 150 dias para as soluções de ácido cítrico e málico com concentração percentual (%m/v) de 0,50%

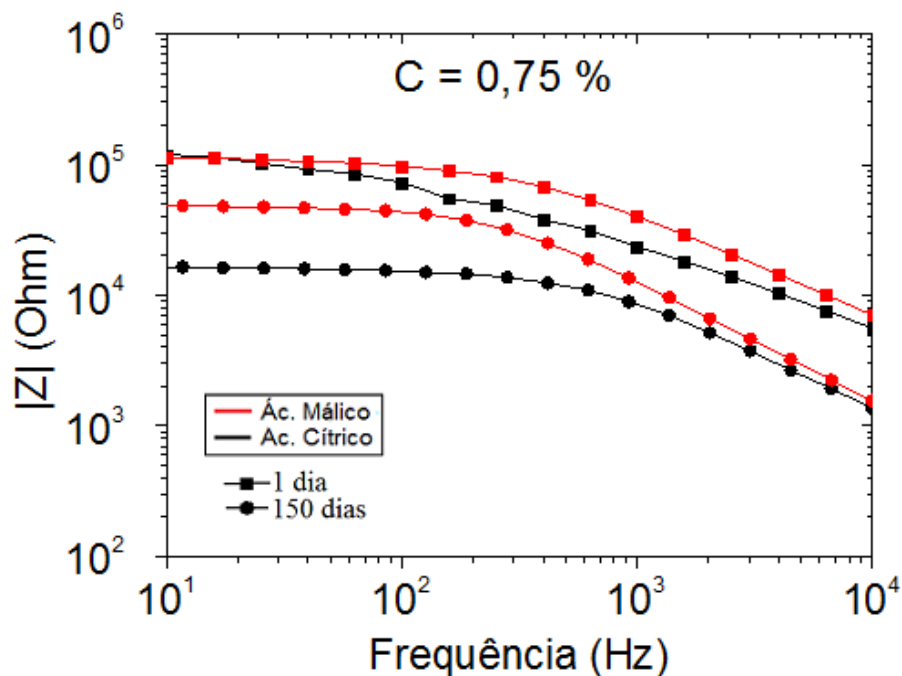


Figura 4.13: Gráfico Bode $|Z|$ para as curvas de 1 e 150 dias para as soluções de ácido cítrico e málico com concentração percentual (%m/v) de 0,75%

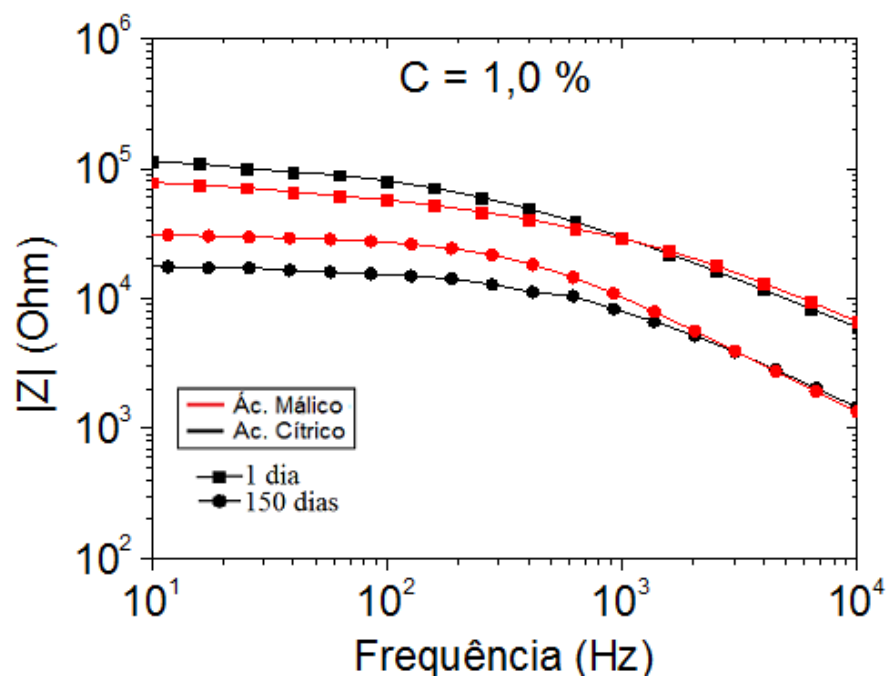


Figura 4.14: Gráfico Bode $|Z|$ para as curvas de 1 e 150 dias para as soluções de ácido cítrico e málico com concentração percentual (%m/v) de 1,0%

4.4. Interpretação dos resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica por circuitos elétricos equivalentes

Para o sistema eletrólito/revestimento/metálico os dados experimentais resultantes da espectroscopia de impedância eletroquímica, foram melhor ajustados ao circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 4.15:

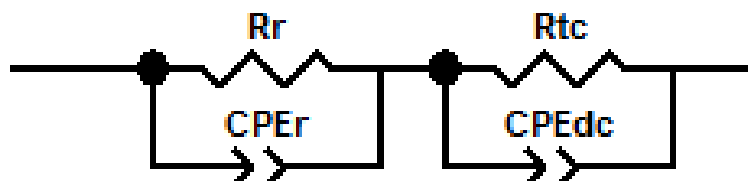


Figura 4.15: Circuito elétrico proposto para o sistema revestimento/metálico/eletrólito em estudo

Onde:

R_r: Resistência revestimento; **CPE_r**: Capacitância da dupla camada; **R_{tc}**: Resistência à transferência de carga, **CPE_{dc}**: Capacitância da dupla camada

A resistência do eletrólito, embora exista, é muito pequena e por isso foi desconsiderada do circuito equivalente em questão.

Os resultados obtidos nas Tabelas 4.5 e 4.6 mostram de maneira geral que, após o período estudado, as resistências diminuíram enquanto os valores das capacitâncias aumentaram, o que caracteriza o comportamento corrosivo do sistema.

Além disso, observa-se que os resultados obtidos com o ensaio de impedância eletroquímica também são confirmados com a interpretação dos dados obtidos com o circuito elétrico equivalente. Ou seja, ao longo do tempo, o revestimento perdeu suas características protetivas, já que os valores da resistência do revestimento(R_r) diminuíram ao longo do período. De acordo com a tabela 4.5 também observa-se que os valores da resistência do revestimento (R_r) seguem a ordem decrescente para os ácidos: acético > málico > cítrico e a ordem para os pH: 2,8 > 3,5 > 4,5, corroborando com os resultados do ensaio de EIE, nos quais o ácido acético e o pH 2,8 representam o meio menos agressivo, enquanto as soluções de ácido cítrico e pH 4,5 representam o mais agressivo. Com os dados da Tabela 4.6Y observa-se que os valores de R_r seguem a ordem decrescente em relação aos ácidos: málico > cítrico e em relação às concentrações percentuais (%m/v): 0,5% > 0,75% > 1,0%, que também estão de acordo com o observado nos ensaios de EIE, no qual o ácido cítrico a 1,0% é a solução mais agressiva e a de ácido málico a 0,5% a menos agressiva ao sistema.

Tabela 4.5: Evolução da resistências e capacitâncias com o tempo de estocagem para as amostras de ácidos cítrico málico e acético a 0,5 mol.L-1 em pH 2,8; 3,5 e 4,5

Ácido	pH	2,8		3,5		4,5	
Orgânico	Tempo	1ºdia	150º dias	1ºdia	150º dias	1ºdia	150º dias
Cítrico	Rr	1,30E+04	3,20E+03	1,10E+04	2,00E+03	1,14E+04	3,50E+03
	CPEr	1,32E-07	5,40E-07	1,03E-07	1,70E-07	3,00E-08	4,10E-08
	Rtc	1,00E+04	6,10E+03	1,20E+04	2,60E+03	5,20E+03	1,00E+03
	CPEdc	4,80E-06	4,50E-06	5,20E-06	2,00E-05	5,85E-06	1,80E-04
Málico	Rr	1,60E+04	1,60E+03	9,30E+03	2,50E+03	5,10E+04	1,40E+03
	CPEr	8,43E-08	2,30E-07	5,40E-08	5,60E-07	3,40E-05	8,00E-04
	Rtc	1,20E+04	7,00E+03	1,40E+04	3,70E+03	8,00E+02	1,00E+02
	CPEdc	5,41E-06	1,15E-06	5,70E-07	3,20E-05	1,15E-05	5,00E-04
Acético	Rr	1,60E+05	2,00E+04	2,60E+04	3,70E+03	8,00E+04	8,00E+03
	CPEr	3,20E-08	2,56E-08	4,30E-08	8,90E-07	2,00E-08	6,00E-07
	Rtc	4,50E+03	7,70E+03	1,00E-07	3,50E-06	1,70E+04	9,60E+03
	CPEdc	4,20E-07	2,46E-07	6,33E+04	7,50E+03	5,60E-07	5,50E-06

Tabela 4.6: Evolução da resistências e capacitâncias com o tempo de estocagem para as amostras de ácidos cítrico e málico em pH 3,5 nas concentrações percentuais (%mv) 0,5%, 0,75% e 1,0%

Ácido	pH	0,50%		0,75%		1,00%	
Orgânico	Tempo	1ºdia	150º dias	1ºdia	150º dias	1ºdia	150º dias
Cítrico	Rr	4,90E+04	1,50E+04	1,10E+04	1,50E+04	1,10E+04	3,10E+04
	CPEr	1,00E-06	5,20E-08	6,30E-08	3,70E-08	3,80E-08	2,00E-07
	Rtc	8,40E+04	4,30E+03	1,20E+04	6,70E+03	9,50E+04	1,10E+04
	CPEdc	4,75E-08	1,70E-05	1,30E-07	7,80E-05	1,30E-06	4,10E-08
Málico	Rr	1,30E+05	8,00E+03	1,00E+05	6,30E+03	3,90E+04	5,50E+03
	CPEr	2,00E-08	5,90E-05	2,07E-08	2,40E-05	2,40E-08	9,60E-06
	Rtc	3,10E+04	2,00E+04	2,80E+04	4,50E+04	5,80E+04	2,60E+04
	CPEdc	4,00E-06	3,00E-08	5,65E-06	1,74E-08	7,20E-07	2,50E-08

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

Para complementar a caracterização do verniz foram obtidas imagens pela técnica de MEV juntamente com os espectros de EDS ao final da estocagem de modo a avaliar o efeito do processo de corrosão no aspecto superficial do revestimento e analisar a composição química do substrato. Nas Figuras de 4.16 a 4.24 são apresentados os resultados para as amostras que estavam em contato com as soluções dos ácidos orgânicos em diferentes pH. Já as Figuras de 4.25 a 4.30 exibem os resultados obtidos para as amostras imersas nas soluções de ácidos com diferentes concentrações percentuais (%m/v).

Observa-se que em todas as situações a camada de verniz apresenta sinais de imperfeições, como furos e bolhas, evidenciando que o revestimento já perdeu suas propriedades de barreira. Outro fato comum à todas as amostras é que nos espectros dessas regiões de furo e de bolha predomina a presença de estanho enquanto na superfície sem estas falhas prevalece a presença de ferro. Uma possível explicação para esta situação é o fato de que nas bordas da amostra, onde as folhas-de-flandres foram recortadas, a região ficou mais susceptível à corrosão já que o verniz nesta área foi danificado pelo corte. Antes de imergir essas amostras nas soluções foi passado esmalte comercial nas bordas, porém após o período de estocagem observou-se intensa corrosão nestas áreas, ou seja, o esmalte não foi suficiente para proteger esta região exposta. Este fato infelizmente tornou impossível a análise por ICP-AES, que seria realizada para quantificar os metais que migraram para as soluções, já que os resultados obtidos estariam comprometidos.

As imagens porém são satisfatórias para comparar as superfícies nas diferentes situações e serviram para confirmar os resultados obtidos com os ensaios eletroquímicos. Nota-se pelas imagens das Figuras de 4.16 a 4.18, de 4.19 a 4.21 e de 4.22 a 4.24, para os ácidos acético, málico e cítrico, respectivamente, que com o aumento no valor do pH as superfícies ficaram mais danificadas, ou seja, apresentaram maior quantidade de furos e bolhas, caracterizando um processo corrosivo mais intenso. Já ao se comparar para um mesmo valor de pH, as superfícies das amostras em contato com os diferentes ácidos, observa-se que para o ácido acético o revestimento sofreu menos danos enquanto que para o cítrico apresentou maior quantidade de pontos de corrosão, confirmando o que foi observado com os resultados de impedância.

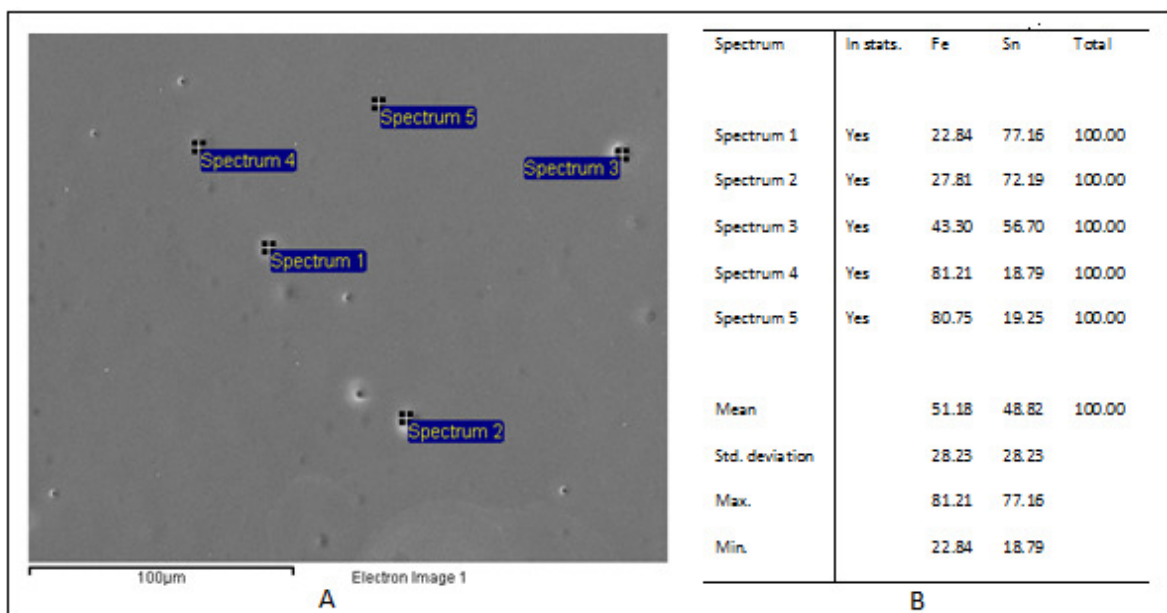


Figura 4.16: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido acético 0,5 mol.L⁻¹ e pH 2,8 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva

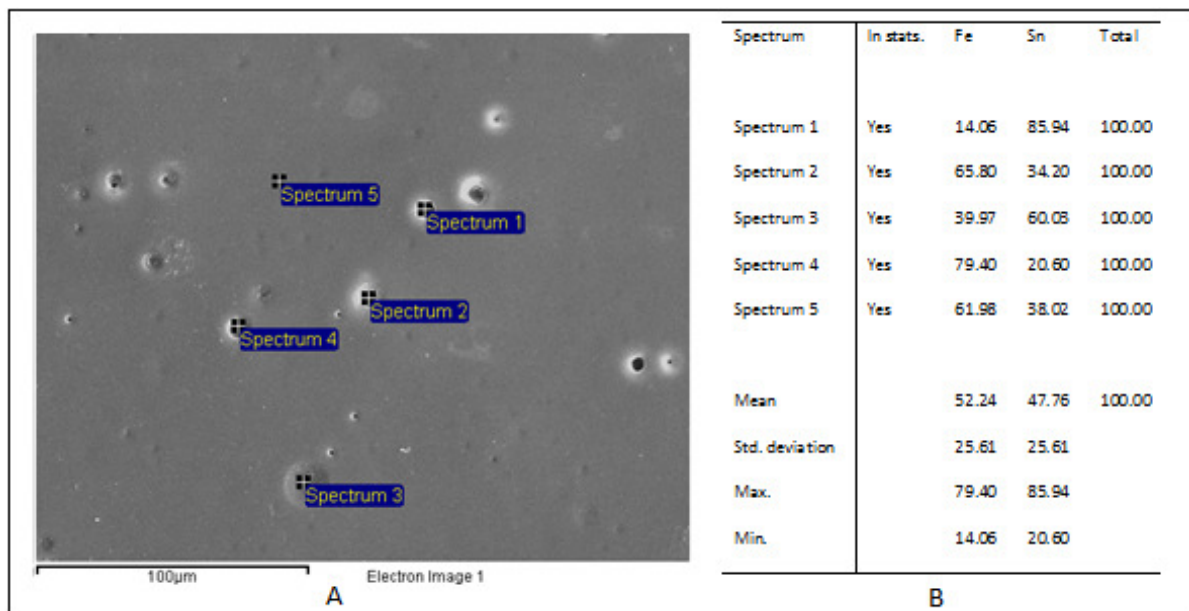


Figura 4.17: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido acético 0,5 mol.L⁻¹ e pH 3,5 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva

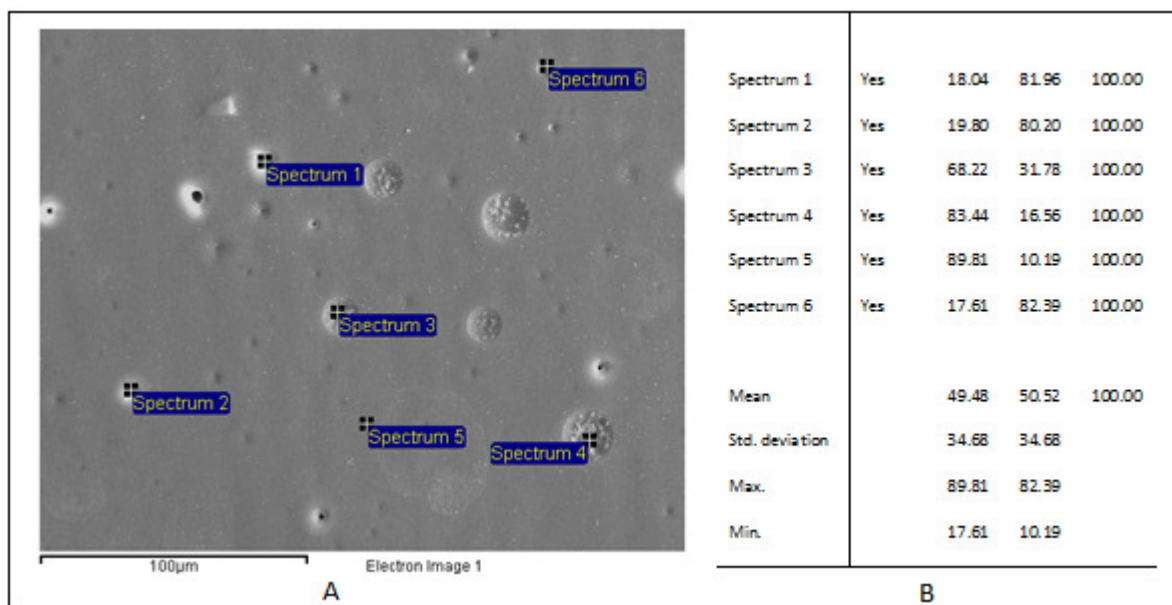


Figura 4.18: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido acético 0,5 mol.L⁻¹ e pH 4,5 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva

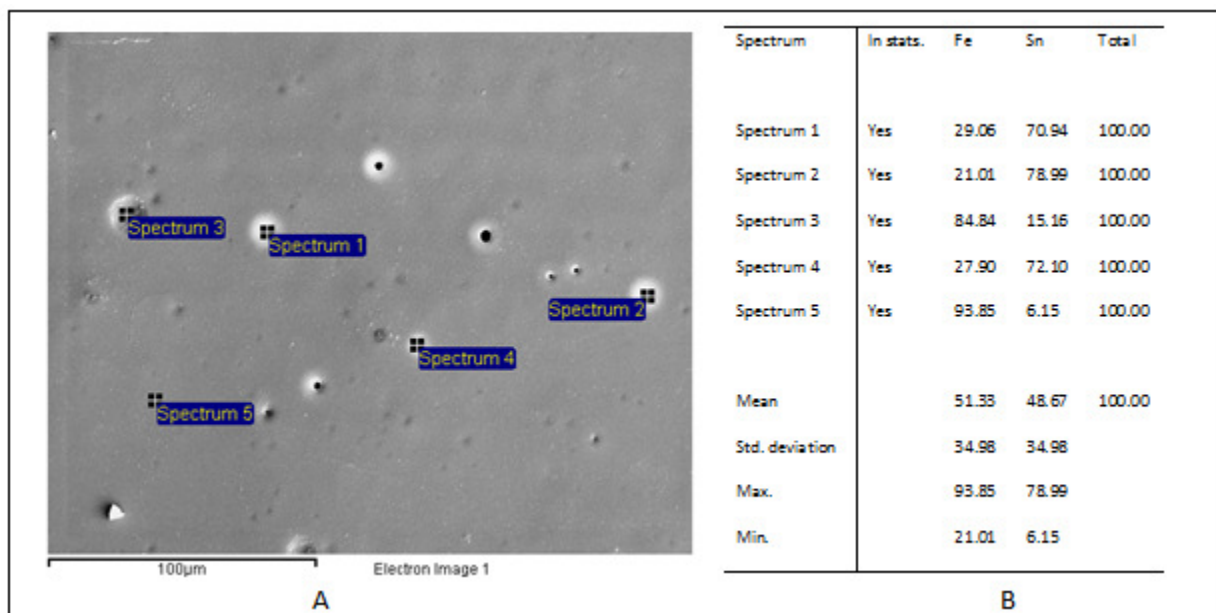


Figura 4.19: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico 0,5 mol.L⁻¹ e pH 2,8 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva.

