



Avaliação da Resistência à Corrosão de Latas de Alumínio Utilizadas para Armazenar Néctar de Uva

Desirée de Freitas Manhães

Evelin dos Santos Pereira

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof. Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

Prof^a. Leila Yone Reznik, D.Sc.

Fevereiro de 2018

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LATAS DE ALUMÍNIO UTILIZADAS PARA ARMAZENAR NÉCTAR DE UVA

Desirée de Freitas Manhães

Evelin dos Santos Pereira

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

Karen Signori Pereira, D. Sc.

Rodney Santandrea, M. Sc.

Nathany Lisbôa de Souza e Castro, Bel.

Orientado por:

Ladimir José de Carvalho, D. Sc.

Leila Yone Reznik, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2018

Manhães, Desirée de Freitas.
Pereira, Evelin dos Santos.

Avaliação da resistência à corrosão de latas de alumínio utilizadas para armazenar néctar de uva. Desirée de Freitas Manhães e Evelin dos Santos Pereira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

xiv, 94 p.; il.

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadores: Ladimir José de Carvalho e Leila Yone Reznik.

1. Corrosão. 2. Alumínio. 3. Néctar. 4. Monografia. (Graduação - UFRJ/EQ). 5.
Ladimir José de Carvalho e Leila Yone Reznik. I. Título

Aos nossos familiares e amigos por acreditarem em nós.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível”.

- Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares e parentes - Maria Helenice, Jonas, Alysson, Alice, Nery, Maria Helena e Luiz Fernando - pelo apoio dado ao longo desses anos de estudo, e principalmente, nos momentos mais difíceis da faculdade.

Aos amigos - Evelin B., Gustavo, Halogênios e Puxas - por ouvirem os desabaços e darem suporte emocional nesses anos. Obrigada pela amizade.

Desirée

Primeiramente, agradeço aos meus pais - Gildete e Marcilio - e a minha vó - Lindalva - que sempre me apoiaram e incentivaram não só ao longo da faculdade, mas em toda a minha vida.

Também agradeço aos amigos de infância - Gabrielle, Jonathan, Mariana e Paula - e aos amigos do IFRJ, pelo apoio e pelos momentos de descontração, que tornaram essa jornada menos dura.

Evelin

Aos nossos amigos - Daniel, Izabella, Nathany e Renan - por nos darem forças para continuar, pela paciência, pelos momentos divertidos e por sempre nos ajudarem. Obrigada, vocês são maravilhosos.

Aos nossos orientadores - Ladimir e Leila - por nos guiarem ao longo do projeto e compartilharem seus conhecimentos.

Aos nossos professores da Escola de Química pelo aprendizado adquirido, engrandecendo-nos pessoal e profissionalmente.

Aos integrantes e funcionários do Laboratório de Corrosão e LabTare que de alguma maneira contribuíram para este trabalho.

A todos que torceram por essa vitória.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LATAS DE ALUMÍNIO UTILIZADAS PARA ARMAZENAR NÉCTAR DE UVA

Desirée de Freitas Manhães

Evelin dos Santos Pereira

Fevereiro de 2018

Orientadores: Ladimir José de Carvalho, D. Sc.

Leila Yone Reznik, D. Sc.

Este trabalho se propôs a estudar a resistência à corrosão de embalagens metálicas de alumínio que armazenam néctar de uva. Foram avaliados três lotes com diferentes prazos de validade, I, III e IV em ordem crescente, analisando-se as concentrações de alumínio e pH, e determinando-se o potencial de corrosão da liga nesta bebida. Para tal, foram montadas células eletroquímicas que foram testadas por 4 semanas. Foram realizados ensaios de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica, o primeiro para estudar a relação entre meio eletrolítico e substrato metálico, e o segundo para analisar o revestimento interno da lata. Imagens de microscópio digital mostraram como a validade do néctar influenciou na corrosão, sendo o lote mais antigo, que estava vencido, a apresentar o processo mais avançado. Observou-se também a diminuição do pH com o tempo. Já o acompanhamento dos potenciais à circuito aberto não foi muito conclusivo. As curvas de polarização indicaram a tentativa de formação de uma camada passiva, seguida pela geração de pites, e os diagramas de impedância mostraram a diminuição da proteção proporcionada pelo revestimento ao longo do tempo. Além disso, foi verificado o aumento nas concentrações de alumínio ao final do experimento, seguindo a ordem $I > III > IV$, porém, apesar disso, todas se mantiveram dentro das faixas recomendadas pela Organização Mundial de Saúde (2mg/kg corpóreo por semana) e pela agência americana FDA (10 a 100 mg diário).

SUMÁRIO

Capítulo I - Introdução e Objetivos	1
I.1 - Introdução	1
I.2 - Objetivos	3
Capítulo II - Revisão Bibliográfica	4
II.1 - A Embalagem de Armazenamento do Néctar	4
II.1.1 - O Alumínio	4
II.1.2 - A Extração do Alumínio.....	6
II.1.3 - O Histórico do Setor de Latas de Alumínio.....	9
II.1.4 - A Composição da Embalagem	13
II.1.5 - A Fabricação da Embalagem.....	14
II.1.6 - A Reciclagem do Alumínio.....	15
II.1.7 - A Migração de Alumínio para o Néctar.....	18
II.1.8 - O Alumínio como Possível Causador do Alzheimer	19
II.2 - O Revestimento Interno da Lata.....	21
II.2.1 - Os Tipos e Características dos Revestimentos	22
II.2.2 - Os Aditivos das Resinas.....	25
II.2.3 - Os Processos de Aplicação dos Revestimentos	26
II.2.4 - A Composição do Revestimento da Lata Testada.....	27
II.2.5 - Alternativas às Resinas Epóxi.....	27
II.3 - O Néctar de Uva	28
II.3.1 - As Características do Néctar	28
II.4 - Técnicas Eletroquímicas	30
II.4.1 - A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	30
II.4.2 - A Polarização Eletroquímica (BAGOTSKY, 2006).....	39
Capítulo III - Materiais e Métodos	50
III.1 - Latas de Alumínio	50
III.2 - Células Eletroquímicas	50
III.3 - Corpos de Prova.....	51
III.4 - Medição de Potencial	52
III.5 - Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	53

III.6 - Medição de pH	53
III.7 - Análise de Concentração de Alumínio	54
III.8 - Imagens de Microscópio Digital	54
Capítulo IV - Resultados e Discussão	55
IV.1 - Néctar de Uva	55
IV.1.1 - Lote I.....	55
IV.1.2 - Lote III.....	58
IV.1.3 - Lote IV.....	59
IV.2 - Corpos de Prova	60
IV.2.1 - Análise Visual	60
IV.2.2 - Imagens de Microscópio Digital.....	64
IV.3 - Acompanhamento do Potencial à Circuito Aberto ao longo do Tempo de Imersão	70
IV.4 - Impedância Eletroquímica	73
IV.4.1 - Lote I.....	73
IV.4.2 - Lote III.....	75
IV.4.3 - Lote IV.....	77
IV.5 - Ensaio de Polarização Potenciodinâmica	79
IV.6 - Medição de pH.....	81
IV.7 - Análise da Concentração de Alumínio no Néctar	82
Capítulo V - Conclusões	85
Capítulo VI - Considerações Finais e Sugestões para Trabalhos Futuros	87
Capítulo VII - Referências Bibliográficas	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma simplificado do Processo Bayer de produção de alumina. (Fonte: ABAL (2017i).)	8
Figura 2 - Sistema do Processo Hall-Hérault. (Fonte: ABAL (2017i).)	9
Figura 3 - Capacidade de produção e produção efetiva de latas de alumínio para bebidas no Brasil – 1997 a 2016 (em bilhões de unidades). (Fonte: adaptado de ABRALATAS (2017b).)	11
Figura 4 - Vendas de latas de alumínio para bebidas no Brasil – 1990 a 2016 (em bilhões de unidades). (Fonte: adaptado de ABRALATAS (2017d).).....	12
Figura 5 - A importância da lata para a indústria do alumínio no Brasil – 2015 (Em milhares de toneladas e em %). (Fonte: adaptado de ABRALATAS (2017e).).....	12
Figura 6 - Exemplo de lata de alumínio.	13
Figura 7 - Mundo: Índices de reciclagem da lata de alumínio para bebidas – 1991 a 2016 (em %). (Fonte: adaptado de ABRALATAS (2017c).).....	16
Figura 8 - Brasil: Índices de reciclagem de embalagens – 1997 a 2015 (em %). (Fonte: adaptado de ABRALATAS (2017i).).....	17
Figura 9 - Reação de formação da epóxi resina diglicil éter de bisfenol A (DGEBA) (3) a partir de bisfenol A (1) e epícloridina (2). (Fonte: GEUEKE (2016).)	25
Figura 10 - Corrente e tensão em função do tempo. (Fonte: adaptado de LOVEDAY et al. (2004).)	31
Figura 11 - Exemplo de representação de Bode. (Fonte: adaptado de ORAZEM E TRIBOLLET (2008).)	32
Figura 12 - Representação na forma de vetor (coordenadas polares). (Fonte: adaptado de LOVEDAY et al. (2004).).....	32
Figura 13 - Representação no plano complexo (coordenadas cartesianas). (Fonte: adaptado de LOVEDAY et al. (2004).).....	33
Figura 14 - Exemplo de representação de Nyquist. (Fonte: adaptado de BARD e FAULKNER (1944).).....	34
Figura 15 - O circuito equivalente a uma célula de Randles. (Fonte: adaptado de LOVEDAY (2004).).....	37
Figura 16 - Diagrama de Bode para um circuito de Randles. (Fonte: adaptado de LOVEDAY (2004).).....	38

Figura 17 - Diagrama de Nyquist para um circuito de Randles. (Fonte: adaptado de BARD e FAULKNER (1944).).....	38
Figura 18 - Ilustração da polarização anódica e catódica de um eletrodo. (Fonte: PONTE (2017).).....	41
Figura 19 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos: i_a é positivo e i_c é negativo. (Fonte : PONTE (2017).)	43
Figura 20 - Polarização de concentração num eletrodo metálico, mostrando as densidades de corrente limite anódica (i_L^a) e catódica (i_L^c). (Fonte: PONTE (2017).) ..	45
Figura 21 - Esquemática da curva de polarização para metal que apresenta transição anti-passiva. (Fonte: adaptado de PONTE (2017).)	46
Figura 22 - Demonstração de como um metal pode apresentar tanto propriedade de corrosão ativa quanto passivação. (Fonte: adaptado de PONTE (2017).).....	47
Figura 23 - Diagrama de equilíbrio potencial-pH para um sistema alumínio-água a 25°C. (Fonte: adaptado de POURBAIX (1974).).....	48
Figura 24 – Exemplo de curvas de polarização com a formação de pites para três tipos de aço. (Fonte: CASTELETTI et al. (2010).).....	49
Figura 25 - Corpos de prova da célula Intactos do Lote I.	51
Figura 26 - Corpos de prova da célula Lixados do Lote III.	52
Figura 27 - Aspecto do néctar de uva no 1º dia de experimento das células do Lote I. .	56
Figura 28 - Aspecto do néctar de uva no 28º dia de experimento das células (da esquerda para a direita) Controle, Lixados e Intactos do Lote I.....	56
Figura 29 - Fungos formados no 13º dia na célula Controle do Lote I.	57
Figura 30 - Fungos formados no 18º dia da célula Controle do Lote I.	57
Figura 31- Aspecto do néctar de uva no 1º dia de experimento do Lote III.....	58
Figura 32 - Aspecto do néctar de uva no 28º dia de experimento das células (da esquerda para a direita) Lixados, Controle e Intactos do Lote III.	58
Figura 33 - Membrana gelatinosa formada no 18º dia de experimento na superfície do néctar da célula Lixados do Lote IV.....	59
Figura 34 - Aspecto dos corpos de prova após o término do experimento do Lote I das células: A) Intactos; B) Controle e C) Lixados.	60
Figura 35 - Aspecto da face traseira dos corpos de prova após o término do experimento do Lote I das células: A) Intactos; B) Controle e C) Lixados.	61

Figura 36 - Aspecto dos corpos de prova após o término do experimento do Lote III das células: A) Intactos; B) Controle e C) Lixados.	62
Figura 37 - Aspecto da face traseira dos corpos de prova após o término do experimento do Lote III das células: A) Intactos; B) Controle e C) Lixados.....	63
Figura 38 - Aspecto dos corpos de prova após o término do experimento do Lote IV das células: A) Intactos; B) Controle e C) Lixados.	63
Figura 39 - Aspecto da face traseira dos corpos de prova após o término do experimento do Lote IV das células: A) Intactos; B) Controle e C) Lixados.	64
Figura 40 - Corpos de prova do Lote I. 1) Amostra da lata antes da imersão. Corpos de prova após o término do experimento das células 2) Intactos, 3) Controle e 4) Lixados. Imagens com aumentos de A) 101x, B) 600x e C) 1011x.....	65
Figura 41 - Imagens em 3 dimensões, com um aumento de 1011x, de pites encontrados após o término do experimento do Lote I nos corpos de prova das células A) Controle e B) Lixados.	66
Figura 42 - Corpos de prova do Lote III. 1) Amostra da lata antes da imersão. Corpos de prova após o término do experimento das células 2) Intactos, 3) Controle e 4) Lixados. Imagens com aumentos de A) 101x, B) 600x e C) 1011x.....	67
Figura 43 - Imagens em 3 dimensões, com um aumento de 1011x, de pites encontrados após o término do experimento do Lote III nos corpos de prova das células A) Controle e B) Lixados.	68
Figura 44 - Corpos de prova do Lote IV. 1) Amostra da lata antes da imersão. Corpos de prova após o término do experimento das células 2) Intactos, 3) Controle e 4) Lixados. Imagens com aumentos de A) 101x, B) 600x e C) 1011x.....	69
Figura 45 - Imagens em 3 dimensões, com um aumento de 1011x, de pites encontrados após o término do experimento do Lote IV nos corpos de prova das células A) Controle e B) Lixados.	70
Figura 46 - Acompanhamento dos Potenciais a Circuito Aberto ao longo do tempo para os corpos de prova do Lote I.	71
Figura 47 - Acompanhamento dos Potenciais a Circuito Aberto ao longo do tempo para os corpos de prova do Lote III.....	71
Figura 48 - Acompanhamento dos Potenciais a Circuito Aberto ao longo do tempo para os corpos de prova do Lote IV.	72
Figura 49 - Diagrama de Bode da célula Intactos do Lote I.....	74
Figura 50 - Diagrama de Nyquist da célula Intactos do Lote I.	74

Figura 51 - Diagrama de Bode da célula Intactos do Lote III.	76
Figura 52 - Diagrama de Nyquist da célula Intactos do Lote III.	76
Figura 53 - Diagrama de Bode da célula Intactos do Lote IV.	78
Figura 54 - Diagramas de Nyquist da célula Intactos do Lote IV.	78
Figura 55 - Curvas de polarização da célula Lixados do Lote I.	79
Figura 56 - Curvas de polarização da célula Lixados do Lote III.	80
Figura 57 - Curvas de polarização da célula Lixados do Lote IV.	80
Figura 58 - Diagrama de Pourbaix para um sistema alumínio-água a 25°C com faixas de valores de pH e potenciais dos experimentos em destaque. (Fonte: adaptado de POURBAIX (1974).).....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Informação Nutricional e Valores Diários do Néctar de Uva	28
Tabela 2 - Lotes avaliados	50
Tabela 3 - Valores de pH para os Lotes I, III e IV	82
Tabela 4 - Valores da Concentração de Alumínio (em mg/L) para os Lotes I, III, IV...	82
Tabela 5 - Razões entre as concentrações de Al^{3+}	83

LISTA DE SIGLAS

ABAL	Associação Brasileira do Alumínio
ABRALATAS	Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alumínio
AC	Corrente Alternada
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BPA	Bisfenol A
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
DGEB A	Diglicil Éter de Bisfenol A
DOU	Diário Oficial da União
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FDA	U. S. Food and Drug Administration
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
IACS	International Annealed Copper Standard
IAI	International Aluminium Institute
JECFA	Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives
MERCOSUL	Mercado Comum do Sul
PET	Politereftalato de Etila
PTWI	Provisional Tolerable Weekly Intake
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
UV	Ultravioleta
VD	Valores Diários
WHO	World Health Organization

Capítulo I

Introdução e Objetivos

I.1 - Introdução

Nas últimas décadas, as embalagens de armazenamento de bebidas, que inicialmente eram feitas de aço, foram sendo substituídas por latas de alumínio. As primeiras latas de alumínio foram produzidas para este fim em 1959, por uma empresa americana. Já no Brasil, a produção foi iniciada apenas em 1989 (ABRALATAS, 2017a). Desde então, a produção praticamente só aumentou, atingindo-se a incrível marca de 22,7 bilhões de latas vendidas no Brasil em 2016 (ABRALATAS, 2017b). Além disso, atualmente as taxas de reciclagem de latas de alumínio giram em torno de 98% (ABRALATAS, 2017c).

O alumínio possui uma série de propriedades como leveza, alta condutibilidade, eficiente barreira contra a luz, impermeabilidade ao oxigênio e à umidade e infinita reciclabilidade (ABAL, 2017a). Tudo isso faz com que esse elemento seja utilizado em diversas aplicações, dentre elas o seu uso como constituinte de embalagens de alimentos, como as latas de bebidas.

Mas, apesar de todas as vantagens na utilização do alumínio para acondicionar alimentos, estudos recentes têm apontado uma possível relação do acúmulo deste elemento no organismo humano com o desenvolvimento de desordens neurológicas, como o Alzheimer. O alumínio forma uma camada de passivação em sua superfície, que protege o mesmo de processos corrosivos. Entretanto, essa camada se forma apenas em pHs entre 4 e 8,5, sendo este elemento muito susceptível à corrosão em pHs ácidos, como é o caso do néctar de uva utilizado no presente trabalho. Esses fatores levantam uma discussão sobre a segurança da utilização do alumínio para o armazenamento de produtos alimentícios (JORGE, 2013).

A corrosão é resultado de interações químicas e/ou físicas entre o material e o ambiente no qual ele está exposto. A corrosão interna de embalagens que acondicionam alimentos pode ser causada tanto pela migração de metais da embalagem para o alimento como pela perda da integridade e qualidade dos produtos processados. A

migração de metais para o alimento pode causar reações indesejadas ao produto, como mudanças de coloração e catalisar processos de oxidação. Além disso, o alimento pode se tornar impróprio para o consumo se a concentração do metal estiver superior aos limites toleráveis (SOARES et al., 2016).

Os principais fatores que influenciam a taxa de corrosão do metal são o oxigênio dissolvido (diretamente relacionado ao ar/oxigênio contido no interior da embalagem), o pH, como já citado, a composição do produto, por exemplo sais dissolvidos, íons e moléculas, e as condições ambientais (temperatura) (SOARES et al., 2016). Em ligas de alumínio, o processo de corrosão é facilitado pelo contato com elementos menos eletronegativos como o cobre II (Cu^{2+}) e o cloreto (Cl^-). Além disso, alguns outros constituintes como pigmentos e íons metálicos também promovem a corrosão (DANTAS et al., 1999 apud SOARES et al., 2016).

Para evitar o contato direto do alimento com as embalagens metálicas e minimizar a interação entre eles, é aplicada uma resina orgânica sobre a superfície interna das latas. Essa resina deve possuir uma série de propriedades como uma boa adesão, flexibilidade, não serem tóxicas, resistência química e térmica e não alterarem as propriedades sensoriais do produto (JORGE, 2013). A corrosão dessas embalagens e a eficiência desse tipo de resina de proteção utilizada podem ser determinadas a partir de ensaios eletroquímicos, como a polarização e a espectroscopia de impedância eletroquímica.

A técnica de polarização permite determinar a taxa de corrosão de forma rápida. A interface eletrodo/solução é submetida a valores crescentes de sobrepotencial e assim, curvas de potencial *versus* densidade de corrente são obtidas em estado estacionário. Essas curvas podem ser utilizadas para a determinação da corrente e do potencial de corrosão (OLIVEIRA e BERTAZZOLI, 2011).

Já a espectroscopia de impedância eletroquímica pode dar uma indicação precoce de uma estabilidade de interação reduzida entre o revestimento e o metal da embalagem, sendo uma técnica não destrutiva. Essa interação pode ser reduzida por um desprendimento da resina seguida por processos de corrosão (HOLLAENDER, 1997). Nesta técnica, pequenas perturbações de voltagem AC são impostas ao sistema em um intervalo de frequências, medindo a corrente de resposta como uma função da

frequência e calculando a evolução de frequência da impedância. Esse sistema pode ser simplificado equiparando-o a um circuito elétrico equivalente (OLIVEIRA, 2012).

I.2 - Objetivos

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a resistência à corrosão de embalagem metálica de alumínio em contato com néctar de uva comercial.

E como objetivos específicos:

- Caracterizar alterações de parâmetros como pH e concentração de alumínio no néctar;
- Avaliar a influência do prazo de validade do néctar na resistência à corrosão das embalagens através de acompanhamento do potencial à circuito aberto com o tempo e de espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Identificar tendências de formação e/ou qualidade de camada óxida passiva sobre liga de alumínio (sem revestimento) quando exposta ao néctar com prazos de validade diferentes, através da técnica de polarização potenciodinâmica.

Capítulo II

Revisão Bibliográfica

II.1 - A Embalagem de Armazenamento do Néctar

II.1.1 - O Alumínio

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre, atrás do oxigênio e do silício. Estima-se que 8% da crosta terrestre seja composta por alumínio. Como esse elemento possui uma alta afinidade pelo oxigênio, ele não existe na natureza em sua forma metálica. Assim, os compostos de alumínio, principalmente os óxidos estão amplamente distribuídos na natureza (KING, 2001; TOTTEN e MACKENZIE, 2003).

O alumínio possui diversas propriedades que o tornam um dos materiais mais versáteis utilizados na indústria de uma forma geral. Dentre essas características é possível citar:

- Densidade específica – O alumínio é um material leve, sendo esta uma de suas principais características. Sua densidade específica é de cerca de $2,70 \text{ g/cm}^3$, que é aproximadamente 35% do peso do aço e 30% do peso do cobre;
- Ponto de fusão – O ponto de fusão do alumínio é de 660°C . Um valor baixo, quando comparado com o aço que possui um ponto de fusão da ordem de 1570°C ;
- Resistência à corrosão – O alumínio forma uma fina e invisível camada de óxido em sua superfície, característica que protege esse metal de processos oxidativos, ou seja, confere ao mesmo uma elevada resistência a corrosão;
- Condutibilidade elétrica – A condutividade elétrica do alumínio é de 62% da *International Annealed Copper Standard* (IACS). Essa propriedade aliada a sua baixa densidade faz com que um condutor de alumínio possa conduzir tanta corrente quanto um condutor de cobre duas vezes mais pesado e também proporcionalmente mais caro;
- Condutibilidade térmica – A condutibilidade térmica do alumínio é 4,5 vezes maior que a do aço;

- Refletividade – A refletividade do alumínio é maior do que 80%, permitindo uma ampla utilização em luminárias;
- Propriedade antimagnética – Como não é um material magnético, o alumínio é muito utilizado como proteção em elementos eletrônicos. Outra característica é que esse metal não produz faíscas e, em função disso, é utilizado na estocagem de substâncias inflamáveis ou explosivas, além de caminhões-tanque de transporte de combustíveis;
- Características de barreira – O alumínio proporciona uma barreira eficaz contra a luz, sendo também impermeável a ação da umidade e do oxigênio, propriedades que tornam a folha de alumínio um dos materiais mais versáteis na indústria de embalagens;
- Reciclagem – Uma das principais vantagens do alumínio é a dele ser infinitamente reciclável, sem a perda de suas propriedades físico-químicas (ABAL, 2017a).

Por possuir tantas vantagens, o alumínio é utilizado em uma gama de aplicações. Algumas delas são listadas a seguir.

- Utensílios domésticos, como panelas, assadeiras e acessórios;
- Móveis e artigos de decoração;
- Eletroeletrônicos, como painéis de alumínio, na forma de evaporadores, em freezers e geladeiras;
- Artigos esportivos, como em acessórios de bicicletas e aparelhos ergométricos;
- No setor automotivo e de transporte (maior consumidor de alumínio do mundo), estando presente em praticamente todos os sistemas e componentes utilizados na fabricação de veículos, como chapas, perfis, folhas, forjados e fundidos;
- Na indústria de construção civil, como em esquadrias, painéis de revestimento, estruturas para coberturas, fachadas envidraçadas, estruturas para fechamentos laterais, forros, divisórias, utensílios para a construção, box, andaimes, formas de alumínio para paredes de concreto, telhas e escoras;
- Embalagens de produtos farmacêuticos, de limpeza, cosméticos e higiene, bebidas e produtos alimentícios. A capacidade instalada de produção de

laminados no Brasil teve um crescimento significativo devido ao crescente consumo de latas de alumínio para bebidas;

- Na indústria elétrica, com os fios e cabos de alumínio;
- Máquinas e equipamentos, como em trocadores de calor, aquecedores solares, em tubulações para a agricultura e indústria, na fabricação de ferramentas para a mineração, em máquinas de impressão e têxteis. Além disso, na medicina e indústria química é muito empregado em vasos de reação, cilindros para gases e tubulações. É ainda utilizado na indústria de transformadores, relés, solenóides, condutores, capacitores e outros componentes, em bases para lâmpadas e chassis eletrônicos;
- Na forma de pó ou pasta, obtidos a partir da moagem do alumínio ou da atomização do metal líquido, o metal serve como matéria prima para indústrias do setor químico e de explosivos, mineração, siderúrgico, refratários e pigmentos, se transformando em diversas formas: de combustível sólido para foguetes a resinas epóxi. Além disso, o pó de alumínio tem outras aplicações importantes, como redutor em processos siderúrgicos, na produção de ferroligas e de anteligas; na produção de fogos de artifício e munições; em solda exotérmica; e em tintas metálicas;
- Na forma de óxidos e hidróxidos de alumínio são utilizados na produção de massas e tijolos refratários; de revestimentos e corpos cerâmicos, como velas de ignição para motores de combustão; de produtos abrasivos, como pastas de polir e cremes dentais; como retardantes de chama, por exemplo, os utilizados em isolantes elétricos; além de matéria-prima para a produção de espuma de poliuretano (ABAL, 2017b; ABAL, 2017c; ABAL, 2017d; ABAL, 2017e; ABAL, 2017f; ABAL, 2017g; ABAL, 2017h).

