

ESTUDO DO COMPORTAMENTO CORROSIVO DE LIGAS DE ALUMÍNIO NA PRESENÇA DE COBRE E CLORETO

TAIANE B. FARIA¹; SÍLVIA T. DANTAS²; BEATRIZ M. C. SOARES³

Nº 11214.

RESUMO

Este trabalho teve com objetivo o estudo do comportamento corrosivo da liga de alumínio 3004 utilizada na confecção de latas para bebida carbonatada na presença dos íons catalisadores de corrosão: cobre e cloreto. Foram levantadas informações sobre a concentração de cloretos e de cobre em bebidas, as quais foram usadas para o preparo de soluções modelo com pH = 3,0 contendo ácido cítrico. A amostra de alumínio em contato com as diferentes soluções contendo cloreto e cobre foi avaliada eletroquimicamente através de curvas de polarização e também por microscopia. Na presença de íons cloreto o potencial de corrosão do alumínio diminui à medida que se aumenta a concentração desse íon, ao passo que esse comportamento é invertido na presença de íons de cobre, indicando que, isoladamente, o cobre não parece influenciar na corrosão do alumínio.

ABSTRACT

This work aimed to study the corrosion behavior of 3004 aluminum alloy (ABNT denomination) which is used in the body of carbonated beverage cans in the presence of catalysts ions of corrosion: copper and chloride. Information about copper and chloride ions in soft drinks was collected, and this information was used to the experimental design and preparation of model solution with pH = 3.0 containing citric acid. Aluminum sample was taken in contact with solutions containing copper and chloride, and was electrochemically evaluated by polarization curves and also by microscopic examination. The corrosion potential of aluminum decreases in function of the chloride concentration increment, whereas a reversed behavior is observed when the sample is take in contact with copper ions, showing that apparently the copper ion singly appears not influence the aluminum corrosion process.

¹ Bolsista CNPq: Graduação em Química Tecnológica, PUC, Campinas-SP, taianebonfante@yahoo.com.br.

² Orientadora: Pesquisadora Científica, CETEA/ITAL, Campinas-SP.

³ Co-orientadora: Pesquisadora Analítico-Tecnológico, CETEA/ITAL, Campinas-SP.

INTRODUÇÃO

Embora o alumínio apresente boa resistência à corrosão, devido à formação de uma película protetora constituída pelo óxido de alumínio, que age como agente inibidor, a corrosão de latas de bebidas é um fenômeno que apresenta ocorrência esporádica, porém causa uma perda considerável. Esse processo ocorre devido à danificação, remoção ou falha na uniformidade da película de óxido de alumínio, que se forma na superfície do alumínio. Essa quebra de passividade pode ser decorrente de diversos fatores, que juntos ou isoladamente, contribuem para que o metal fique exposto a agentes corrosivos e então dê início ao fenômeno da corrosão.

Dentre os materiais metálicos o alumínio se apresenta como um material de ótima qualidade por ser leve e resistente. É também uma excelente barreira contra radiação e aos gases, sendo ideal para o acondicionamento de produtos alimentícios e não alimentícios (DATAMARK, 2010).

O alumínio foi introduzido no mercado brasileiro como embalagem de alimento no ano de 1989, sendo que em 2010 foram produzidas aproximadamente 17 bilhões de unidades, sendo seu consumo 16,9% superior ao de 2009 (CASTRO, 2011). No mercado de embalagens metálicas, as latas destinadas ao acondicionamento de produtos alimentícios, incluindo-se bebidas, somam cerca de 95% de toda a produção (DATAMARK, 2010).

A alta resistência do alumínio à corrosão deve-se às reações químicas espontâneas e praticamente instantâneas, quando o metal entra em contato com o oxigênio do ar atmosférico. A reação se forma muito rapidamente e produz uma barreira à corrosão, formada por óxido de alumínio – Al_2O_3 ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, servindo como proteção natural do metal e evitando assim sua corrosão sem a necessidade de outras formas de proteção. Porém, quando esta película protetora constituída de óxido de alumínio é danificada, a corrosão pode acontecer rápida ou vagorosamente, dependendo do meio em que este metal se encontra exposto. Existem diversas maneiras de danificar essa barreira de proteção do alumínio, como alteração de pH, pois em pH inferior a 4,5 a película passivadora se torna instável em contato com agentes catalisadores, como os íons Cl^- , Cu^+ e Fe^+ , ou em contato com substâncias ou soluções que a solubilizam ou removem.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparo de solução modelo e amostra

As soluções modelo utilizadas foram baseadas na caracterização de bebidas comerciais, sendo preparadas com ácido cítrico e mantendo-se o pH em 3,0. Foram utilizadas sete concentrações de cloreto (25, 50, 75, 100, 250, 500 e 1000 mg.kg⁻¹) e sete concentração de cobre (25, 50, 75, 100, 250, 500 e 1000 µg.kg⁻¹), além do branco (solução ácida sem adição de íons).