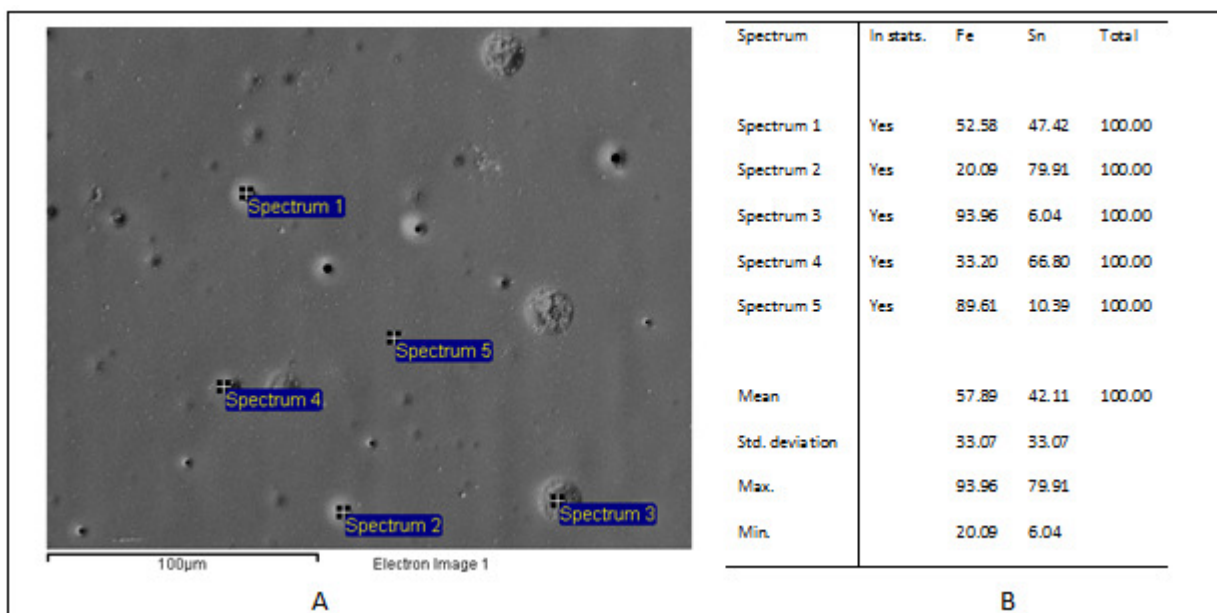


Figura 4.20: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico 3,5 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva

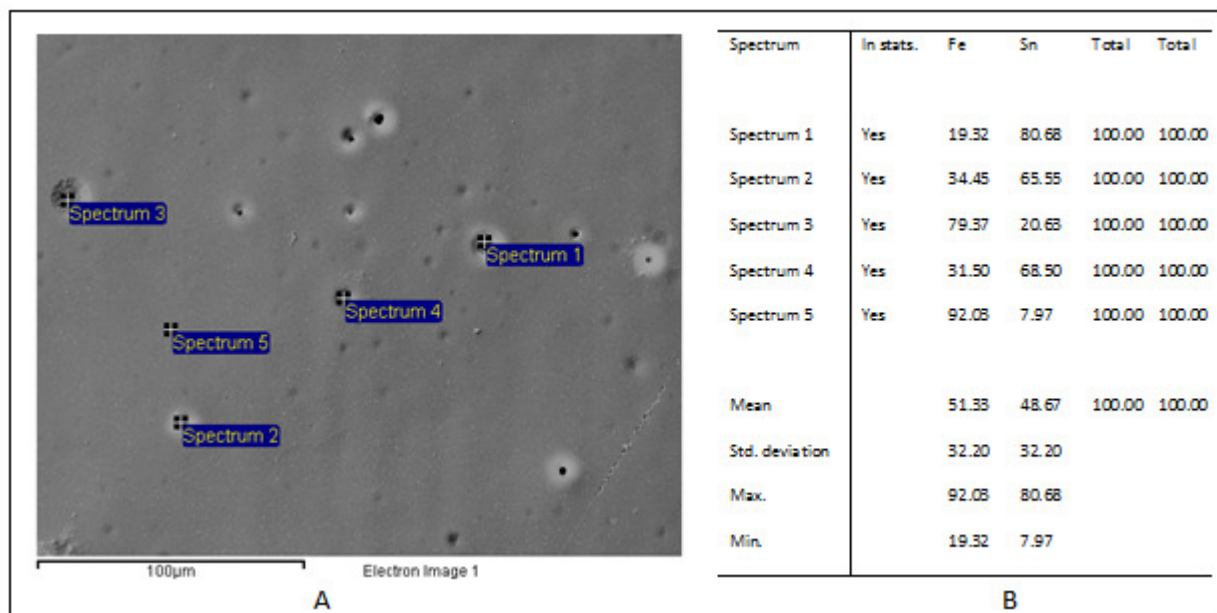


Figura 4.21: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico 0,5 mol.L⁻¹ e pH 4,5 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva

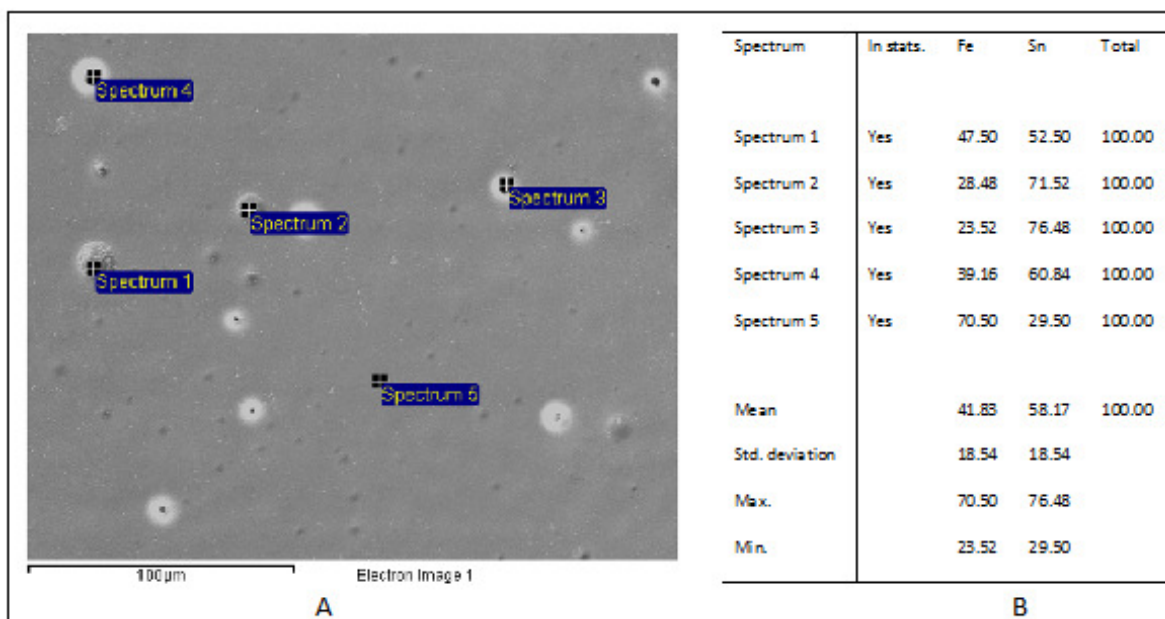


Figura 4.22: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e pH 2,8 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva

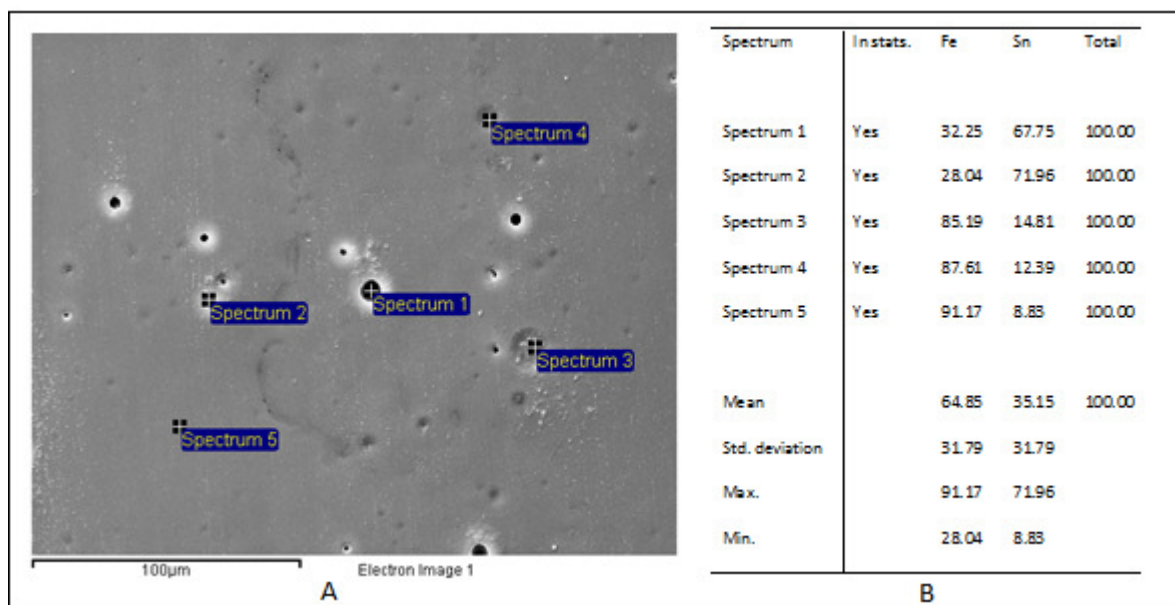


Figura 4.23: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e pH = 3,5 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva

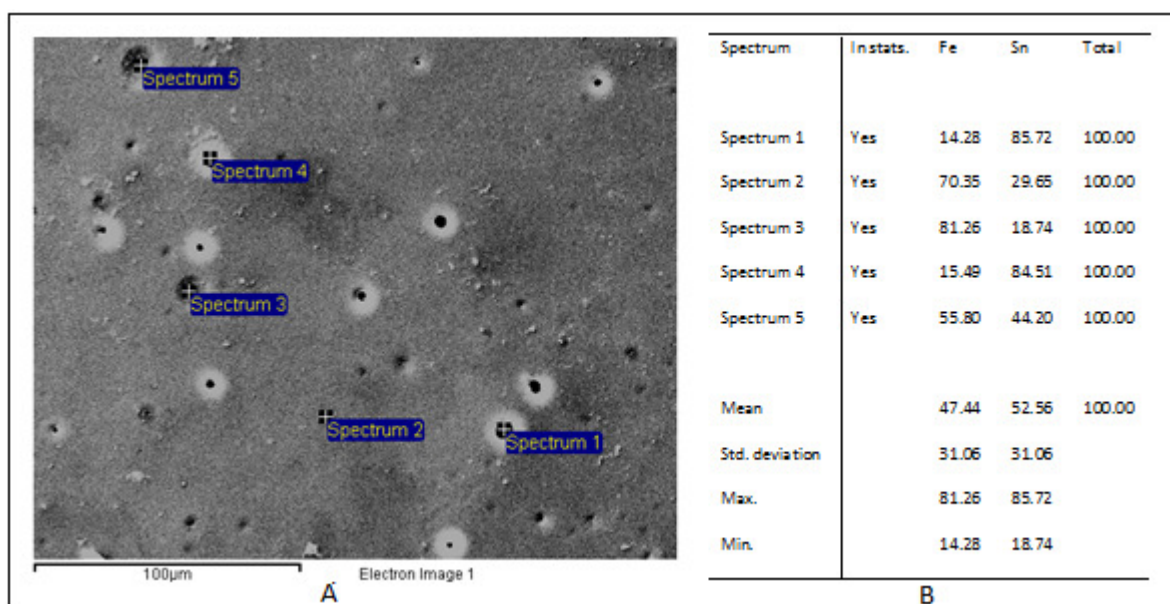


Figura 4.24: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico 0,5 mol.L⁻¹ e pH = 4,5 e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva

De acordo com o que foi apresentando nas Figuras de 4.25 a 4.27 e de 4.28 a 4.30 para a variação na concentração percentual (%m/v) dos ácidos málico e cítrico em pH 3,5, respectivamente, houve maior degradação da camada de verniz quanto maior a concentração da solução, fato que corrobora o observado através dos ensaios eletroquímicos. Já em relação à influência do tipo de ácido quando se mantém a concentração percentual (%m/v) constante observa-se que para o ácido cítrico, nas três diferentes concentrações 0,5, 0,75 e 1,0%, a superfície do verniz apresentou maior quantidade de danos, como furos e bolhas, quando comparada com a superfície que estava em contato com o ácido málico, conformando o resultado obtido por EIE de que o ácido cítrico representa uma situação mais agressiva.

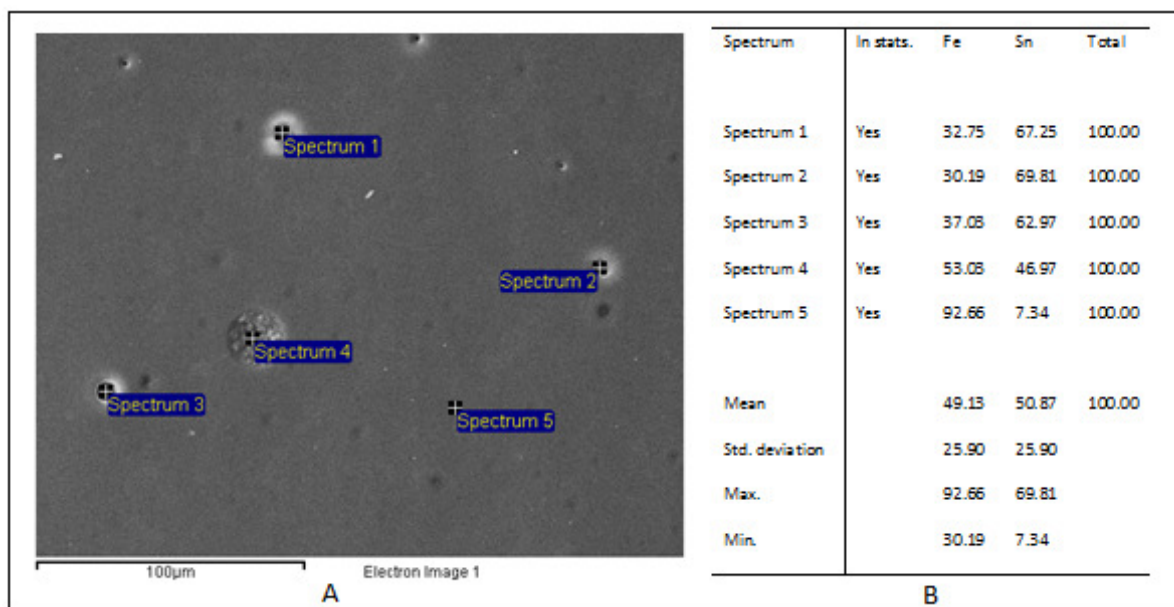


Figura 4.25: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico pH 3,5 e 0,5% e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva

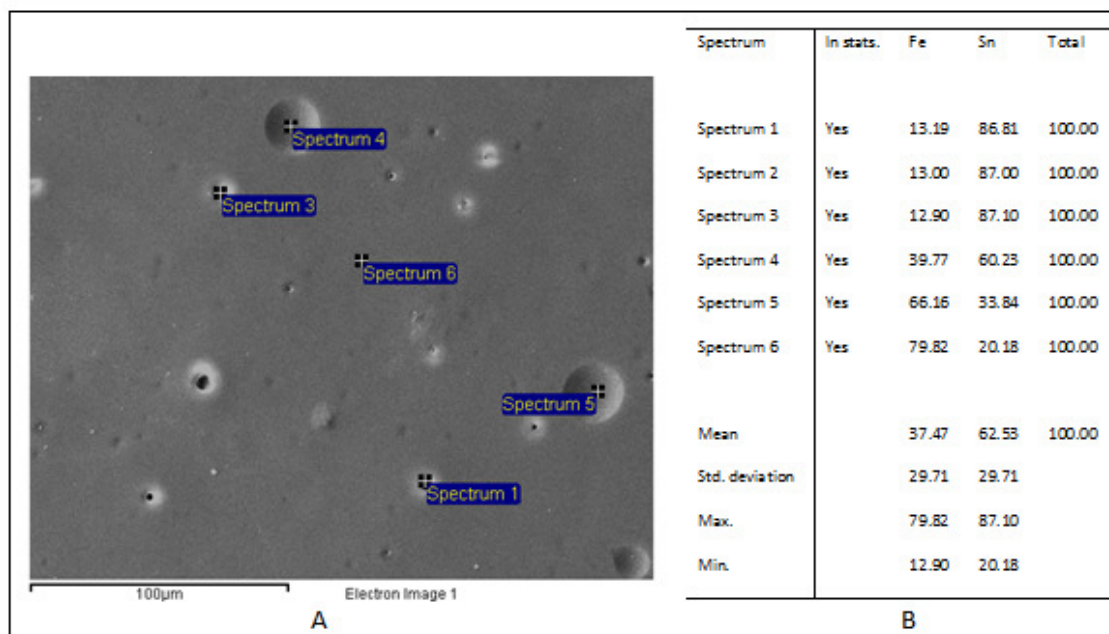


Figura 4.26: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico pH 3,5 e 0,75% e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva

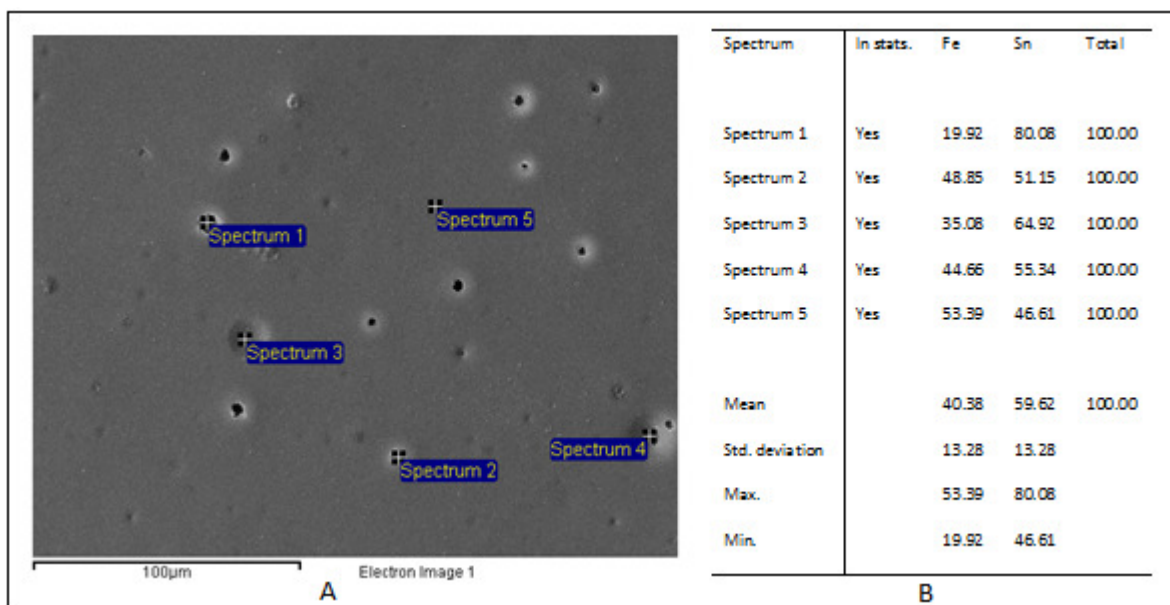


Figura 4.27: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico pH 3,5 e 1,0% e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva

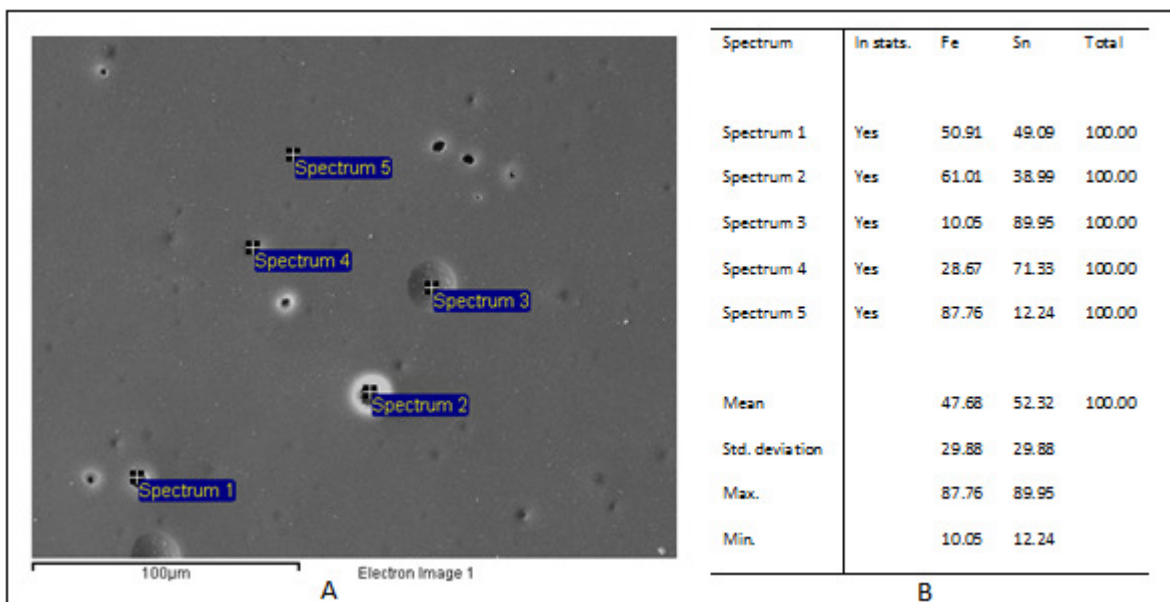


Figura 4.28: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico pH 3,5 e 0,5% e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva

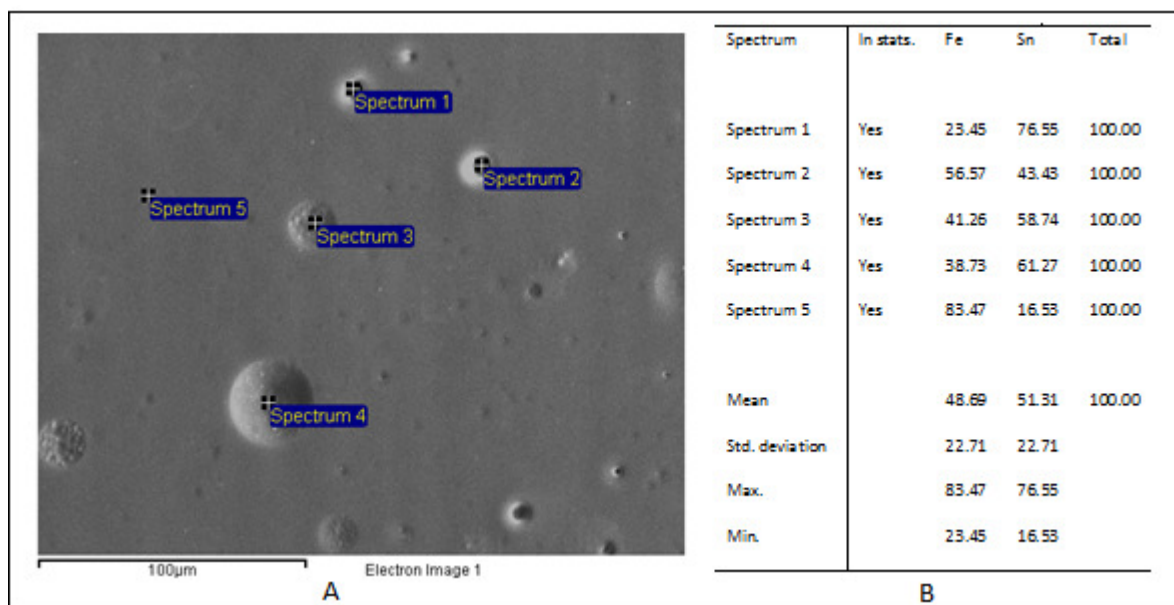


Figura 4.29: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico pH 3,5 e 0,75% e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva

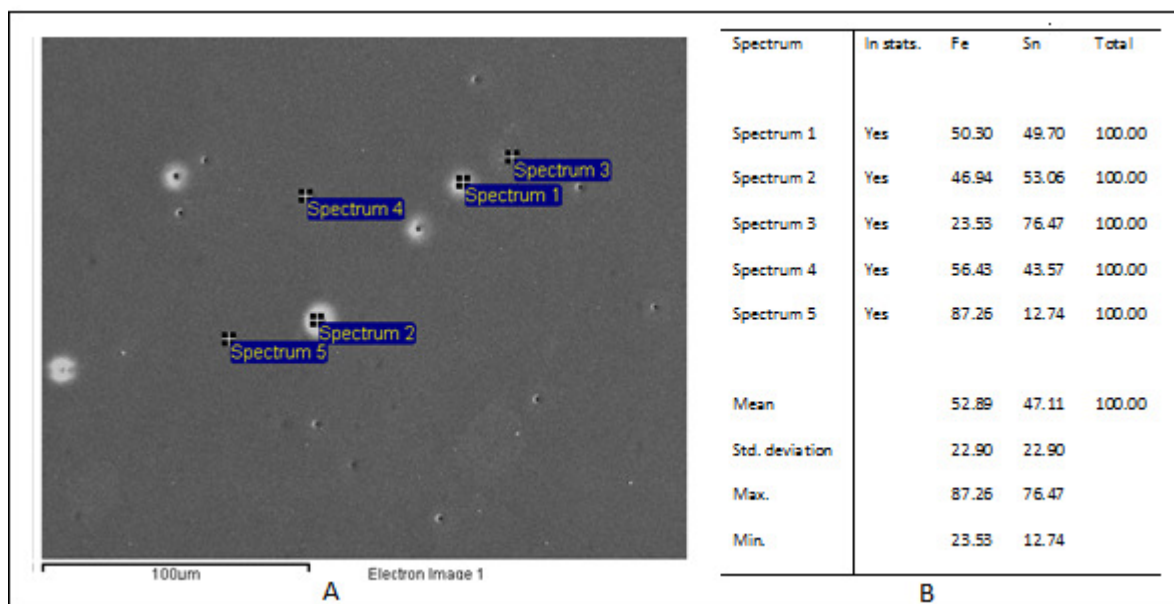


Figura 4.30: (A) Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico pH 3,5 e 1,0% e (B) Análise quantitativa de Fe e Sn presentes nas regiões 1, 2, 3, 4 e 5 obtidas com o espectro de energia dispersiva

4.6 Polarização

As Figuras 4.31 e 4.32 exibem as curvas de polarização das amostras estanhadas (folhas-de-flandres sem revestimento orgânico) e das amostras de aço (folhas sem estanho e sem revestimento orgânico), respectivamente, para os três ácidos e nas três condições de concentração percentual (%m/v) 0,5%, 0,75% e 1,0%. 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}) - que são mostrados nas Tabelas 4.7 e 4.8, para as amostras estanhadas e as amostras de aço, respectivamente.

Pelas Figura 4.31 e Tabela 4.7 observa-se que a situação com ácido acético apresenta valores de i_{corr} menores do que os apresentados pelos ácidos málico e cítrico e E_{corr} maiores, na ordem de 10^{-6} , ou seja, possui potencial mais nobre. Já entre os ácidos cítrico e málico a dispersão de valores de i_{corr} não é significativa, porém a situação com o ácido málico apresenta potencial um pouco mais nobre. 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.

As mesmas observações são válidas para o caso da amostra de aço. Ou seja, verifica-se pelos gráficos da Figura 4.32 e pela Tabela 4.8 que a situação com o ácido acético mostra maior tendência de resistência a corrosão e não houve diferença significativa quando se comparou o ácido málico e o cítrico, além disso não houve diferença em relação a variação da concentração para um mesmo ácido.

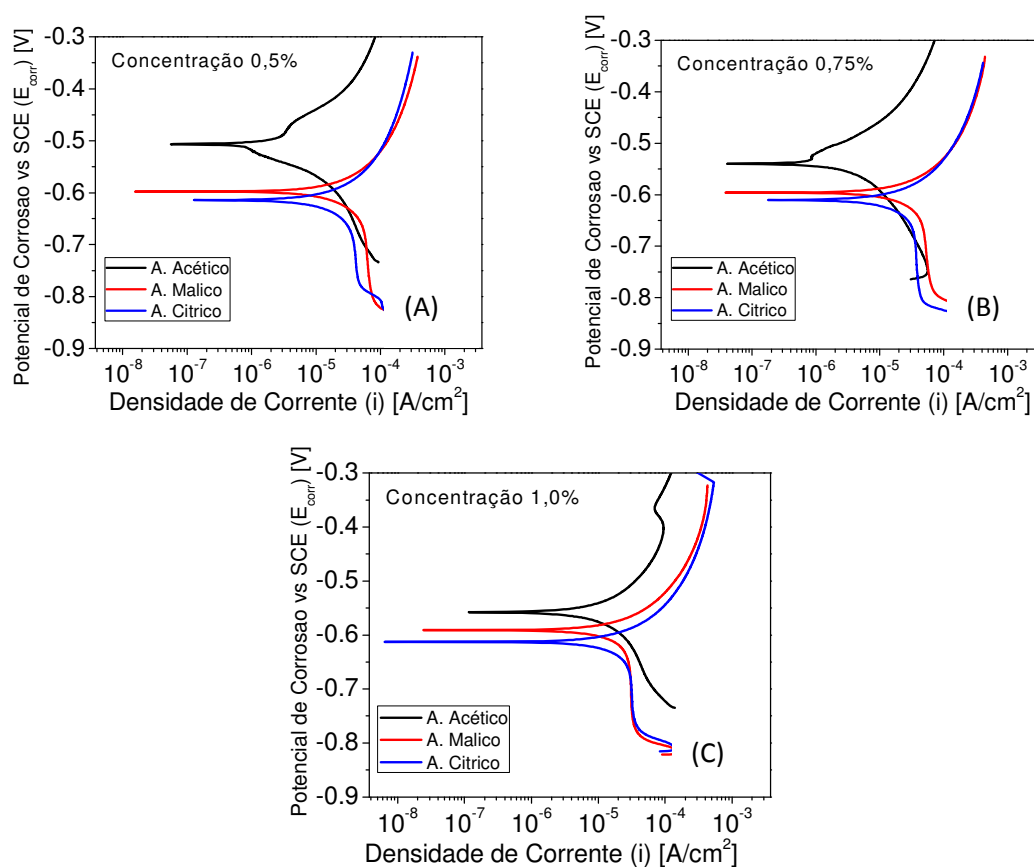


Figura 4.31: Curvas de polarização para as amostras de folha-de-flandres nas soluções ácidas: (A) 0,50%, (B) 0,75% e (C) 1,0%.

Tabela 4.7: Valores da taxa de corrosão e do potencial de corrosão para as amostras de folha-de-flandres (Fe+Sn)

Ácido Orgânico	CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL (% m/v)					
	0,50%		0,75%		1,00%	
	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)
Ácido Acético	$2,0 \times 10^{-6}$	-0,50	$4,1 \times 10^{-6}$	-0,54	$8,3 \times 10^{-6}$	-0,56
Ácido Málico	$1,5 \times 10^{-5}$	-0,60	$1,9 \times 10^{-5}$	-0,59	$1,2 \times 10^{-5}$	-0,59
Ácido Cítrico	$1,5 \times 10^{-5}$	-0,61	$1,3 \times 10^{-5}$	-0,611	$1,5 \times 10^{-5}$	-0,61

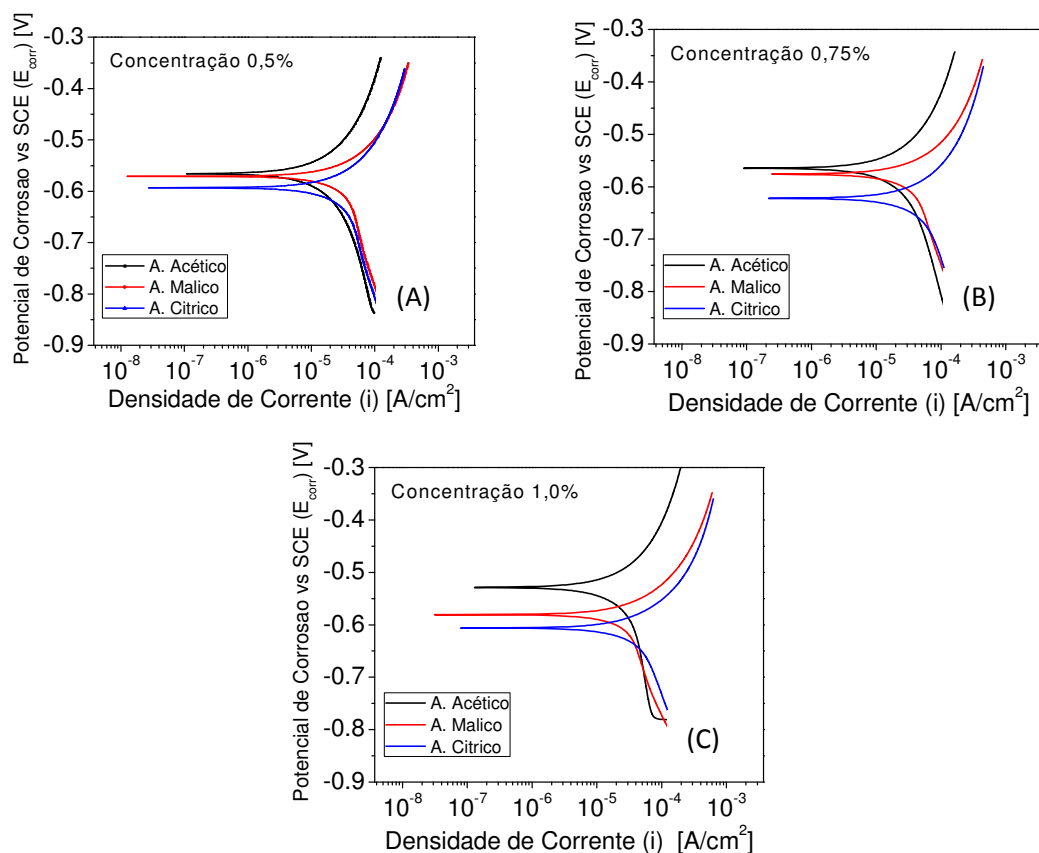


Figura 4.32: Curvas de polarização para as amostras de aço nas soluções ácidas: (A) 0,50%, (B) 0,75% e (C) 1,0%.

Tabela 4.8: Valores da taxa de corrosão e do potencial de corrosão para as amostras de aço (folha-de-flandres sem o estanho)

Ácido Orgânico	CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL (% m/v)					
	0,50%		0,75%		1,00%	
	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)
Ácido Acético	$7,1 \times 10^{-6}$	-0,57	$8,71 \times 10^{-6}$	-0,56	$7,9 \times 10^{-6}$	-0,52
Ácido Málico	$1,5 \times 10^{-5}$	-0,57	$1,91 \times 10^{-5}$	-0,57	$1,49 \times 10^{-5}$	-0,58
Ácido Cítrico	$1,4 \times 10^{-5}$	-0,59	$2,07 \times 10^{-5}$	-0,62	$2,03 \times 10^{-5}$	-0,60

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Após a análise dos resultados dos ensaios em todas as condições utilizadas neste trabalho é possível concluir que:

1. A caracterização do material metálico e do verniz mostraram-se coerentes e satisfatórias com as especificações fornecidas pelos fabricantes;

2. 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;

3. Em relação à influência do tipo de ácido orgânico no processo corrosivo, o verniz apresentou melhor desempenho em relação à corrosão quando exposto à solução de ácido acético e pior desempenho quando em contato com a solução de ácido cítrico; em relação à influência do pH, observou-se que quanto maior o seu valor, ou seja, menos ácido o meio, mais agressiva foi a solução e menor foi a proteção exercida pelo verniz; já em relação à concentração, quanto mais concentrado o meio, mais intenso foi o processo corrosivo. Estas situações são explicadas principalmente pelos processos de complexação que ocorrem entre os ligantes (ânion do ácido orgânico) e os íons metálicos (Fe e Sn), fator que exerce maior influência (em relação ao pH, pK_a e concentração) no processo de corrosão dos sistemas em estudo. Portanto, análises para entender melhor o mecanismo das reações de complexação devem ser realizadas para complementar a discussão sobre a interação simulante/revestimento/embalagem;

4. Somente com estes resultados não foi possível concluir definitivamente se os ácidos cítrico e málico são melhores simulantes que o ácido acético, mas pôde-se obter bons dados que

podem auxiliar em trabalhos futuros e direcionar novas pesquisas com o objetivo de avaliar alternativas aos simulantes alimentícios determinados pela legislação.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

1. Efetuar análises de Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES) para quantificar a migração dos metais para a solução simulante;
2. Neste estudo variou-se somente o pH do ácido acético, pode-se em próximos trabalhos variar também a concentração molar deste ácido;
3. Realizar o estudo na própria lata e recravá-la para simular mais adequadamente as condições de estocagem;
4. Realizar as análises com alguns alimentos para poder comparar os resultados com a resposta dos simulantes;
5. Utilização de outros revestimentos e outras especificações da embalagem considerando as atualizações nesta área;
6. Análises complementares para melhor entender o mecanismo de complexação entre os metais constituintes do material e os ânions dos ácidos inorgânicos.