II.1.2 - A Extração do Alumínio

Apesar de ser um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, o beneficiamento físico do minério não é bem sucedido e um processamento químico é necessário para extrair a alumina pura de outros compostos associados a ela. Esse beneficiamento químico deve ser baseado na remoção seletiva do óxido de alumínio ou dos outros compostos. Entretanto, geralmente os outros óxidos são quimicamente

semelhantes e esse problema é ainda agravado pelo comportamento anfótero do alumínio, que torna muito difícil a remoção seletiva das impurezas. Assim, os processos de beneficiamento são geralmente baseados na dissolução do óxido de alumínio, sendo a dissolução em solução cáustica concentrada cineticamente favorável. Logo, os depósitos de minerais que contêm sílica em formas estruturais que se dissolvem em soluções cáusticas concentradas não podem ser utilizados (TOTTEN e MACKENZIE, 2003).

A bauxita é um minério que contém formas hidratadas de óxido de alumínio e é a fonte mais economicamente viável do beneficiamento químico para produção de alumina. Assim, historicamente, a produção comercial de alumínio tem sido baseada quase inteiramente no uso da bauxita. Esse óxido está presente em diversas formas estruturais diferentes, dependendo do número de moléculas de água de hidratação e também da forma cristalina. Além disso, o óxido hidratado encontra-se associado a pequenas quantidades de compostos de ferro, silício e titânio, além de traços de outros elementos (TOTTEN e MACKENZIE, 2003).

Os compostos de ferro ocorrem principalmente nas formas de hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), siderita (FeCO_3) e goethita ($\text{FeO}\cdot\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) e, os compostos de silício ocorrem nas várias formas estruturais do quartzo (SiO_2), assim como em sais duplos hidratados com alumina, como a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e haloisita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Já o titânio geralmente ocorre na forma de rutilo (TiO_2), mas também pode estar presente em pequenas quantidades de ilmenita (FeTiO_3) e anatase (TiO_2). Os compostos de ferro e titânio são insolúveis em soluções cáusticas e, portanto, não apresentam problema na dissolução seletiva de óxido de alumínio. A sílica na forma de quartzo também não representa um problema sério, já que tem apenas uma solubilidade limitada na solução de soda cáustica utilizada. Já a sílica nas formas de caulinita e haloisita, por ser solúvel, reduz o rendimento da alumina extraída. Assim, o conteúdo de sílica é comumente classificado como reativo e não reativo (TOTTEN e MACKENZIE, 2003).

Após a mineração, etapas posteriores de refino e redução resultam no alumínio puro, conforme descrito a seguir.

- Mineração

A bauxita precisa ser composta de, no mínimo, 30% de óxido de alumínio (Al_2O_3) aproveitável para tornar a produção de alumínio economicamente viável. Esse minério pode ser encontrado principalmente em três grupos climáticos: o mediterrâneo, o tropical e o subtropical, estando as reservas brasileiras entre as maiores do mundo e possuindo ótima qualidade. A mineração pode ser dividida em três etapas: remoção planejada da vegetação e do solo orgânico; retirada das camadas superficiais do solo (argilas e lateritas); beneficiamento. Nesta última etapa inicia-se a britagem, para redução de tamanho, com posterior lavagem com água do minério, para reduzir (quando necessário) o teor de sílica na parcela mais fina e por fim é feita a secagem do minério (ABAL, 2017i).

- Refino

Nesta etapa é obtida a alumina, que além de ser utilizada para a obtenção do alumínio primário, possui muitas outras aplicações, como citado anteriormente.

O processo Bayer é o mais utilizado para a produção de alumina e está exemplificado no fluxograma a seguir (Figura 1).

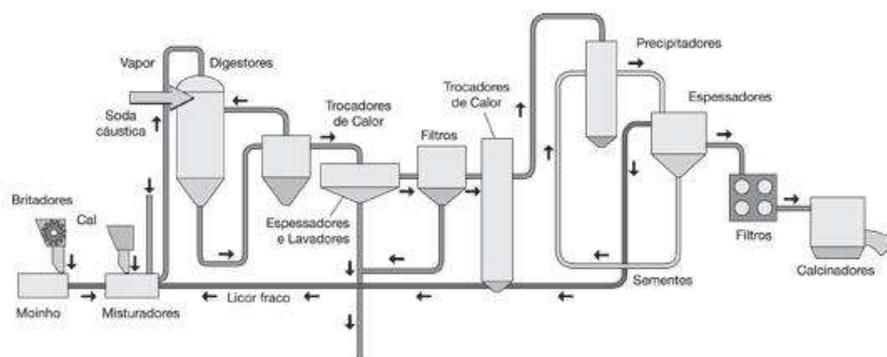


Figura 1 - Fluxograma simplificado do Processo Bayer de produção de alumina. (Fonte: ABAL (2017i).)

Nesse processo, inicialmente ocorre a moagem e dissolução da alumina em soda cáustica, que segue então para uma etapa de filtração, na qual o material sólido é

separado. O filtrado é concentrado para a cristalização da alumina e os cristais resultantes são secados, precipitados e calcinados com o fim de eliminar a água. A alumina pura é então obtida na forma de um pó branco e segue para o processo de redução (ABAL, 2017i).

- Redução

Nesta etapa, a alumina calcinada é reduzida em cubas eletrolíticas, a altas temperaturas, através do processo Hall-Héroult. Duas toneladas de alumina produzem uma tonelada de alumínio por esse processo de redução. Esse processo de transformação está esquematizado na Figura 2 a seguir (ABAL, 2017i).

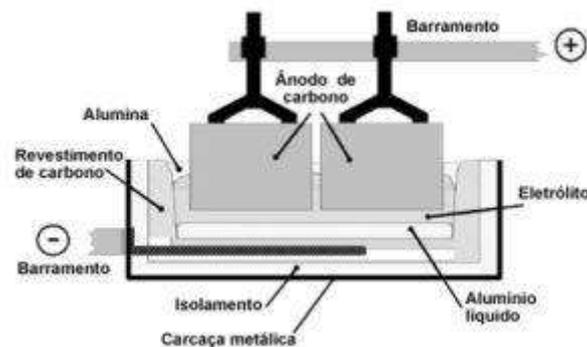


Figura 2 - Sistema do Processo Hall-Héroult. (Fonte: ABAL (2017i).)

Inicialmente a alumina é dissolvida em um banho de criolita fundida e fluoreto de alumínio em baixa tensão decompondo-se em oxigênio. O oxigênio se combina então com o anodo de carbono e se desprende na forma de dióxido de carbono e alumínio líquido precipita no fundo da cuba eletrolítica. O metal líquido é transferido para a refusão através de cadinhos e os lingotes, placas e tarugos de metal primário são produzidos (ABAL, 2017i).

II.1.3 - O Histórico do Setor de Latas de Alumínio

A história da utilização de latas de alumínio para o envase de bebidas não é muito antiga. As primeiras latas de alumínio para bebidas foram introduzidas no

mercado em 1959, pela cervejaria americana Coors e desde então a indústria de latas não parou mais de crescer. Em 1960 foi inventado o sistema *Easy Opening* para facilitar a abertura das embalagens, dispensando o uso de abridores de lata. Em 1967, as marcas Pepsi e Coca-Cola substituíram suas latas de aço por latas de alumínio, aumentando consideravelmente as vendas do produto. Em 1972, o sistema *multipack*, no qual doze latinhas eram embaladas juntas em uma caixa de papelão, foi introduzida pela Pepsi e em 1975 foi inventado o sistema de abertura *stay-on-tab*. Em 1985, a lata de alumínio já era a embalagem para bebidas com maior popularidade nos EUA e a partir daí foi sendo cada vez mais aperfeiçoada. Podem ser citados o surgimento dos anéis coloridos em 1995, das tampas com cores diferentes e abertura maior em 1997, das impressões nos anéis em 1999 e inovações nas técnicas de pinturas de rótulos no ano 2000, quando surgiu a tinta UV, que brilha no escuro, e a tinta termocrômica, que muda de cor quando a bebida está gelada (ABRALATAS, 2017a).

A utilização desse tipo de embalagem no Brasil é ainda mais recente. Somente em 1982 o país se tornou autossuficiente na fabricação de alumínio primário, o que foi fundamental para a implantação de fábricas de chapas e, como consequência, de latas de alumínio para bebidas. Em 1986, a Alcan Alumínio Ltda. instalou um laminador a quente em uma unidade industrial no Estado de São Paulo, o que possibilitou que em 1988, depois de aperfeiçoadas tecnicamente e avaliadas em dois laboratórios no exterior, as chapas de alumínio para latas começassem a ser produzidas no Brasil. Finalmente, em 1989, surgiu em Minas Gerais a primeira fábrica de latas de alumínio do Brasil, a Latas de Alumínio S.A. Latasa. Desde então diversas outras fábricas foram surgindo. As indústrias americanas Crown Cork Embalagens e American National Can Ltda. passaram a operar no país em 1996, em São Paulo e Minas Gerais, respectivamente, e, em 1997, a americana Latapack-Ball Embalagens Ltda., uma *jointventure* com a Ball Corporation, iniciou suas operações em São Paulo. Já no ano 2000, a Rexam adquiriu a American National Can Ltda. e criou a Rexam do Brasil (ABRALATAS, 2017a).

Atualmente, as maiores empresas globais no mercado de latas para bebidas são a Ball, que adquiriu a Rexam em junho de 2016 e é a fabricante das latas de alumínio utilizadas no presente trabalho, a Crown, MMC e Can Pack (GEUEKE, 2016).

A partir dos gráficos a seguir é possível observar o crescimento do setor de bebidas no país. Na Figura 3 é mostrada a evolução da capacidade de produção e da produção efetiva de latas de alumínio para bebidas no Brasil entre os anos de 1997 a 2016. Observa-se que os valores mais que dobraram ao longo do período, já que a capacidade de produção aumentou de 11,5 para 28 bilhões de unidades e a produção efetiva passou de 7,1 para 25,4 bilhões de unidades. Além disso, observa-se que os valores apresentaram crescimento praticamente ao longo de todo o período.

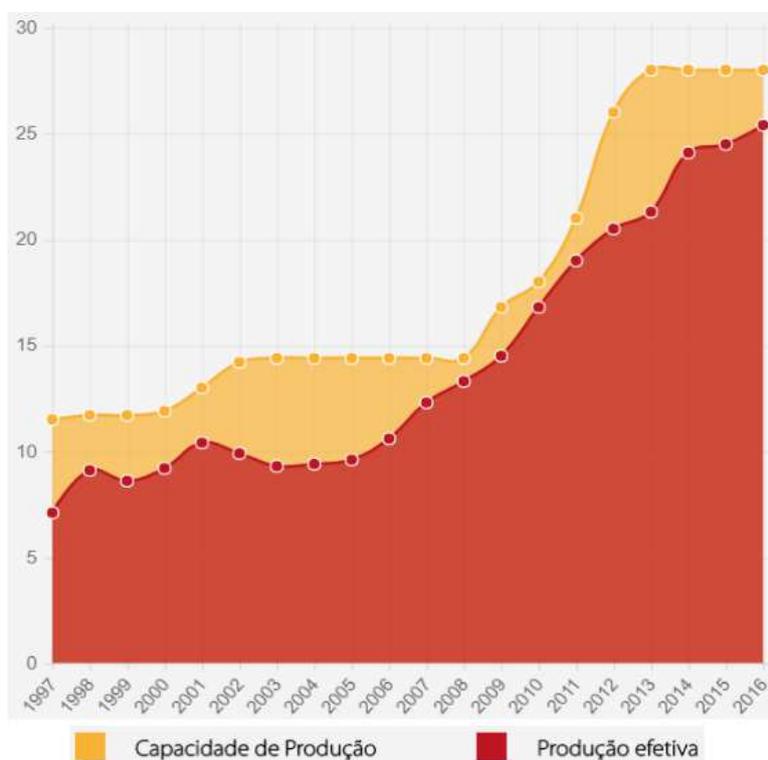


Figura 3 - Capacidade de produção e produção efetiva de latas de alumínio para bebidas no Brasil – 1997 a 2016 (em bilhões de unidades). (Fonte: adaptado de ABRALATAS (2017b).)

Já na Figura 4, a seguir, é mostrada a evolução das vendas de latas de alumínio para bebidas no Brasil de 1990 a 2016, que passaram de 0,4 no início do período a 22,7 bilhões de unidades vendidas no último ano, atingindo seu pico de vendas em 2015, com 23,6 bilhões de unidades vendidas. Novamente, o gráfico mostra que há um crescimento praticamente ao longo de todo o período.

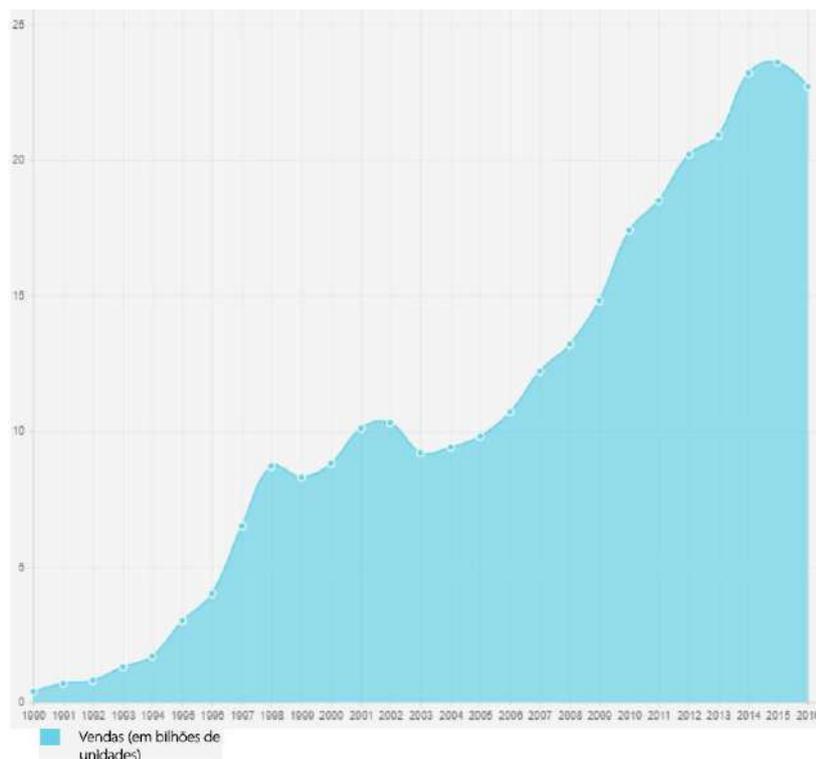


Figura 4 - Vendas de latas de alumínio para bebidas no Brasil – 1990 a 2016 (em bilhões de unidades). (Fonte: adaptado de ABRALATAS (2017d).)

A Figura 5, a seguir, compara o consumo de alumínio no Brasil para diferentes finalidades no ano de 2015. É possível observar que as latas são responsáveis por 22,8% do uso total de alumínio e 63,4% das 471 mil toneladas provenientes de embalagens, ou seja, uma parcela expressiva do consumo de alumínio no Brasil se deve à indústria de latas.

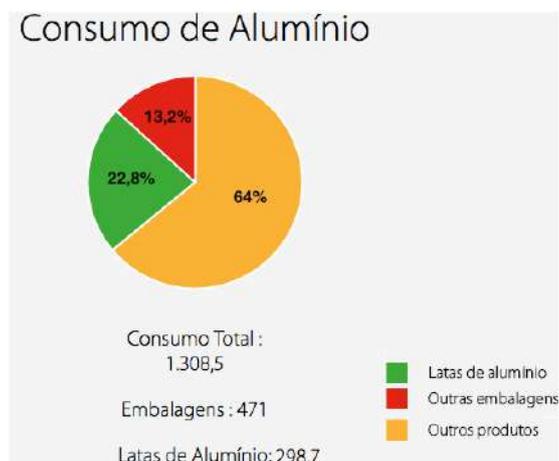


Figura 5 - A importância da lata para a indústria do alumínio no Brasil – 2015 (Em milhares de toneladas e em %). (Fonte: adaptado de ABRALATAS (2017e).)

II.1.4 - A Composição da Embalagem

A lata utilizada na armazenagem do néctar é composta pelas seguintes partes (Figura 6):



Figura 6 - Exemplo de lata de alumínio.

- **Corpo** – região central da lata. Possui uma espessura de 0,0001 polegadas, sendo mais espessa na parte inferior, para maior segurança. Ele resiste a uma pressão interna de 90 libras/polegada quadrada e pode suportar 250 libras de peso. A liga da série 3000 que constitui o corpo contém 1% de magnésio, 1% de manganês, 0,4% de ferro, 0,2% de silício e 0,15% de cobre;
- **Pescoço** – região mais estreita na parte superior do corpo que acomoda a tampa;
- **Flange** – é a parte superior da lata;
- **Tampa** – pode ser responsável por 25% do peso total da lata e consiste em uma liga da série 5000 que contém menos manganês e mais magnésio do que o corpo da lata, o que a torna mais forte. Para tornar a lata mais leve, a tampa é feita com um diâmetro menor do que o corpo;
- **Rebite** – parte da tampa utilizada para fixar o anel. É feita curvando-se o centro da tampa ligeiramente para cima, que em seguida é puxada para formar o rebite;
- **Anel** – peça fixada ao rebite, utilizada para abrir a lata;
- **Base** – Fundo da lata. Possui a forma convexa para resistir à pressão interna.

(ABRALATAS, 2017f).

II.1.5 - A Fabricação da Embalagem

A tampa e o corpo da lata não são fabricados na mesma linha de montagem. São feitos separadamente e a tampa é recravada no corpo da lata em determinado momento no processo de envasamento da bebida. A produção do corpo da embalagem é feita de acordo com as seguintes etapas:

- 1) **Formação do copo** – Chapas de alumínio na forma de bobinas são introduzidas numa máquina de prensagem de copos, que corta milhares de discos por minuto e os transforma em copos rasos. O que sobra desta etapa é reciclado para a produção de novas chapas;
- 2) **Formação do corpo e apara** – O corpo raso segue para a máquina *BodyMaker*, sendo submetido a uma série de anéis de precisão, cada um levemente menor que o anterior. Este movimento reduz a espessura da parede do copo, o torna mais longo e forma o fundo da lata. Depois as latas passam pelo equipamento *Trimmer*, que apara a borda superior dos copos já esticados, deixando todos eles com o mesmo comprimento nominal;
- 3) **Lavagem e secagem** – Após nivelamento os corpos passam por uma lavagem interna e externa de alta eficiência, visando à remoção de partículas e resíduos provenientes do processo de formação do copo. Depois as latas passam por um forno de secagem;
- 4) **Impressão do rótulo e revestimento externo** – Os rótulos são impressos nos corpos lavados e secos pelo processo de flexografia (litografia) que pode utilizar até oito cores, aplicadas em um mesmo movimento. Em seguida, quase simultaneamente, a lata recebe uma camada externa de verniz incolor, para dar um acabamento melhor, brilho e evitar que a tinta descasque. Além disso, recebe outra camada no fundo para garantir a mobilidade da lata;
- 5) **Secagem, curagem e revestimento interno** – Após a rotulagem, as latas passam por um forno com o fim de curar o verniz de proteção externa. Em seguida, o verniz interno é aplicado, com o intuito de garantir que o líquido envasado não entre em contato com a superfície metálica, evitando assim oxidações ou alterações no sabor da bebida. Depois as latas são levadas novamente a um forno para secagem e curagem do verniz interno;
- 6) **Formação do pescoço** – O corpo rotulado passa pelo processo de formação do pescoço (*Necker*), no qual a extremidade aberta do corpo é submetida a uma

pressão que diminui o diâmetro da abertura, formando o pescoço e o perfil da borda, para que a tampa, após o envase, possa ser encaixada e recravada;

- 7) **Controle de qualidade** – Em cada etapa de formação da lata há um processo de controle de qualidade e no estágio final é realizada uma série de testes adicionais. Dentre eles está o feixe de luz de alta intensidade com câmeras de inspeção interna e externa, onde são detectados os mínimos defeitos. As latas com defeitos são automaticamente excluídas;
- 8) **Paletização** – Depois de prontas e inspecionadas, as latas são embaladas para armazenagem e transporte, empilhadas em *pallets* (ABRALATAS, 2017g).

Já a produção da tampa é feita de acordo com as etapas a seguir:

- 1) **Formação da tampa básica** – Na prensa, é cortado um disco que é moldado através de várias etapas. Depois é formada a reborda, numa etapa em que são moldadas as partes da tampa que irão garantir sua recravação, ou seja, sua fixação na lata;
- 2) **Aplicação do composto selante** – As tampas básicas recebem uma quantidade controlada de selante, sobre uma área específica da reborda. Esse selante ajuda a garantir a perfeita vedação no momento da recravação, evitando vazamentos ou perda de gás;
- 3) **Formação do anel e conversão da tampa básica em tampa acabada** – Esta etapa envolve operações minuciosas de conformação do metal para a formação dos relevos, do rebite para a sustentação do anel e da linha de corte que permite a abertura da tampa. É uma etapa complexa e exige um controle rigoroso (ABRALATAS, 2017h).

II.1.6 - A Reciclagem do Alumínio

Uma das principais vantagens da utilização da lata de alumínio como embalagem é a possibilidade de reciclagem. O alumínio pode ser infinitamente reciclado sem perder suas características físico-químicas. Além disso, o processo de reciclagem desse elemento é muito sustentável, pois utiliza apenas 5% da energia elétrica e, segundo o *International Aluminium Institute* (IAI), libera apenas 5% das emissões de gases do efeito estufa em comparação com a produção do metal a partir da

bauxita. Outra vantagem é a de diminuir o lixo gerado que iria para aterros sanitários e também gerar empregos para pessoas que vivem da atividade (ABAL, 2017j).

Só no ano de 2015, o Brasil reciclou 602 mil toneladas de alumínio, sendo 292,5 mil toneladas referentes à sucata de latas de alumínio para bebidas. Esse montante correspondeu a 97,9% do total de latas consumidas naquele ano. Além disso, em 2016, somente a compra de latas usadas injetou cerca de R\$ 947 milhões na economia nacional, com 280 mil toneladas de latas de sucata recicladas. Uma lata atualmente é comprada, utilizada, coletada, reciclada, envasada e volta para as prateleiras para consumo em apenas 60 dias (ABAL, 2017k; ABAL, 2017l).

O gráfico da Figura 7, a seguir, para o período de 1991 a 2016, mostra que o Brasil é líder em reciclagem de latinha desde 2001, apresentando seu maior índice em 2014, com 98,4% de latinhas recicladas.

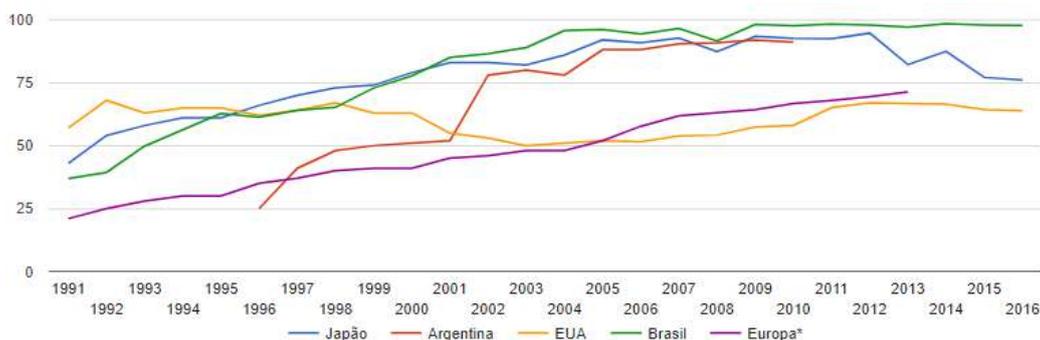


Figura 7 - Mundo: Índices de reciclagem da lata de alumínio para bebidas – 1991 a 2016 (em %). (Fonte: adaptado de ABRALATAS (2017c).)

Já o gráfico da Figura 8, a seguir, compara os índices de reciclagem de diversos tipos de embalagens no Brasil, sendo elas: embalagens de vidro, latas de aço para bebidas, latas de alumínio para bebidas, embalagens PET e embalagens cartonadas. É possível constatar a partir desse gráfico que o índice de reciclagem das latas de alumínio é bem superior ao das outras embalagens.

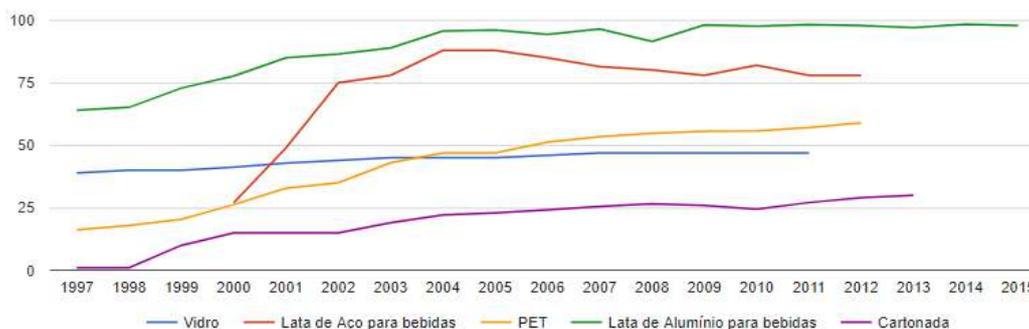


Figura 8 - Brasil: Índices de reciclagem de embalagens – 1997 a 2015 (em %). (Fonte: adaptado de ABRALATAS (2017i).)

O processo de reciclagem se dá em várias etapas. Após o consumo, as latas são coletadas por catadores autônomos, cooperativas, sucateiros e outros intermediários. A sucata chega aos recicladores na forma de fardos e inicialmente passa por um forno a 550°C para a remoção de vernizes, tintas e óleos. Após essa etapa, o material é fundido a 650°C e despejado em lingoteiras para solidificação ou em painéis para transporte em estado líquido. Nessa fase, são adicionadas sobras de alumínio oriundas de processos industriais de fabricação da chapa e das latas, além de alumínio primário para correção da liga. Por fim, o alumínio fundido é transformado em placas, para serem laminadas em chapas, bobinadas e transportadas até as empresas fabricantes de latas (CEMPRE, 2017).

O processo de reciclagem de latas de alumínio possui algumas limitações. Por exemplo, as latas misturadas com o resto do lixo podem estar contaminadas com excesso de umidade, vidro, plástico, matéria orgânica, outros metais e areia, o que dificulta sua recuperação, ou podem apresentar oxidação nos aterros. O teste magnético é a melhor técnica para garantir a ausência de ferro, que não pode estar presente na sucata. Outra possibilidade é fazer a seleção por meio de parâmetros como peso, cores e testes químicos. Além disso, durante o processo de fundição do alumínio a 650°C, podem ser gerados compostos orgânicos voláteis oriundos de tintas ou vernizes e material particulado, ou o material pode ser transformado em liga ou óxido de alumínio. Antes dos fardos serem descarregados nas recicladoras, os veículos que os transportam devem passar por um detector de radioatividade e só após aprovados os fardos são desmanchados e picotados. Em seguida, as etapas de separação eletromagnética e por diferença de densidade removem os componentes que não forem o alumínio (CEMPRE, 2017).