Determinação de acidez e pH

A determinação de acidez seguiu o procedimento descrito em Zenebon e Pascuet (2008), método: 253/IV e 312/IV, juntamente com os ensaios de pH. A acidez foi determinada através de titulação de 10 g de amostra com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M até pH de viragem de 8,2. O equipamento medidor de pH utilizado nas duas análises, pH e acidez, era da marca Micronal, modelo B474. Estes ensaios foram realizados nas bebidas comerciais.

Determinação de Cloretos e Cobre

A determinação do teor de cloretos foi realizada por volumetria, conforme procedimento 028/IV descrito em Zenebon e Pascuet (2008), através de incineração de 5 g de amostra em forno mufla com aquecimento por microondas marca Millestone, modelo Pyro touch control, à temperatura de 550 °C até obtenção de cinzas. As cinzas foram solubilizadas em água ultrapurificada e transferidas para balões volumétricos com capacidade de 100 ml. Uma alíquota de 10 ml foi titulada com uma solução de nitrato de prata 0,005 M após adição de cromato de potássio 10%, sendo o resultado expresso em porcentagem de cloreto, em termos de cloreto de sódio.

A concentração de cobre (Cu) nos refrigerantes foi determinada por leitura direta da amostra acidificada com ácido nítrico concentrado p.a. Os teores de Cu foram determinados em um espectrômetro de emissão atômica induzida por plasma, marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 2000 DV, empregando-se curvas de calibração apropriadas para a análise. Estes ensaios foram realizados nas bebidas comerciais.

Determinação do potencial de corrosão do alumínio

O potencial do alumínio foi medido em função do tempo (t) até que fosse atingido o valor de seu potencial do estado de equilíbrio (E_{corr}). Em seguida, foi

aplicado o método potenciodinâmico, utilizando-se taxa de varredura de 1 mV/s, trabalhando na faixa de potencial de -400 mV (curva catódica) até +400 mV (curva anódica), em relação ao E_{corr} (SERUGA e HASENAY, 1996). A resposta da corrente como função do potencial aplicado foi medida dando origem a uma curva potencial (E) *versus* log da densidade de corrente (i). Foi utilizado como eletrodo de trabalho o corpo da lata, sem verniz e polido com lixa grana 600. As amostras (bebida e solução modelo) foram mantidas em temperatura ambiente e desgaseificadas durante o ensaio.

Avaliação microscópica

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDX) foram realizadas nos equipamentos Zeiss, modelo DSM 940A, e Oxford, modelo Link Isis, utilizando-se janela de elementos leves, para verificação dos elementos presentes. As microfotografias realizadas em sistema MEV/EDX foram obtidas utilizando-se detector de elétrons retroespalhados (contraste de peso atômico, identificação de similaridade pela tonalidade, BSE). Todas as microanálises foram obtidas com os mesmos parâmetros de aquisição de dados de raios-X (distância de trabalho de 25 mm e voltagem de 20 kV). Anteriormente à análise, os corpos-de-prova foram submetidos ao recobrimento com carbono em metalizador, marca Balzers, modelo SCD 050.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das bebidas comerciais

Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos para os ensaios realizados para caracterização das bebidas carbonatadas. Observa-se que o menor valor de pH foi determinado na bebida à base de cola, a qual é acidificada com ácido fosfórico. Dentre as bebidas acidificadas com ácido cítrico, o menor valor de pH foi determinado na água tônica (2,93). Uma vez que a maioria das bebidas disponíveis no mercado brasileiro contém ácido cítrico na sua formulação, optou-se por preparar as soluções modelo do estudo de polarização, utilizando-se ácido cítrico e fixando o pH em 3,0.