Referências Bibliográficas

ABEACO – Associação Brasileira de Embalagem de Aço. Disponível em <<http://www.abeaco.com.br/>>. Acesso em: 05 jan. 2011.

APPLICATION NOTE AC-1: **Basics on AC Impedance measurements**. EG&G. Princeton Applied Research, 1989. 13p.

ASSIS, S. L. **Investigação da resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície**. 2006. 163p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo.

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.

BRASIL. Ministério da Saúde – Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria n.30 de 18 de março de 1995. Aprova o regulamento técnico sobre critérios o com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 20 mar. 1996. v. 55, Seção 1, p.4696-4697.

BRASIL. Ministério da Saúde – Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria n.28, de 18 de março de 1996. Aprova o regulamento técnico sobre disposições gerais de embalagens e equipamentos metálicos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 25 mar. 1996. v.55, Seção 1, p.4692-4693.

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n.105 de 19 de maio de 1999. Aprova o regulamento técnico sobre disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 20 maio, 1999. n.95, Seção 1, p.21-34.

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n.20 de 22 de março de 2007. Aprova o regulamento técnico sobre disposições gerais para embalagens, revestimentos, utensílios, tampas, e equipamentos metálicos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 26 março, 2007. n.58, Seção 1, p.29.

BUENO, P. R.; CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada aos estudos das reações heterogêneas em anodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v.29, n.4, p.796-804, 2006.

CALDERÓN, J. A.; BUITRAGO, C. P. Assessment of the susceptibility of lacquered tinplate cans to corrosion in different solutions using electrochemical methods. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**, n.42, p.30-37, 2007.

CATALÁ, R.; CABANES, J. M.; BASTIDAS, J. M. An impedance study on the corrosion properties of lacquered tinplate cans in contact with tuna and mussels in pickled sauce. **Corrosion Science**, vol.20, n.9, p.1455-1467, 1998.

COMPANHIA SIDERÚRGICA NACIONAL – CSN. **Folhas Metálicas**. Rio de Janeiro: CSN, [s.d.]. 36p.

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.

DANTAS, S. T. **Desempenho de embalagens metálicas para bebidas carbonatadas: Avaliação de latas fabricadas por soldagem elétrica frente às latas convencionais**. 1987. 306p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1987.

DANTAS, S. T. **Estudo de latas eletrossoldadas para acondicionamento de ervilha, extrato de tomate e pêssego em calda**. 1998. 219p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
DANTAS, S. T; GATTI, J. A. B.; DANTAS, S. T. **Embalagens metálicas e a sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: CETEA/ITAL, 1999, 232p.

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.; GATTI, J. A. B.; SARON, E. S. Estudo da viabilidade de redução da camada de estanho em latas para palmito. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 15, 2000, Fortaleza. **Resumos...** Fortaleza: [s.n], 2000. v.1, p.6.

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.

EVANGELISTA, J. **Tecnologia de Alimentos**. 2ed. São Paulo: Atheneu, 2001, 643p.

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, 2000.

FELIPE, A. M. P. F. **Estudo da interação produto embalagem em folha-de-flandres aplicada à polpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*)**. 2008. 88p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

FILHO, V. M.; **Embalagem metálica: Avaliação de folha-de-flandres na fabricação de latas expandidas a partir do processo *stretching***. 2007. 158p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) – Escola de Engenharia Mauá – Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2007.

FREIRE, M. T. A.; BOTTOLI, C. B. G.; FABRIS, S.; REYES, F. G. R. Contaminantes voláteis provenientes de embalagens plásticas: Desenvolvimento e validação de métodos analíticos. **Química Nova**, v.31, n.6, p.1522-1532, 2008.

FREIRE, M. T.; REYES, F. G. R.; KUZNESOF, P. M.; VETTORAZZI, G. Aspectos de legislação do mercado internacional de embalagens plásticas para alimentos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.8, n.4, p.42-52, 1998.

FREIRE, M. T.; REYES, F. G. R. Avaliação do isooctano como simulante de alimento gorduroso no estudo de migração de plastificante. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.3, n.3, 1993.

GATTI, J. A. B. Vernizes e Vedantes. In: **Embalagens metálicas e a sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: CETEA/ITAL, cap.3, p. 61-75, 1999.

GATTI, J. A. B. Corrosão Interna de Embalagens para Alimentos. In: **Embalagens metálicas e a sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: CETEA/ITAL, cap.6, p.107-129, 1999.

GAVA, A. J. **Princípios de Tecnologia de Alimentos**. 7ed. São Paulo: Nobel, 1984, 284p.

GUIDELINES on metals and alloys used as food contact materials. **Technical document**. Council of Europe's policy statements concerning materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, 2002. Disponível em: http://www.coe.int/t/e/social_cohesion/soc-sp/public_health/food_contact/TECH%20DOC%20GUIDELINES%20METALS%20AND%20ALLOYS.pdf. Acesso em 20 set. 2010.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física 3**. 6 ed., Rio de Janeiro: LTC - Editora Livros Técnicos e Científicos, 1996.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7 ed., Rio de Janeiro: LTC – Editora Livros Técnicos Científicos, 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ – IAL. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 1ed digital. São Paulo: IAL, 2008. Disponível em: <<http://www.ial.sp.gov.br/>>. Acesso em: 28 nov. 2010.

MANNHEIM, C.; PASSY, N. Internal corrosion and shelf-life of food cans and methods of evaluation. Critical Reviews. **Food Science and Nutrition**. West Palm Bach, v.17, n.4, p.371-407, 1982. *Apud* SARON, E. S. **Estabilidade de suco de maracujá acondicionado em embalagens de aço com diferentes revestimentos orgânicos**. 2004. 171p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

MANNHEIM, C.; PASSY, N. Internal corrosion and shelf-life of food cans and methods of evaluation. Critical Reviews. In: **Food Science and Nutrition**, v.17, n.4, p.371-407, 1982. *Apud*

GATTI, J. A. B. Corrosão Interna de Embalagens para Alimentos. In: **Embalagens metálicas e a sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: CETEA/ITAL, cap.6, p.107-129, 1999.

MANSFELD, F. **Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies**. **Corrosion** – NACE. Vol.36, No. 5, 1981, 301-307.

MASCAGANI, D. B. T. **Estudo das propriedades de barreira de filmes depositados a plasma sobre a liga de alumínio 2024**. 2009. 104p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2009.

MASSINI, R. La corrosione della banda stagnata da parte de conserve alimentari. 1. Elementi generali di teoria elettrochimica dei processi de corrosione. **Industria Conserve**, Parma, v.48, n.4, p.237-245, 1973. Apud GATTI, J. A. B. Corrosão Interna de Embalagens para Alimentos. In: **Embalagens metálicas e a sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: CETEA/ITAL, cap.6, p.107-129, 1999.

NASCIMENTO, G. G.; SANTOS, J. L. C.; MARGARIT, I. C. P.; MATTOS, O. R. Lacquered tinplate: Corrosion resistance in the function of lacquering conditions. **Eletrochimica Acta**, v.21, n. 7/8, p.1099-1102, 1996.

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, 2010.

NINCEVIC, A.; PEZZANI, A.; SQUITIERI, G. Characterization of different types of lacquers used in food packaging: Lacquer adhesion tests. **Acta Alimentaria**, v.36, n.1, p.27-37, 2007.

OLIVEIRA, L. M.; OLIVEIRA, P. A. P. L. V. Revisão: Principais agentes antimicrobianos utilizados em embalagens plásticas. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.7, n.2, p.161-165, 2004.

OLIVEIRA, M. F. **Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas**. 2006. 276f. Tese (Doutor em Engenharia) – USP, São Paulo, 2006.

PADULA, M.; CUERVO, M. Legislação de embalagem para contato com alimentos: MERCOSUL e outros países latinoamericanos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, n.1, 2004.

PONTE, H. A. Apostila **Fundamentos da Corrosão**. Disciplina: Eletroquímica aplicada e corrosão. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Paraná, [s.d.].

RINGBOM, A. Complexation in analytical chemistry. 1ªed., Easton: Interscience Publishers, 1963.

SARON, E. S. **Estabilidade de suco de maracujá acondicionado em embalagens de aço com diferentes revestimentos orgânicos**. 2004. 171p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

SARON, E. S.; DANTAS, S. T.; MENEZES, H. C.; SOARES, B. M. C.; NUNES, M. F. Estabilidade sensorial de suco de maracujá pronto para beber acondicionado em latas de aço. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.4, n.27, p.772-778, 2007.

SARON, E. S.; DANTAS, S. T.; KIYATAKA, P. H. M.; MENEZES, H. C.; SOARES, B. M. C. Viabilidade da redução da camada de estanho em latas de aço para suco de maracujá pronto para beber. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.9, n.4, P.283-290, 2006.

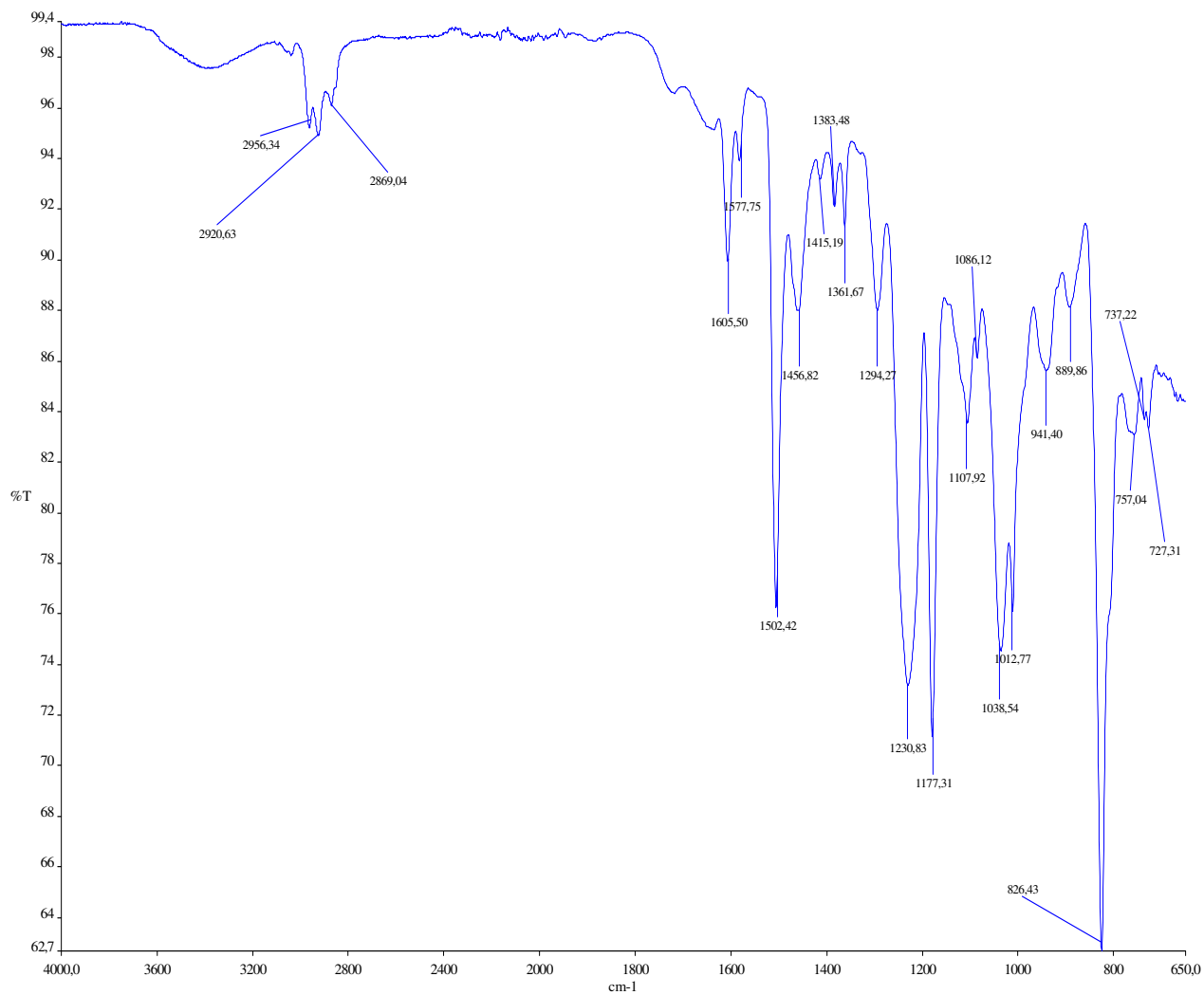
ZUMELZU, E.; CABEZAS, C.; DELGADO, F. Performance and degradation analyses of traditional and ECCS canning tinplates in citric-citrate medium. **Journal of Materials Processing Technology**, n.152, p.384-388, 2004.

ZUMELZU, E.; CABEZAS, C. Observations on the influence of microstructure on electrolytic tinplate corrosion. **Materials Characterization**, n.34, p143-148, 1995.

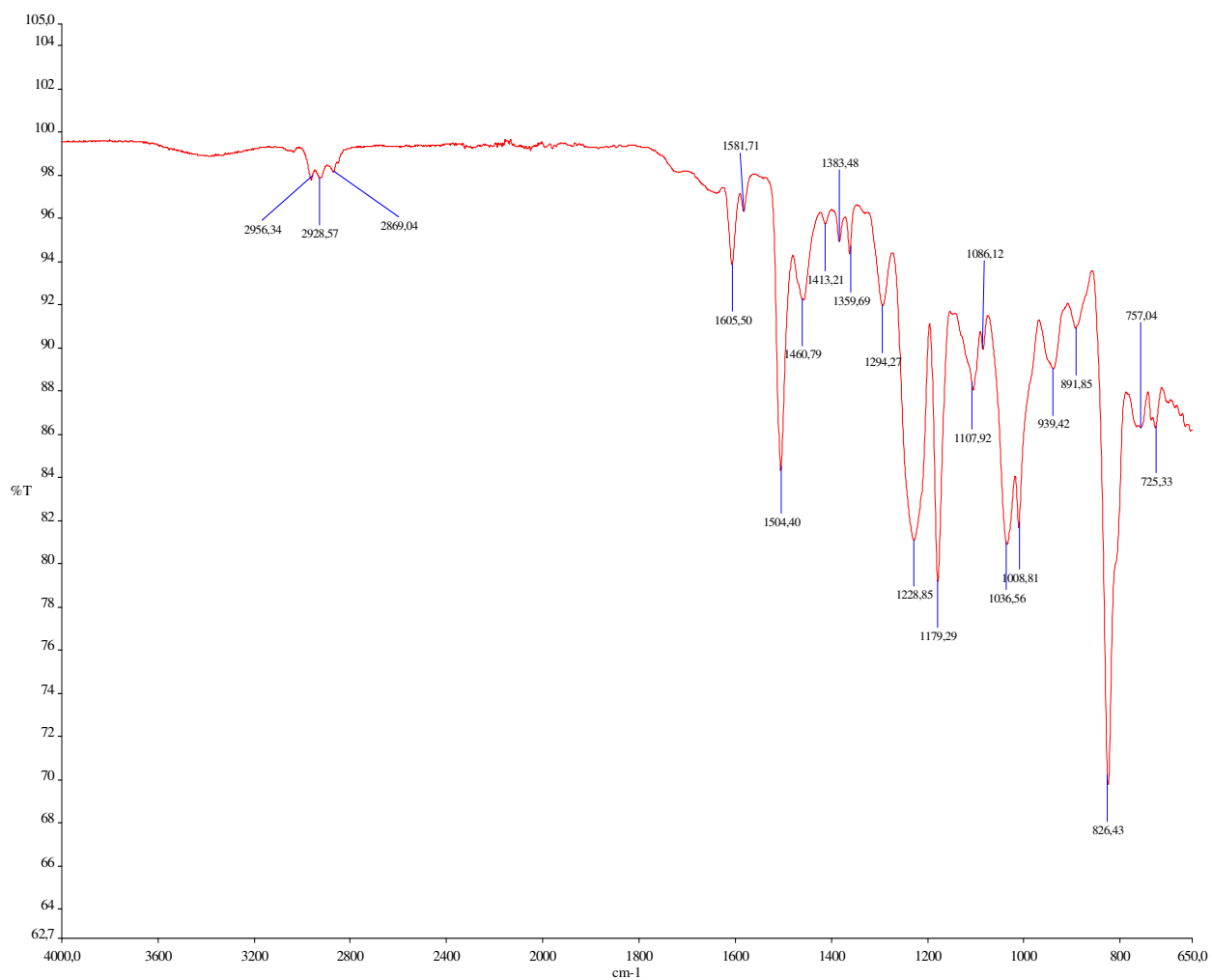
ZUMELZU, E.; CABEZAS, C.; LEUFUMAN, A.; LLANOS, M.; VIVALLO, R. Effect of sugar food products on the integrity of tinplate containers. **Acta Alimentaria**, v.29, n.4, p.367-375, 2000.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

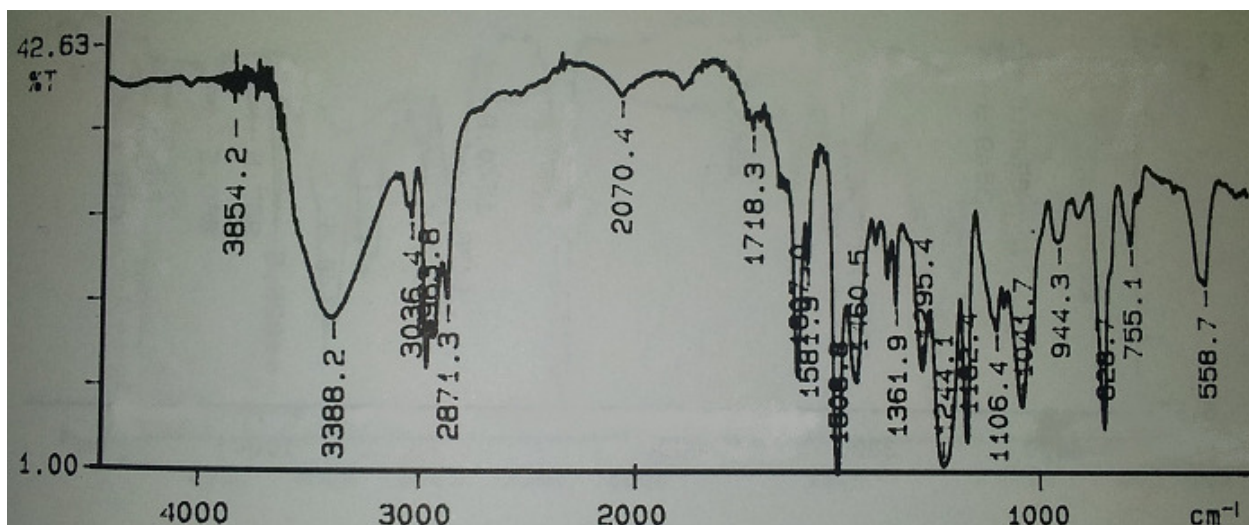
ANEXO A – Espectro obtido por espectroscopia de infravermelho do verniz aplicado no lado interno do corpo das folhas-de-flandres



ANEXO B – Espectro obtido por espectroscopia de infravermelho do verniz aplicado no lado externo do corpo das folhas-de-flandres



ANEXO C – Espectro de absorção no infravermelho para uma amostra de verniz do tipo epóxi-fenólico obtido pela leitura direta de um filme destacado de folha-de-flandres com ácido clorídrico (DANTAS, 1996)



ANEXO D – Boletim técnico do verniz utilizado nas folha-de-flandres

Estrada dos Casa, 5050
09840-900 SBCampo - SP

valspar

PACKAGING

CONFIDENCIAL

BOLETIM TÉCNICO

Os dados contidos nesse documento representam valores de referência e devem ser assim considerados. Sabendo que as variáveis de aplicação são os maiores fatores que influenciam na performance dos produtos, a informação contida neste documento deve servir apenas como guia geral para a utilização dos mesmos. A elaboração deste Boletim Técnico foi feita com o melhor de nosso conhecimento técnico. Isto porém, não implica em garantias implícitas ou explícitas a danos cujas causas decorram de imperícia, imprudência, inobservância das condições de uso e de outros fatores que estão além do controle do fabricante.