II.1.7 - A Migração de Alumínio para o Néctar

Uma preocupação com a utilização de embalagens metálicas para o acondicionamento de alimentos é a de que haja uma migração de metais presentes na embalagem para o alimento. Geralmente o alumínio é considerado seguro para o contato alimentar, entretanto há um interesse em se conhecer seu teor na dieta humana em função de estudos terem apontado a possibilidade desse elemento estar relacionado com desordens neurológicas, como o Alzheimer (JORGE, 2013).

Além disso, o alumínio é um metal sensível à corrosão e seu comportamento depende da natureza do meio. Um dos fatores determinantes para o comportamento do alumínio e suas ligas em meio aquoso é o pH. O alumínio forma uma zona de passivação, ou seja, um filme contínuo de óxido de alumínio anidro ou hidratado que protege o metal, formando uma barreira na interface do metal com o meio aquoso. Essa camada de passivação se forma entre pH 4,0 e 8,5. Quando o pH do meio está próximo do pH neutro, essa camada de passivação se torna mais estável e a medida que o pH se torna mais ácido ou mais básico essa estabilidade vai diminuindo (JORGE, 2013).

A Anvisa aprovou o “Regulamento Técnico sobre Disposições para Embalagens, Revestimentos, Utensílios, Tampas e Equipamentos Metálicos em contato com Alimentos”, em uma resolução de 22 de março de 2007 (BRASIL, 2007). Nessa resolução, há uma lista de materiais que podem ser empregados em embalagens e equipamentos metálicos e um desses itens é: “Alumínio tecnicamente puro e suas ligas”. Além disso, o Brasil segue o “Regulamento Técnico Mercosul sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos”, aprovado pela Anvisa e publicado no DOU da RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013 (BRASIL, 2013a). Neste regulamento estão presentes os componentes inorgânicos considerados contaminantes e seus limites máximos em cada tipo de alimento. Entretanto, o alumínio não é citado como um contaminante em nenhuma parte do regulamento. Assim, não existe na legislação brasileira um limite de teor de alumínio em alimentos.

Entretanto, uma Ingestão Semanal Tolerável Provisória de 2mg/kg de peso corpóreo (*Provisional Tolerable Weekly Intake - PTWI*) foi estabelecido pelo *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives* (JECFA) em 2011. O JECFA é um comitê científico internacional especializado administrado pela *Food and Agriculture*

Organization of the United Nations/World Health Organization (FAO/WHO). Dentre as suas atribuições está a avaliação do risco e segurança de contaminantes de aditivos para alimentos (WHO, 2011; FAO, 2017). Além disso, de acordo com a agência americana *U. S. Food and Drug Administration (FDA)*, a ingestão diária de alumínio para o homem de todas as fontes alimentares pode variar de 10 a 100 mg por dia, sendo o consumo neste nível considerado seguro (FDA, 2018 apud THE ALUMINIUM ASSOCIATION, 2018).

II.1.8 - O Alumínio como Possível Causador do Alzheimer

Como já citado, uma desvantagem da utilização do alumínio é que a exposição ao mesmo tem sido apontada como um agravante para o desenvolvimento da doença de Alzheimer. O Alzheimer é uma deterioração mental progressiva e tem como sintomas a perda de memória, distúrbios visuais, incapacidade de calcular, confusão e desorientação. A doença afeta principalmente pessoas idosas. Dentre as características neuropatológicas ocorrem a atrofia cortical e subcortical, formação de emaranhados neurofibrilares intraneuronais, deposição de peptídeo beta-amilóide na forma de placas neuríticas ou placas senis, formação de fios de neuropil, perda de função sináptica, estresse oxidativo e apoptose (morte celular), levando à perda neuronal. Os fatores etiológicos da doença não são claramente conhecidos, embora hipóteses não comprovadas incluam genética, estresse oxidativo, agentes infecciosos, traumatismo craniano e fatores ambientais, incluindo toxicidade de alumínio (GUPTA et al., 2005).

Entretanto, o mecanismo da toxicidade do alumínio ainda não é definido. Evidências sugerem que traços de metais desempenham um papel crucial no funcionamento do cérebro e uma perturbação no equilíbrio desses metais pode causar eventos associados com a doença de Alzheimer. O alumínio nunca demonstrou ter algum tipo de função biológica definida, sugerindo que o elemento possui propriedades neutras ou incompatíveis com os processos da vida (GUPTA et al., 2005).

Diversos estudos já foram realizados em animais e humanos, revelando os efeitos neurotóxicos do alumínio. Um estudo publicado em 1965 demonstrou que injeções de sais de alumínio em cérebros de coelhos levavam a formação de emaranhados neurofibrilares que pareciam ser similares aos emaranhados formados na

doença de Alzheimer (Klatzo et al., 1965). Os resultados foram replicados em gatos por Crapper et al. em um estudo publicado em 1973. Desde então diversos estudos levantaram a hipótese do alumínio como possível causa da doença de Alzheimer. Por exemplo, estudos têm mostrado que o alumínio aumenta a agregação da proteína beta-amilóide e essa proteína agregada forma depósitos fibrilares na superfície dos neurônios (KAWAHARA et al., 2001). E, além disso, estudos apontam que a agregação dessa proteína aumenta a sua neurotoxicidade (COTMAN et al., 1992). Assim, a hipótese de que o alumínio possa acumular no cérebro com a idade e influenciar na neurotoxicidade dessa proteína é plausível (KAWAHARA et al., 2001).

Além disso, emaranhados neurofibrilares intraneuronais são as características mais consistentes da doença de Alzheimer encontradas após a morte do paciente. Eles consistem em proteínas fibrilares fosforiladas agregadas dentro do citoplasma neuronal e são compostos de filamentos helicoidais emparelhados de proteínas tau. Essa proteína é ligada por microtúbulos em neurônios saudáveis e é essencial para a forma e função do citoesqueleto neuronal (GUPTA et al., 2005). Estudos indicaram que o alumínio induz as proteínas a se agregarem, retardando sua proteólise (SHIN et al., 1994).

Um outro agravante é o alumínio causar danos oxidativos no cérebro através do ferro. O íon Al^{3+} pode intensificar a peroxidação lipídica iniciada com o íon Fe^{2+} . Este efeito é em grande parte devido ao alto poder de polarização do íon Al^{3+} , que provoca a compressão da cadeia de ácidos graxos ao interagir com as porções de fosfolípidos da membrana (ZATTA et al., 2002).

Mais recentemente, um estudo publicado em 2016 fez uma análise estatística para investigar se a exposição crônica ao alumínio está associada com o aumento do risco de desenvolvimento da doença de Alzheimer. Foi realizada uma busca em 4 bases de dados de estudos relevantes sobre o tema até junho de 2015 e 8, dos 901 estudos encontrados, atenderam aos critérios e foram selecionados para a análise. Os resultados mostraram que indivíduos expostos cronicamente ao alumínio foram 71% mais propensos a desenvolver a doença. O achado sugere então, que a exposição crônica ao alumínio está associada ao aumento do risco de desenvolver o Alzheimer (WANG et al., 2016).

Assim, se esse metal é o único fator para o desenvolvimento da doença e se também é um fator para o desenvolvimento de todos os casos de Alzheimer ainda é discutível. As causas específicas para o surgimento da doença ainda são desconhecidas. Porém, a hipótese do alumínio, juntamente com outras continua a sobreviver. O acúmulo de alumínio pode ocorrer em fases posteriores da doença, logo o alumínio pode não ser responsável pelo início do desenvolvimento da mesma, mas suspeita-se que no mínimo ele aumente o processo degenerativo. Além disso, o alumínio se acumula em alguns, mas não em todos os cérebros degenerados. Então, ele pode ser pensado como uma causa, juntamente com outros fatores combinados, por exemplo uma susceptibilidade genética para o desenvolvimento da doença (GUPTA et al., 2005).

II.2 - O Revestimento Interno da Lata

Como já descrito, durante a fabricação da lata de alumínio, é aplicado um verniz, tanto na sua parte interna, quanto na externa. Isso ocorre com a maior parte das embalagens metálicas e esses revestimentos possuem de 1 a 10 μm de espessura (OLDRING e NEHRING, 2007). O verniz é um revestimento orgânico e tem como função minimizar as possíveis interações entre os metais presentes na embalagem e os produtos acondicionados pela mesma. Esses vernizes devem possuir uma série de características, como resistir aos tratamentos térmicos e a deformações mecânicas, não apresentarem nenhum risco de toxicidade nem transmitirem qualquer odor ou sabor ao produto, possuir fácil aplicação e secagem, flexibilidade, resistência à abrasão, resistência química, boa aderência e baixo custo (JORGE, 2013).

Uma exceção são as latas de aço (folha de flandres), que não utilizam revestimentos internos para a armazenagem de sucos e frutas ácidas e de coloração clara, por exemplo, abacaxi, peras e pêssegos. Isso se deve ao fato de que a lata é mais facilmente oxidada do que o alimento, evitando assim, o escurecimento e alteração de sabor causada pela oxidação das frutas (GEUEKE, 2016).

Os revestimentos internos são tipicamente de coloração dourada, branca, cinza ou aparecem aluminizados. Revestimentos exteriores muitas vezes têm uma aparência clara ou dourada. As latas de bebidas geralmente possuem impressões no exterior da

própria lata, enquanto a maioria das latas de alimentos possuem uma etiqueta impressa que é colada com adesivos (GEUEKE, 2016).

II.2.1 - Os Tipos e Características dos Revestimentos

A composição dos revestimentos consiste em uma ou várias resinas base (termoplástica ou termoendurecível), diversos pigmentos e aditivos, além de solventes que são necessários à fabricação e aplicação e que serão eliminados durante o processo de secagem. Assim, após aplicados, esses revestimentos formam uma película aderente, transparente (incolor ou dourada) ou opaca sobre o metal (JORGE, 2013).

Existem diversos tipos de resinas, diferindo nas composições químicas principais, processos de produção, custos e propriedades técnicas. No entanto, apenas um pequeno número de grupos de substâncias químicas é utilizado na produção. A alta diversidade de revestimentos é causada por variações e combinações de resinas e aumentada ainda mais pelo número de possíveis agentes de reticulação e aditivos (OLDRING e NEHRING, 2007). As mais utilizadas pertencem às famílias das oleorresinosas, fenólicas, epóxi, epoxifenólicas, poliésteres, organossóis, acrílicos, vinílicos e poliolefinas (GEUEKE, 2016; JORGE, 2013).

Os vernizes oleorresinosos foram os primeiros a serem utilizados para o revestimento de latas. Eles são constituídos de misturas de óleos e resinas extraídas de plantas, sendo assim compostos naturais. Eles são flexíveis e facilmente aplicados, mas não aderem bem a superfícies metálicas e precisam de longos tempos de cura. Outro ponto negativo é que tem sido relatado que esse tipo de revestimento altera as propriedades organolépticas dos alimentos. No entanto, eles possuem uma boa resistência a ácidos e baixo custo, embora não sejam resistentes à sulfuração. Por ter uma resistência à corrosão limitada, seu uso é restrito a alimentos que não sejam muito corrosivos, por exemplo diferentes tipos de feijão. Esse tipo de verniz foi substituído com o desenvolvimento de resinas sintéticas (GEUEKE, 2016; JORGE, 2013).

Os primeiros vernizes sintéticos desenvolvidos foram os vinílicos e fenólicos (JORGE, 2013). Os fenólicos são geralmente compostos por fenóis e aldeídos. Eles são altamente resistentes à corrosão e à sulfuração, entretanto têm pouca flexibilidade, não aderem bem ao metal e podem mudar o odor ou o sabor de alguns alimentos. Resinas fenólicas não associadas com outros tipos de resinas não são usadas em latas de

alimentos e bebidas. No entanto, os fenólicos são agentes de reticulação comuns, por exemplo em resinas epóxicas, e aumentam sua resistência contra corrosão e sulfuração. Uma das aplicações dos revestimentos fenólicos é como revestimento de embalagens como os tambores (GEUEKE, 2016).

Os revestimentos vinílicos são sintetizados utilizando monômeros de cloreto de vinila e acetato de vinila. Eles possuem alta flexibilidade, mas baixa aderência ao metal, sendo comum a aplicação de uma segunda camada de revestimento. Eles são estáveis sob condições ácidas e alcalinas, mas não resistem a altas temperaturas. Assim, são adequados para latas que precisam de filmes ininterruptos e não são esterilizadas após o enchimento, por exemplo refrigerantes. Geralmente é necessária a adição de estabilizadores e plastificantes, além desses revestimentos serem muitas vezes misturados com outros tipos de resinas para otimizar suas propriedades (GEUEKE, 2016).

Mais recentemente, foram criados os vernizes epóxi amidas, poliésteres, acrílicos e organossóis. Eles foram desenvolvidos com o fim de resolver problemas específicos que surgiram com as exigências de qualidade do mercado e com as novas tecnologias de fabricação de latas (JORGE, 2013).

Os vernizes acrílicos geralmente são sintetizados a partir do monômero etilacrilato. Eles possuem uma boa resistência à corrosão e à sulfuração, mas são bastante frágeis, o que é uma desvantagem durante a produção e o processamento. Além disso, eles possuem uma boa resistência química a temperaturas de esterilização e são normalmente pigmentados com uma carga mineral, que confere ao material uma coloração branca, com aspecto cerâmico, inferindo alta atratividade. Esses vernizes são comumente utilizados como revestimento externo, mas estão sob investigação como possíveis substituintes para revestimentos epóxi à base de bisfenol A (GEUEKE, 2016; JORGE, 2013).

Os vernizes poliésteres são constituídos de polímeros formados a partir da condensação de poliálcoois e poliácidos. O ácido isoftálico e o ácido tereftálico são os principais ácidos carboxílicos utilizados em revestimentos de poliéster. Esse tipo de resina é fácil de manusear e adere bem à superfície metálica, mas não são estáveis em condições ácidas e têm uma fraca resistência à corrosão. Assim, eles não podem ser

usados para a armazenagem de alimentos ácidos. Além disso, eles possuem uma alta resistência térmica e flexibilidade mediana. Seu principal uso é como pigmento em decoração exterior (GEUEKE, 2016; JORGE, 2013).

Os vernizes organossóis são constituídos de dispersões de policloreto de vinila reforçado por uma resina fenólica, em solvente orgânico. Eles possuem uma boa resistência química a temperaturas de esterilização e são utilizados, pigmentados ou não, em latas embutidas e em tampas de abertura fácil. Suas propriedades de aderência também são melhores quando comparadas às dos revestimentos vinílicos. Além disso, assim como os revestimentos vinílicos, eles também exigem a adição de plastificantes e estabilizantes (GEUEKE, 2016; JORGE, 2013).

Os revestimentos à base de dispersões de poliolefinas entraram recentemente no mercado. O desenvolvimento de uma nova tecnologia permite a dispersão de poliolefinas de cadeia longa em sistemas aquosos sem a adição de surfactantes e emulsificantes. Segundo o fabricante, o revestimento final exhibe proteção contra corrosão, adesão e flexibilidade sem impactar no sabor da comida (GEUEKE, 2016).

As resinas epóxi se tornaram a classe de revestimentos mais comuns para serem utilizadas em latas de aço e alumínio desde a década de 1950. Em 2013, sua participação de mercado foi estimada em 95%. Esse tipo de revestimento protege o metal da corrosão, pode ser utilizado com uma ampla gama de alimentos e resiste ao calor e condições ácidas. Além disso, elas aderem bem a diferentes superfícies metálicas e exibem uma flexibilidade suficiente durante a maior parte dos processos de produção. Os revestimentos epóxi mais comuns são sintetizados a partir de bisfenol A (1) e epicloridina (2), formando a epóxi resina diglicil éter de bisfenol A (DGEBA) (3), conforme mostrado na reação esquematizada a seguir.

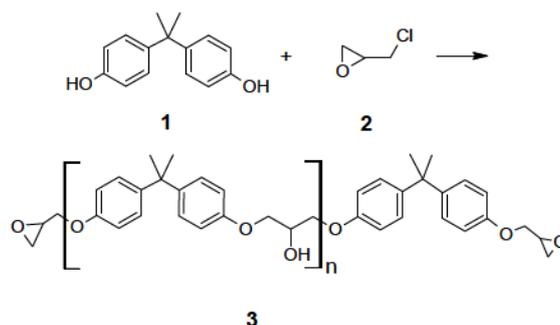


Figura 9 - Reação de formação da epóxi resina diglicil éter de bisfenol A (DGEBA) (3) a partir de bisfenol A (1) e epícloridina (2). (Fonte: GEUEKE (2016).)

Muitas associações de revestimentos epóxi com outros tipos de resinas foram desenvolvidas, sendo as resinas epoxifenólicas o subgrupo mais importante. Outros exemplos de misturas são as epóxi aminas, epóxi amidas, epóxi acrilatos e epóxi anidridos (GEUEKE, 2016).

As resinas epóxi amidas foram formadas a partir da reação entre grupos epóxi e hidroxila de resinas epoxídicas com funções amidas, como a uréia e a melanina. O resultado foi um verniz com grande inércia química e uma boa resistência à esterilização térmica. Esse tipo de resina é usado principalmente no interior de latas de bebidas carbonatadas (JORGE, 2013).

As resinas epoxifenólicas foram criadas a partir da associação de duas resinas com características diferentes e que se complementam: a resina fenólica e a epóxidica. A partir de misturas dessas duas resinas, com diferentes porcentagens de cada uma, é possível obter vernizes para uma vasta gama de aplicações. Por possuir um alto grau de reticulação, a resina fenólica confere resistência química, impermeabilidade e é responsável pela coloração dourada. Entretanto, essa resina é pouco flexível e esse aspecto é melhorado com a presença da resina epóxidica. Além disso, resinas epoxifenólicas podem ser pigmentadas com alumínio ou óxido de zinco, que formam uma barreira à sulfuração física ou química, respectivamente. Por todas essas vantagens, as resinas epoxifenólicas dominaram o mercado nos últimos anos, com aplicações para todos os usos (JORGE, 2013).

II.2.2 - Os Aditivos das Resinas

Diversos aditivos podem ser adicionados às resinas, por exemplo para aumentar o deslizamento na superfície, bem como a resistência à abrasão e aos riscos. Outros aditivos são utilizados para prevenir a formação de espuma durante a produção e para melhorar a adesão do revestimento na superfície metálica. Substâncias para a remoção do ácido clorídrico são especialmente adicionados em revestimentos vinílicos (GEUEKE, 2016).

Os lubrificantes são utilizados para permitir o processo de formação da lata, minimizar a adesão de alimentos à embalagem e aumentar a elasticidade do revestimento. Ceras, parafinas, gorduras e óleos, acilgliceróis parciais ou amidas de ácidos graxos são comumente utilizados para esses propósitos (SCHAEFER et al., 2003).

Além disso, os alimentos ricos em proteínas contêm enxofre, que pode ser liberado sob a forma de sulfeto livre, íons hidrogenossulfetos e gás de sulfeto de hidrogênio durante o processamento, levando a propriedades organolépticas indesejadas. O sulfeto pode também reagir com o estanho e/ou ferro, formando manchas escuras dentro da lata. A adição de óxido de zinco ou pigmento de alumínio ajuda a evitar essas manchas devido à formação de sulfetos metálicos brancos quase invisíveis (ROBERTSON, 2006).

II.2.3 - Os Processos de Aplicação dos Revestimentos

Existem dois métodos para aplicação do revestimento em recipientes metálicos. Um deles é feito utilizando-se rolos para revestimento, que é aplicado nas chapas de metal ou bobinas, antes das latas serem formadas, ou no revestimento externo de latas metálicas. Alternativamente, os revestimentos são pulverizados utilizando-se sprays nas latas pré-formadas. Esse segundo método é utilizado principalmente para a aplicação do revestimento interno das latas. Esses revestimentos geralmente também servem como lubrificantes durante o processo de produção.

Os revestimentos são geralmente espalhados como suspensões em solventes orgânicos ou aquosos. Eles são secos por remoção do solvente, oxidação ou polimerização por aquecimento, que geralmente é atingida por aquecimento e/ou radiação UV. Durante esse processo, conhecido como cura, ocorrem reações de

reticulação, formando uma rede tridimensional e dando ao revestimento suas propriedades finais. Em alguns casos, por exemplo para selar as costuras laterais de latas de três peças, revestimentos em pó são aplicados sob a direção de um campo eletrostático e curados com aquecimento (ROBERTSON, 2006).

Dependendo do material e da aplicação, às vezes é necessário utilizar várias camadas de revestimentos, por exemplo para superar a baixa adesão ao metal, assegurar uma alta proteção ou introduzir uma barreira funcional, evitando uma migração da base do revestimento (GEUEKE, 2016).

II.2.4 - A Composição do Revestimento da Lata Testada

Não foi encontrada a informação de quais seriam as exatas substâncias presentes no revestimento interno das latas utilizadas no presente trabalho. Entretanto, segundo o Relatório de Sustentabilidade de 2016 da Ball (fabricante das latas de alumínio utilizadas neste trabalho), quase todas as latas de bebidas e alimentos de alumínio e aço feitas utilizam revestimentos de resina à base de epóxi. Além disso, o relatório informa que essa resina pode conter vestígios de bisfenol A (BPA) (BALL, 2016). Assim, é bastante provável que as latas utilizadas possuíssem uma resina à base de epóxi, feita a partir de uma reação com o bisfenol A, como já descrito anteriormente.

Esse relatório informa ainda que, agências regulatórias de todo o mundo conduziram extensas pesquisas sobre esses revestimentos contendo BPA e constataram que eles eram seguros (BALL, 2016).

II.2.5 - Alternativas às Resinas Epóxi

Como já descrito, os revestimentos à base de epóxi possuem diversas vantagens, como boa adesão a vários metais, resistência à corrosão, resistência química, flexibilidade e baixo custo. No entanto, empresas de alimentos em alguns países relataram que estão buscando alternativas a revestimentos feitos a partir do BPA. Isso ocorreu em resposta a evidências toxicológicas do BPA, discussões públicas e recentes decisões regulatórias (PPG, 2013).

Os revestimentos acrílicos e poliésteres são utilizados atualmente como alternativas de primeira geração e, mais recentemente poliolefinas e revestimentos epóxi livres de BPA foram desenvolvidos (FOOD MANUFACTURE, 2016).

Embora existam vários revestimentos alternativos, nenhum deles cumpre todos os requisitos para um revestimento de lata ideal. Assim, revestimentos alternativos só podem ser usados com certas limitações e a maioria deles é mais cara que os revestimentos epóxi. Além disso, seu uso pode reduzir o tempo de armazenamento de alimentos porque a estabilidade não é suficiente ou não foi testada adequadamente antes de levar o produto para o mercado. As alternativas adequadas também devem ser compatíveis com muitos tipos de alimentos diferentes, o que prolonga ainda mais a fase de testes (DINAMARCA, 2004).

II.3 - O Néctar de Uva

II.3.1 - As Características do Néctar

Segundo o rótulo do produto, o néctar de uva utilizado possui os seguintes ingredientes: água, suco concentrado de uva, açúcar, suco concentrado de maçã, vitamina C, aroma natural, regulador de acidez ácido cítrico e estabilizante goma xantana. Além disso, as informações nutricionais, assim como as porcentagens dos valores diários, com base em uma dieta de 2000 kcal ou 8400 kJ, para uma porção de 200 mL de néctar são mostradas na Tabela 1 a seguir (COCA-COLA, 2017a).

Tabela 1 - Informação Nutricional e Valores Diários do Néctar de Uva

Informação nutricional e VD (Porção 200mL)		
Valor energético (kcal)	90 kcal	5%
Valor energético (kJ)	377 kJ	5%
Gorduras totais	0 g	0%
Gorduras saturadas e gorduras trans	0 g	0%
Proteínas	0 g	0%
Carboidratos	21 g	7%
Sódio	0 mg	0%
Fibra alimentar	0 g	0%

(Fonte: adaptado de COCA-COLA (2017a).)

Um estudo realizado com sucos de uva enlatados quantificou o teor de ácido cítrico presente nos mesmos, obtendo-se valores entre 0,89 % e 1,23 % (NAGY e NIKDEL, 1986). Apesar de não se tratar de um néctar da mesma marca utilizada no presente trabalho, é possível se ter uma noção da quantidade adicionada deste ácido nesse tipo de bebida.

O néctar de uva utilizado na verdade trata-se de um néctar misto de uva e maçã. Ele não pode ser considerado um suco, pois segundo a lei nº 7.678, de 8 de novembro de 1988, regulamentada pelo decreto nº 8.198, de 20 de fevereiro de 2014, estabelece que “Suco de uva é a bebida não fermentada, obtida do mosto simples, sulfitado ou concentrado, de uva sã, fresca e madura” (BRASIL, 2014). Já a lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, regulamentada pelo decreto nº 6.871, de 4 de Junho de 2009, estabelece que “Néctar é a bebida não fermentada, obtida da diluição em água potável da parte comestível do vegetal ou de seu extrato, adicionado de açúcares, destinada ao consumo direto” e também que “Néctar misto é a bebida obtida da diluição em água potável da mistura de partes comestíveis de vegetais, de seus extratos ou combinação de ambos, e adicionado de açúcares, destinada ao consumo direto” (BRASIL, 2009).

Além disso, uma instrução normativa de 11 de setembro de 2013 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento estabelece que “O néctar cuja quantidade mínima da polpa de fruta ou do suco de fruta ou de vegetal não tenha sido fixada em Regulamento Técnico específico e o néctar misto devem conter, no mínimo, 30% (m/m) (trinta por cento massa massa) da respectiva parte comestível do vegetal, ressalvado o caso de vegetal com acidez muito elevada ou sabor muito forte e, neste caso, o conteúdo da polpa de fruta ou do suco de fruta ou de vegetal não deve ser inferior a 20% (m/m) (vinte por cento massa massa).” Caso se tratasse de um néctar apenas de uva, a mesma instrução estabelece que esse néctar deveria conter um mínimo de 50% (m/m) (BRASIL, 2013b). Na embalagem do néctar misto de uva e maçã utilizado, consta que o mesmo possui 40 % de suco, não distinguindo quanto dessa porcentagem é referente a cada fruta.

Segundo o fabricante, o néctar de maçã é adicionado aos seus produtos com o objetivo de adoçar os néctares e reduzir assim, a quantidade de açúcar adicionada nas bebidas. A maçã foi escolhida por ser uma fruta considerada neutra, além de não trazer

impactos sensoriais, como alterações de sabor, aroma e cor e pelo fato de que o suco dessa fruta apresenta uma maior percepção de doce do que os outros (COCA-COLA, 2017b).