O maior valor quantificado de cloreto foi de 0,0257% (ou 257 mg.kg⁻¹) e de cobre foi de 225,16 µg.kg⁻¹. A partir desses resultados os experimentos foram delineados com concentração abaixo e acima desses valores.

TABELA 1. Resultados obtidos nos ensaios de caracterização das bebidas.

Amostra	pH	Acidez (ml de NaOH / 10g)	Cloretos (% de NaCl)	Cobre ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
Água Tônica	$2,93 \pm 0,08$	$3,10 \pm 0,11$	$0,0257 \pm 0,0114$	$\leq 4,0^{(2)}$
Refrigerante de cola	$2,49 \pm 0,04$	$1,31 \pm 0,21$	$0,0102 \pm 0,0018$	$\leq 4,0^{(2)}$
Refrigerante de limão	$3,25 \pm 0,01$	$2,22 \pm 0,01$	$0,0147 \pm 0,0036$	$\leq 4,0^{(2)}$
Refrigerante de laranja	$3,68 \pm 0,02$	$2,82 \pm 0,08$	$0,0120 \pm 0,0015$	$17,89 \pm 1,91$
Refrigerante de guaraná	$3,32 \pm 0,01$	$1,70 \pm 0,03$	$0,0134 \pm 0,0018$	$\leq 4,0^{(2)}$
Refrigerante de uva	$3,44 \pm 0,01$	$2,22 \pm 0,01$	$0,0111 \pm 0,0032$	$225,16 \pm 10,84$

Determinação do potencial de corrosão do alumínio

Este ensaio foi realizado com soluções contendo 25, 50, 75, 100, 250, 500 e 1000 mg.kg^{-1} de cloreto – Cl^- e 25, 50, 75, 100, 250, 500 e 1000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de cobre – Cu, além de uma solução sem adição de íons – branco. Os resultados obtidos para avaliação da interação das soluções com cloreto e com cobre são apresentados na Figura 1.

Para a solução com cloreto ocorre diminuição do potencial de corrosão (E_{corr}) quando a concentração é aumentada e, conseqüentemente, a corrosão que ocorre na superfície da amostra de alumínio é mais pronunciada. Já com a solução contendo cobre, observa-se comportamento inverso. É possível observar também que concentrações acima de 75 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Cu apresentam potencial superior ao da solução de branco. Isso provavelmente se deve ao aumento de cobre metálico depositado sobre o corpo-de-prova de alumínio, proveniente da reação de oxi-redução que ocorre na célula eletrolítica, visto que o cobre apresenta potencial de redução positivo (+ 0,34V).