Código Valspar: IS 020/E

CÓDIGO COMERCIAL: 24405938

PRODUTO: Verniz Epoxi Fenólico Dourado

COR: Dourado

TIPO: Resina Epoxi Fenolico

FINALIDADE: Revestimento interno externo para corpos e tampas de latas alimentícias.

ESPECIFICAÇÕES DO PRODUTO ACABADO		
VISCOSIDADE:	Ford 4. @ 25°C: 80 – 90"	VOC: (n.d.) por ASTM D-2369
TEOR SÓLIDOS (% por peso):	38,0 – 40,0	ASTM SÓLIDOS (% por peso):
PESO ESPECÍFICO (g/cm3):	0,970 – 0,990	ASTM SÓLIDOS (% por volume): n.d.

SUGESTÕES PARA APLICAÇÃO	
SUBSTRATO:	Folhas de flandres / cromadas
PREPARAÇÃO:	Comercialmente limpo
PESO REVESTIMENTO:	3,5 – 4,5 mg/pol2
MÉTODO:	Rolo litográfico
THINNER:	Butil Cellosolve / Aromáticos
LIMPEZA:	Aromáticos, Cetonas e/ou glicóis
ESTUFA :	10 minutos a 205°C

INSTRUÇÕES ESPECIAIS:

Agitar antes do uso.
 Estocar entre 50-90°F/ 10-32°C
 Evitar temperaturas de CONGELAMENTO

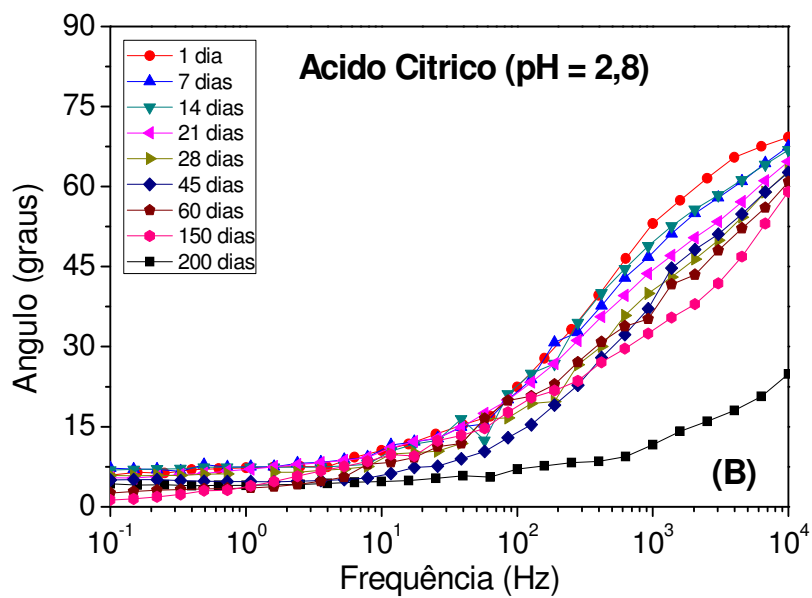
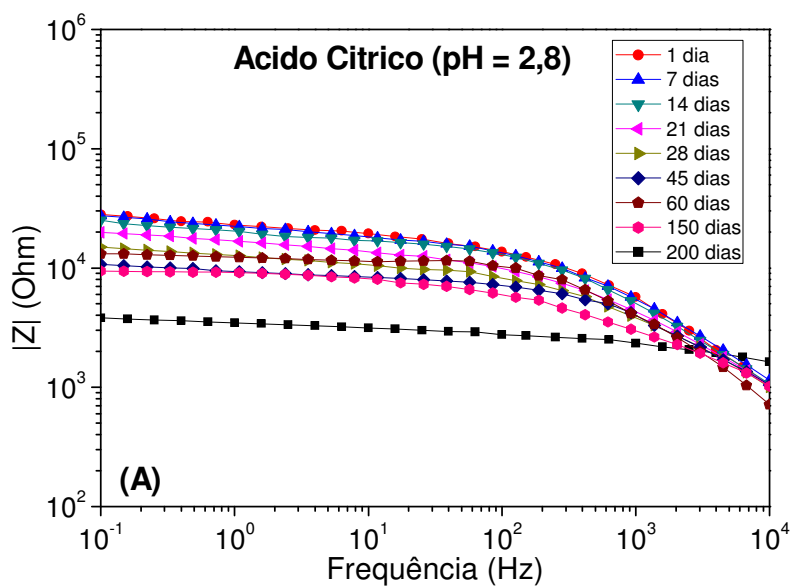
LUBRIFICANTE INTERNO? Sim

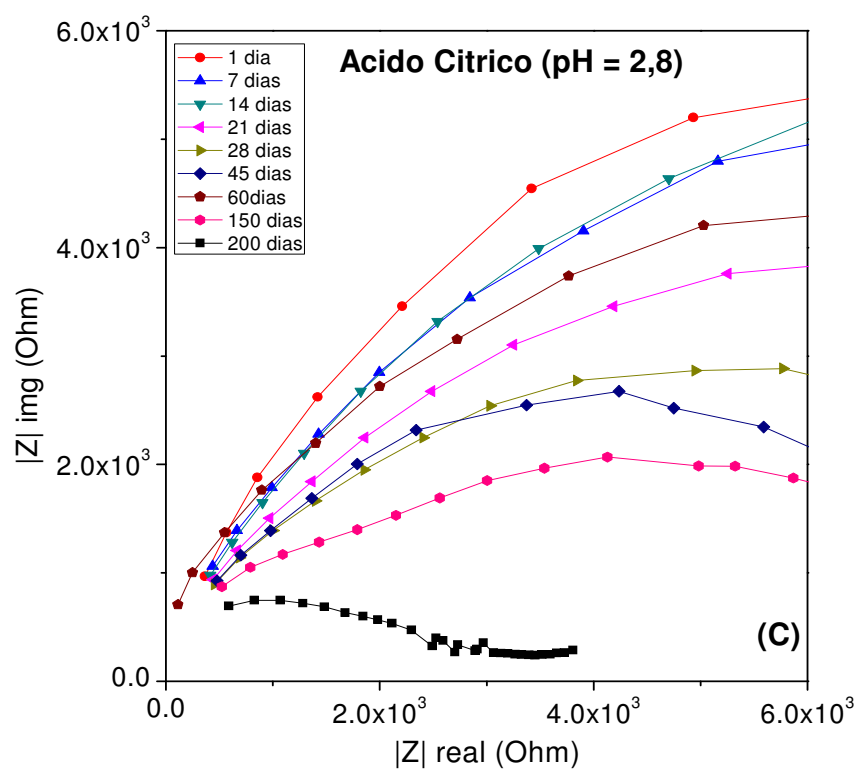
Validade: 6 meses @ 10 - 32°C

CLIENTE: LOCAL: A/C:	GERENTE DE CONTAS: PREPARADO POR: Edivaldo Araujo DATA: 04/10/04
---	---

APÊNDICE A – Diagramas dos ensaios de EIE para amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico pH=2,8:

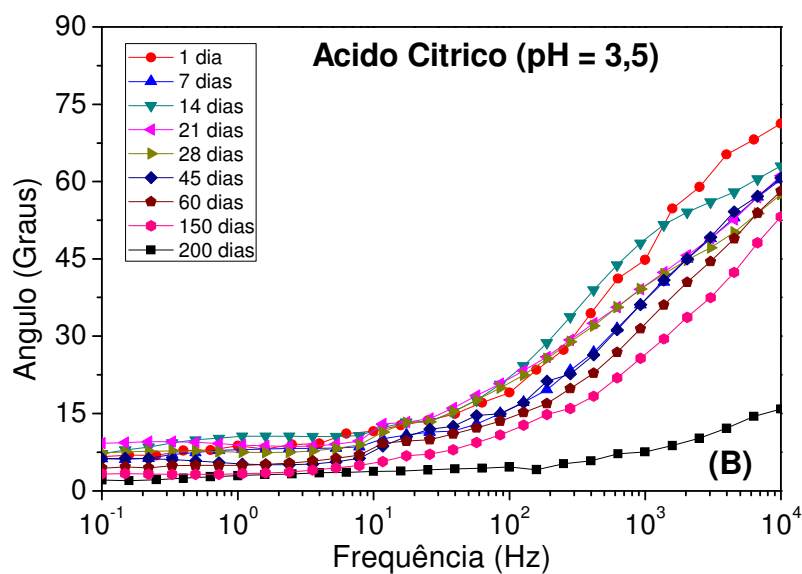
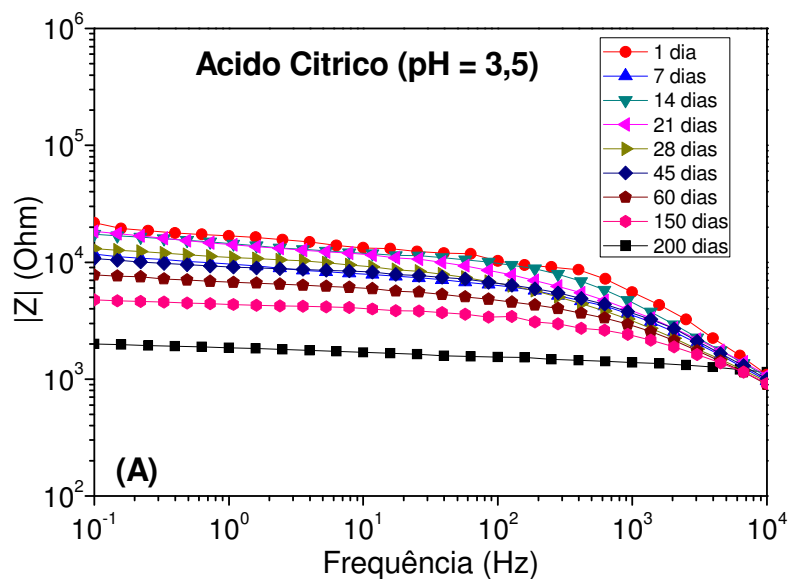
(A) Bode Z, (B) Bode Fase e (C) Nyquist

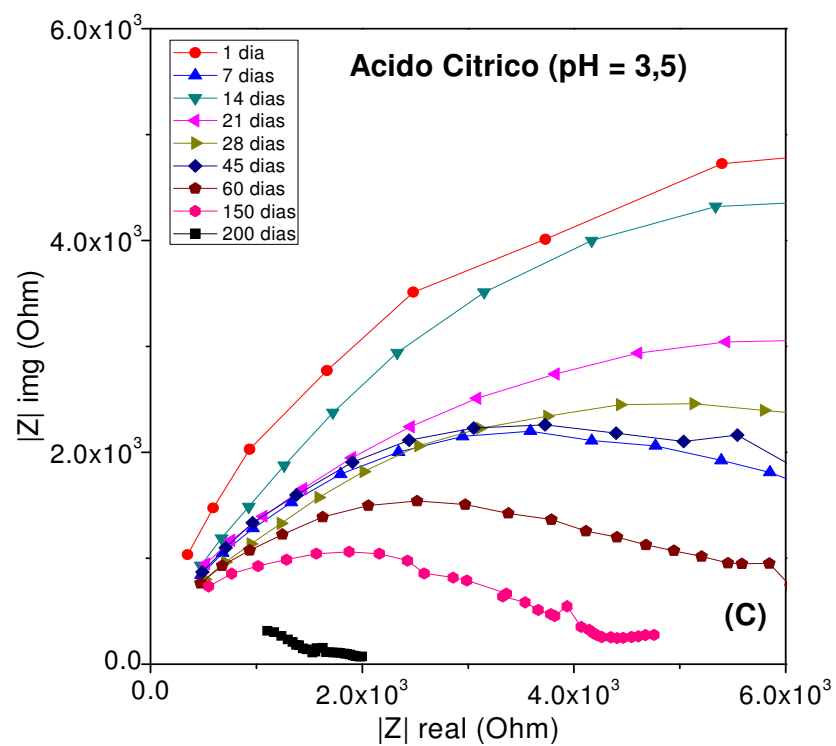




**APÊNDICE B – Diagramas dos ensaios de EIE para amostra de
folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico pH=3,5:**

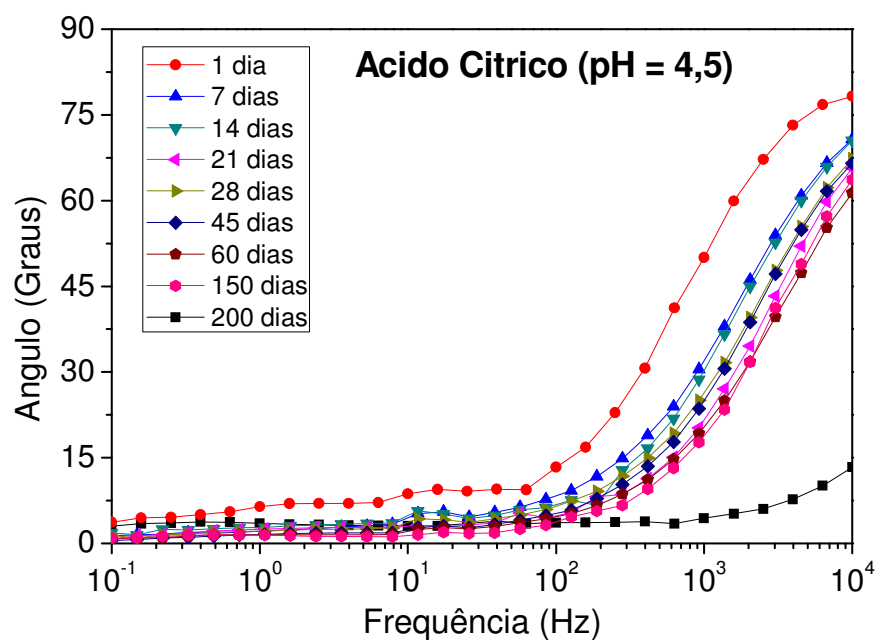
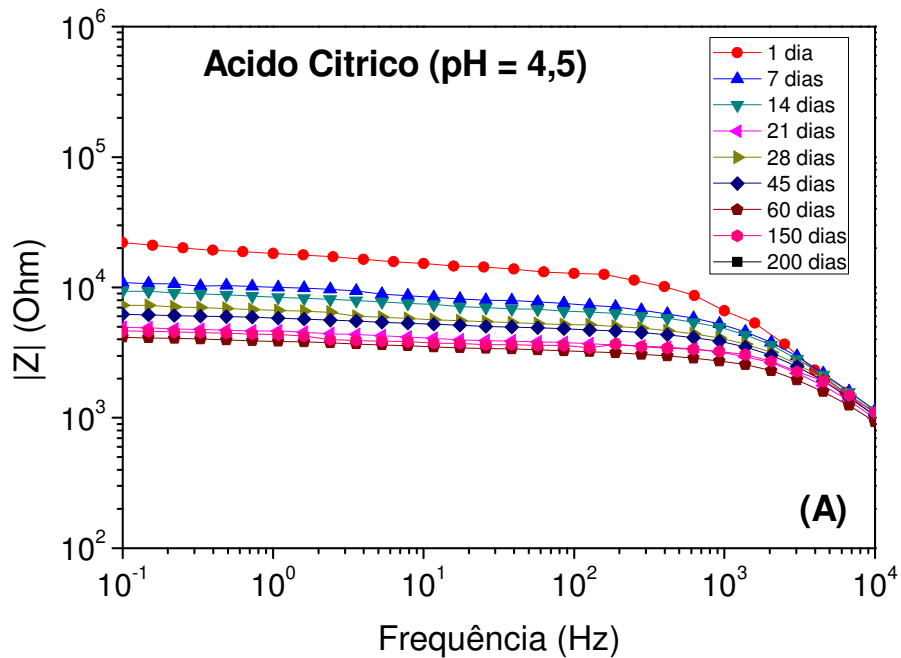
(A) Bode Z, (B) Bode Fase e (C) Nyquist

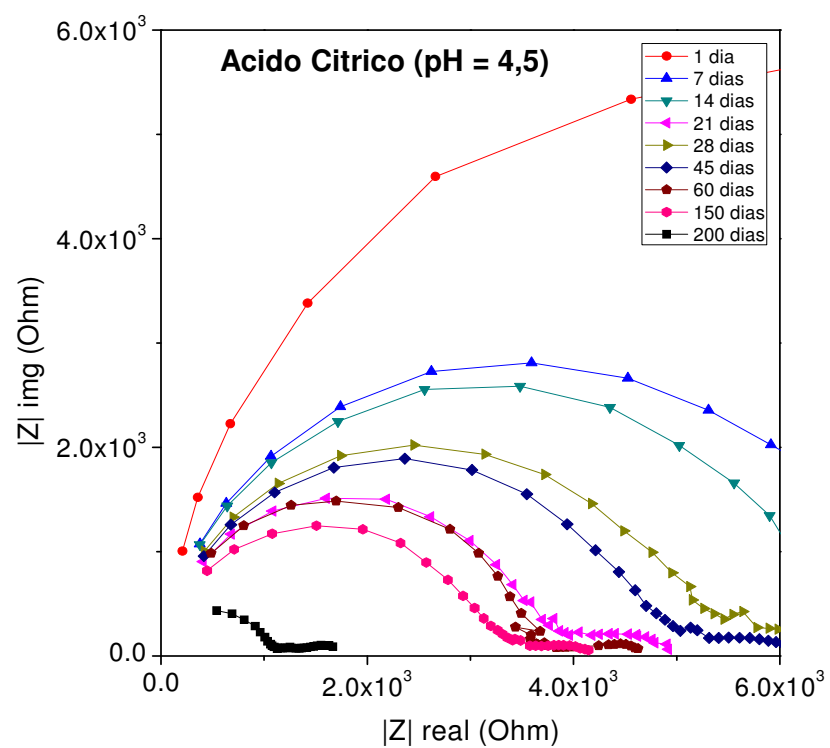




**APÊNDICE C – Diagramas dos ensaios de EIE para amostra de
folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico pH=4,5:**