II.4 - Técnicas Eletroquímicas

II.4.1 - A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A resistência elétrica é a habilidade de um circuito resistir a um fluxo de corrente e é definida pela Lei de Ohm:

$$R = V/I$$

Na qual, R é a resistência em ohms, V é a voltagem em volts e I é a corrente em ampères. Essa relação é limitada a um elemento de circuito, o resistor, mas na realidade existem muitos sistemas, com diferentes tipos de comportamentos. Assim, para representar esses sistemas, foi criado o conceito de impedância, que é a medida da tendência de um circuito a resistir a um fluxo de uma corrente elétrica alternada. A impedância é representada na equação a seguir por Z, em ohms, I_{ac} é a corrente alternada, em ampères, e V_{ac} é a voltagem, em volts, obtida a partir dessa corrente (LOVEDAY, 2004):

$$Z = V_{ac}/I_{ac}$$

Quando uma tensão de onda senoidal é aplicada a uma célula eletroquímica, é obtida como resposta uma onda senoidal deslocada no tempo devido à resposta lenta desse sistema. Esse tempo de deslocamento pode ser expresso como um ângulo, conhecido como ângulo de fase, θ . Se um ciclo de ondas senoidais leva 1 segundo e o atraso no tempo entre as ondas senoidais de corrente e tensão é de 0,1s, então o ângulo de fase é de 36°. Esse atraso no tempo entre a voltagem aplicada e a corrente obtida como resposta está esquematizada na Figura 10 a seguir.

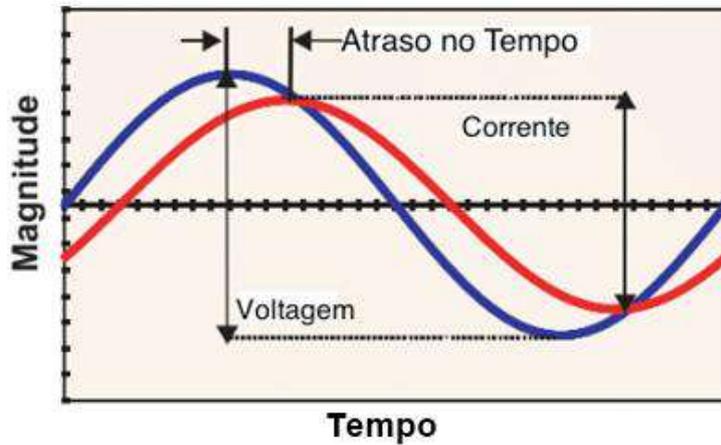


Figura 10 - Corrente e voltagem em função do tempo. (Fonte: adaptado de LOVEDAY et al. (2004).)

A magnitude da impedância do sistema, em ohms, pode ser expressa pela razão entre o tamanho da onda senoidal de tensão, em volts, e o tamanho da onda senoidal de corrente, em ampères. Essa magnitude de impedância ($|Z|$) é às vezes chamada de módulo da impedância.

Para caracterizar a impedância, é preciso especificar a sua magnitude ($|Z|$), a sua fase (θ) e a frequência, f (em Hertz), na qual ela foi medida. Geralmente esses três parâmetros são plotados num gráfico de Bode, como mostrado na Figura 11 a seguir (LOVEDAY, 2004).

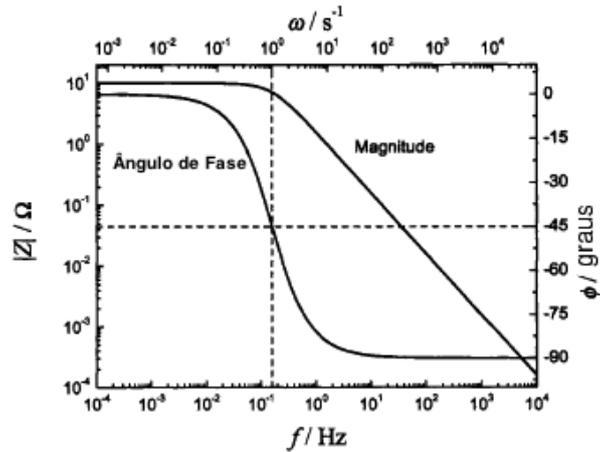


Figura 11 - Exemplo de representação de Bode. (Fonte: adaptado de ORAZEM E TRIBOLLET (2008).)

Como a frequência pode variar de 100000 Hz a 0,001 Hz ou menos, o eixo da frequência, eixo x, é plotado na forma de logaritmo. Como $|Z|$ também varia por um fator de um milhão ou mais, o eixo $|Z|$ também é plotado na forma de logaritmo.

Os parâmetros $|Z|$ e θ também podem ser exibidos na forma polar como um vetor, como mostrado na Figura 12 a seguir.



Figura 12 - Representação na forma de vetor (coordenadas polares). (Fonte: adaptado de LOVEDAY et al. (2004).)

O comprimento do vetor é $|Z|$ e o ângulo do vetor com o eixo X é o ângulo de fase, θ . O ponto no plano pode ser identificado como $(|Z|, \theta)$ em coordenadas polares ou como (X, Y) em coordenadas cartesianas. Esse ponto também pode ser expresso como

um número complexo em um plano complexo, onde o eixo X é o eixo real e o eixo Y, o imaginário. Esse plano é mostrado na Figura 13 a seguir.

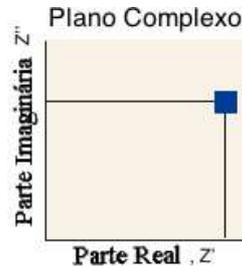


Figura 13 - Representação no plano complexo (coordenadas cartesianas). (Fonte: adaptado de LOVEDAY et al. (2004).)

Assim, a impedância é representada pela seguinte expressão:

$$Z = X + Yi, \text{ onde } i = \sqrt{-1}$$

O valor da parte real da impedância (X) é escrita como Z_{re} ou Z' . Já a parte imaginária (Y) é escrita como Z_{im} ou Z'' . Assim, a magnitude de um número complexo, ou a magnitude da impedância, pode ser calculada pela seguinte fórmula:

$$\sqrt{(Z_{re}^2 + Z_{im}^2)} = Z_{magnitude} = |Z|$$

Quando a impedância é medida em um número de frequências e plotada em um eixo cartesiano, o gráfico resultante é chamado de diagrama de Nyquist, como mostrado na Figura 14 a seguir. A frequência não aparece explicitamente num gráfico de Nyquist. Ela deve ser obtida a partir dos dados brutos.

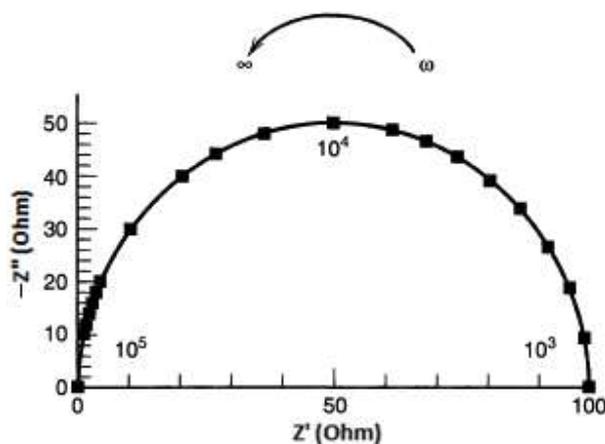


Figura 14 - Exemplo de representação de Nyquist. (Fonte: adaptado de BARD e FAULKNER (1944).)

Tanto o diagrama de Bode quanto o de Nyquist são utilizados, pois cada um tem seus pontos fortes. O diagrama de Bode mostra a frequência diretamente e pequenas impedâncias são identificáveis na presença de grandes impedâncias. O gráfico de Nyquist também permite que impedâncias individuais sejam identificadas, mas a frequência não é explicitamente mostrada. Além disso, pequenas impedâncias em um diagrama de Nyquist podem ser difíceis de identificar na presença de grandes impedâncias (LOVEDAY, 2004). Entretanto, o diagrama de Nyquist facilita, por exemplo, a identificação da resistência de polarização, medida em baixas frequências (extremidade direita), onde a curva encontra o eixo das abscissas e está relacionada à taxa de corrosão.

II.4.1.1 - Elementos Associados à Técnica de EIE

Geralmente, os sistemas eletroquímicos como superfícies revestidas ou metais corrosivos se comportam como circuitos elétricos simples. Um dos elementos desses circuitos é o resistor. A corrente que passa através do resistor reage instantaneamente a qualquer alteração na tensão aplicada e uma onda senoidal de tensão gera uma onda

senoidal de corrente como resposta. Assim, não há atraso entre a onda senoidal de voltagem e a de corrente, ou seja, o ângulo de fase é 0°. Para um resistor ideal isso é verdade em todas as frequências. Além disso, a amplitude da onda senoidal de corrente não depende da frequência, mas apenas da resistência R (em ohms) e da amplitude da onda senoidal de tensão. Assim, na representação da impedância do resistor como um número complexo, o final do vetor se encontra no eixo X, ou eixo real, já que o ângulo de fase é zero, como mostrado na equação a seguir (LOVEDAY, 2004).

$$Z_{resistor} = Z_{re} + iZ_{im}$$

$$Z_{resistor} = R + i * 0$$

$$Z_{resistor} = R$$

A magnitude no diagrama de Bode para um resistor é apenas uma linha reta horizontal, já que sua impedância não depende da frequência e a fase é sempre zero. Um exemplo de resistência em eletroquímica é a resistência de um eletrólito em uma célula eletroquímica. A resistência de uma coluna de eletrólito, em ohm, ou de um fio, pode ser calculada pelo comprimento da coluna ou fio, L, em cm, a área de seção transversal, A, em cm², e a resistividade do eletrólito ou material do fio, ρ, em ohm-cm.

$$R = \rho L/A$$

Outro elemento de circuito útil é o capacitor. Um pedaço de plástico não condutor (chamado de dielétrico) entre duas placas condutoras metálicas formam um capacitor. Em um capacitor, a corrente está 90° fora de fase com a tensão e uma onda de voltagem senoidal gera uma onda de corrente cossenoidal. A corrente atinge um máximo quando a voltagem está mudando mais rápido, quando ela atravessa o zero. Nesse caso, a magnitude da corrente depende da frequência. Quanto mais alta a frequência, mais rápido a voltagem muda e maior é a magnitude da corrente. Como $Z = V/I$, uma corrente maior em frequências maiores leva a uma impedância menor. Na frequência zero, a corrente é zero, já que existe um não condutor entre as placas. Assim, a medida que a frequência se aproxima de zero, a corrente se aproxima de zero e a impedância tende ao infinito. A impedância de um capacitor pode ser expressa pela seguinte equação:

$$Z_{capacitor} = Z_{re} + iZ_{im}$$

$$Z_{capacitor} = 0 + i[-1/(2\pi fC)]$$

$$Z_{capacitor} = i[-1/(2\pi fC)]$$

Como a impedância do capacitor varia com o inverso da frequência, a magnitude do diagrama de Bode para um capacitor é uma linha reta com inclinação -1. Além disso, como a mudança de fase de um capacitor é sempre 90°, a fase no diagrama de Bode é sempre uma linha horizontal em -90°. Um exemplo de capacitor é um metal revestido com um revestimento impermeável, imerso em um eletrólito. O substrato metálico forma uma placa do capacitor, a solução condutora de eletrólito forma a outra placa e o revestimento impermeável que separa os dois é o dielétrico do capacitor. A capacitância pode ser calculada a partir das dimensões do capacitor e da natureza do material que separa as placas, como mostrado na equação a seguir.

$$C = (\varepsilon)(\varepsilon_0)(A)/d$$

Na qual C é a capacitância em farads, A é a área da placa, em cm², ε é a constante dielétrica do material que separa as placas (adimensional), d é a espessura desse material, em cm, e ε_0 é a constante de permissividade no vácuo (8,85x10⁻¹⁴ farads/cm). A capacitância de um revestimento, por exemplo de 50 μ m, pode variar de 0,001 μ F/cm² a 1nF/cm². Quanto mais fino o revestimento, maior é a capacitância (LOVEDAY, 2004).

II.4.1.2 - O Circuito de Randles (LOVEDAY, 2004)

O circuito de Randles é formado pela combinação de um capacitor com dois resistores, como mostrado na Figura 15 a seguir. Esse tipo de circuito pode ser usado para representar um revestimento ou um metal corrosivo, pois esse circuito simples e o sistema eletroquímico se comportam da mesma maneira quando uma tensão alternada é aplicada, e assim o modelo de circuito equivalente ajuda a entender o que pode ser um sistema eletroquímico complicado.

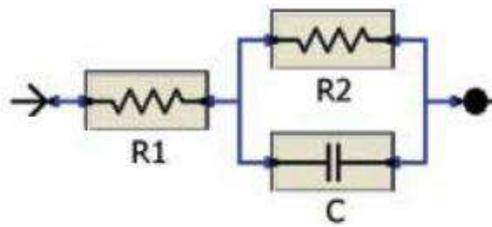


Figura 15 - O circuito equivalente a uma célula de Randles. (Fonte: adaptado de LOVEDAY (2004).)

Aplicando-se este modelo a um revestimento imerso em um eletrólito, R1 representa a resistência da solução de eletrólito entre a ponta do eletrodo de referência e a superfície do revestimento, geralmente chamada de resistência não compensada. Ela é de apenas alguns ohms se a concentração de sal do eletrólito for de alguns por cento. O capacitor, C, representa o revestimento e pode ser caracterizado pela espessura e constante dielétrica do material deste. Sua capacitância é tipicamente cerca de 1nF/cm^2 . Já o resistor R2 é associado a resistência do revestimento. Ela também é uma propriedade deste e varia com a sua espessura e composição. Essas resistências podem ser bastante elevadas, superiores a 10^{10} ohm-cm^2 , para um bom revestimento epóxi.

É possível observar a dependência da impedância com a frequência no circuito de Randles, como mostrado nos diagramas de Bode e Nyquist a seguir (Figuras 16 e 17), lembrando que a impedância em um resistor não varia com a frequência e a impedância do capacitor é inversamente proporcional à frequência.

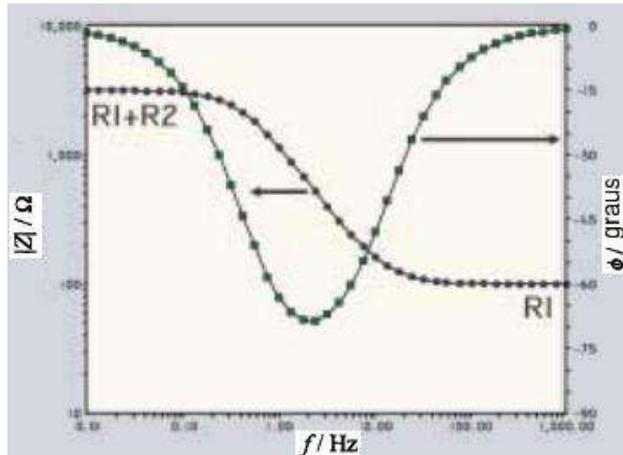


Figura 16 - Diagrama de Bode para um circuito de Randles. (Fonte: adaptado de LOVEDAY (2004).)

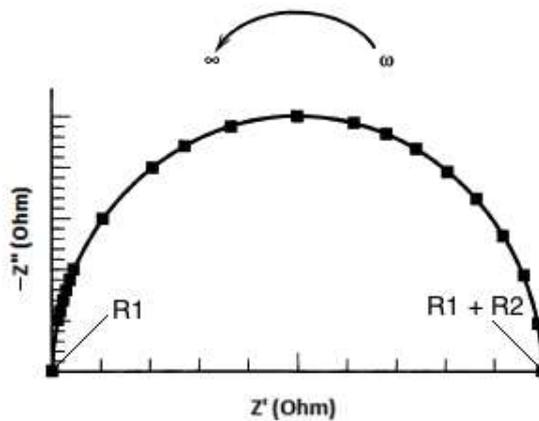


Figura 17 - Diagrama de Nyquist para um circuito de Randles. (Fonte: adaptado de BARD e FAULKNER (1944).)

Em frequências muito baixas, a impedância do capacitor se aproxima do infinito. A capacitância age como se não estivesse presente e o circuito funciona como um circuito aberto, somente os dois resistores permanecem. Como esses resistores estão em série, toda a corrente que passa por um também passa pelo outro e eles funcionam como uma resistência única, mais longa e com valor de resistência, que neste caso também é a impedância efetiva, igual a soma dos dois valores individuais. Assim, em baixas frequências, a magnitude será $R1 + R2$ no gráfico de Bode e a linha deve ser horizontal. O ângulo de fase deve ser 0° , como uma resistência pura. Esse comportamento é observado no lado esquerdo do gráfico de Bode, onde a frequência é baixa.

Em altas frequências, a impedância também mostra comportamento resistivo, mas nesse caso, isso se deve ao fato de que a medida que a frequência aumenta, a impedância de um capacitor se torna cada vez menor e em determinada frequência, a impedância do capacitor é tão menor do que R_2 que toda corrente flui através do capacitor e nenhuma através de R_2 . Assim, no limite da alta frequência, o capacitor se comporta como um curto circuito, ou como uma impedância de zero ohm ou como um pedaço de fio. A impedância para altas frequências será então, apenas a impedância de R_1 . Esse comportamento resistivo é observado na extremidade direita do gráfico de Bode, onde as frequências são altas.

Para frequências intermediárias, o capacitor contribui fortemente para a magnitude da impedância, que estará entre as magnitudes dos dois extremos, ou seja, entre R_1 e R_1+R_2 . Diferente das frequências altas e baixas, nas quais a fase é quase zero, na frequência intermediária, o ângulo de fase se aproxima de -90° , já que esse é o valor para um capacitor. Além disso, a inclinação muitas vezes se aproxima de -1 , que é o esperado para um capacitor.

Já no diagrama de Nyquist, para altas e baixas frequências, a impedância fica situada no eixo X, ou eixo real, e nas frequências intermediárias, o componente X está entre os dois extremos e acima do eixo X. Além disso, a extremidade de alta frequência do semi-círculo está na extremidade esquerda ($|Z| = R_1$) e a de baixa frequência na extremidade direita ($|Z| = R_1 + R_2$), já que a impedância em alta frequência é menor do que em baixa frequência.

II.4.2 - A Polarização Eletroquímica (BAGOTSKY, 2006)

Uma reação eletroquímica pode ocorrer dentro de uma região definida de potenciais. Reações catódicas podem ocorrer em potenciais de eletrodo mais negativos e reações anódicas em potenciais mais positivos que o potencial de equilíbrio da reação. A partir da cinética eletroquímica é possível definir se as reações realmente ocorrerão e quais serão suas taxas.

As taxas de reação são proporcionais à corrente, mas a corrente não depende de propriedades intrínsecas da célula galvânica. Ela é impressa e pode ser variada arbitrariamente entre zero e o valor limitante típico para um dado sistema. Assim, a taxa

não é um indicativo para a reação dos eletrodos, mas o fluxo de corrente dá origem à polarização do eletrodo, que é a mudança do potencial para longe do valor de equilíbrio. Logo, a polarização pode ser definida como o fenômeno de mudança no potencial do eletrodo sob fluxo de corrente ou como uma operação realizada pelo experimentador com o objetivo de obter uma mudança de potencial ao passar uma corrente com força e direção adequadas. Uma terceira definição ainda diz que a polarização é uma medida quantitativa, η , da mudança do potencial de eletrodo, E , em relação ao valor de equilíbrio, E_0 , que ocorre sob um fluxo de corrente.

A magnitude da polarização depende da densidade de corrente e da natureza da reação. Para um dado valor de densidade de corrente, algumas reações apresentam alta polarização e outras baixa polarização. O termo reação lenta é utilizado para reações associadas a altos valores de polarização. Nesse caso, baixos valores de polarização só são obtidos com densidades de correntes muito baixas. Já baixos valores de polarização são típicos para reações rápidas. Assim, a taxa relativa de uma reação é caracterizada pelo valor da densidade de corrente em um determinado valor de polarização, ou pelo valor de polarização em um determinado valor de densidade de corrente.

Em correntes anódicas, o potencial muda em uma direção positiva, e η tem valores positivos. Em correntes catódicas ΔE tem valores negativos. O valor da polarização pode ser definido pela equação a seguir e é calculado em referência a um valor de potencial de equilíbrio da reação.

$$\eta \equiv E_i - E_0$$

No potencial de equilíbrio, a densidade de corrente i é zero, pois as densidades parciais de corrente das reações anódicas e catódicas são iguais ($\vec{i} = \tilde{i} = i_0$). O potencial de \vec{i} aumenta e o de \tilde{i} diminui quando o potencial é colocado mais positivo e o contrário ocorre quando o potencial é colocado mais negativo. A densidade de corrente i será a diferença entre as densidades parciais.

$$i = \vec{i} - \tilde{i}$$

Na polarização anódica, a densidade de corrente parcial catódica se torna muito baixa e pode ser assumida como sendo zero e na polarização catódica o contrário ocorre. Assim, a faixa total de potencial pode ser dividida em três regiões, uma com

valores baixos de polarização (para ambos os lados do potencial de equilíbrio) onde as duas regiões ocorrem a taxas comparáveis e duas regiões com valores elevados de polarização anódica e catódica, onde as reações parciais inversas podem ser negligenciadas.

A curva de polarização do eletrodo é mostrada a seguir (Figura 18). O deslocamento de cada potencial de eletrodo dos seus valores de equilíbrio é denominado sobrepotencial ou polarização com o sobrepotencial anódico representado por η_a e o sobrepotencial catódico por η_c (PONTE, 2017).

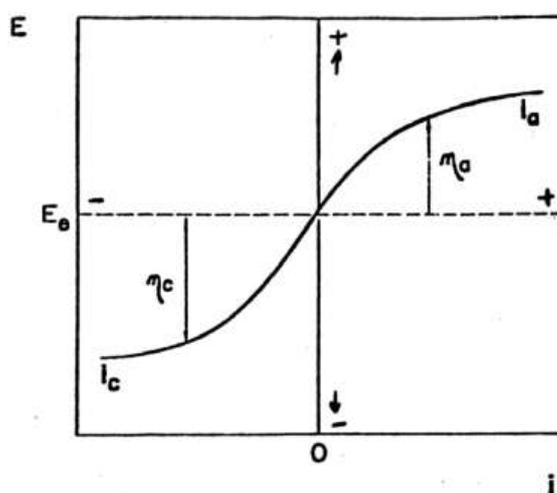


Figura 18 - Ilustração da polarização anódica e catódica de um eletrodo. (Fonte: PONTE (2017).)

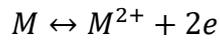
II.4.2.1 - Os Tipos de Polarização (PONTE, 2017; WOLYNEC, 2003)

Existem dois tipos de polarização: por ativação e por concentração, conforme descritos a seguir.

II.4.2.1.1 - Polarização por Ativação

Na polarização por ativação, a energia de ativação, ou seja, a barreira de energia que existe entre os estados de energia do reagente e do produto, deve ser superada. Assim, na polarização anódica em um metal, a reação acontecerá no sentido da

dissolução, com remoção dos elétrons do mesmo e a produção de íons, conforme a reação abaixo.



Logo, a densidade de corrente será positiva. Já no caso da polarização catódica, ocorre o suprimento de elétrons e a equação anterior ocorrerá no sentido oposto, de deposição catódica, com densidade de corrente negativa.

A equação que correlaciona a densidade de corrente resultante i (i_a ou i_c), em A/m^2 , com o sobrepotencial η (η_a ou η_c), em V, é dada por:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{z F \eta}{RT}\right) \right\}$$

Na qual α é o coeficiente de transferência de carga, cujo valor varia entre 0 e 1, F é a constante de Faraday (96485,3329 C/mol), R é a constante dos gases ideais (8,3144621 J/molK), T é a temperatura absoluta, em K, i_0 é a densidade parcial de corrente, em A/m^2 , e z é o número de elétrons transferidos. Essa é a equação geral da cinética do eletrodo. Quando $\eta_a > 0,03$ Volts, o segundo termo da equação se torna desprezível e ela se reduz a:

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta_a}{RT}\right)$$

ou

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0}$$

com

$$b_a = \frac{2,303RT}{\alpha z F}$$

Já quando $\eta_c < 0,03$ Volts, o primeiro termo da equação se torna desprezível e ela se reduz a:

$$i_c = i_0 \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{z F \eta_c}{RT}\right)$$

ou

$$\eta_c = b_c \log \frac{|i_c|}{i_0}$$

com

$$b_c = -\frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF}$$

A Figura 19, a seguir, mostra as curvas de polarização anódicas e catódicas em relação ao potencial de equilíbrio E_e , no qual a densidade de corrente i assume valor nulo. Nesse caso, i_a é positivo e i_c é negativo.

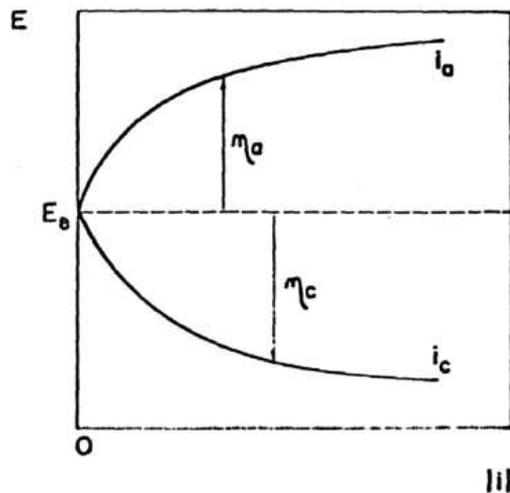


Figura 19 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos: i_a é positivo e i_c é negativo. (Fonte : PONTE (2017).)

As equações catódica e anódica podem ser representadas de maneira única pela equação a seguir.

$$\eta = b \log \frac{i}{i_0}$$

Essa equação é denominada equação de Tafel e os coeficientes b_a e b_c são chamados de declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente. Outra maneira de escrever a equação de Tafel é a seguinte:

$$\eta = a + b \log i$$

com

$$a = -b \log i_0$$

Assim, essa equação que correlaciona a densidade de corrente resultante i com o sobrepotencial η segue a suposição de que a velocidade do processo no eletrodo é determinada por uma barreira energética de ativação imposta pela dupla camada elétrica. Logo, a polarização por ativação é essa barreira energética que precisa ser vencida para que a reação possa ocorrer.