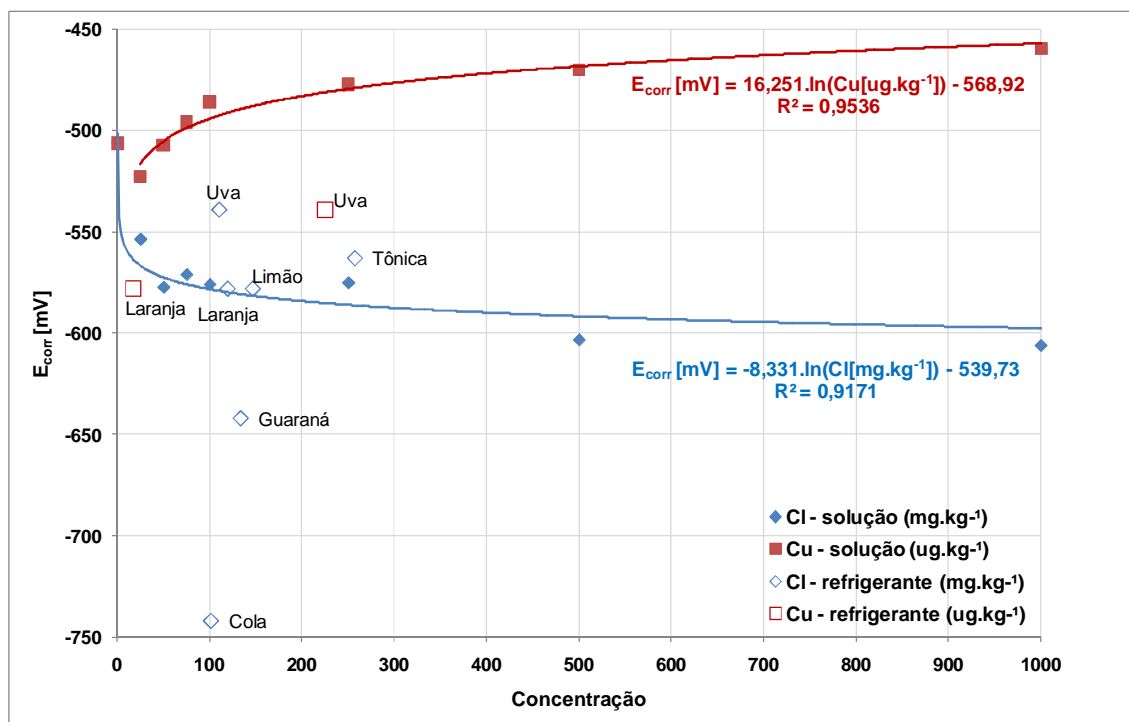


FIGURA 1. Potencial de corrosão em função da concentração de cobre e cloreto.

Avaliação microscópica

Na avaliação microscópica realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) observou-se notável variação na superfície das amostras submetidas ao ensaio de polarização. As imagens obtidas por MEV estão apresentadas na Figura 2.

Em relação às soluções contendo cloreto e cobre, estão ilustradas na Figura 2 exemplos da superfície corroída nas menores concentrações estudadas. Em concentrações mais elevadas o aspecto superficial não é alterado, no entanto são observados mais pontos de corrosão.

As imagens apresentadas foram obtidas pelo modo BSE, que permite a identificação da similaridade de composição pela tonalidade. As regiões mais claras indicam a presença de elementos químicos com número atômico superior ao da região mais escura.

A microanálise realizada nas manchas brancas visíveis na Figura 2 mostrou a presença de ferro e manganês, os quais fazem parte da liga de alumínio estudada. Observa-se que mesmo nas regiões de corrosão as manchas claras permanecem, indicando que esses elementos de liga não são atacados, ou em outras palavras, que o alumínio é preferencialmente atacado em relação ao manganês e ao ferro.