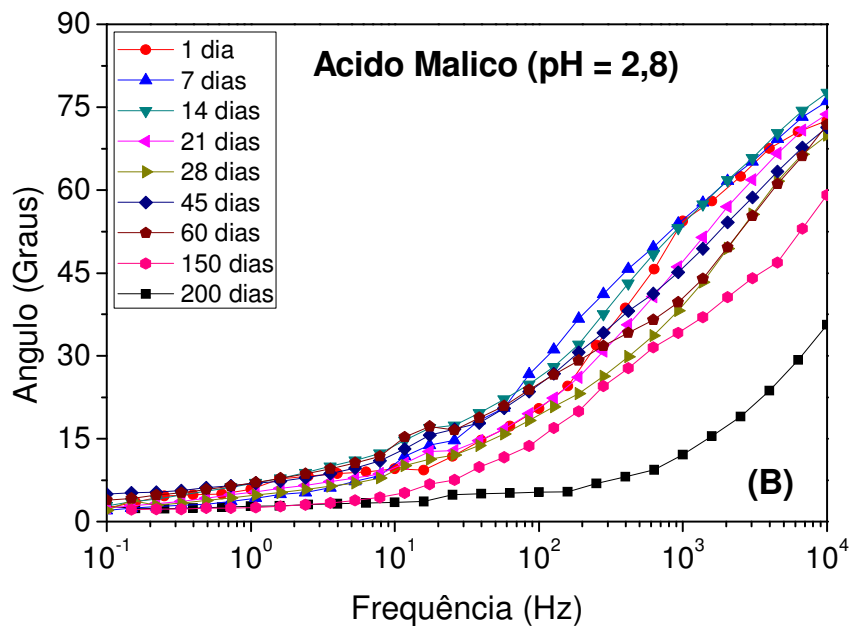
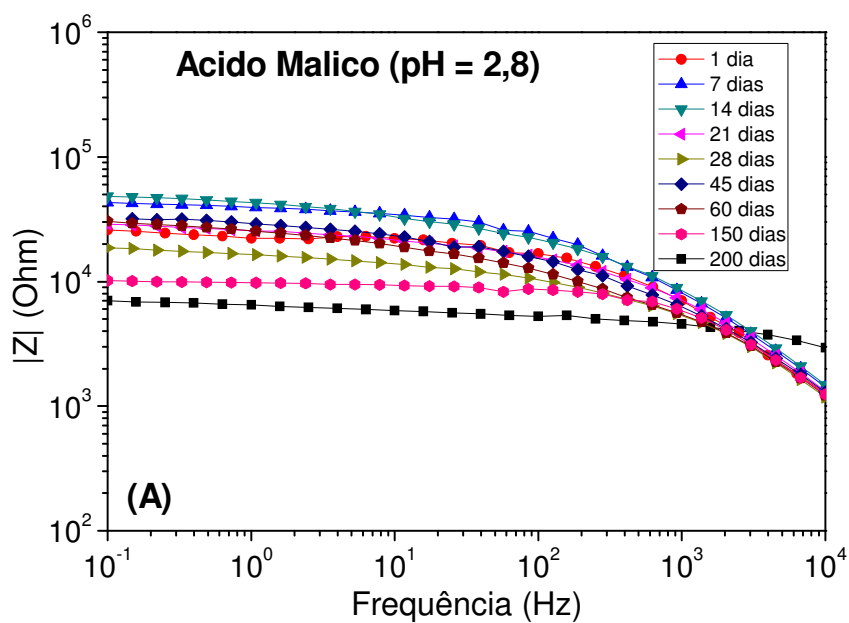
(A) Bode Z, (B) Bode Fase e (C) Nyquist

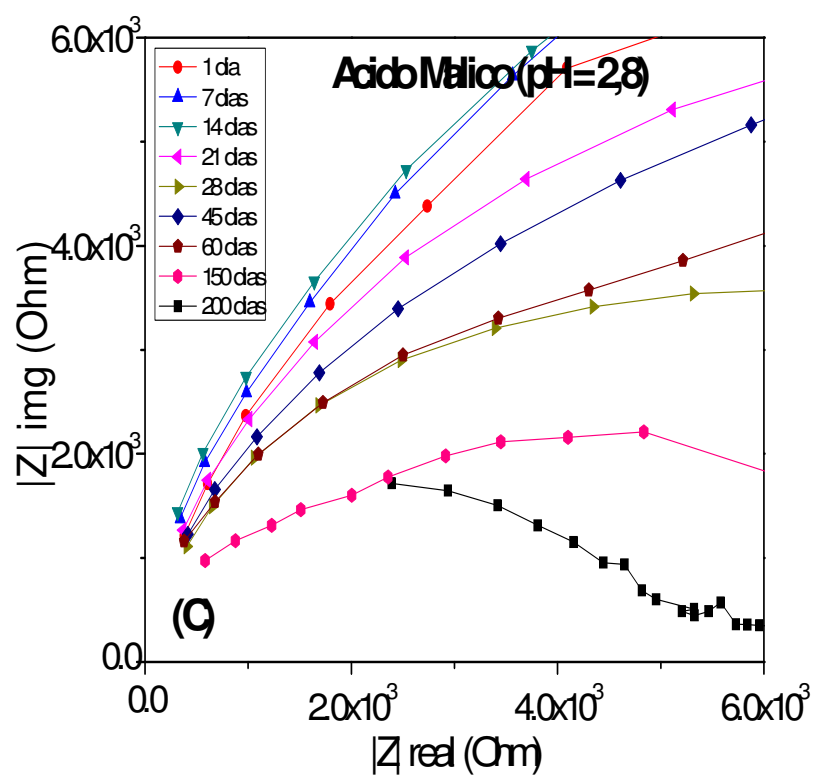




APÊNDICE D – Diagramas dos ensaios de EIE para amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico pH=2,8:

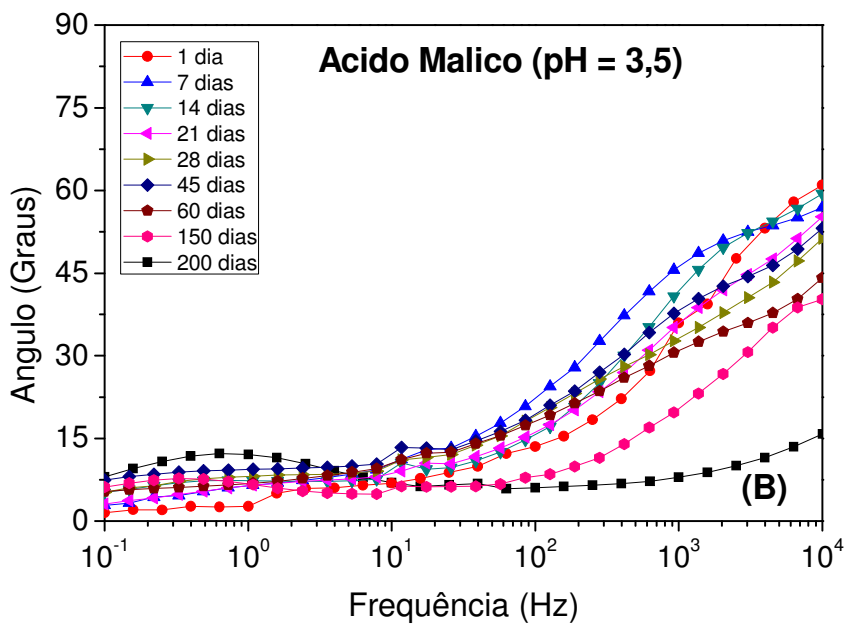
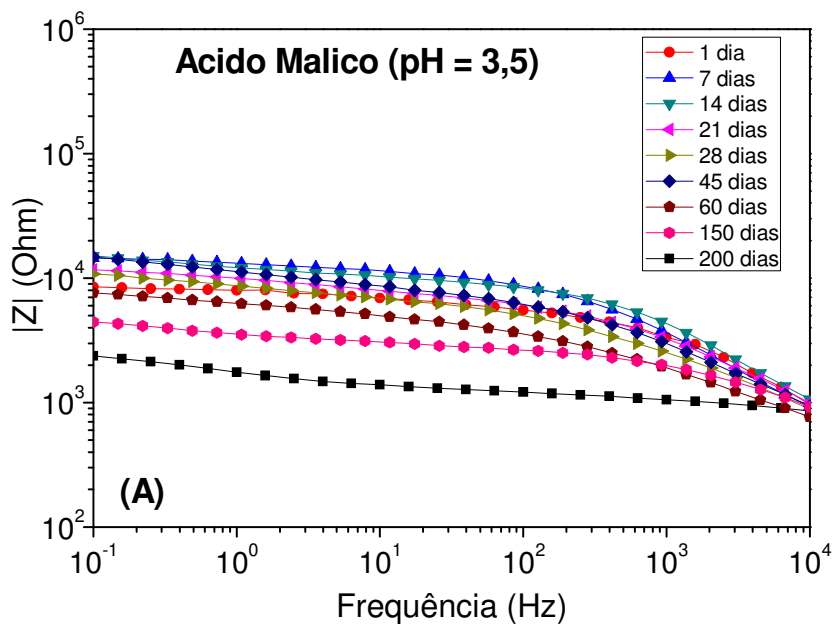
(A) Bode Z, (B) Bode Fase e (C) Nyquist

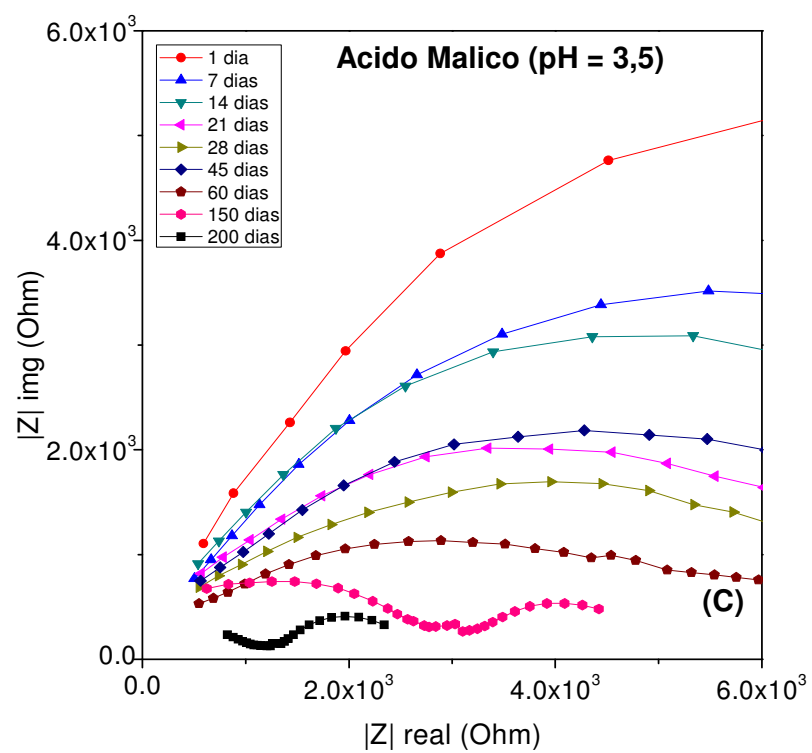




APÊNDICE E – Diagramas dos ensaios de EIE para amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico pH=3,5:

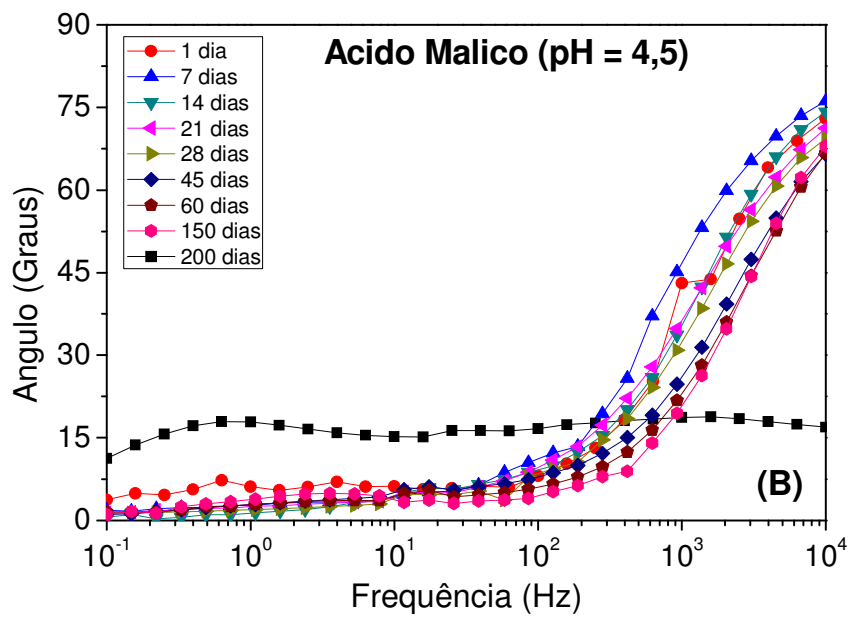
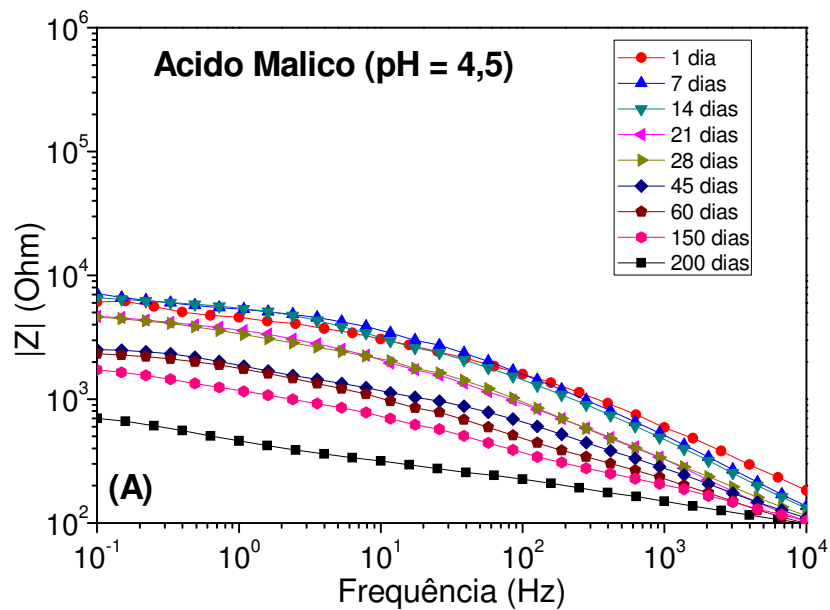
(A) Bode Z, (B) Bode Fase e (C) Nyquist

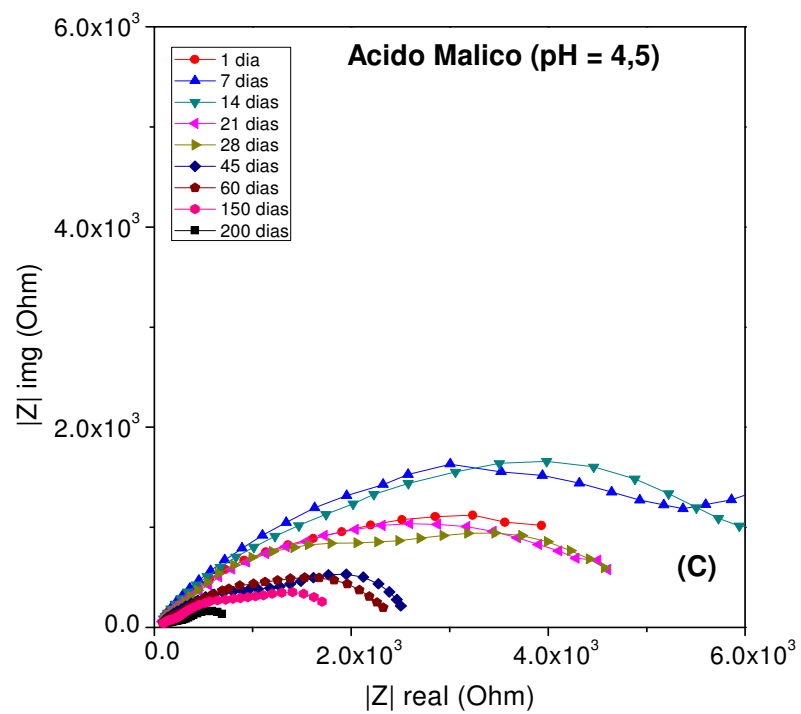




**APÊNDICE F – Diagramas dos ensaios de EIE para amostra de
folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico pH=4,5:**

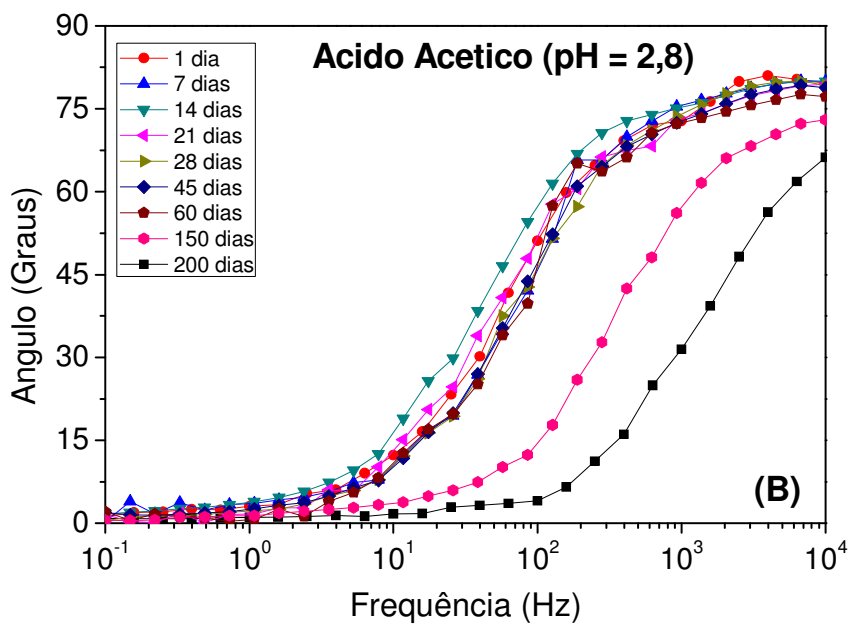
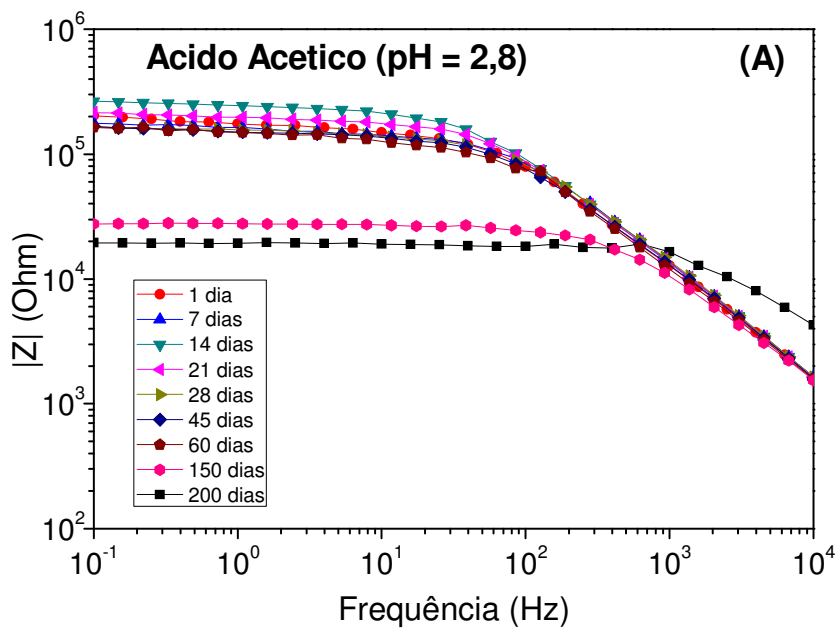
(A) Bode Z, (B) Bode Fase e (C) Nyquist

