

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

ANA C. S. **OCANHA**¹; SÍLVIA T. **DANTAS**²; BEATRIZ M. C. **SOARES**³

Nº 12201

RESUMO

O alumínio tem sido amplamente utilizado como embalagem para diversos produtos alimentícios por ser atóxico, opaco e impermeável a odores, gases e vapores. As latas de alumínio são muito usadas no acondicionamento de bebidas devido às várias vantagens que apresentam em relação a outros tipos de embalagens. No entanto problemas de corrosão, que resultam em perda de seu conteúdo e migração de alumínio para a bebida, são observados eventualmente levando a perdas consideráveis de produto. O alumínio apresenta uma camada de óxido formada na superfície na presença de oxigênio, que o protege das demais reações que desencadeiam corrosão. Essa camada é solubilizada em pH muito ácido ou muito básico. Bebidas carbonatadas (tais como refrigerantes) por serem ácidas (pela presença de ácido cítrico ou no caso de bebida à base de cola, ácido fosfórico) podem promover a solubilização da camada de óxido deixando o alumínio exposto (quando há falhas no verniz de proteção na embalagem). Certos íons como cloreto e cobre podem promover a ruptura da camada de óxido e a corrosão do alumínio por pite. Neste trabalho é avaliado o comportamento das ligas de alumínio 3104 e 5182 usadas no corpo e tampa das latas, respectivamente, quanto às diferentes concentrações de íons cobre e cloreto, isoladamente e em associação, em pH ácido (3,0) simulando uma bebida carbonatada, através de curvas de polarização e avaliação de superfície. Os resultados obtidos demonstram que para a liga 3104 a associação de íons é a condição mais severa, enquanto que para a liga 5182 a presença de cloreto é mais importante.

¹ Bolsista CNPq: Graduação em Eng. de Alimentos, UNICAMP, Campinas-SP, ana.ocanha@gmail.com.

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

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

ABSTRACT

Aluminium has been widely used as packaging for food products as it is nontoxic, opaque and impermeable to odors, gases and vapours. The aluminium cans used for beverage packaging have many advantages compared to other materials like glass. The aluminium surface is formed by an oxide layer, which protects aluminium from other reactions that could result in corrosion. However, this layer is solubilized in very acidic or very basic medium. Carbonated beverages (as soft drinks) are acidic (due to the presence of citric or phosphoric acid, in the case of cola based products) and can promote the dissolution of the aluminium oxide layer, resulting in metal exposition if the lacquered surface has discontinuity. Certain ions such as chloride and copper can promote the failure of oxide layer and aluminium pitting corrosion, which can lead to leakage of its content. This project evaluated the behavior of 3104 and 5182 aluminium alloys used in the cans body and end, respectively, in different concentrations of copper and chloride ions, individually or in association, in an acidic model food ($\text{pH} = 3.0$) simulating a soft drink, by meaning of polarization curve and surface analysis. The results obtained show that the association of ions is more severe to 3104 alloy, while the presence of chloride ions is more significant to 5182 alloy.

INTRODUÇÃO

No Brasil, a lata de alumínio foi introduzida em 1989 com excelente aceitação pelo mercado e pelos consumidores finais. Atualmente o país tem capacidade de produzir 11 milhões de latas por ano e 95% das bebidas em lata vendidas no país são comercializadas em latas de alumínio (ABAL, 2012).

O alumínio conta com uma proteção contra a corrosão: um filme de óxido que se forma em sua superfície quando em contato com o oxigênio. Entretanto esse filme se solubiliza em pH muito ácido e muito alcalino, tornando-se instável e deixando o metal susceptível à corrosão.

A ruptura do filme de óxido com seguida dissolução localizada do metal é a forma mais comum de corrosão por pite (FRANKEL, 1998). O mecanismo pelo qual ocorre o início do pite ainda não está muito claro, mas sabe-se que íons agressivos, como o cloreto, ajudam na ruptura da camada passiva de óxido (McCAFFERTY, 1995).