II.4.2.1.2 - Polarização por Concentração

Na polarização por concentração, as reações de eletrodo são retardadas em função da concentração das espécies reagentes. No processo de dissolução de um metal puro, o deslocamento de um íon do eletrodo para o eletrólito ocorre por processos de difusão. Assim, há um aumento na concentração dos íons metálicos no eletrólito próximo ao anodo. Como consequência desse aumento, a manutenção da velocidade de dissolução do metal se torna mais difícil e é necessário um aumento na sobretensão anódica. Em determinado momento, a velocidade de difusão dos cátions atingirá um limite máximo e assim, qualquer aumento posterior na sobretensão anódica não causará um aumento na densidade de corrente. Esse aumento na variação do potencial devido a polarização por concentração η_c pode ser expressa pela seguinte fórmula.

$$\eta_c = 2,3 \frac{RT}{zT} \log \frac{i_L - i_A}{i_L}$$

Na qual:

i_L = densidade de corrente limite

i_A = densidade de corrente aplicada

O valor de i_L depende da velocidade do eletrólito, da temperatura, da natureza do cátion e do posicionamento geométrico do anodo. Na prática, a polarização por concentração se torna importante somente quando i_A se aproxima de i_L . A Figura 20, a seguir, mostra as curvas desse tipo de polarização.

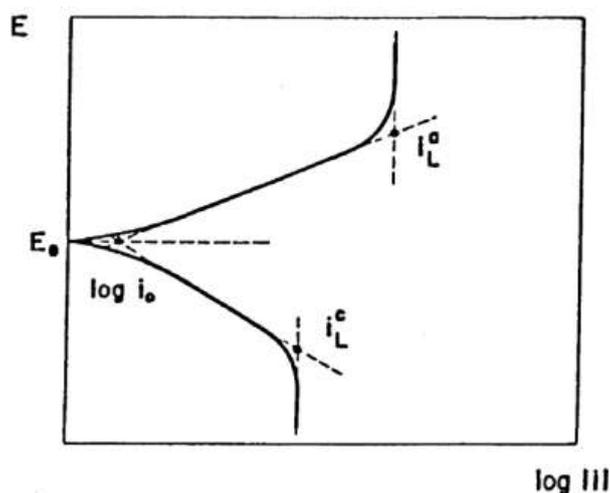


Figura 20 - Polarização de concentração num eletrodo metálico, mostrando as densidades de corrente limite anódica (i_L^a) e catódica (i_L^c). (Fonte: PONTE (2017).)

II.4.2.1.3 - Polarização por Resistência

Existe ainda a polarização ôhmica, que é uma consequência da diminuição do fluxo de elétrons na interface onde as reações do eletrodo com o meio ocorrem, devido a resistência elétrica oferecida pela presença de uma película de produtos sobre a superfície do eletrodo. A polarização de resistência, η_R , é calculada pela seguinte fórmula:

$$\eta_R = ixR$$

Na qual i é a densidade de corrente e R é a resistência do eletrólito no caminho percorrido pela corrente (iônico). Em eletrólitos muito condutores, η_R é geralmente pequeno (PONTE, 2017).

II.4.2.2 - Curvas de Polarização de Metais que se Passivam

Alguns metais, como o alumínio, ferro, cromo e níquel, formam uma fina película de óxido sobre suas superfícies, que agem como uma barreira protetora contra a corrosão. Este fenômeno é chamado de passivação e ocorre sob condições ambientais particulares. A curva de polarização de um metal que sofre passivação é mostrada na Figura 21. Em potenciais baixos, onde a curva é linear, é chamada de região ativa do metal. Aumentando-se o potencial, a densidade de corrente diminui abruptamente a partir de certo ponto e permanece em um valor muito baixo independente da variação de potencial, na região denominada passiva. Finalmente, a partir de um alto valor de potencial, a densidade de corrente aumenta subitamente, formando a região transpassiva (PONTE, 2017).

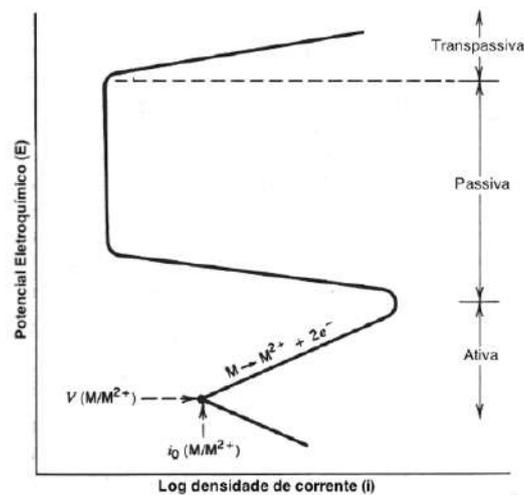


Figura 21 - Esquematização da curva de polarização para metal que apresenta transição anti-passiva. (Fonte: adaptado de PONTE (2017).)

Já a Figura 22 ilustra um metal que pode estar sofrendo reação de ativação ou de passivação, dependendo da corrosividade do meio. Nesta Figura, duas curvas de polarização de redução para duas soluções distintas foram adicionadas. A curva 1 intercepta a curva de polarização de oxidação numa região ativa no ponto A, resultando na densidade de corrosão $i_C(A)$ e a curva 2 intercepta no ponto B, numa região de passivação com densidade de corrente $i_C(B)$. Como $i_C(A)$ é maior do que $i_C(B)$, a taxa

de corrosão do metal na solução 1 será maior do que na solução 2, já que a taxa é proporcional a densidade de corrente (PONTE, 2017).

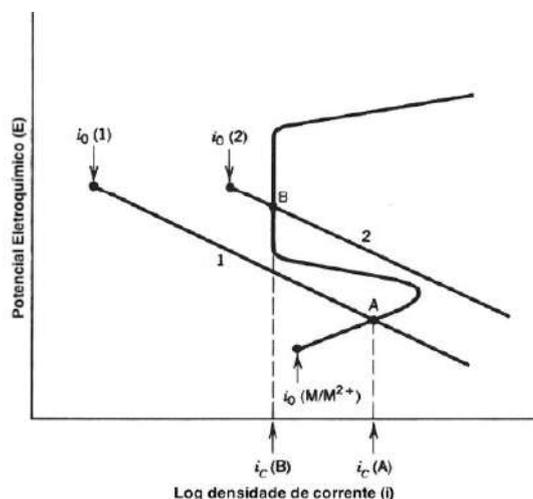


Figura 22 - Demonstração de como um metal pode apresentar tanto propriedade de corrosão ativa quanto passivação. (Fonte: adaptado de PONTE (2017).)

Como já citado, o alumínio forma uma camada passiva na faixa de pHs entre 4 e 8,5, dependendo do potencial aplicado, como é mostrado no diagrama de equilíbrio potencial-pH, também chamado de diagrama de Pourbaix, no qual podem ser identificadas as áreas de corrosão, passivação e imunidade para sistemas alumínio-água a 25°C (Figura 23). Apesar do trabalho ter sido feito com uma liga de alumínio e uma solução a base de néctar de uva, e não com alumínio puro e água, o diagrama de Pourbaix para o sistema Al-H₂O foi utilizado como uma base de comparação nas análises realizadas para que se tivesse uma ideia do comportamento da liga de alumínio na solução estudada, já que não existe um diagrama de Pourbaix específico para cada situação.

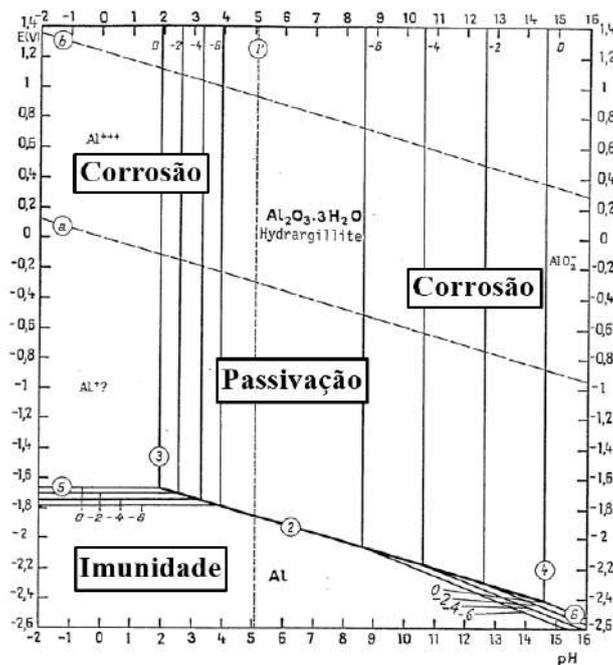


Figura 23 - Diagrama de equilíbrio potencial-pH para um sistema alumínio-água a 25°C.
(Fonte: adaptado de POURBAIX (1974).)

II.4.2.2.1 - A Corrosão do Alumínio

A corrosão de um material é resultado da sua deterioração por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 1996). A corrosão interna de embalagens que acondicionam alimentos pode ser causada por dois fatores: pela migração de metais da embalagem para o alimento ou pela perda da integridade e qualidade dos produtos processados. Essa migração de metais pode causar reações indesejadas ao produto, como mudanças de coloração e catalisar processos de oxidação. Além disso, o alimento pode se tornar impróprio para o consumo se a concentração do metal estiver superior aos limites toleráveis. Os principais fatores que influenciam na taxa de corrosão do metal são o oxigênio dissolvido, o pH do meio, a temperatura e sais dissolvidos (SOARES et al., 2016).

Em ligas de alumínio, a corrosão se desenvolve mais facilmente em meios que contém íons menos eletronegativos, como os de ouro, cobre, cloro, níquel e ferro. Além disso, algumas substâncias que estão presentes nos alimentos, como pigmentos e íons metálicos também aceleram a corrosão (DANTAS et al., 1999 apud SOARES, 2013).

No alumínio, a corrosão geralmente ocorre de forma localizada, sendo a corrosão por pites o processo mais severo. Outras formas de corrosão observadas em ligas de alumínio são a intergranular, desenvolvida no contorno dos grãos do metal, e filiforme, que se desenvolve unifilarmente sob filmes de revestimento, porém estas duas últimas são muito menos frequentes em embalagens de alumínio destinadas ao acondicionamento de alimentos (DAVIS, 1999).

Os pites consistem em cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro. Esse tipo de corrosão se processa em pontos e pequenas áreas localizadas na superfície metálica (GENTIL, 1996). Um exemplo com as curvas de polarização de três tipos de aços, nas quais ocorreu a formação de pites é mostrado na Figura 24. É possível observar o aumento abrupto de densidade de corrente em determinado potencial, característico da formação de pites.

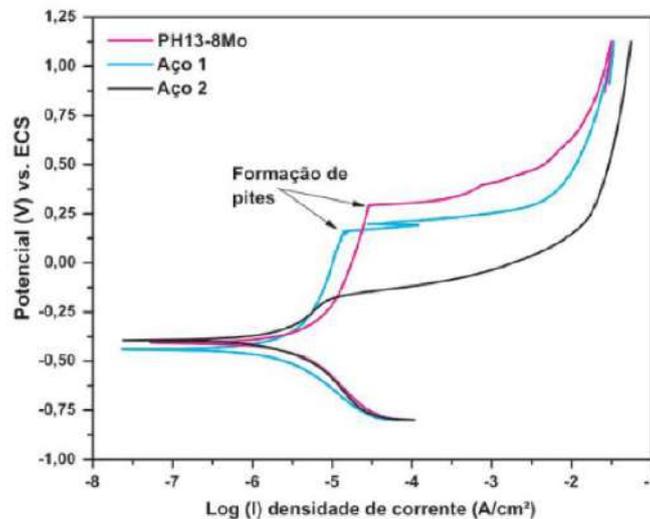


Figura 24 – Exemplo de curvas de polarização com a formação de pites para três tipos de aço. (Fonte: CASTELETTI et al. (2010).)

Capítulo III

Materiais e Métodos

Neste capítulo, serão apresentados os materiais utilizados na parte experimental do trabalho e os métodos de análise realizados.

III.1 - Latas de Alumínio

Foram testadas latas de três lotes com diferentes datas de envase e prazos de validade, conforme Tabela 2 a seguir:

Tabela 2 - Lotes avaliados

Lote	Código	Validade
I	P211016	18/07/17
III	P230317	18/12/17
IV	P120517	06/02/18

Utilizou-se 6 latas de néctar misto sabor uva de 335 mL, 2 para cada lote. O Lote I já apresentava-se com prazo de validade vencido quando foi iniciada a parte experimental deste trabalho. Já os Lotes III e IV encontravam-se dentro do prazo de validade, porém o primeiro mais próximo ao vencimento e o segundo mais afastado do vencimento.

III.2 - Células Eletroquímicas

Foram montadas três células eletroquímicas para cada lote testado com corpos de prova com as seguintes denominações: Intactos (1), Controle (2) e Lixados (3). Na célula (1), foi estudada a interação entre revestimento, meio e substrato pela análise dos diagramas de impedância. Na célula (3), o revestimento foi retirado e o substrato estava exposto, sendo o processo de corrosão analisado através de curvas de polarização. Já os

corpos de prova da célula (2), tiveram o revestimento removido também e foram apenas imersos no néctar, sendo usados como “branco” em relação à célula Lixados (3).

Cada célula foi montada utilizando recipiente de vidro de capacidade de 200 mL e tampa de plástico onde foram feitas aberturas para a colocação dos 5 corpos de prova e de 2 eletrodos (eletrodo de referência de calomelano saturado e contra eletrodo de platina). As células ficaram sobre placa de agitação magnética e cada uma continha 160mL de néctar do lote testado, além disso, após medição de potencial, agitava-se o meio com o auxílio de bastão de vidro por 30 segundos, para evitar o acúmulo de quaisquer depósitos na sua superfície. As aberturas para os eletrodos foram tampadas com fita crepe para evitar a evaporação do néctar e entrada de insetos. Também se manteve o nível do néctar realizando adições quando necessário. As células foram mantidas à temperatura ambiente ao longo do período dos experimentos, assim como durante as análises realizadas.

III.3 - Corpos de Prova

Para cada célula, foram confeccionados 5 corpos de prova a partir de latas de alumínio do lote testado. Os corpos de prova apresentaram dimensões aproximadas de 9 cm de altura e 2 cm de comprimento em sua área mais larga, como é mostrado nas Figuras 25 e 26 a seguir. Em torno de 94% da área de cada corpo de prova foi completamente pintada com esmalte e só uma pequena área média de trabalho ficou exposta. Essa área correspondeu à aproximadamente 104 mm² por corpo de prova. No local onde os jacarés foram conectados para as análises, lixou-se com lixa d'água número 150.



Figura 25 - Corpos de prova da célula Intactos do Lote I.



Figura 26 - Corpos de prova da célula Lixados do Lote III.

Os corpos de prova da célula Intactos não sofreram nenhuma alteração, apenas tiveram suas faces e bordas isoladas com esmalte. Já os das células Lixados e Controle tiveram a face posterior lixada com lixa d'água número 150 e suas bordas e faces isoladas com esmalte. Nos 3 casos, a face posterior ficou livre para exposição ao meio eletrolítico.

Como os ensaios de polarização (célula Lixados) foram realizados em corpos de prova diferentes, os isolamentos foram feitos com esmaltes de cores distintas, com o propósito de identificar os corpos utilizados em cada tempo. Já na célula Intactos, foi pintado com coloração diferente apenas o único corpo usado nos ensaios de impedância. Na célula Controle, na qual os corpos de prova não foram utilizados em nenhuma técnica eletroquímica, todos foram pintados com a mesma cor de esmalte. Apesar de se ter utilizado apenas um corpo na célula Intactos para análise, foram confeccionados o mesmo número de corpos de prova em todas as células a fim de manter as áreas expostas de metal aproximadamente iguais.

III.4 - Medição de Potencial

O potencial do eletrodo de alumínio foi lido com auxílio de um multímetro digital da marca Worker, modelo 100706, utilizando como referência o eletrodo de calomelano saturado e com o meio mantido em agitação. Usou-se sempre o mesmo corpo de prova para cada uma das células: no caso dos corpos de prova da célula (1) (Intactos), foi utilizado o destinado para os ensaios de impedância; já na célula (3) (Lixados), usou-se o corpo de prova que seria polarizado apenas após 4 semanas de imersão. Nas primeiras 2 horas, leu-se a cada 15 minutos e nas 2 horas seguintes, a cada

30 minutos. No dia seguinte, foi a cada hora e nos dias subsequentes, uma vez por dia no mesmo horário do início do experimento. Com esses dados, foi possível levantar as respectivas curvas de Potencial x Tempo dos lotes avaliados.

III.5 - Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Tanto os ensaios de polarização quanto os de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados na própria célula eletroquímica, sem agitação, com auxílio de um contra eletrodo de platina e o eletrodo de referência de calomelano saturado. O potenciostato usado foi um AUTOLAB PGSTAT 302N acoplado a um computador com o software Nova versão 2.1.2.

A polarização (célula 3) foi realizada em corpos de prova diferentes para cada tempo de imersão, já que se trata de uma análise destrutiva, a saber: 0 dias, 1 semana, 2 semanas, 3 semanas e 4 semanas. O ensaio foi feito com uma velocidade de varredura de 0,33 mV/s, partindo do potencial de corrosão do corpo de prova até 500 mV x ECS.

A impedância foi levantada em um único corpo de prova da célula (1) para os mesmos tempos de imersão da polarização. O ensaio foi realizado em um intervalo de 100 kHz a 10 mHz, com amplitude de perturbação do potencial de 10 mV rms e 11 medidas por década de frequência.

III.6 - Medição de pH

O pH foi medido nas três células antes de cada ensaio de polarização e impedância por meio de um medidor de pH da marca MS Tecnopon modelo mPA 210. Antes da medição, o aparelho era calibrado com uma solução padrão de pH conhecido e durante a medida, o néctar da célula era mantido sob agitação.

III.7 - Análise de Concentração de Alumínio

No início e no término do período dos experimentos, analisou-se a concentração de alumínio nas três células com o auxílio de espectrofotômetro Hach DR 2800. A amostra de 1 mL foi diluída com água deionizada em balão volumétrico de 50 mL, sendo este volume posteriormente vertido em um bécher. Neste, foi adicionado um pacote do reagente ácido ascórbico em pó sob agitação, invertendo várias vezes para dissolver o pó. Em seguida, adicionou-se o reagente de alumínio em pó AluVer 3, agitando por 1 minuto para dissolver. A cor do líquido fica de vermelha-alaranjada a laranja, indicando a presença de alumínio. Despejou-se, em seguida, 10 mL da mistura na cubeta e adicionou-se o reagente Bleaching 3 em pó, mexendo vigorosamente por 30 segundos. A solução apresenta a coloração laranja claro a laranja médio. Em seguida, a reação ocorreu por 15 minutos. Ao final deste período, a cubeta foi limpa, seca e inserida no aparelho, obtendo-se um valor em mg/L Al^{3+} . Esse resultado foi multiplicado por 50 devido a diluição inicial.

III.8 - Imagens de Microscópio Digital

Ao fim dos experimentos, os corpos de prova e amostras das latas dos lotes testados foram estudados no microscópio digital da marca Zeiss Smartzoom 5, obtendo-se imagens aumentadas de 101x, 600x e 1011x. Além disso, foram criadas imagens em três dimensões a partir dessas últimas para verificar a existência de pites.

Capítulo IV

Resultados e Discussão

IV.1 - Néctar de Uva

Para os três lotes analisados foi observada a mudança de coloração e de odor ao longo das quatro semanas de experimento. A coloração roxa do néctar foi se tornando mais clara, tendendo para o marrom e o odor de uva foi se tornando mais fraco, dando lugar a um cheiro menos agradável. Em alguns casos foi possível perceber ainda um odor de etanol e fermento biológico. Além disso, com exceção do Lote III, houve a formação de fungos na superfície do néctar, que eram removidos com o auxílio de uma espátula.

Ao final do experimento de cada lote, o nível de néctar das células foi completado com néctar novo, obtido a partir de uma lata do mesmo lote. Assim, se compensou a perda de volume causada pela evaporação e pela retirada dos fungos, e a quantidade total de néctar antes dos ensaios de quantificação de Al^{3+} era a mesma do início dos experimentos.

IV.1.1 - Lote I

No néctar da célula Intactos, percebeu-se o cheiro de fermento biológico no 11º dia de experimento e, posteriormente no 19º dia, notou-se também o odor de etanol, possivelmente decorrente de um processo de fermentação biológica por parte dos microrganismos presentes no néctar, uma vez que o mesmo não passou pelo processo de esterilização. Já no néctar das células Lixados e Controle, o odor frutado foi apenas se tornando mais fraco ao longo do tempo e depois dando lugar a um odor desagradável. No 25º dia de experimento, o cheiro das três células já estava bem desagradável e a coloração bem diferente, tendendo para o marrom, demonstrando evidente estado de decomposição do néctar. Além disso, observou-se a formação de uma pequena quantidade de espuma na superfície do néctar da célula Lixados, provavelmente decorrente da atividade microbiológica e da agitação do meio.

Nas Figuras 27 e 28 a seguir, é possível perceber a diferença de coloração do primeiro dia de experimento para o último dia (28º dia).



Figura 27 - Aspecto do néctar de uva no 1º dia de experimento das células do Lote I.



Figura 28 - Aspecto do néctar de uva no 28º dia de experimento das células (da esquerda para a direita) Controle, Lixados e Intactos do Lote I.

O néctar de uva da célula Controle foi o primeiro a apresentar fungos. No 13º dia de experimento notou-se a presença de pequenas bolinhas brancas na superfície do néctar, que foram retiradas com o auxílio de uma espátula.



Figura 29 - Fungos formados no 13º dia na célula Controle do Lote I.

Após essa data, a célula foi observada novamente no 18º dia de experimento, quando já havia uma grande quantidade de fungos formada, como mostrado na Figura 30 a seguir.



Figura 30 - Fungos formados no 18º dia da célula Controle do Lote I.

No 18º dia também notou-se a presença de uma pequena quantidade de fungos no néctar das células Lixados e Intactos na forma de pequenos tufo, mas dentro do meio e não na superfície. Apenas no 20º dia ocorreu a formação de fungo na superfície do néctar da célula Lixados, na forma de uma única e pequena bolinha branca, semelhante às encontradas no 13º dia da célula Controle. Já no néctar da célula Intactos, a formação de uma pequena quantidade de fungos na superfície ocorreu apenas no 25º dia de experimento na forma de uma fina camada branca.

IV.1.2 - Lote III

Neste lote não foi sentido o odor de fermento biológico, nem de etanol para nenhum dos néctares contidos nas três células. O odor de uva foi apenas se tornando mais fraco com o tempo, dando lugar a um odor desagradável em todos os casos. No 4º dia de experimento já se notava a formação de espuma na superfície do néctar e no 5º dia já se percebia a alteração no odor. Além disso, a quantidade de espuma formada ao longo do experimento foi bem superior à do Lote I.

Nas Figuras 31 e 32 a seguir são mostradas as diferenças de coloração do primeiro dia de experimento para o último (28º dia).



Figura 31- Aspecto do néctar de uva no 1º dia de experimento do Lote III.



Figura 32 - Aspecto do néctar de uva no 28º dia de experimento das células (da esquerda para a direita) Lixados, Controle e Intactos do Lote III.

No 4º dia notou-se a presença de uma quantidade muito pequena de fungos apenas no néctar que continha os corpos Intactos, na forma de pequenos tufo dentro do meio. Nenhuma das três células apresentou fungos na superfície ao longo de todo o experimento. Isso pode estar relacionado ao fato que este lote estava dentro do prazo de validade durante o período de teste.

IV.1.3 - Lote IV

Nos néctares das células Lixados e Controle, observou-se a formação de muita espuma já no 4º dia de experimento, além disso, na primeira, notou-se a alteração do odor frutado para alcoólico. No néctar da célula Intactos, a espuma começou a aparecer no 6º dia, além da mudança para um odor desagradável tanto nesta célula como na Controle. Como explicado para o Lote I, essa mudança é devido à decomposição do néctar por microrganismos, que provavelmente faziam fermentação alcoólica.

A diferença de coloração do primeiro dia de experimento para o último foi semelhante às dos lotes anteriores, passando de um tom arroxeadado para uma coloração mais próxima do marrom.

Em relação aos fungos, houve a formação de uma pequena bolinha branca na superfície do néctar da célula Intactos já no 4º dia de experimento, que foi removida com uma espátula. Nesse mesmo dia, notou-se a presença de pequenos tufo de fungo dentro do néctar da célula Lixados. Posteriormente, no 11º dia de experimento, apareceu uma fina membrana gelatinosa na superfície do néctar desta mesma célula. Já no 18º dia, houve a formação de uma membrana gelatinosa mais grossa na superfície dos néctares das células Lixados e Intactos, como mostrado na Figura 33 a seguir.



Figura 33 - Membrana gelatinosa formada no 18º dia de experimento na superfície do néctar da célula Lixados do Lote IV.

No néctar da célula Controle, essa membrana gelatinosa começou a aparecer apenas no 25º dia de experimento. As membranas formadas em todas as células foram removidas com auxílio de uma espátula. Elas retornaram a aparecer algumas vezes e foram removidas em todas as ocasiões: três vezes para o néctar da célula Lixados, 5 vezes para a célula Intactos e uma vez para a célula Controle. Possivelmente, essa membrana foi resultado da atividade de fungos ou bactérias presentes nos néctares.

A diversidade de microrganismos e produtos metabólicos encontrados ao longo do período de teste dos três lotes pode estar relacionada a contaminação das células eletroquímicas pelo manuseio e até mesmo pelo ar, uma vez que não houve a esterilização do material utilizado.

IV.2 - Corpos de Prova

Após as quatro semanas de experimento para cada lote, observou-se que o aspecto dos corpos Intactos se manteve visualmente igual ao do início dos experimentos. Já nos corpos Lixados e do Controle foram observados diversas áreas de corrosão, inclusive com a presença de pites.

IV.2.1 - Análise Visual

IV.2.1.1 - Lote I

Na Figura 34 podem ser visualizados todos os corpos de prova após o término do experimento.



Figura 34 - Aspecto dos corpos de prova após o término do experimento do Lote I das células: A) Intactos; B) Controle e C) Lixados.

Na célula Intactos, os ensaios de EIE foram realizados no corpo rosa ao centro. Já na Lixados, da esquerda para a direita, são mostrados os corpos utilizados nos ensaios de polarização de tempos 4 semanas, 3 semanas, 2 semanas, 1 semana e 0 dias.

É possível perceber já a olho nu uma grande quantidade de regiões de corrosão nos corpos das células Controle e Lixados, estando os corpos desta última em piores condições. Isso pode estar relacionado às polarizações anódicas realizadas, já que esta é uma técnica eletroquímica destrutiva, o que colaborou para o processo de corrosão nesses corpos. Além disso, notou-se a presença de bolhas no esmalte da parte detrás dos corpos Lixados e Controle, atrás da região que foi lixada.

Já nos corpos de prova Intactos, o esmalte na parte detrás se manteve inalterado, como é possível observar na Figura 35 a seguir. Essa diferença indica que os corpos de prova que foram lixados sofreram um processo de corrosão intenso o suficiente para ocorrer a formação de pites que podem ter perfurado a folha de alumínio, devido a sua espessura de parede bem pequena ($\approx 90 \mu\text{m}$) (GATTI, 2014). É possível notar que as bolhas dos corpos de prova da célula Controle são menores e mais espaçadas em comparação às da célula Lixados, o que pode estar relacionado com o grau de corrosão da face posterior.