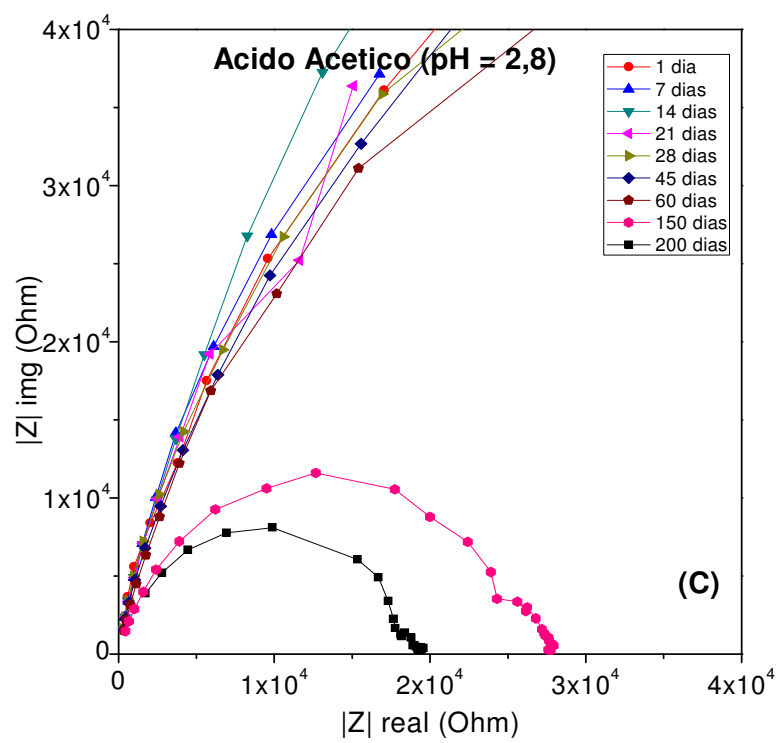




**APÊNDICE G – Diagramas dos ensaios de EIE para amostra de
folha-de-flandres imersa em solução de ácido acético pH=2,8:**

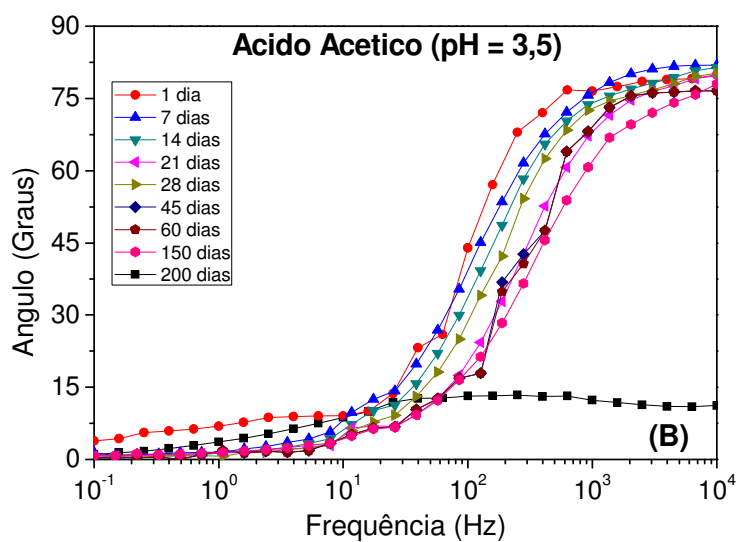
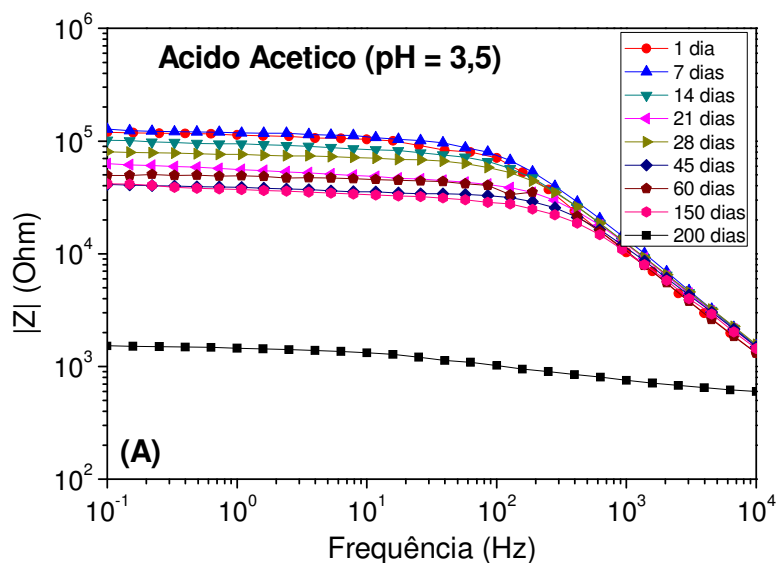
(A) Bode Z, (B) Bode Fase e (C) Nyquist

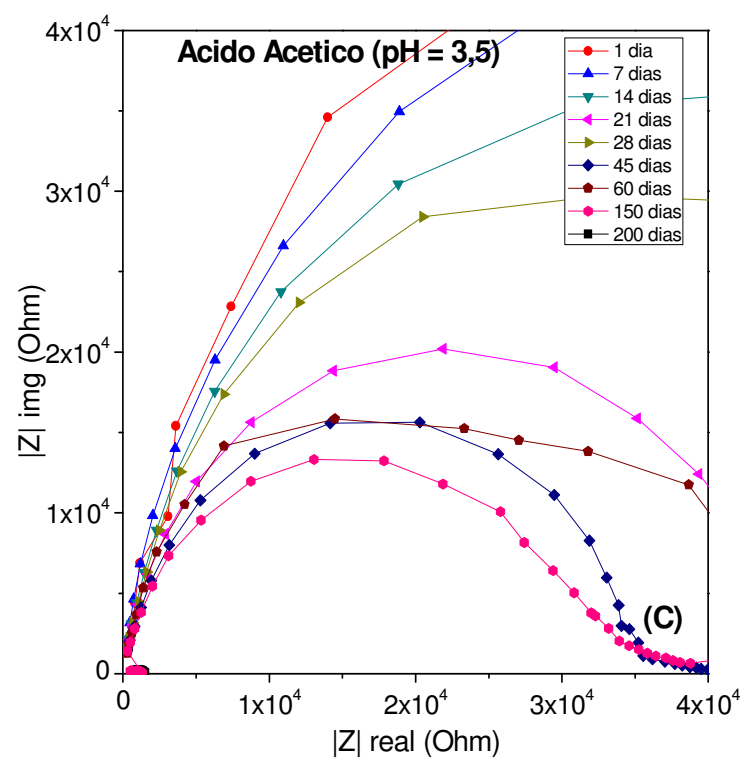




APÊNDICE H – Diagramas dos ensaios de EIE para amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido acético pH=3,5:

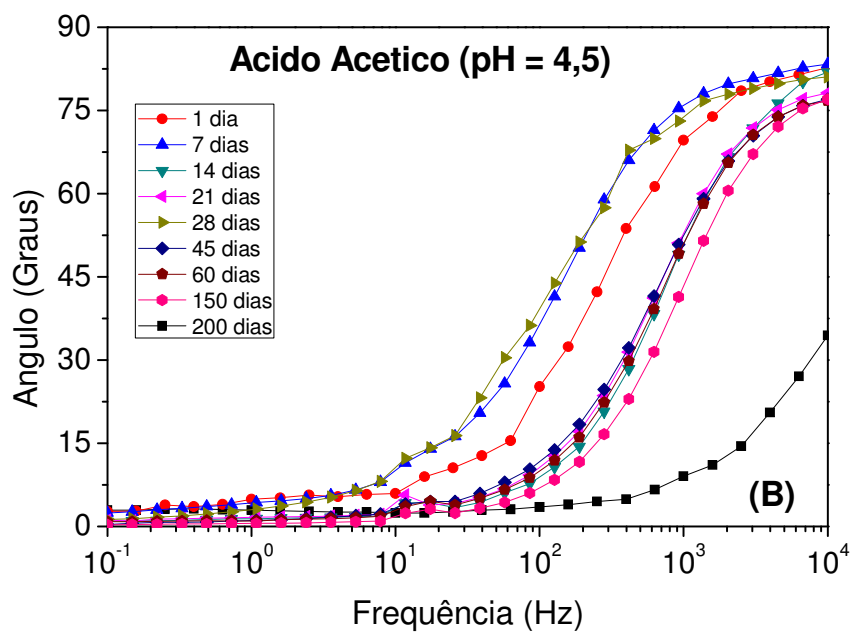
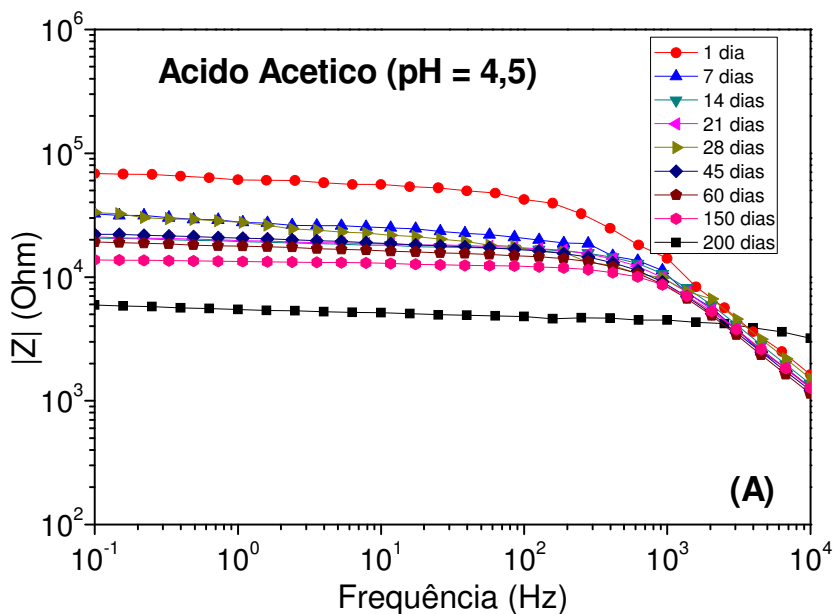
(A) Bode Z, (B) Bode Fase e (C) Nyquist

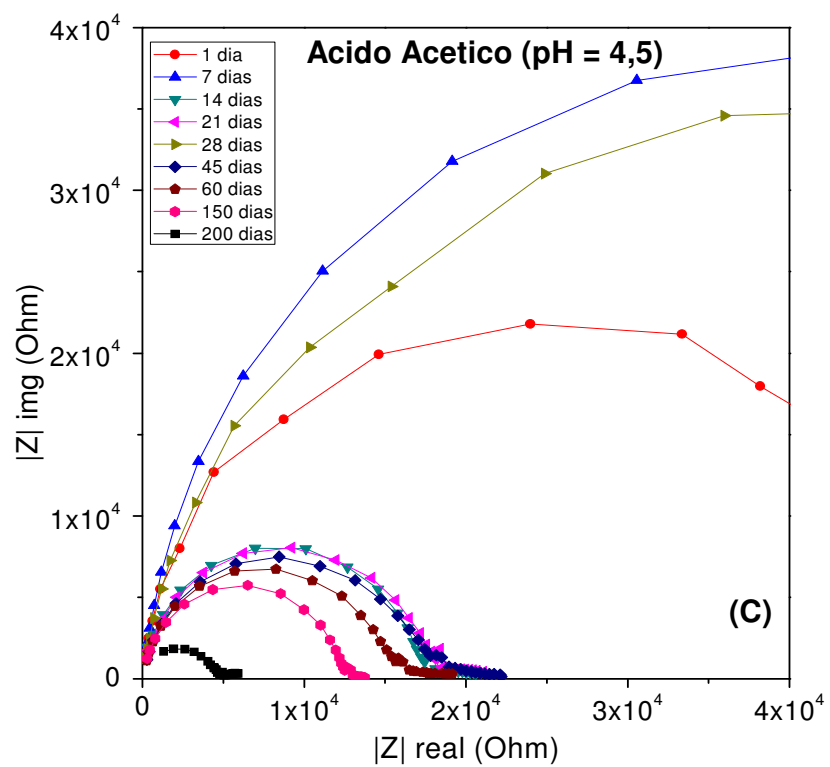




APÊNDICE I – Diagramas dos ensaios de EIE para amostra de folha-de-flandres imersa em solução de ácido acético pH=4,5:

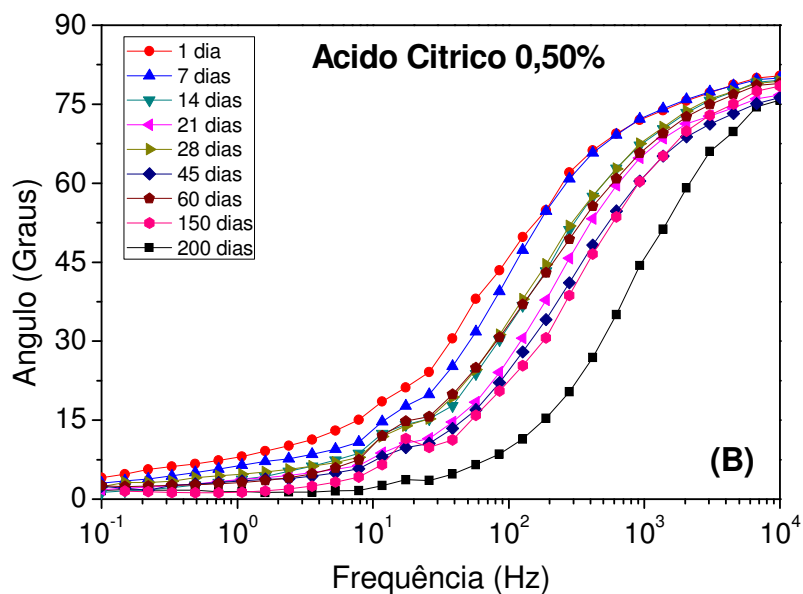
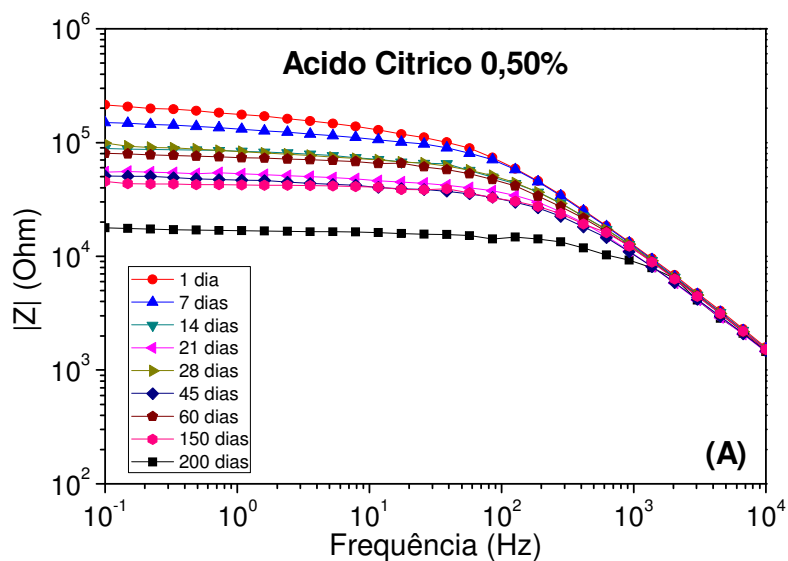
(A) Bode Z, (B) Bode Fase e (C) Nyquist

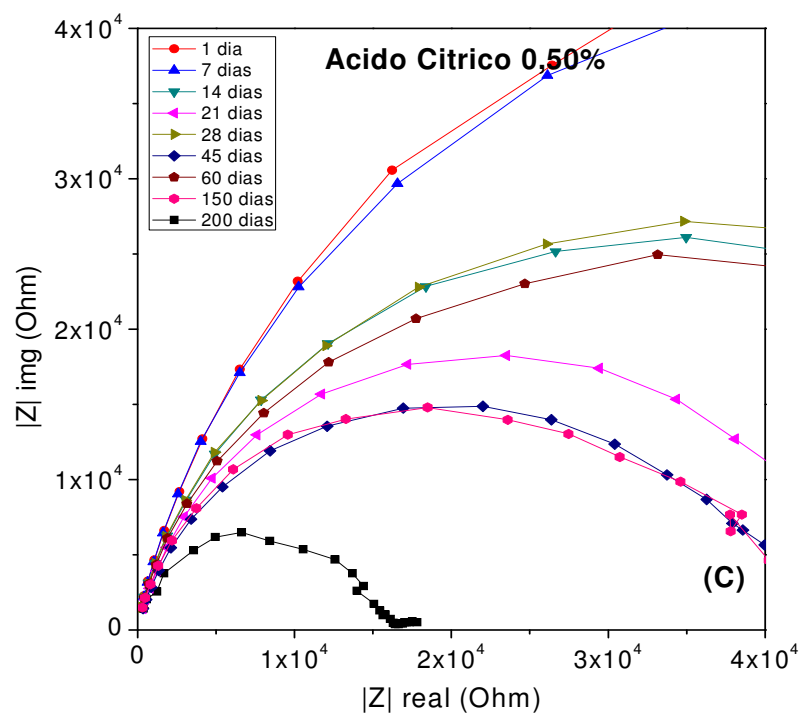




**APÊNDICE J – Diagramas dos ensaios de EIE para amostra de
folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico 0,5%:**

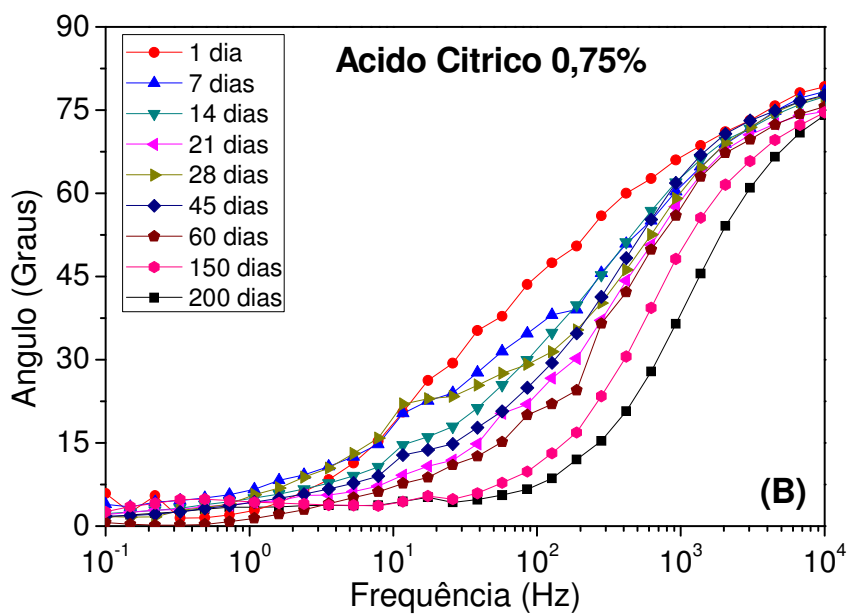
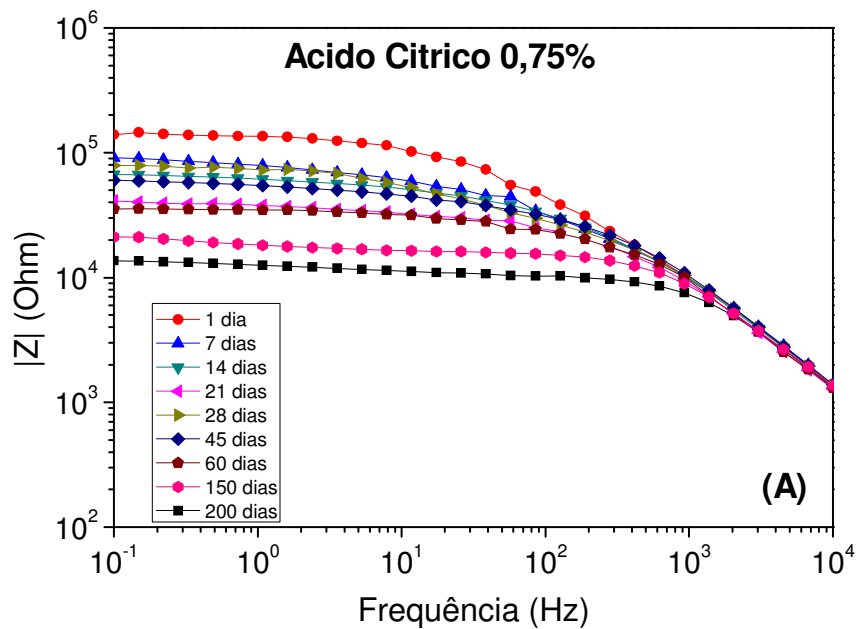
(A) Bode Z, (B) Bode Fase e (C) Nyquist