No caso do alumínio, a desestabilização da camada de óxido pelo pH facilita a ação de íons cloreto como também de metais como o cobre, que podem acelerar e tornar a corrosão mais severa (BADRAN, EL AZHARI e KHEDR, 1989), como também

iniciar o pite mesmo na ausência de íons cloreto, quando os íons cobre estão disponíveis no meio (BAKOS e SZABÓ, 2008).

A corrosão por pite é muito grave na indústria de bebidas, uma vez que pode resultar em pequenos furos, que expõe o conteúdo interno, provocando vazamentos e expandindo o prejuízo para outras unidades de latas.

Neste trabalho foi avaliado o potencial de corrosão das ligas 5182 e 3104 em contato com soluções de diferentes concentrações de cobre e cloreto e em associação através da técnica de polarização, utilizando-se o método da extrapolação de Tafel para a obtenção da corrente de corrosão.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras

As amostras utilizadas para este estudo foram chapas de alumínio da liga 5182 e corpo de latas feitas com liga 3104.

Preparo das soluções modelo

Foi preparada uma solução de ácido cítrico pH 3,0 usada como branco (solução sem a presença de cloreto ou cobre) e também como solução base para as soluções modelo de cloreto e cobre e de mistura dos íons. Na Tabela 1 são apresentadas as concentrações das soluções de cloreto, de cobre e as soluções contendo a mistura desses íons. As combinações de concentrações foram baseadas no estudo de Faria et al. (2011).

Tabela 1. Concentrações das soluções de cobre, cloreto e mistura usadas nos ensaios de polarização das ligas 5182 e 3104

Solução	Liga 5182	Liga 3104
Cu ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	25, 50, 75, 100, 250, 500, 1000	- ⁽¹⁾
Cl (mg.kg^{-1})	25, 50, 75, 100, 250, 500, 1000	- ⁽¹⁾
Cu ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) + Cl (mg.kg^{-1})	25+100, 25+250, 50+50, 250+100, 250+250	25+100, 25+250, 50+50, 250+100, 250+250

⁽¹⁾ Realizado por Faria et al. (2011)

Determinação do potencial de corrosão utilizando soluções modelo

Foram levantadas informações sobre o potencial de corrosão (E_{corr}) das ligas de alumínio em contato com as soluções modelo através do levantamento de curvas de polarização, conforme metodologia descrita por Seruga e Hasenay (1996) e

adaptada por Faria et al. (2011), que se baseia em manter a solução em contato com a folha de alumínio, sem verniz e previamente polida até que seja atingido o potencial de circuito aberto (OCP) do sistema, obtendo-se então os dados desejados.

Foi utilizado o método de extrapolação de Tafel para a obtenção da i_{corr} (corrente no potencial de corrosão), seguindo a equação semilogarítmica representada pela lei de Tafel ($E = a + b \cdot \log(i)$, sendo E o potencial do eletrodo, i a densidade de corrente, e a e b constantes) no seu trecho linear, para materiais que não sofrem passivação com o aumento do potencial. Foi utilizado como eletrodo de trabalho o corpo e a tampa da lata, sem verniz e polido com lixa grana 600, eletrodo saturado de calomelano (SCE) como referência e contra eletrodo de platina. As soluções modelo foram mantidas em temperatura ambiente, sendo borbulhadas com nitrogênio ultrapuro por 30 minutos antes do ensaio para completa retirada do oxigênio dissolvido e durante o ensaio foi mantido o fluxo de gás nitrogênio no espaço livre para garantir que não ocorresse entrada do mesmo.

Avaliação dos corpos de prova

Após os ensaios de polarização, os corpos de prova foram limpos com água ultrapurificada, secos, identificados e armazenados. Primeiramente foi realizada avaliação visual dos corpos de prova utilizando microscópio invertido, marca Carl Zeiss modelo JENA – 172, com aumento de 500 vezes, para prévia visualização e seleção das áreas com alteração antes da análise de microscopia eletrônica de varredura. O ensaio de microscopia eletrônica de varredura foi realizado na superfície avaliada com solução de cloreto e cobre isoladamente.