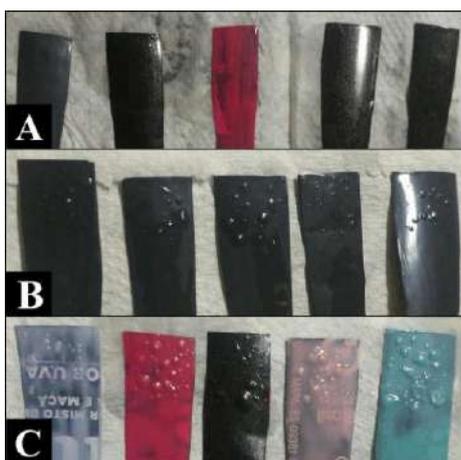


Figura 35 - Aspecto da face traseira dos corpos de prova após o término do experimento do Lote I das células: A) Intactos; B) Controle e C) Lixados.

IV.2.1.2 - Lote III

Na Figura 36 são mostrados todos os corpos de prova após o término do experimento deste lote.

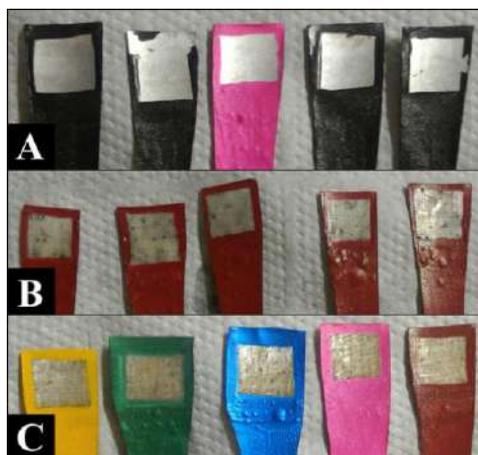


Figura 36 - Aspecto dos corpos de prova após o término do experimento do Lote III das células: A) Intactos; B) Controle e C) Lixados.

Na célula Intactos, os ensaios de impedância foram realizados no corpo rosa ao centro. Já na Lixados, da esquerda para a direita, são mostrados os corpos utilizados nos ensaios de polarização de tempos 4 semanas, 3 semanas, 2 semanas, 1 semana e 0 dias.

Novamente, é possível observar a olho nu regiões de corrosão nos corpos de prova das células Controle e Lixados, com os primeiros aparentando estar um pouco mais corroídos nesse caso, ao contrário do que ocorreu no Lote I. É possível notar também que, visualmente, a corrosão nesse lote de uma forma geral foi bem inferior à do Lote I. Isto pode ter ocorrido porque este lote se encontrava dentro do prazo de validade durante todo o experimento.

Além disso, observando os corpos intactos, nota-se que houve o desprendimento de uma pequena parte do esmalte de dois corpos de prova, aumentando, assim, um pouco a superfície de contato desses corpos com o néctar. É possível que o agitador magnético tenha se chocado com esses corpos, retirando o esmalte que os protegia.

Ademais, houve a formação de bolhas no mesmo local dos esmaltes que no lote anterior, ou seja, atrás da região que foi lixada, mas desta vez isso ocorreu apenas nos corpos da célula Controle. Isto corrobora com o que foi explicado anteriormente, pois pontos de possível corrosão localizada são observados apenas nestes corpos. Já os esmaltes dos corpos de prova Intactos se mantiveram novamente inalterados. A Figura 37, a seguir, mostra os três tipos de corpos de prova desse lote vistos de trás.



Figura 37 - Aspecto da face traseira dos corpos de prova após o término do experimento do Lote III das células: A) Intactos; B) Controle e C) Lixados.

IV.2.1.3 - Lote IV

Na Figura 38 podem ser visualizados todos os corpos de prova após o término do experimento deste lote.



Figura 38 - Aspecto dos corpos de prova após o término do experimento do Lote IV das células: A) Intactos; B) Controle e C) Lixados.

Na célula Intactos, os ensaios de EIE foram realizados no corpo rosa ao centro. Já na Lixados, da esquerda para a direita, são mostrados os corpos utilizados nos ensaios de polarização de tempos 4 semanas, 3 semanas, 2 semanas, 1 semana e 0 dias.

Analisando os corpos de prova deste lote, observou-se que a corrosão no mesmo foi, de maneira geral, próxima à do Lote III e bem inferior à do Lote I, podendo ser consequência do fato dos Lotes III e IV estarem dentro do prazo de validade, ao contrário do Lote I. Além disso, é possível visualizar os pontos de corrosão apenas nos corpos de prova Lixados e do Controle, com estes últimos aparentando estar um pouco mais corroídos, como ocorreu no Lote III.

Quanto aos esmaltes, houve a formação de bolhas atrás da região que foi lixada apenas nos corpos da célula Controle, assim como no Lote III, indicando que, durante o processo de corrosão, possivelmente houve perfuração dos mesmos. Já os esmaltes dos Intactos mais uma vez se mantiveram inalterados. A Figura 39 a seguir mostra os três tipos de corpos de prova desse lote vistos de trás.



Figura 39 - Aspecto da face traseira dos corpos de prova após o término do experimento do Lote IV das células: A) Intactos; B) Controle e C) Lixados.

IV.2.2 - Imagens de Microscópio Digital

IV.2.2.1 - Lote I

Na Figura 40, a seguir, são apresentados os aspectos dos corpos de prova após as 4 semanas de teste e de uma amostra da lata antes da imersão.

No corpo de prova da célula Intactos, que foi utilizado nos ensaios de impedância eletroquímica, foram observadas manchas amarronzadas após o término do experimento. Essas manchas poderiam ser resultantes de pedaços do néctar ou fungo que ficaram presos ou tingiram o revestimento. Além disso, foi considerada a possibilidade de que consistissem em pontos de início da corrosão.

Tanto na lata antes dos experimentos quanto no corpo intacto após o término dos ensaios não foi encontrada nenhuma área de baixo nem de alto relevo ao se criar imagens em três dimensões utilizando o microscópio, mostrando que não houve perfuração ou depósito no revestimento.

Já nos corpos de prova das células Controle e Lixados, foram encontrados inúmeras áreas de corrosão e a presença de pites em alguns pontos. Na Figura 40 é mostrado o processo de corrosão em um dos corpos de prova da célula Controle e no corpo da célula Lixados relativo ao tempo de 4 semanas da polarização.

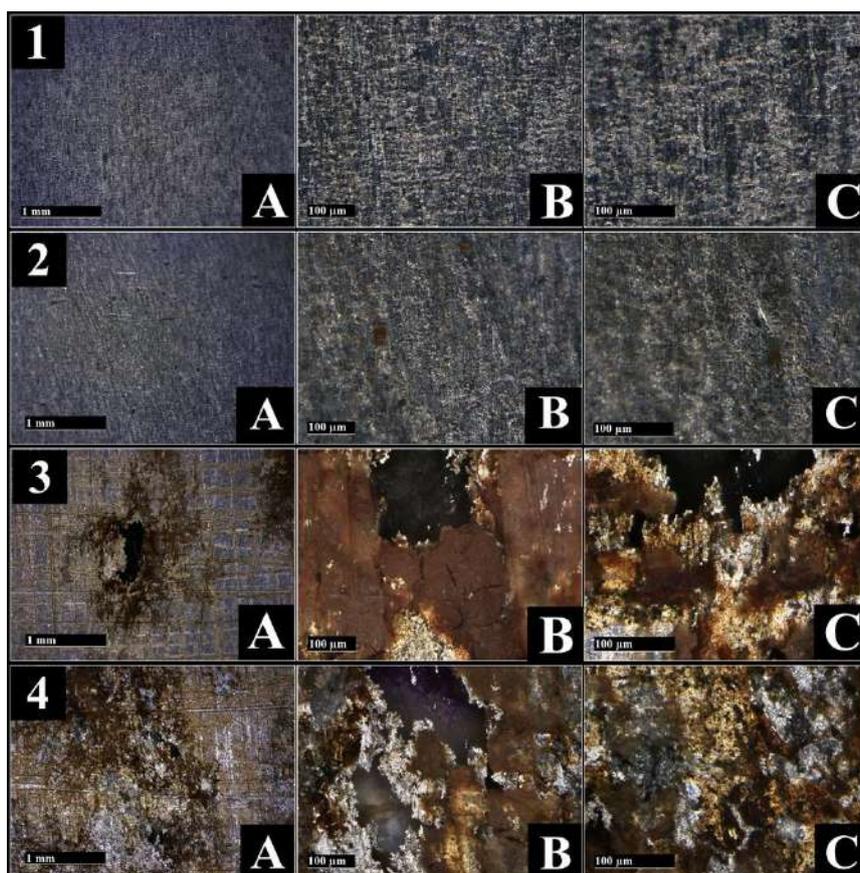


Figura 40 - Corpos de prova do Lote I. 1) Amostra da lata antes da imersão. Corpos de prova após o término do experimento das células 2) Intactos, 3) Controle e 4) Lixados.

Imagens com aumentos de A) 101x, B) 600x e C) 1011x.

Na Figura 41 a seguir, são mostradas imagens em 3 dimensões de pites encontrados nos mesmos corpos de prova das células Controle e Lixados das Figuras anteriores.

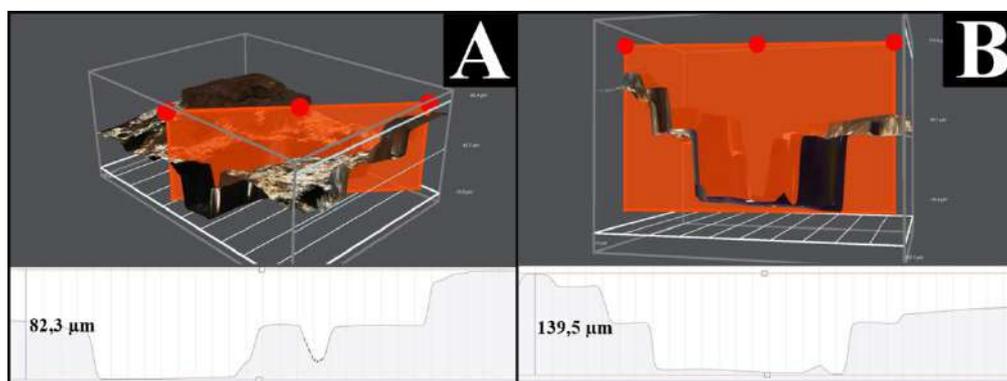


Figura 41 - Imagens em 3 dimensões, com um aumento de 1011x, de pites encontrados após o término do experimento do Lote I nos corpos de prova das células A) Controle e B) Lixados.

A diferença entre o ponto mais alto e o mais baixo de cada imagem foi de 82,3 μm e 139,5 μm para o corpo do Controle e o Lixado, respectivamente, evidenciando assim a profundidade média de ataque sofrida por eles. Considerando que a embalagem apresenta normalmente espessura de parede em torno de 90 μm (GATTI, 2014) e o esmalte aplicado manualmente na face anterior de cada corpo de prova pode apresentar metade dessa espessura, as bolhas verificadas na face traseira, principalmente dos corpos de prova Lixados, podem ser evidência da perfuração ocorrida.

IV.2.2.2 - Lote III

O aspecto de uma amostra da lata antes dos experimentos para o Lote III foi semelhante ao do Lote I, não apresentando nenhuma região de corrosão, como é possível observar na Figura 42 a seguir.

Para o corpo de prova Intacto utilizado nos ensaios de impedância eletroquímica, foram observadas apenas algumas regiões um pouco amareladas que, assim como no

lote anterior, poderiam consistir tanto em pedaços do néctar ou de fungos, que ficaram aderidos ou tingiram o revestimento, como em um possível início do processo de corrosão, não ficando claro a partir da análise em microscópio, já que não foi encontrado nenhum ponto de baixo nem de alto relevo ao se criar imagens em três dimensões no aparelho.

Novamente, nos corpos de prova Controle e Lixados foram encontradas várias regiões de corrosão, com pites em alguns pontos, entretanto em quantidade bem inferior ao que foi observado no Lote I. Na Figura 42 a seguir são mostradas imagens do processo de corrosão em um dos corpos de prova da célula Controle e no corpo da célula Lixados no tempo de 4 semanas da polarização.

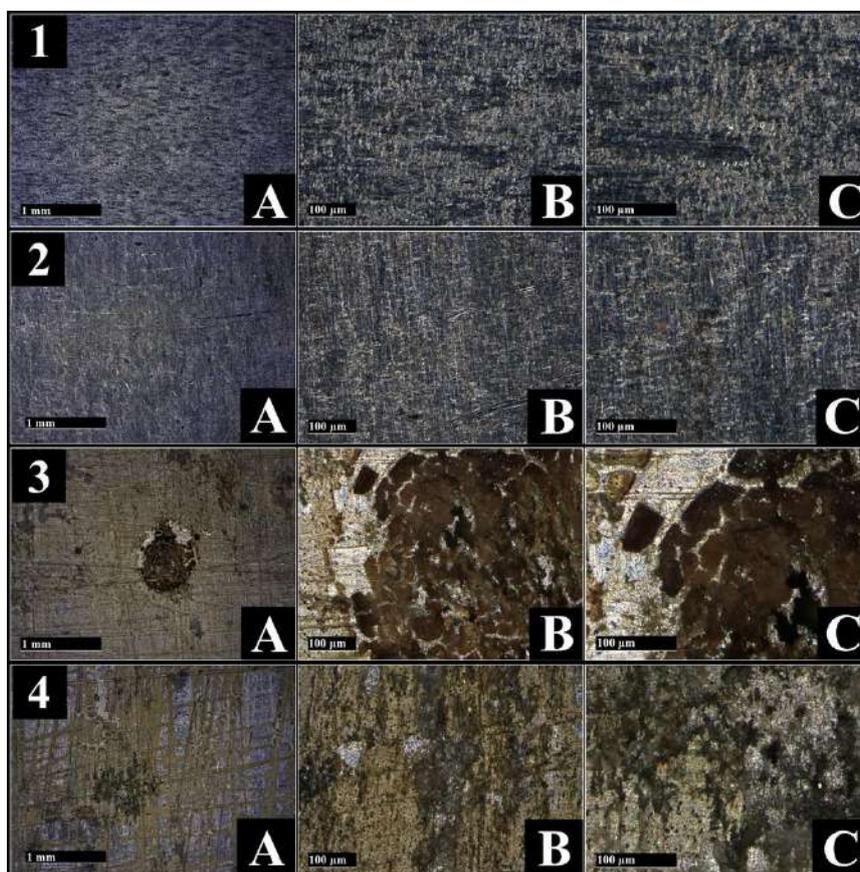


Figura 42 - Corpos de prova do Lote III. 1) Amostra da lata antes da imersão. Corpos de prova após o término do experimento das células 2) Intactos, 3) Controle e 4) Lixados.

Imagens com aumentos de A) 101x, B) 600x e C) 1011x.

Na Figura 43 a seguir, observam-se imagens em 3 dimensões de pites encontrados nos mesmos corpos de prova das células Controle e Lixados da Figura 42 anterior:

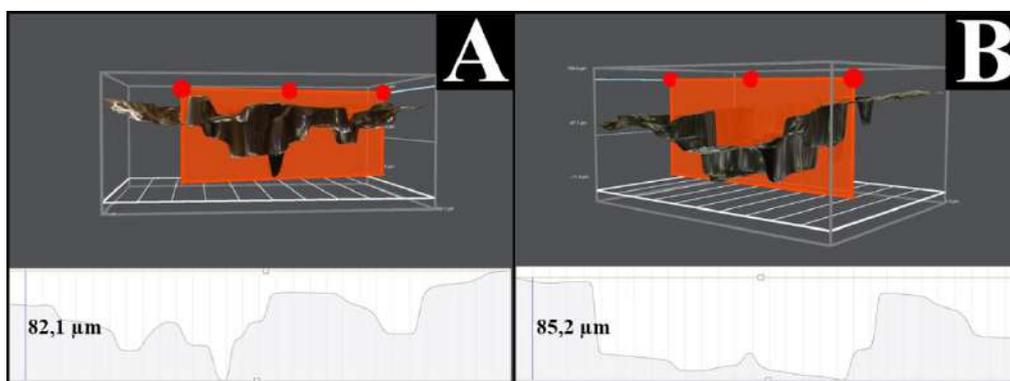


Figura 43 - Imagens em 3 dimensões, com um aumento de 1011x, de pites encontrados após o término do experimento do Lote III nos corpos de prova das células A) Controle e B) Lixados.

A diferença entre o ponto mais alto e o mais baixo de cada imagem foi de 82,1 μm e 85,2 μm para o corpo do controle e o lixado respectivamente, demonstrando a corrosão nesses corpos.

IV.2.2.3 - Lote IV

Novamente, o aspecto da lata antes dos experimentos não apresentou nenhuma região de corrosão, como nos Lotes I e III.

Para os corpos Intactos, foram observadas apenas algumas regiões um pouco amarronzadas e, tanto na lata antes dos experimentos quanto nos corpos Intactos após o término dos ensaios, não foi encontrado nenhum ponto de baixo nem de alto relevo ao se criar imagens em três dimensões utilizando o microscópio. Assim, como nos lotes anteriores, isso indica que provavelmente essas manchas foram resultantes da deposição de pedaços de néctar/fungos que ficaram aderidos ou tingiram o revestimento podendo levar à nucleação de pontos de corrosão localizada no metal. Imagens do corpo de prova Intacto utilizado nos ensaios de impedância eletroquímica são mostradas na Figura 44 a seguir.

Novamente, nos corpos de prova Controle e Lixados foram encontradas várias áreas de corrosão, com pites visualmente em quantidade bem inferior ao Lote I e próxima ao Lote III. Na Figura 44 a seguir, são mostradas imagens dessas áreas em um dos corpos de prova do Controle e no corpo Lixado utilizado no tempo de 4 semanas de polarização.

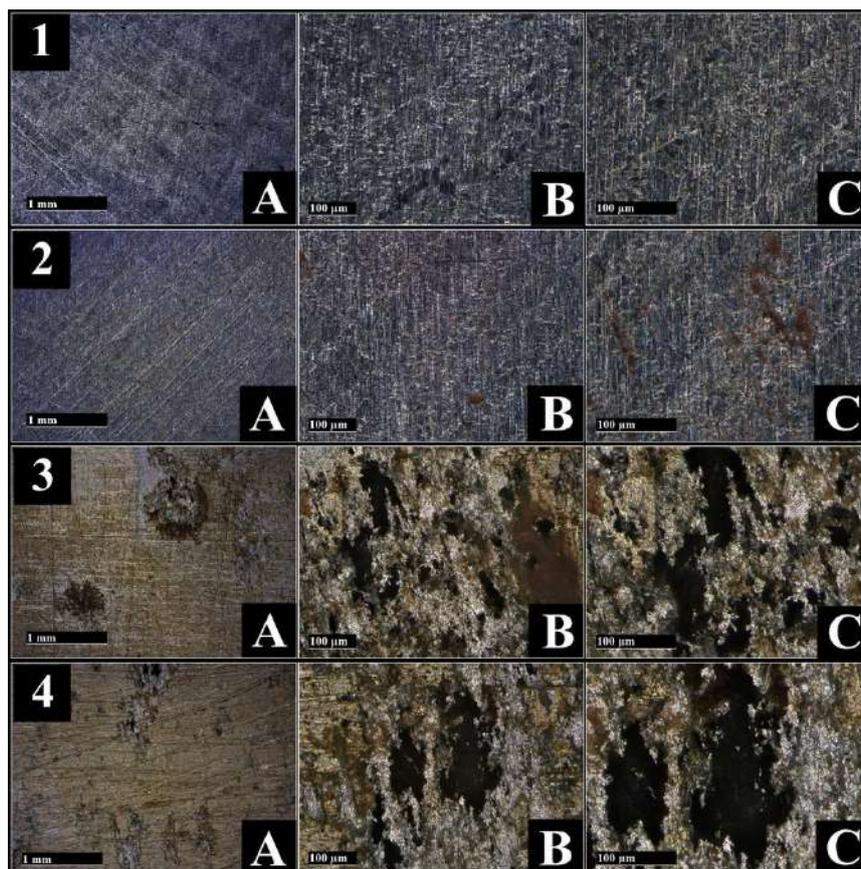


Figura 44 - Corpos de prova do Lote IV. 1) Amostra da lata antes da imersão. Corpos de prova após o término do experimento das células 2) Intactos, 3) Controle e 4) Lixados.

Imagens com aumentos de A) 101x, B) 600x e C) 1011x.

Na Figura 45 a seguir, são mostradas imagens em 3 dimensões de pites encontrados nos mesmos corpos de prova Controle e Lixados da Figura 44 anterior.

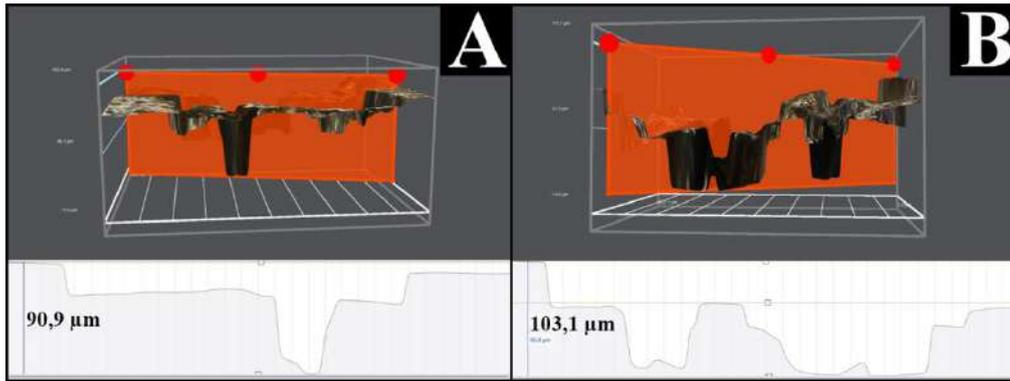


Figura 45 - Imagens em 3 dimensões, com um aumento de 1011x, de pites encontrados após o término do experimento do Lote IV nos corpos de prova das células A) Controle e B) Lixados.

A diferença entre o ponto mais alto e o mais baixo de cada imagem foi de 90,9 μm e 103,1 μm para o corpo do controle e o lixado respectivamente, indicando a corrosão nesses corpos.

IV.3 - Acompanhamento do Potencial à Circuito Aberto ao longo do Tempo de Imersão

As Figuras 46, 47 e 48 trazem os gráficos referentes ao acompanhamento dos valores de potencial lidos para cada lote de embalagens de alumínio estudadas.

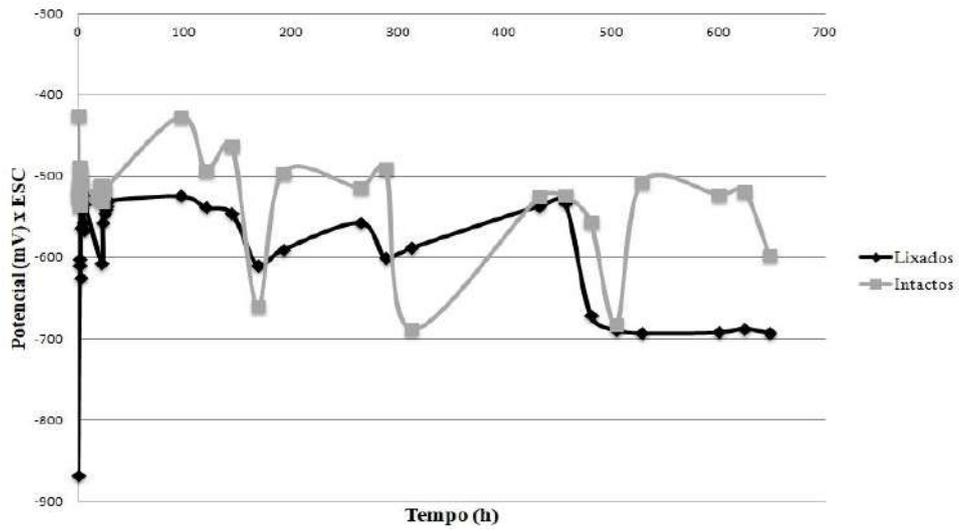


Figura 46 - Acompanhamento dos Potenciais a Circuito Aberto ao longo do tempo para os corpos de prova do Lote I.

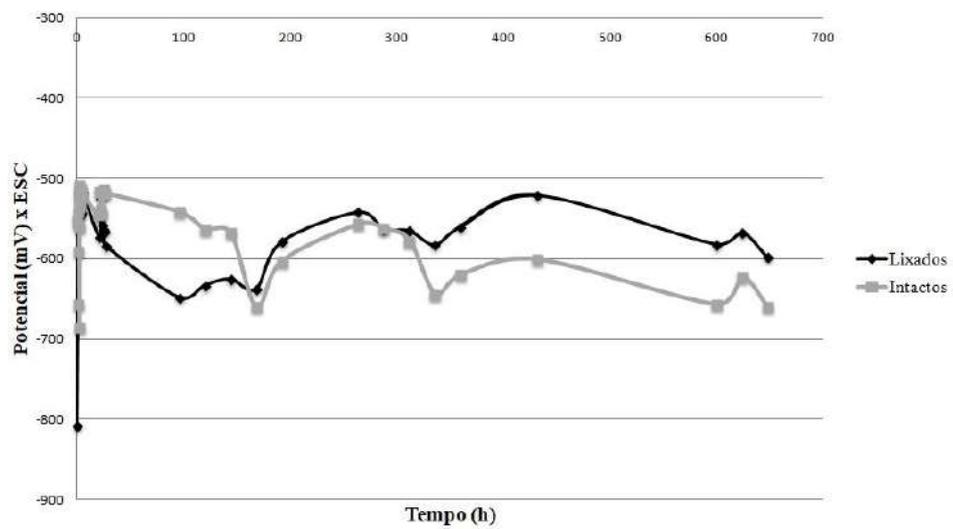


Figura 47 - Acompanhamento dos Potenciais a Circuito Aberto ao longo do tempo para os corpos de prova do Lote III.