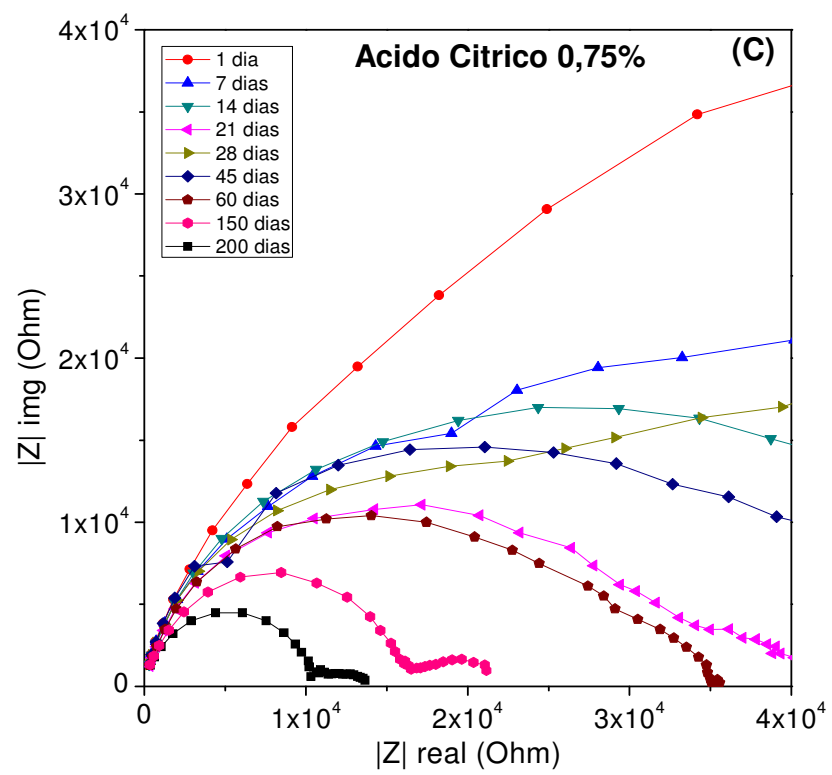




**APÊNDICE J – Diagramas dos ensaios de EIE para amostra de
folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico 0,75%:**

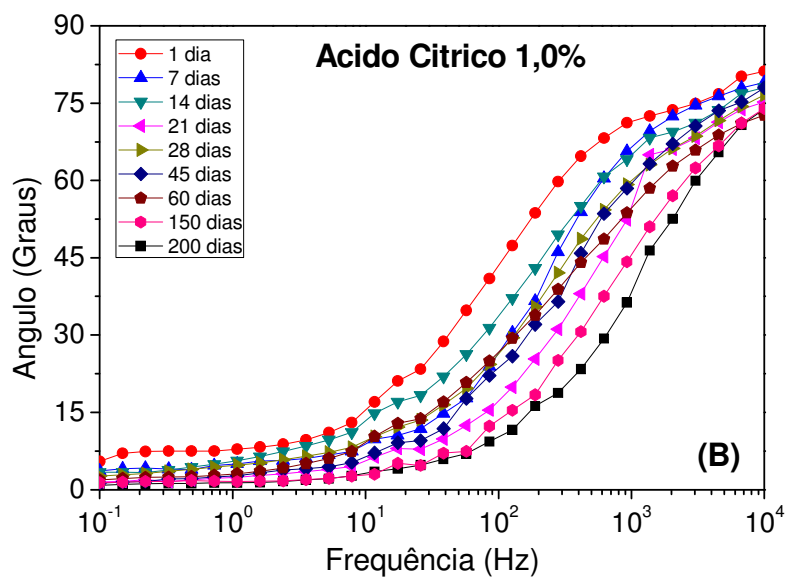
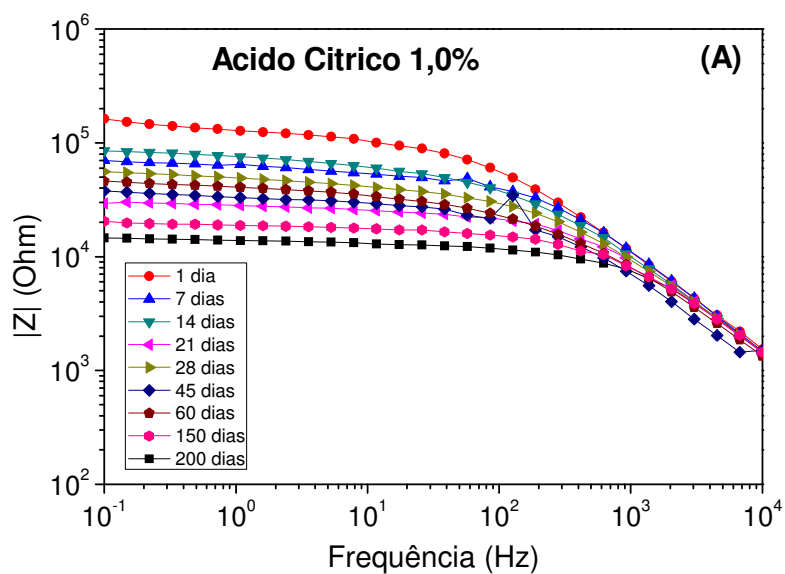
(A) Bode Z, (B) Bode Fase e (C) Nyquist

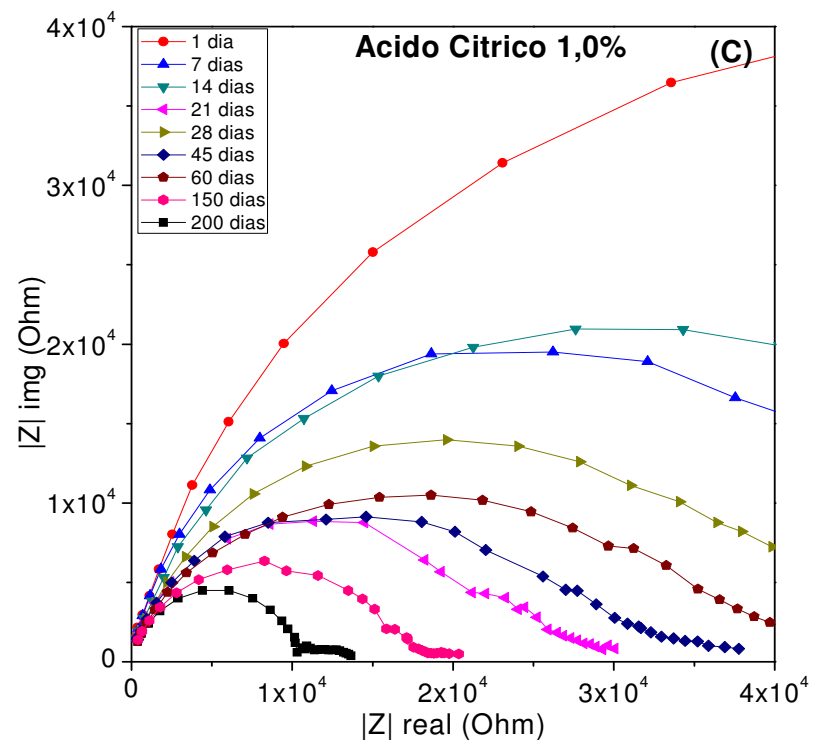




**APÊNDICE K – Diagramas dos ensaios de EIE para amostra de
folha-de-flandres imersa em solução de ácido cítrico 1,0%:**

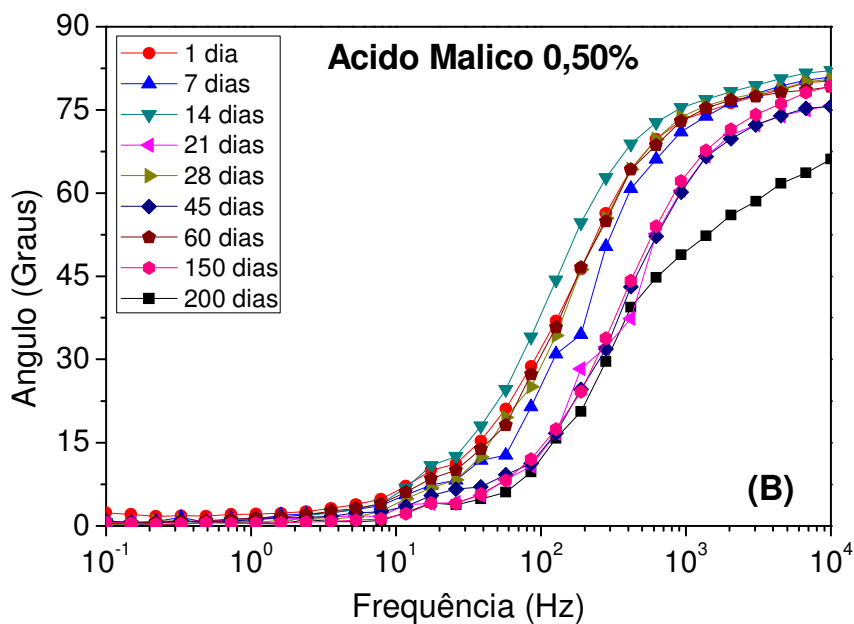
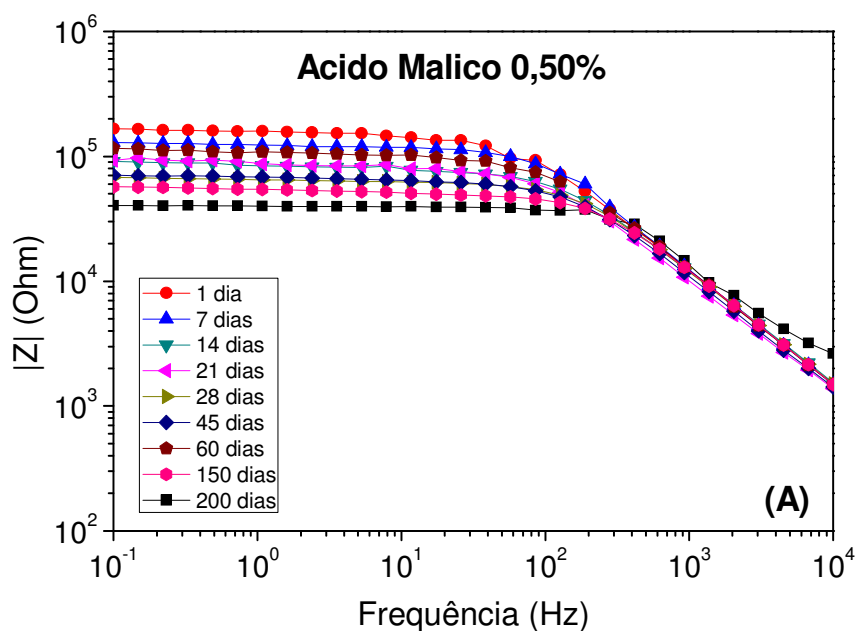
(A) Bode Z, (B) Bode Fase e (C) Nyquist

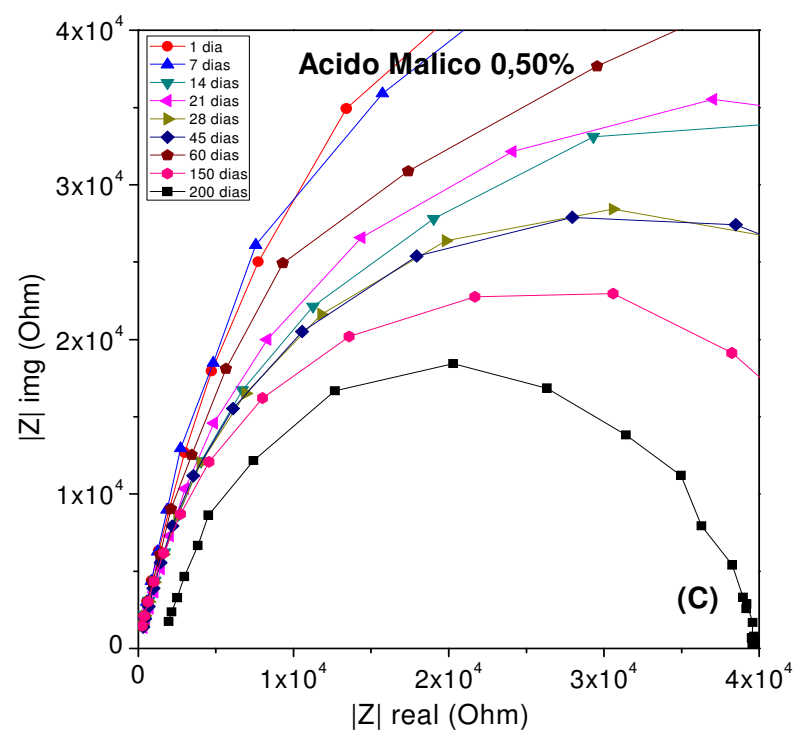




**APÊNDICE L – Diagramas dos ensaios de EIE para amostra de
folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico 0,5%:**

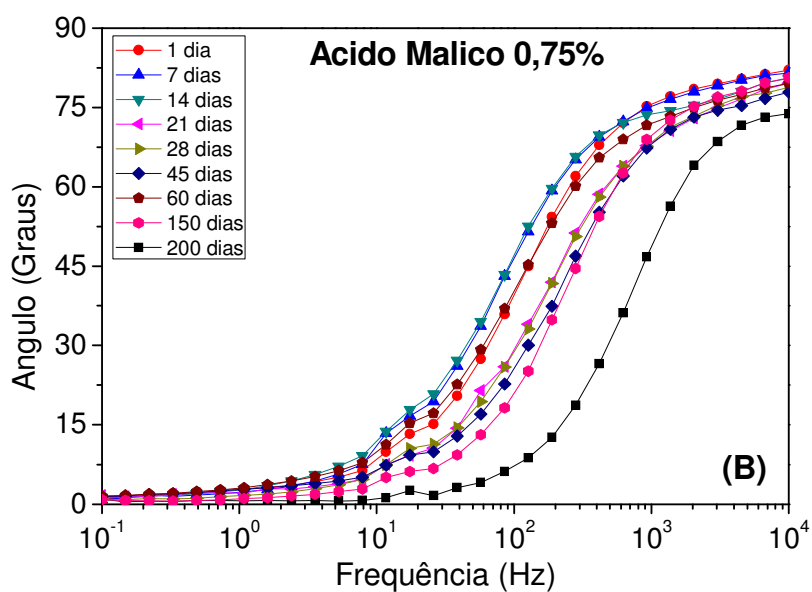
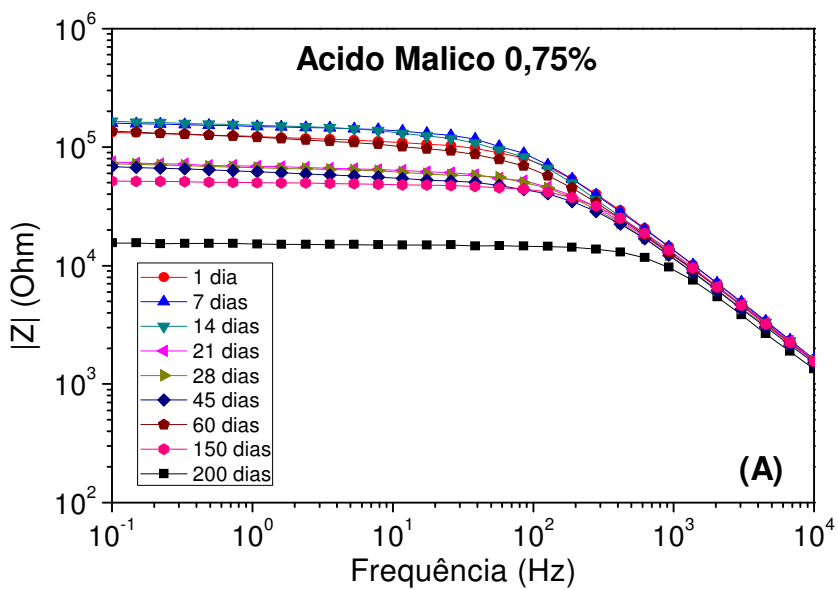
(A) Bode Z, (B) Bode Fase e (C) Nyquist

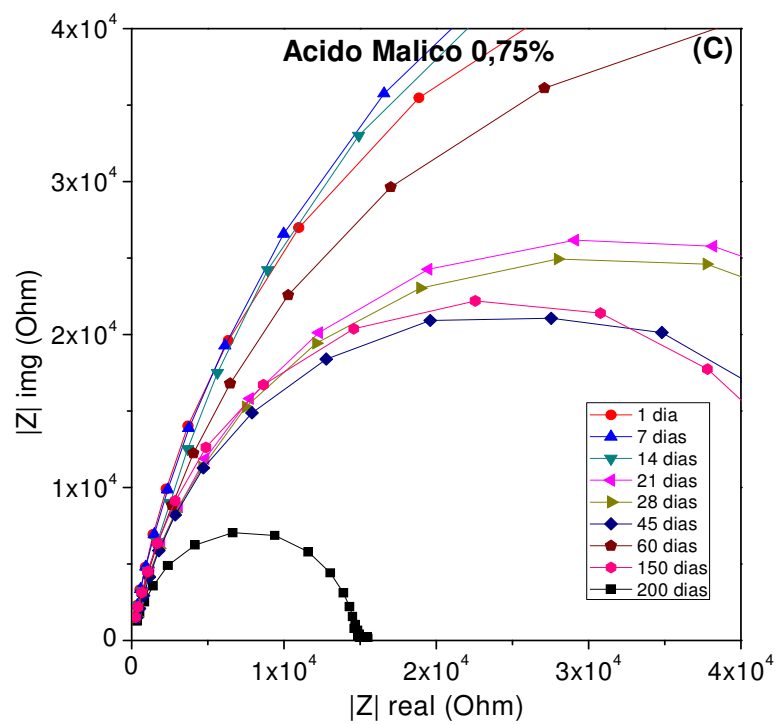




**APÊNDICE M – Diagramas dos ensaios de EIE para amostra de
folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico 0,75%:**

(A) Bode Z, (B) Bode Fase e (C) Nyquist





**APÊNDICE N – Diagramas dos ensaios de EIE para amostra de
folha-de-flandres imersa em solução de ácido málico 1,0%:**

(A) Bode Z, (B) Bode Fase e (C) Nyquist