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 berílio, para verificação dos elementos presentes nas regiões com alteração, de acordo com Goldenstein et al. (1992).

As microfotografias foram obtidas utilizando-se detector de elétrons secundários (contraste de relevo, topografia da imagem, SE) e detector de elétrons retroespalhados (contraste de peso atômico, identificação de similaridade pela tonalidade, BSE).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

• Liga 5182

O comportamento do potencial de corrosão em função da concentração das soluções padrão de cobre e de cloreto de para a liga 5182 podem ser observados no gráfico da Figura 1.

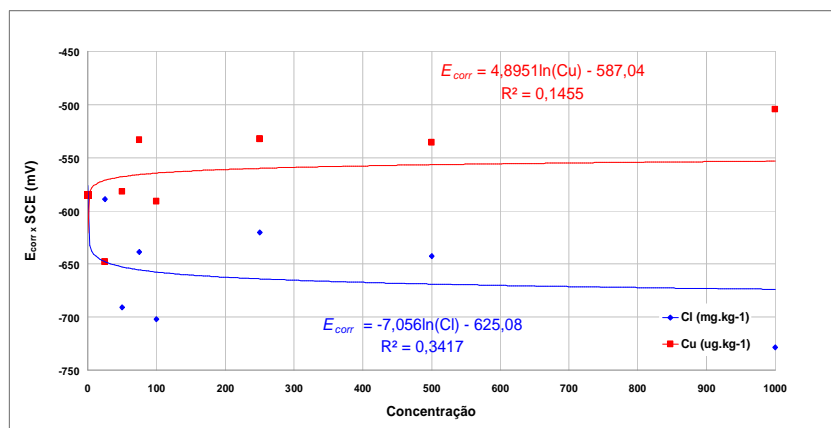


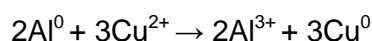
FIGURA 1. Curva do potencial de corrosão em função da concentração de cloreto e de cobre.

Como é possível observar através do gráfico da Figura 1, de um modo geral percebe-se que o E_{corr} sofre maior variação nas concentrações mais baixas tanto para as soluções de cloreto como de cobre, e que tende a se estabilizar para as maiores concentrações. É importante ressaltar que quanto menor o potencial de corrosão, maior é a tendência do metal à corrosão.

As variações do potencial de corrosão encontradas podem ser devido às interações do íon citrato com o alumínio, uma vez que o citrato é um agente quelante e pode se ligar à superfície do alumínio formando uma camada protetora, protegendo o metal da corrosão (SOARES et al., 2012).

Para as soluções de cobre nota-se que a maior tendência à corrosão se dá em concentrações mais baixas, com uma queda no E_{corr} entre as concentrações de 0 (branco) e 100 ppb, tendência oposta a apresentada pelas soluções de cloreto.

Bakós e Szabó (2008) estudaram a influência de íons cobre no potencial de corrosão de alumínio puro. Observaram que na presença de cobre o E_{corr} do alumínio aumentava, pois como o cobre é um metal mais nobre que o alumínio, ocorre reação de oxidação do alumínio e redução do cobre (reação anódica e catódica respectivamente), com consequente aumento do potencial do alumínio e diminuição do potencial do cobre através da seguinte reação de oxirredução:



Assim, quanto maior a concentração de cobre, maior será o potencial de corrosão para o alumínio.

O fato de ocorrer uma queda do potencial no intervalo de 0 e 100 ppb pode ser devido a alguma interação do alumínio com o citrato utilizado para diminuir o pH da solução.

O gráfico da Figura 2 ilustra a variação da densidade de corrente em função da concentração de cobre e cloreto individualmente. Pela Lei de Tafel $E = a + b \cdot \log(i)$, quanto menor o potencial menor a densidade de corrente.