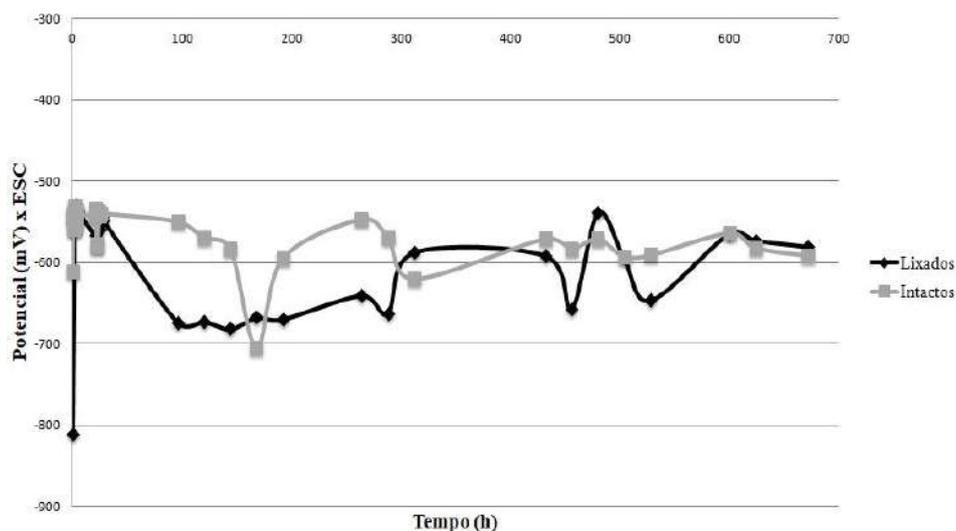


Figura 48 - Acompanhamento dos Potenciais a Circuito Aberto ao longo do tempo para os corpos de prova do Lote IV.

Para o Lote I, observa-se uma oscilação grande, tanto para os corpos de prova Lixados quanto para os Intactos. Em média, os corpos de prova Intactos, mantiveram valores de potencial mais altos que os corpos de prova Lixados (em torno de -500 mV).

Já para os Lotes III e IV, a oscilação de potencial é menor em comparação ao Lote I (néctar com prazo de validade vencido). O Lote III mostra que os corpos de prova Lixados passam a apresentar potenciais ligeiramente mais elevados que os Intactos a partir das 300h de imersão. O Lote IV mostra que os potenciais dos corpos de prova Lixados mantiveram-se mais baixos que os Intactos até aproximadamente 300h de imersão. A partir desse tempo, não observam-se diferenças significativas entre os valores de potencial para os corpos de prova Lixados e Intactos, ficando os valores em uma média em torno de -600 mV.

De um modo geral, através da análise dos valores médios de Potenciais a Circuito Aberto ao longo do tempo não foi possível inferir-se características que diferenciem os lotes em relação à própria qualidade do néctar, nesse caso relacionada a informação de seus prazos de validade impressos nas latas. Só foi possível verificar uma maior oscilação dos valores para o Lote I, o que pode sugerir que a qualidade deste néctar possa ter, de algum modo, influência sobre essa oscilação. Neste caso específico, os valores médios de Potencial a Circuito Aberto, apesar da grande oscilação, ainda são

um pouco mais elevados do que os dos outros dois lotes, podendo-se sugerir uma maior proteção da superfície metálica.

IV.4 - Impedância Eletroquímica

IV.4.1 - Lote I

Nas Figuras 49 e 50 são mostrados os diagramas de Bode e Nyquist, respectivamente, obtidos para a célula Intactos do Lote I. No diagrama de Bode, as curvas com os símbolos preenchidos são referentes ao módulo de impedância e as sem preenchimento, ao ângulo de fase. O resultado do ensaio correspondente ao tempo 0 (logo após a imersão dos corpos de prova) foi removido do diagrama de Nyquist, pois apresentou muita dispersão. Isso ocorreu em função de um problema com o contra eletrodo de platina utilizado, no qual houve um rompimento da solda em uma conexão do mesmo. Essa dispersão pode ser observada também no diagrama de Bode para esse mesmo tempo, mas optou-se por não remover o resultado neste gráfico, já que não estava atrapalhando a visualização dos outros. No tempo de 1 semana, o mesmo problema ocorreu, então o experimento foi repetido no dia seguinte, no 8º dia, após o eletrodo ser consertado, e o resultado do 7º dia foi descartado. Além disso, o tempo de 2 semanas foi realizado com um dia de antecedência, no 13º dia. Já o tempo de 4 semanas também foi realizado com um dia de antecedência, mas neste caso por organização de tempo, já que no dia seguinte foram iniciados os experimentos do Lote III.

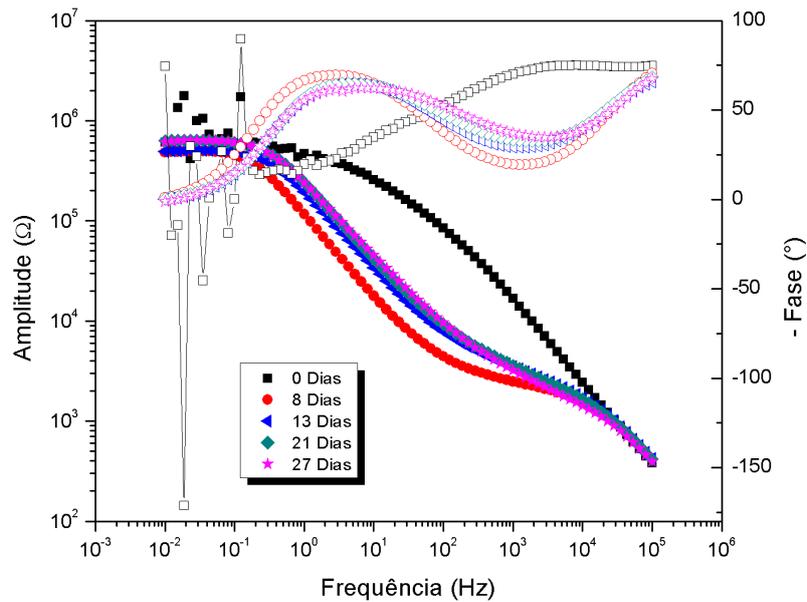


Figura 49 - Diagrama de Bode da célula Intactos do Lote I.

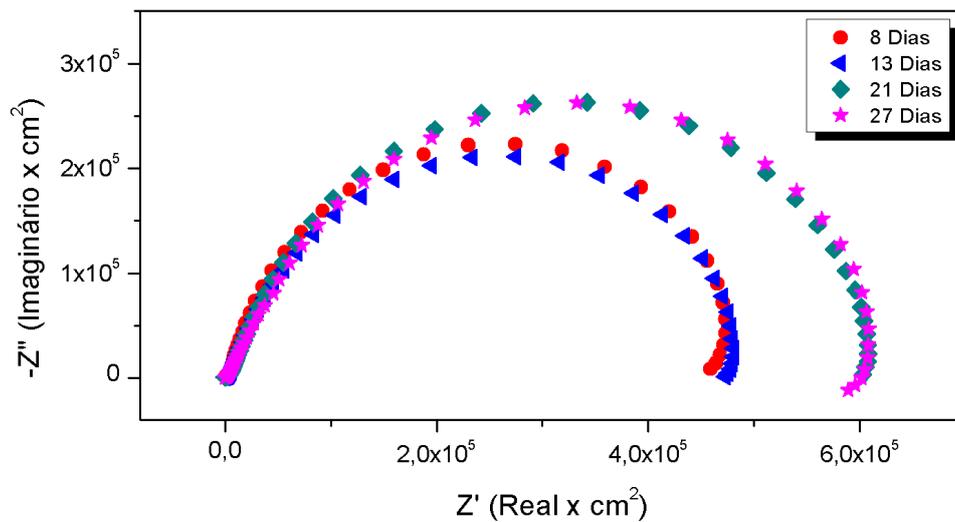


Figura 50 - Diagrama de Nyquist da célula Intactos do Lote I.

Revestimentos com boas ou excelentes propriedades de proteção para superfícies metálicas apresentam altos valores no módulo de impedância ($|Z| > 10^7 \Omega$) e ângulo de fase ($\varphi > 45^\circ$). Além disso, quanto mais tempo se mantiver nesses valores, mais eficiente é a proteção do revestimento contra a corrosão (CARBONINI et al., 1996).

Os resultados do gráfico de Bode para o Lote I mostram, apesar da dispersão apresentada no tempo zero, que os valores do módulo de impedância ficaram próximos de $10^6 \Omega$ e o ângulo de fase em torno de 75° , o que pode ser considerado um resultado razoável em termos de proteção. Observa-se também que os valores desses dois parâmetros não decaíram muito ao longo do tempo, mantendo-se bem próximos do valor inicial, o que é mais um indicativo de uma boa proteção.

Através do diagrama de Nyquist, apesar de aparentemente os arcos correspondentes aos 2 últimos tempos de experimento apresentarem-se maiores, os valores de resistência de polarização (R_p) estão na mesma ordem de grandeza, o que corrobora com o que foi visualizado através do diagrama de Bode módulo (Figura 49). Esse leve aumento numérico pode ser explicado pelo mecanismo em baixas frequências, com os respectivos picos dos ângulos de fase entre 10^0 e 10^1 Hz. Esse mecanismo pode estar associado à formação ou depósito de algum produto (ou biofilme) sobre a superfície do corpo de prova que leva a um aumento sutil do valor de R_p . De fato, a média dos valores de Potencial a Circuito Aberto para esse Lote foi mais elevada ao longo do tempo e verificou-se um depósito amarronzado sobre o corpo de prova como mostrado na Figura 40 anterior. Esse depósito parece "bloquear" a superfície metálica levando a uma desaceleração do processo de corrosão e pode ser característico da qualidade microbiológica e química do néctar, com prazo de validade vencido.

IV.4.2 - Lote III

Nas Figuras 51 e 52 são mostrados os diagramas de Bode e Nyquist, respectivamente, obtidos para a célula Intactos do Lote III. No diagrama de Bode, as curvas com os símbolos preenchidos são referentes ao módulo de impedância e as sem preenchimento, ao ângulo de fase. O tempo 3 deste lote, que corresponderia a três semanas de experimento, foi realizado com quatro dias de atraso, no 25º dia. O experimento seria realizado com um dia de antecedência, no 20º dia, para que o intervalo não fosse tão grande em relação aos outros lotes, mas isso não foi possível devido a uma queda de energia no laboratório onde os ensaios eram realizados. Já o tempo de 4 semanas novamente foi realizado com um dia de antecedência por organização de tempo, pois no dia seguinte se iniciou os experimentos do Lote IV.

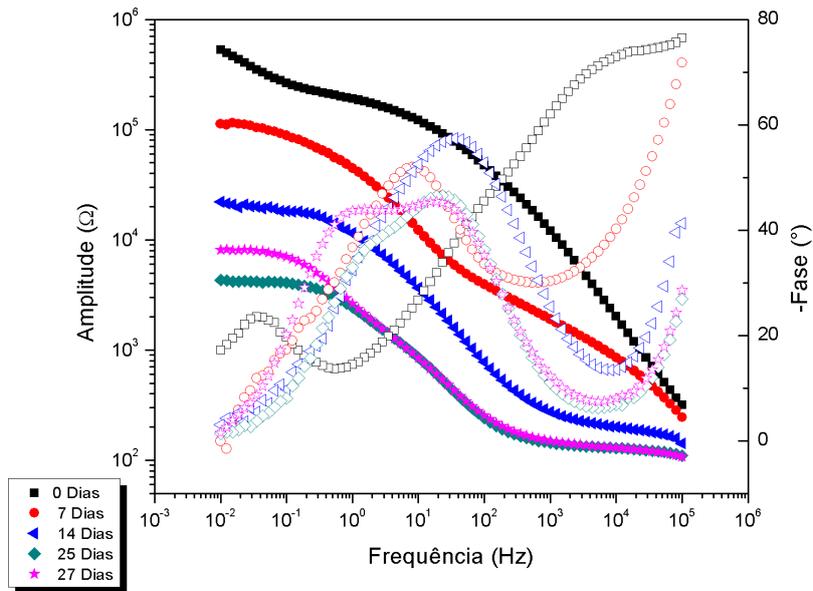


Figura 51 - Diagrama de Bode da célula Intactos do Lote III.

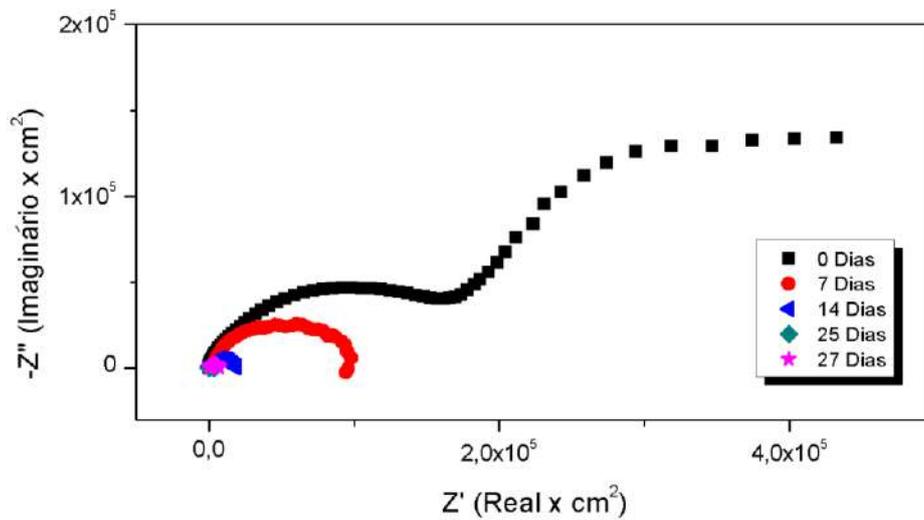


Figura 52 - Diagrama de Nyquist da célula Intactos do Lote III.

Para este lote, observa-se pelo diagrama de Bode que o valor de módulo de impedância obtido no início do experimento foi próximo ao valor encontrado para o Lote I, um pouco abaixo de $10^6 \Omega$, da mesma maneira com relação ao valor de ângulo de fase que também foi parecido com o observado para o Lote I. Entretanto, neste lote (III) observou-se que os valores de módulo de impedância e ângulo de fase decaíram ao

longo do tempo de imersão, atingindo no final do experimento valores abaixo de $10^4 \Omega$ e em torno de 30° , respectivamente. Esse decaimento é um indicativo de que a proteção oferecida pelo revestimento diminui com o passar do tempo, fato que não pôde ser corroborado apenas através da análise comparativa dos valores de Potencial a Circuito Aberto.

Apesar do néctar de uva do Lote III encontrar-se dentro do prazo de validade, evidencia-se já um segundo mecanismo mesmo em tempo zero. Embora seja visualizado um pico de ângulo em baixa frequência no tempo inicial de imersão, o valor deste é baixo (20°), o que corrobora com a provável existência de um filme ora recém formado, ora recém aderido e pouco espesso/esparso sobre a superfície metálica.

De forma similar ao comportamento dos módulos de impedância, os ângulos de fase em alta frequência decaem ao longo do tempo e evoluem a picos entre médias e baixas frequências com valores intercaladamente mais altos/mais baixos indicando que pode estar ocorrendo um fenômeno de formação e/ou deposição de algum filme na superfície metálica que tende a agregar ou desagregar sucessivamente, levando ao aumento ou diminuição sutil da sua característica capacitiva. Esse comportamento corrobora com o decréscimo dos módulos de impedância e de resistência de polarização ao longo do tempo de imersão, como visualizado através dos diagramas de Bode e Nyquist, respectivamente.

Neste Lote (III), os módulos de impedância e de R_p caem ao final do experimento para valores menores do que $10^4 \Omega$ o que sugere a existência de um revestimento pouco protetor sobre a superfície metálica. A qualidade microbiológica e química do néctar também infere influência sobre esse fenômeno, porém em comparação ao Lote I, o biofilme, devido à sua distribuição diferenciada sobre a superfície do revestimento, acelera o mecanismo de corrosão do alumínio.

IV.4.3 - Lote IV

Nas Figuras 53 e 54 são mostrados os diagramas de Bode e Nyquist, respectivamente, obtidos para a célula Intactos do Lote IV. No diagrama de Bode, as curvas com os símbolos preenchidos são referentes ao módulo de impedância e as sem

preenchimento, ao ângulo de fase. O tempo 2, que corresponderia a duas semanas de experimento, foi realizado com um dia de antecedência, no 13º dia. Já o tempo 4, ao contrário dos outros dois lotes, foi realizado com 4 semanas exatas do início dos ensaios.

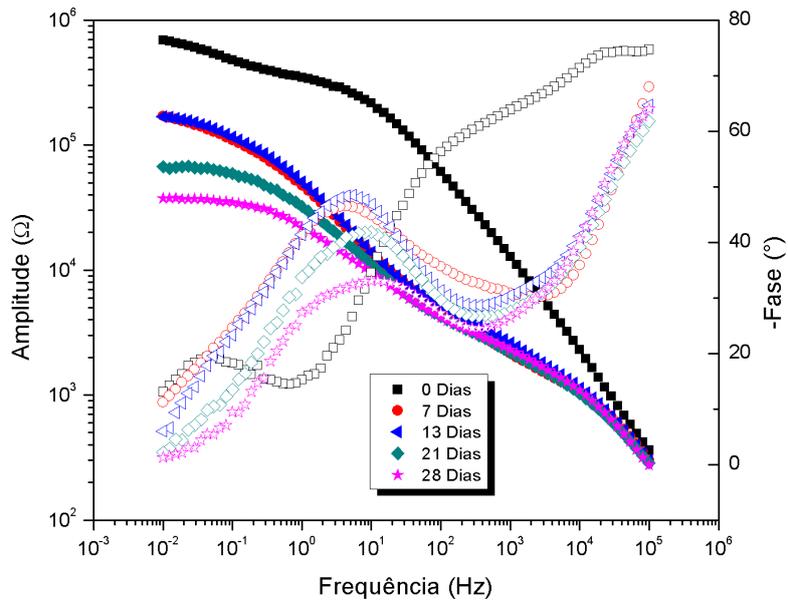


Figura 53 - Diagrama de Bode da célula Intactos do Lote IV.

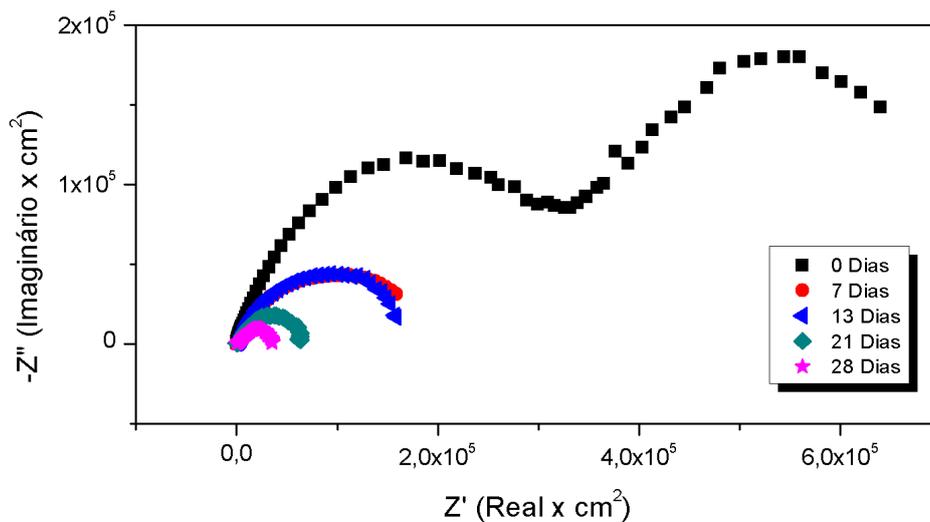


Figura 54 - Diagramas de Nyquist da célula Intactos do Lote IV.

Novamente, para este lote, os resultados iniciais de módulo de impedância e ângulo de fase obtidos foram bem próximos aos dos outros dois lotes, um pouco abaixo de $10^6 \Omega$ e cerca de 75° , respectivamente. Além disso, assim como no Lote III, os valores de módulo de impedância decaíram com o tempo, apresentando porém ao final do experimento valores entre 10^4 e $10^5 \Omega$, mais elevados que para o Lote III. Já os valores de ângulo de fase decaíram um pouco entre os tempos 0 e 1 e se mantiveram quase constantes a partir deste último, apresentando ao final um valor entre 60° e 70° . Esses resultados podem inferir que a qualidade do néctar (o Lote IV tinha seu prazo de validade mais extenso do que o Lote III) determinou uma menor agressividade à superfície do corpo de prova, apesar de que, como já dito anteriormente, os valores de potencial não foram sensíveis à caracterização desse fato, sendo as médias ao longo do tempo lidas para ambos os Lotes (III e IV) praticamente idênticas, em torno de $-600 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Pelo diagrama de Nyquist deste lote é possível observar a diminuição dos arcos ao longo do tempo, evidenciando o decaimento de R_p com o tempo de imersão. Isso pode indicar que o revestimento é pouco protetor ou ainda que há a interferência de elementos no meio eletrolítico que acelerem a corrosão do substrato metálico.

IV.5 - Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

As Figuras 55, 56 e 57 mostram as curvas de polarização obtidas e as normalizadas em relação ao Potencial de Corrosão ($E - E_{\text{corr}}$) para a célula Lixados dos Lotes I, III e IV, respectivamente:

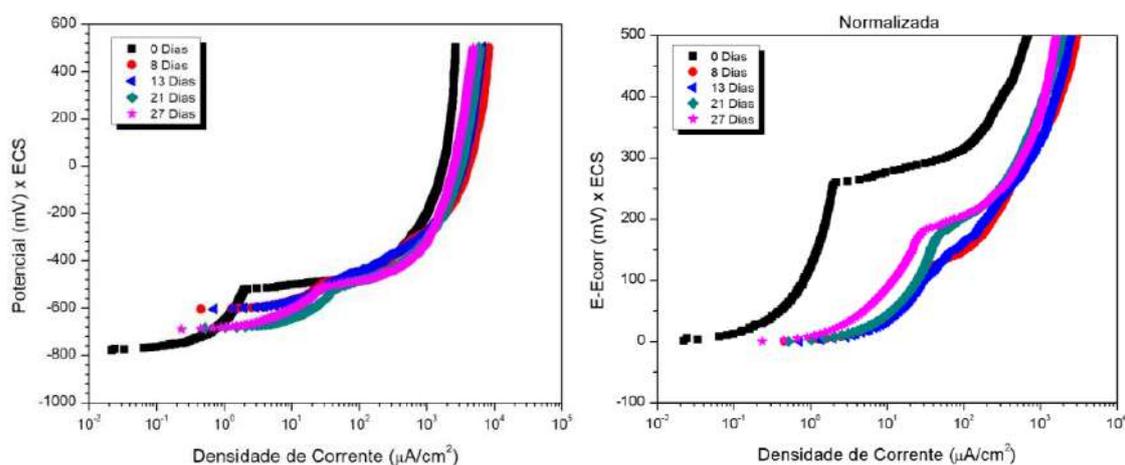


Figura 55 - Curvas de polarização da célula Lixados do Lote I.

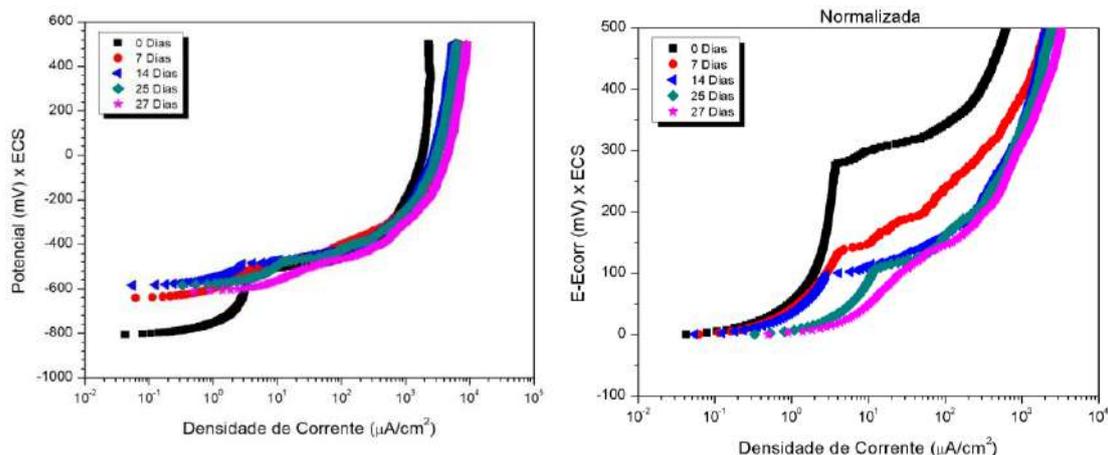


Figura 56 - Curvas de polarização da célula Lixados do Lote III.

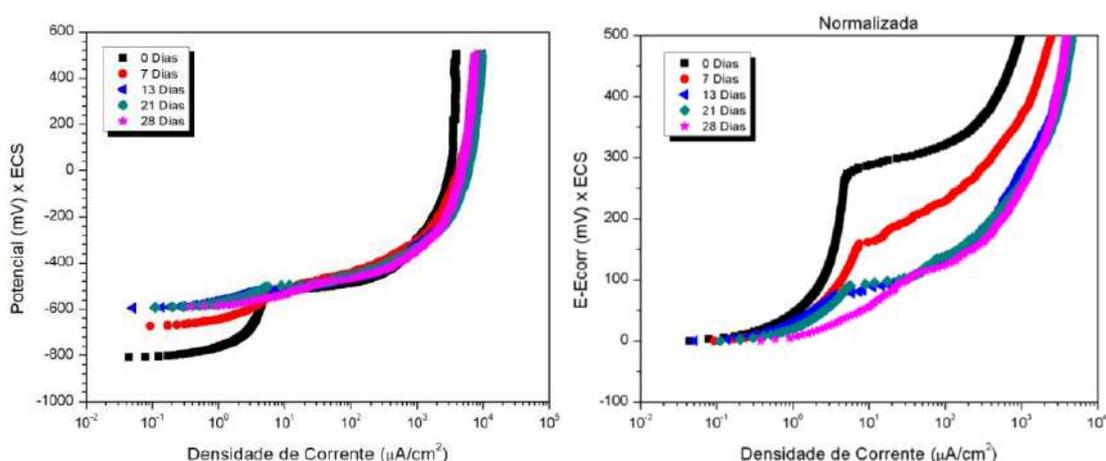


Figura 57 - Curvas de polarização da célula Lixados do Lote IV.

O alumínio é um material que se oxida rapidamente na presença de oxigênio. Os corpos de prova preparados a partir das latas dos Lotes denominados I, III e IV de néctar de uva utilizados no ensaio de polarização foram lixados de forma a retirar a camada de revestimento interna da lata e expor o metal ao ambiente. Através das curvas de polarização, observa-se uma faixa passiva inicial do alumínio em tempo zero. Isso pode ter ocorrido devido a formação de uma camada de óxido sobre o substrato metálico antes da imersão, pois o metal se encontrava exposto à umidade do ar após o lixamento desses corpos de prova. Em todos os Lotes, verificam-se potenciais de corrosão mais elevados a partir de 1 semana de imersão o que sugere a formação de um filme de superfície, porém com características de proteção diferentes em cada caso.