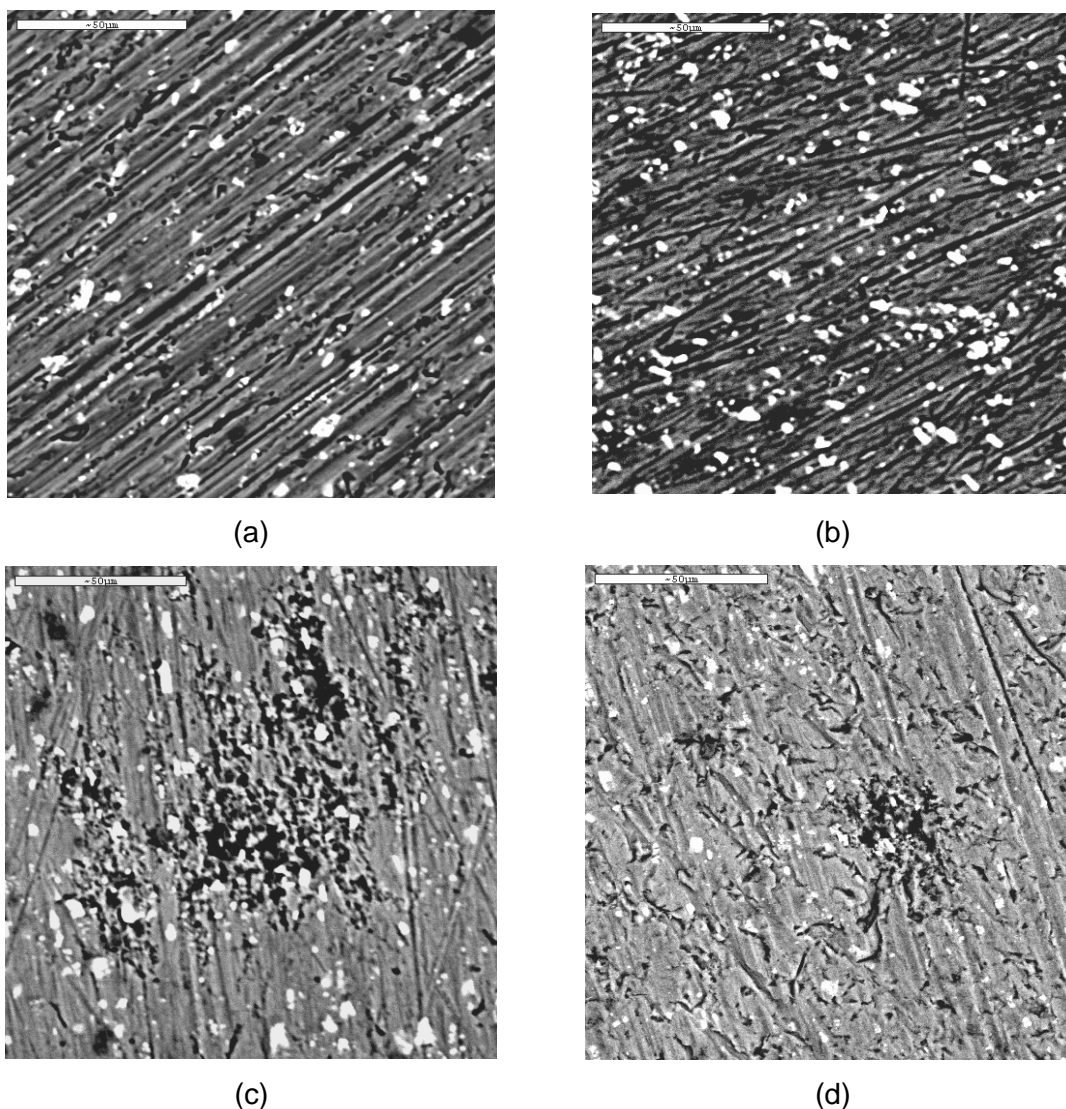


Figura 2. Superfície do material: (a) antes do ensaio e (b), (c) e (d) em contato com soluções ácidas (b) branco, (c) 25 ppm Cl^- e (d) 25 ppb de Cu. Condição das fotos: 500x, BSE, escala 50 μm .

CONCLUSÃO

Após a realização das análises de caracterização das bebidas carbonatadas e delineamento dos parâmetros a serem mantidos como pH, condições de ensaios e concentração das soluções modelo, foi possível obter resultados que fornecessem informações sobre o mecanismo de corrosão que acontece na lata. Observou-se que os íons cloreto e cobre, citados como catalisadores de corrosão, possuem mecanismos diferentes de ação quando colocados isoladamente em contato direto com a superfície da liga de alumínio sem a película passivadora de óxido de alumínio – Al_2O_3 .

Conclui-se que a ação do íon cloreto está relacionada à sua deposição sobre a superfície do alumínio, quando em condição susceptível (sem a película passivadora de óxido de alumínio, solubilizada pelo baixo pH da solução), dando início a uma pequena região ativa. Quando comparada ao restante do material passivado, que é consideravelmente maior, a região ativa desenvolve corrosão intensa e localizada. Esta situação é intensificada quando se aumenta a concentração desse íon na solução utilizada.

Com o íon cobre ocorre uma reação de oxi-redução onde o alumínio se apresenta como ânodo do mecanismo de reação e o cobre como cátodo recebendo elétrons do alumínio e se transformando em cobre metálico, que se deposita na superfície da amostra. Com isso o potencial medido é elevado devido ao potencial do cobre ser maior quando comparado ao do alumínio. Sendo assim, quanto mais concentrada a solução maior a presença de cobre metálico na solução, que eleva o E_{corr} observado na análise.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ – PIBIC, pela bolsa concedida.

Ao CETEA – ITAL, pela oportunidade de estágio.

REFERÊNCIAS

CASTRO, R. F. Consumo surpreendente. **Revista da Lata** (2011) - Associação Brasileira dos fabricantes de latas de alta reciclabilidade. 1 p. Disponível em: <<http://www.abralatas.org.br/common/html/brasil.php>>, Acesso em 11 de julho de 2011

DATAMARK. **Dados de Embalagem.** Disponível em: <http://www.datamark.com.br/NewDatamark/ASP/FS/fs_pk_p.asp>. Acesso em: 05 jul. 2011.

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

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S. (Coord.). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. Brasília, DF: Ministério da Saúde / ANVISA, São Paulo, SP: Instituto Adolfo Lutz, 2005. 1018 p.