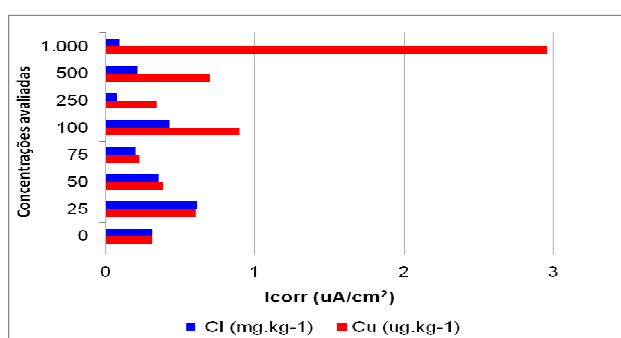


Figura 2. Gráfico de densidade de corrente *versus* concentrações de solução individuais de cobre e cloreto

• Ligas 5182 e 3104 – Associação de cobre e cloreto

Após o estudo do comportamento individual de cada espécie em diferentes concentrações, foi realizado o estudo do potencial de corrosão com os dois íons atuando juntos. O resultado para a liga 5182 segue no gráfico da Figura 3 (a).

Através deste gráfico da Figura 3 (a) nota-se que, com exceção da mistura de 25 ppb Cu + 250 ppm Cl, o potencial de corrosão das soluções contendo ambos os íons é maior que o potencial da solução contendo somente cloreto e menor que o potencial da solução contendo somente cobre de mesmas concentrações que as correspondentes na solução de mistura.

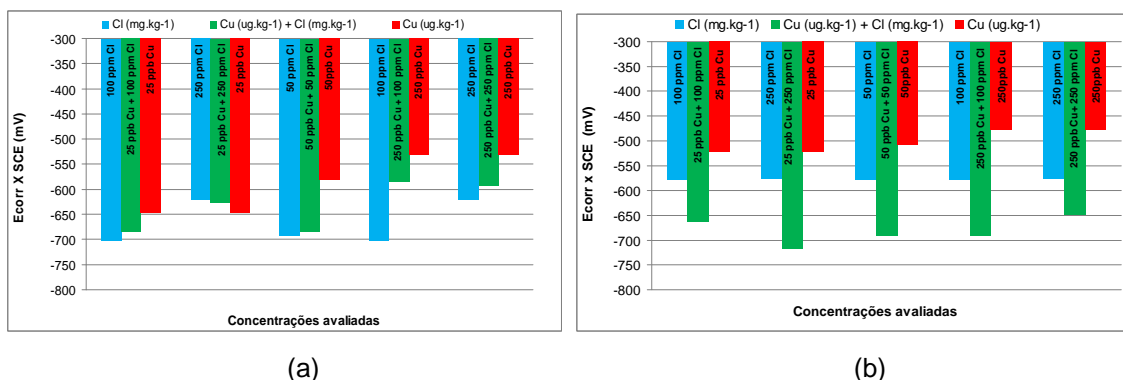


FIGURA 3. Potencial de corrosão para as soluções de mistura dos íons cloreto e cobre em comparação com as soluções separadas de mesma concentração de cloreto e de cobre da liga 5182 (a) e liga 3104 (b).

A mistura dos íons sempre apresentou potencial de corrosão abaixo de uma das soluções separadas (de cloreto ou cobre), o que evidencia que a interação dos íons aumenta a corrosividade do meio, mas que a presença de somente uma espécie, no caso cloreto, ainda é mais corrosiva para a liga 5182.

Os potenciais de corrosão obtidos a partir das misturas de 25 ppb Cu + 100 ppm Cl e 50 ppb Cu + 50 ppm Cl foram muito próximos e foram os mais baixos, sendo os mais críticos à liga 5182.

O gráfico da Figura 3 (b) compara os potenciais de corrosão da liga 3104 obtidos a partir das soluções modelo de mistura dos íons cobre e cloreto com o das soluções individuais.

Como é possível observar pelo gráfico, o potencial de corrosão encontrado quando os íons estão em associação foi menor para todas as concentrações testadas em relação às concentrações individuais, diferentemente do observado na liga 5182, em que as soluções individuais de cloreto mostraram-se em quase todos os casos mais prejudiciais à liga que a associação dos íons.