As curvas normalizadas de potencial (E-Ecorr) mostram que para o Lote I, ocorre uma tendência ao longo do tempo de aumento inicial, seguido de diminuição das densidades de corrente a partir de 8 dias de imersão com um pequeno aumento na extensão da faixa de polarização até a iniciação de um pite. Essa faixa de polarização não pode ser considerada como uma faixa passiva, porém “pseudo-passiva”, devido aos valores de densidade de corrente que não mantêm-se constantes ao longo dessa faixa de potenciais. Isso pode sugerir que o meio apresente características oxidantes permitindo a “pseudo-passivação” do metal e/ou, devido às próprias características químicas e microbiológicas do néctar, adsorvendo material que desacelera minimamente as taxas de corrosão.

O Lote III por sua vez apresenta um decaimento nos potenciais de pite a partir de 1 semana de experimento, e após esse tempo tendem a se manterem em patamar parecido até o final. Neste caso, as faixas de polarização para todos os tempos de ensaio (à exceção do tempo zero) são menores, ao mesmo tempo que as densidades de corrente se mantêm em valores parecidos com o Lote I para os tempos finais de experimento (25 e 27 dias). Isso é indicativo de que o filme sobre o corpo de prova do Lote III apresenta caráter menos protetor do que o formado sobre o corpo de prova do Lote I.

Por outro lado, aparentemente o Lote IV, comparativamente ao III, apresenta comportamento parecido em relação às faixas de polarização anteriores à formação de pite e aos valores de densidades de corrente, à exceção de que o Lote IV mantém essas densidades de corrente baixas durante mais tempo (21 dias), ao contrário do Lote III (14 dias). Dessa forma, os resultados de polarização corroboram a influência das características físico-químicas e microbiológicas do néctar na manutenção de filmes de passivação sobre o metal da lata.

IV.6 - Medição de pH

Os resultados das medições de pH realizadas antes dos ensaios de polarização e impedância para os três lotes, são mostrados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Valores de pH para os Lotes I, III e IV

Medições de pH	Lote I			Lote III			Lote IV		
	Lixados	Intactos	Controle	Lixados	Intactos	Controle	Lixados	Intactos	Controle
Ensaio 0	3,22	3,22	3,22	2,70	2,70	2,70	2,55	2,55	2,55
Ensaio 1	3,04	2,92	3,03	1,97	2,23	2,30	2,44	2,49	2,57
Ensaio 2	2,91	2,68	2,92	2,13	2,27	2,32	2,42	2,38	2,56
Ensaio 3	2,83	2,63	2,83	2,23	2,38	2,42	2,33	2,35	2,46
Ensaio 4	2,59	2,39	2,29	2,22	2,42	2,41	2,27	2,30	2,36

Observa-se que, independentemente do tipo de ensaio (polarização, impedância) ou condição (controle), os valores de pH apresentaram o mesmo comportamento, com decaimento ao longo do tempo para os 3 lotes estudados. Observa-se também que os valores de pH tendem a ser inicialmente diferentes em função do prazo de validade do néctar na seguinte ordem: Lote I > Lote III > Lote IV. O aumento no valor do pH pode explicar os valores em média ligeiramente mais elevados de potencial observados para os corpos Intactos e ligeiramente mais baixos para os Lixados. A qualidade do néctar é refletida, portanto, através dos valores de pH medidos que por sua vez influenciam nos valores de potencial a circuito aberto apresentados.

IV.7 - Análise da Concentração de Alumínio no Néctar

Os resultados das medições de concentração de Al^{3+} são mostrados na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4 - Valores da Concentração de Alumínio (em mg/L) para os Lotes I, III, IV

	Lote I			Lote III			Lote IV		
No início	2,73			3,15			1,80		
Após 4 semanas	Lixados	Intactos	Controle	Lixados	Intactos	Controle	Lixados	Intactos	Controle
	12,10	10,35	8,40	9,60	9,90	9,75	3,55	4,6	6,45

Para fins de comparação, foram calculadas as seguintes razões para cada lote: concentração de alumínio, após quatro semanas de experimento, no néctar da célula Intactos, dividida pela concentração inicial de alumínio $\left(\frac{[Al^{3+}]_{Intactos}}{[Al^{3+}]_{Conc. Inicial}}\right)$; concentração de alumínio no néctar da célula Lixados dividida pela concentração de alumínio na célula Controle $\left(\frac{[Al^{3+}]_{Lixados}}{[Al^{3+}]_{Controle}}\right)$. Os resultados são mostrados na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5 - Razões entre as concentrações de Al^{3+}

Razões após 4 semanas	$\frac{[Al^{3+}]_{Intactos}}{[Al^{3+}]_{Conc. Inicial}}$	$\frac{[Al^{3+}]_{Lixados}}{[Al^{3+}]_{Controle}}$
Lote I	3,80	1,44
Lote III	3,14	0,98
Lote IV	2,56	0,55

Observa-se uma diminuição entre as razões das concentrações de alumínio para os três lotes. No caso dos corpos de prova onde o revestimento orgânico foi mantido (Intactos), isso poderia significar uma degradação deste, representada por um aumento da sua porosidade. Assim, esse aumento poderia causar uma elevação da concentração de alumínio no meio com o envelhecimento do néctar.

De acordo com os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica, o Lote I apresentou resultados numéricos melhores que os outros dois lotes. Apesar disso, a relação de concentração $\frac{[Al^{3+}]_{Intactos}}{[Al^{3+}]_{Conc. Inicial}}$ foi maior, indicando que o revestimento pode apresentar pequenas falhas que levam a um aumento da concentração Al^{+3} no néctar. Essas falhas podem ser geradas por características do próprio néctar que, por estar fora da validade, favoreceu à adsorção de espécies sobre o revestimento responsáveis pela diminuição da resistência dos poros do mesmo, elevando a concentração do referido íon no meio.

Para os outros dois Lotes (III e IV), cujos resultados de EIE mostram um decaimento dos módulos de impedância em baixas frequências ao longo do tempo de imersão no néctar (maior para o Lote III e menor para o Lote IV) a tendência de diminuição das relações de concentração de alumínio era esperada, ou seja, o Lote IV

cujo prazo de validade era mais extenso, apresentaria um filme mais protetor do que o Lote III, caracterizando-se concentração menor de alumínio no néctar.

Já a diminuição da relação $\frac{[Al^{3+}]_{Lixados}}{[Al^{3+}]_{Controlado}}$ em função do lote estaria associada ao favorecimento de adsorção de espécies do néctar que desaceleram a corrosão do alumínio. Essas espécies parecem ser função da qualidade do néctar, pois o Lote IV (néctar dentro do prazo da validade) foi o que apresentou menor relação. O diagrama de Pourbaix do alumínio em H₂O a 25°C mostra que na faixa de potenciais e pH das amostras de néctar, o alumínio encontra-se em região de corrosão, logo esta adsorção não estaria associada diretamente à formação de camada passiva (Figura 58).

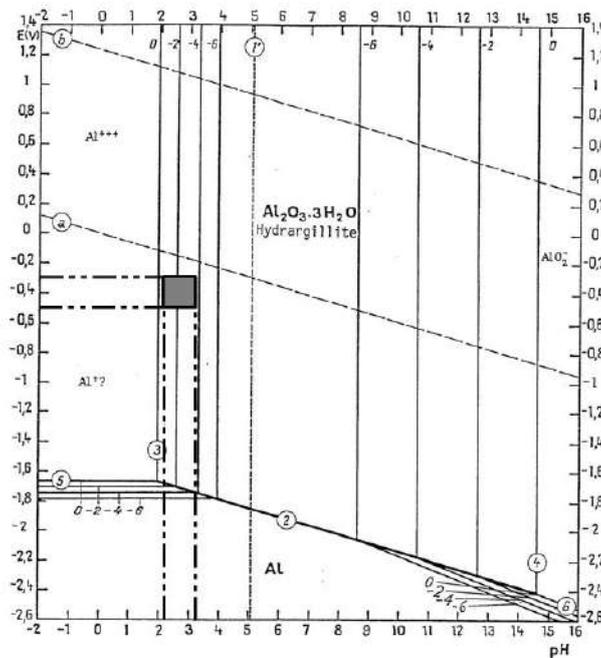


Figura 58 - Diagrama de Pourbaix para um sistema alumínio-água a 25°C com faixas de valores de pH e potenciais dos experimentos em destaque. (Fonte: adaptado de POURBAIX (1974).)

Capítulo V

Conclusões

As análises visual e microscópica dos corpos de prova mostraram que a corrosão sofrida pelos corpos Lixados e Controle foi muito superior às dos corpos Intactos, inclusive havendo a perfuração do substrato metálico em alguns casos. Isso evidenciou a importância do revestimento interno como uma barreira de proteção contra a corrosão em embalagens metálicas. Além disso, esses experimentos mostraram que a corrosão nos corpos do Lote I, que estava há mais tempo envasado e fora da validade, foi superior à dos outros dois lotes.

Já o acompanhamento dos potenciais a circuito aberto ao longo do tempo não foi muito conclusivo. O Lote I apresentou potenciais ligeiramente maiores, o que indicaria uma maior proteção da superfície metálica, entretanto seus valores oscilaram muito, o que poderia sugerir que o néctar fora da validade fizesse com que a proteção do metal fosse mais instável.

Durante os ensaios de impedância, os três lotes apresentaram valores razoáveis de módulo de impedância e ângulos de fase no início dos experimentos sugerindo uma boa proteção. Entretanto, para os Lotes III e IV esses valores decaíram bastante ao longo do experimento, o que indicaria que a proteção do revestimento diminuiu com o passar do tempo, tendo o Lote III apresentado resultados piores que o IV. Assim, os resultados do Lote I parecem ter sido melhores neste caso, o que não corrobora com os dados de concentração de alumínio, em que a migração deste metal seguiu a ordem esperada: Lote I > Lote III > Lote IV. Como já discutido, esse resultado inesperado para o Lote I pode ter sido consequência da formação de algum biofilme na superfície do corpo de prova que protegeu o mesmo de processos corrosivos, entretanto, falhas no revestimento podem ter sido suficientes para que a migração do alumínio tenha sido maior neste lote (fora da validade) do que nos outros.

Pelos resultados da polarização foi possível concluir que uma camada "pseudo-passiva" se formou no início do ensaio. Entretanto, a medida que o processo ocorria, um potencial de pite era atingido e essa camada era desfeita, não sendo muito eficiente na

proteção do metal, já que a passivação do alumínio não é estável em valores de pH abaixo de 4, como era o caso do néctar em questão. Além disso, a faixa de polarização do Lote I é maior do que os outros lotes, indicando uma maior proteção desta camada passiva ou a formação de biofilme que desacelerou o processo de corrosão.

Assim, a partir deste trabalho foi possível avaliar a resistência à corrosão das latas de alumínio em contato com o néctar de uva comercial, cumprindo assim os objetivos propostos. Ficou claro, principalmente a partir das análises visual e microscópica dos corpos de prova e pelas análises de concentração de alumínio, que os corpos de prova do Lote I apresentaram maior tendência à corrosão, seguidos pelos corpos dos Lotes III e IV, respectivamente. Então, constatou-se que o tempo de envase e consequentemente a data de validade influenciam diretamente no grau de corrosão deste tipo de embalagem metálica. Ressalta-se ainda, que apesar do aumento nas concentrações de alumínio ao longo dos experimentos, estes valores ainda estariam bem inferiores aos recomendados pela WHO e FDA, que estabelecem uma Ingestão Semanal Tolerável Provisória de 2mg/kg de peso corpóreo e uma ingestão diária de alumínio de 10 a 100 mg por dia, respectivamente.

Capítulo VI

Considerações Finais e Sugestões para Trabalhos Futuros

De maneira a aprofundar o conhecimento sobre as técnicas e análises feitas, é sugerido para trabalhos futuros que o experimento seja realizado com as células acondicionadas em ambiente com pouca luminosidade, reduzindo uma possível oxidação do néctar pela luz.

Além disso, o néctar poderia ser substituído uma vez por semana para evitar a formação de fungos e não ser necessária a agitação, já que os fungos aumentam a degradação do néctar e produzem substâncias que alteram as características físico-químicas do mesmo e a agitação aumenta o atrito dos corpos de prova com o néctar. Esses fatores podem ter acelerado os processos corrosivos, não reproduzindo de maneira fidedigna o que ocorre na realidade. Entretanto, neste caso não se poderia acompanhar as concentrações de alumínio ao longo do tempo.

Uma outra possibilidade seria acondicionar as células em uma câmara inerte nos intervalos entre os ensaios e, assim, minimizar a proliferação dos microrganismos, controlando uma possível contaminação do meio eletroquímico estudado.

Capítulo VII

Referências Bibliográficas

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. **Características Químicas e Físicas**. Disponível em <<http://abal.org.br/aluminio/caracteristicas-quimicas-e-fisicas/>>. Acesso 08/12/2017a.

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. **Bens de Consumo**. Disponível em <<http://abal.org.br/aplicacoes/bens-de-consumo/>>. Acesso 03/11/2017b.

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. **Automotivo e Transportes**. Disponível em <<http://abal.org.br/aplicacoes/automotivo-e-transportes/>>. Acesso 03/11/2017c.

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. **Construção Civil**. Disponível em <<http://abal.org.br/aplicacoes/construcao-civil/>>. Acesso 03/11/2017d.

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. **Embalagens**. Disponível em <<http://abal.org.br/aplicacoes/embalagens/>>. Acesso 03/11/2017e.

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. **Indústria Elétrica**. Disponível em <<http://abal.org.br/aplicacoes/industria-eletrica/>>. Acesso 03/11/2017f.

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. **Máquinas e Equipamentos**. Disponível em <<http://abal.org.br/aplicacoes/maquinas-e-equipamentos/>>. Acesso 03/11/2017g.

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. **Outros Setores**. Disponível em <<http://abal.org.br/aplicacoes/outros-setores/>>. Acesso 03/11/2017h.

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. **Cadeia Primária**. Disponível em <<http://abal.org.br/aluminio/cadeia-primaria/>>. Acesso 05/11/2017i.

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. **Por que Reciclar?**. Disponível em <<http://abal.org.br/sustentabilidade/reciclagem/por-que-reciclar/>>. Acesso 15/11/2017j.

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. **Reciclagem no Brasil**. Disponível em <<http://abal.org.br/sustentabilidade/reciclagem/reciclagem-no-brasil/>>. Acesso 15/11/2017k.

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. **Latinhas Campeãs**. Disponível em <<http://abal.org.br/sustentabilidade/reciclagem/latinhas-campeas/>>. Acesso 15/11/2017l.

ABRALATAS – Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alumínio. **História da Lata de Alumínio para Bebidas.** Disponível em <<http://www.abralatas.org.br/#containerLata>>. Acesso 09/11/2017a.

ABRALATAS – Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alumínio. **BRASIL: Capacidade de produção e produção efetiva de latas de alumínio para bebidas – 1997 a 2016 (em bilhões de unidades).** Disponível em <<http://www.abralatas.org.br/grafico/brasil-capacidade-de-producao-e-producao-efetiva-de-latas-para-bebidas-1997-a-2013/>>. Acesso 11/11/2017b.

ABRALATAS – Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alumínio. **MUNDO: Índices de reciclagem da lata de alumínio para bebidas – 1991 a 2016 (em %).** Disponível em <<http://www.abralatas.org.br/grafico/grafico-8/>>. Acesso 20/11/2017c.

ABRALATAS – Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alumínio. **BRASIL: Vendas de latas de alumínio para bebidas e taxa de crescimento anual – 1990 a 2016.** Disponível em <<http://www.abralatas.org.br/grafico/brasil-vendas-de-latas-para-bebidas-e-taxa-de-crescimento-anual-1990-a-2013/>>. Acesso 11/11/2017d.

ABRALATAS – Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alumínio. **BRASIL: A importância da lata para a indústria do alumínio – 2015 (Em milhares de toneladas e em %).** Disponível em <<http://www.abralatas.org.br/grafico/brasil-a-importancia-da-lata-para-a-industria-do-aluminio-2012-previo-brasil-a-importancia-da-lata-para-a-industria-do-aluminio-2012-seguinte-fonte/>>. Acesso 11/11/2017e.

ABRALATAS – Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alumínio. **Conheça a Latinha.** Disponível em <<http://www.abralatas.org.br/#containerLata>>. Acesso 30/11/2017f.

ABRALATAS – Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alumínio. **Processo de Fabricação da Lata de Alumínio para Bebidas.** Disponível em <<http://www.abralatas.org.br/#containerLata>>. Acesso 27/11/2017g.

ABRALATAS – Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alumínio. **O passo a passo na fabricação da lata de alumínio.** Disponível em <<http://www.abralatas.org.br/o-passo-a-passo-na-fabricacao-da-lata-de-aluminio/>>. Acesso 27/11/2017h.

ABRALATAS – Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas de Alumínio. **BRASIL: Índices de reciclagem de embalagens – 1997 a 2016 (em %).** Disponível em <<http://www.abralatas.org.br/grafico/mundo-indices-de-reciclagem-da-lata-de-aluminio-para-bebidas-1991-a-2012/>>. Acesso 20/11/2017i.

BAGOTSKY, V. S.; **Fundamentals of Electrochemistry**; 2 ed; Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 722p.

BALL CORPORATION. **Ball Corporation 2016 Sustainability Report**. Disponível em:

<<http://www.ball.com/Ball/media/Ball/Global/Downloads/2016BallSustainabilityReport.pdf>>. Acesso 10/12/2017.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**; 2 ed; New York: John Wiley & Sons, 1994. 833p.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009. Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 04 jun., 2009.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. Decreto nº 8.198, de 20 de fevereiro de 2014. Regulamenta a Lei nº 7.678, de 8 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 20 fev., 2014.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC Nº 42, de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 29 ago., 2013a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Gabinete do Ministro. Instrução Normativa nº 42, de 11 de setembro de 2013. Altera a Instrução Normativa nº 12, de 04 de setembro de 2003 que dispõe sobre a aprovação do Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade Gerais para Suco Tropical; os Padrões de Identidade e Qualidade dos Sucos Tropicais de Abacaxi, Acerola, Cajá, Caju, Goiaba, Graviola, Mamão, Manga, Mangaba, Maracujá e Pitanga; e os Padrões de Identidade e Qualidade dos Néctares de Abacaxi, Acerola, Cajá, Caju, Goiaba, Graviola, Mamão, Manga, Maracujá, Pêssego e Pitanga. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 12 set., 2013b.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Resolução - RDC nº 20, de 22 de março de 2007. Aprova o Regulamento Técnico sobre Disposições para Embalagens, Revestimentos, Utensílios, Tampas e Equipamentos Metálicos em Contato com Alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 26 mar., 2007.

CARBONINI, P.; MONETTA, T.; NICODEMO, L.; MASTRONARDI, P.; SCATTEIA, B.; BELLUCCI, F.; Electrochemical characterisation of multilayer organic coatings; **Progress in Organic Coatings**; v. 29; pp. 13-20, 1996.

CASTELETTI, L. C.; FERNANDES, F. A. P.; LOMBARDI-NETO, A.; PICON, C. A.; TREMILIOSI-FILHO, G.; Avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis com Nb endurecíveis por precipitação; **Revista Escola de Minas**; v.63; 2010.

CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem. **Latas de Alumínio**. Disponível em <<http://cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/5/latas-de-aluminio>>. Acesso 14/11/2017.

COCA-COLA. **Del Valle Néctar Uva**. Disponível em <<https://www.cocacolabrazil.com.br/bebidas/del-valle-nectar/del-valle-nectar-uva>>. Acesso 16/12/2017a.

COCA-COLA. **Por que não usam o suco do sabor do néctar para adoçar a bebida em vez do suco de maçã**. Disponível em <<https://www.cocacolabrazil.com.br/nos-respondemos/por-que-nao-usam-o-suco-do-sabor-do-nectar-para-adocar-a-bebida>>. Acesso 16/12/2017b.

COTMAN, C. W.; PIKE, C. J.; COPANI, A.; β -Amyloid neurotoxicity: A discussion of in vitro findings. **Neurobiology of Aging**; v. 13; pp. 587–590, 1992.

CRAPPER, D. R.; KRISHNAN, S. S.; DALTON, A. J.; Brain Aluminum Distribution in Alzheimer's Disease and Experimental Neurofibrillary Degeneration; **Science**; v. 180; pp. 511–513, 1973.

DANTAS, S. T.; GATTI J. A. B.; SARON E. S.; **Metalic Packaging and Its Interaction with Foodstuffs**; Campinas: CETEA/ITAL, 1999. 232p.

DAVIS, J. R. **Corrosion of aluminum and aluminum alloys**. Ohio: ASM International, 1999. 313 p.

DINAMARCA. Danish Ministry of Environment. Danish Environmental Protection Agency. **Environmental Project nº 901**. Evaluation of Alternatives for Compounds under Risk Assessment in the EU, Bisphenol A; Hørsholm., 2004. 63p.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Chemical Risks and JECFA**. Disponível em <<http://www.fao.org/food/food-safety-quality/scientific-advice/jecfa/en/>>. Acesso 20/12/2017.

FOOD MANUFACTURE. **Bisphenol A-free can coatings in limbo**. Disponível em <<https://www.foodmanufacture.co.uk/Article/2016/08/15/Bisphenol-A-free-can-coatings-in-limbo>>. Acesso 23/12/2017.

GENTIL, V.; **Corrosão**; 2 ed; Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora, 1996. 345p.

GATTI, J.; Latas para bebida cada vez mais leves; **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**; v.26, n^o 3, 2014.

GEUEKE, B.; FPF Dossier: Can coatings; **Zenodo**, pp. 1–10, 2016.

GUPTA, V. B.; ANITHA, S.; HEGDE, M. L.; ZECCA, L.; GARRUTO, R. M.; RAVID, R.; SHANKAR, S. K.; STEIN, R.; SHANMUGAVELU. P.; JAGANNATHA RAO, K. S.; Aluminium in Alzheimer's disease: Are we still at a crossroad?; **Cellular and Molecular Life Sciences**; v. 62; pp. 143–158, 2005.

HOLLAENDER, J.; Rapid assessment of food/package interactions by electrochemical impedance spectroscopy (EIS); **Food Additives and Contaminants**; v.14; pp. 617-626, 1997.

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

KAWAHARA, M.; KATO, M.; KURODA, Y.; Effects of aluminum on the neurotoxicity of primary cultured neurons and on the aggregation of β -amyloid protein; **Brain Research Bulletin**; v. 55; pp. 211–217, 2001

KING, J. F.; **The aluminium industry**; Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2001. 311p.

KLATZO I.; WISNIEWSKI H. M.; STREICHER E.; Experimental production of neurofibrillary degeneration; **Journal of Neuropathology & Experimental Neurology**; v. 24: pp. 187–199, 1965.

LOVEDAY, D.; PETERSON, P.; RODGERS, B.; Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy; **JCT Coatings Tech**; pp. 46–52, 2004.

NAGY, S.; NIKDEL, S.; Tin, Iron, and Aluminum Contents of Commercially Canned Single-Strength Grapefruit Juice Stored at Varying Temperatures; **J. Agric. Food Chem.**; v. 34; pp. 588-593, 1986.

OLDRING, P. K. T.; NEHRING, U.; **Packing Materials**: 7. Metal Packing for Foodstuffs; Bruxelas: International Life Sciences Institute, 2007. 40p.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; **Electrochemical Impedance Spectroscopy**; Pennington: John Wiley & Sons, 2008. 523p.

OLIVEIRA, P. C. A.; BERTAZZOLI, R.; Determinação da Densidade de Corrente de Corrosão em Meios de Baixa Condutividade: Uso de Microeletrodos para Minimizar a Queda Ôhmica; **Química Nova**; v. 34; pp. 325-329, 2011.

OLIVEIRA, A. R. B.; **Estudo eletroquímico da corrosão de aço revestido com a liga Al₉₀Si₁₀**; Tese de Mestrado; Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 2012.

PONTE, H. A.; **Fundamentos da Corrosão**; Apostila da disciplina de Eletroquímica Aplicada e Corrosão da UFPR, 2017. 112p.

POURBAIX, M.; **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**; Houston: Nace International/ CEBELCOR, 1974.

PPG INDUSTRIES. **PPG Packaging Coatings**: Bringing innovation to the surface. Disponível em <<http://investor.ppg.com/~media/Files/P/PPG-IR/presentations/061813.pdf>>. Acesso 02/12/2017.

ROBERTSON, G. L.; **Food Packaging**: Principles and Practice; New York: CRC Press, 2006. 686p.

SCHAEFER, A.; KÜCHLER, T.; SIMAT, T. J.; STEINHART, H.; Migration of lubricants from food packagings: Screening for lipid classes and quantitative estimation using normal-phase liquid chromatographic separation with evaporative light scattering detection; **Journal of Chromatography A**; v. 1017; pp. 107–116, 2003.

SHIN, R. W.; LEE, V. M. Y.; TROJANOWSKI, J. Q.; Aluminum Modifies the Properties of Alzheimer's Disease PHF τ Proteins in vivo and in vitro; **The Journal of Neuroscience**; v. 14(11); pp. 7221–7233, 1994.

SOARES, B. M. C.; **Estudo da Resistência à Corrosão de Ligas de Alumínio para Embalagem de Bebidas Carbonatadas**; Tese de Doutorado; Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2013.

SOARES, B. M. C.; ANJOS, C. A. R.; FARIA, T. B.; DANTAS, S. T.; Characterization of Carbonated Beverages Associated to Corrosion of Aluminium Packaging; **Packaging Technology and Science**; v. 29; pp. 65-73, 2016.

THE ALUMINIUM ASSOCIATION. **Health: Myths and Facts About Aluminum**

and Human Health. Disponível em <<http://www.aluminum.org/resources/electrical-faqs-and-handbooks/health>>. Acesso 15/01/2018.

TOTTEN, G. E.; MACKENZIE, D. S.; **Handbook of aluminum:** Volume 1 Physical Metallurgy and Processes; New York: Marcel Dekker, 2003. 1296p.

WANG, Z.; WEI X.; YANG J.; SUO J.; CHEN J.; LIU X.; ZHAO X.; Chronic exposure to aluminum and risk of Alzheimer's disease: A meta-analysis; **Neuroscience Letters**; v. 610; pp. 200–206, 2016.

WHO – World Health Organization. **Aluminium-Containing Food Additives.** Disponível em <<http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/chemical.aspx?chemID=6179>>. Acesso 20/12/2017.

WOLYNEC, S.; **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, Editora da Universidade de São Paulo (EDUSP), 2003.

ZATTA, P.; KISS, T.; SUWALSKY, M.; BERTHON, G.; Aluminium(III) as a promoter of cellular oxidation; **Coordination Chemistry Reviews**; v. 228; pp. 271–284, 2002.