A solução que apresentou o menor potencial de corrosão e, conseqüentemente a mais crítica para a liga 3104, foi a mistura de 25 ppb Cu + 250 ppm Cl.

O gráfico da Figura 4 ilustra a variação da densidade de corrente em função da concentração de cobre e cloreto para as soluções de mistura dos íons para as ligas 5182 e 3104.

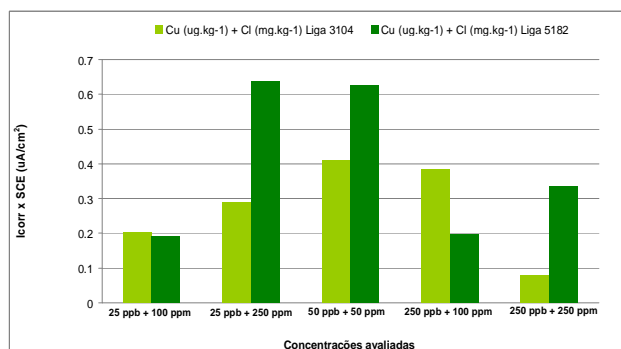


Figura 4. Gráfico de densidade de corrente versus concentrações das soluções contendo mistura de cobre e cloreto para as ligas 3104 e 5182.

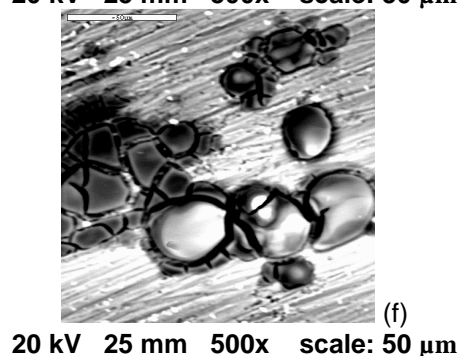
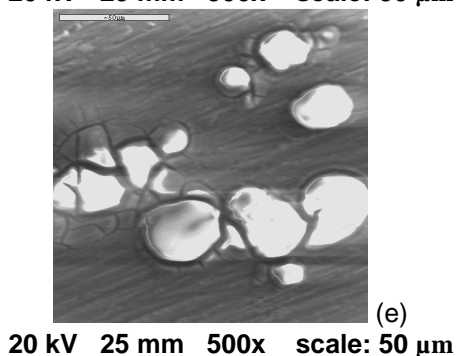
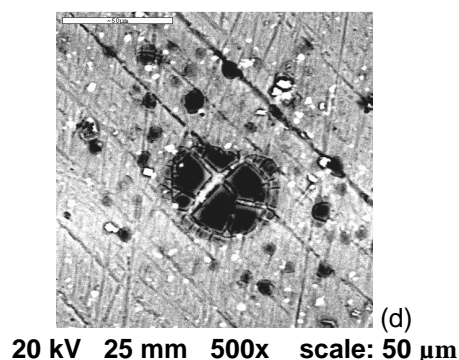
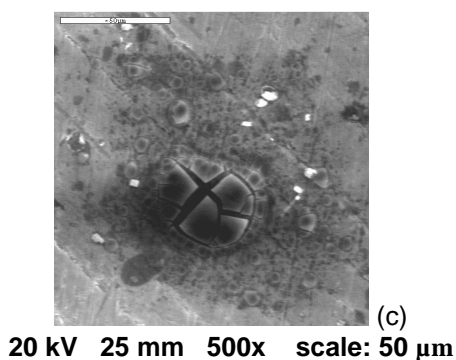
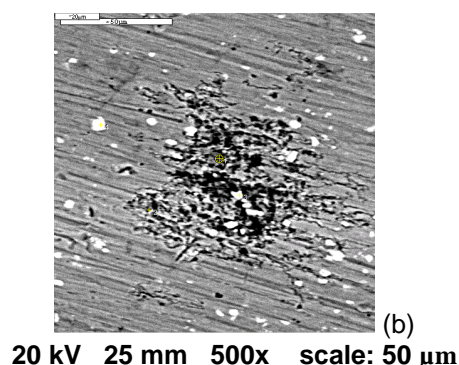
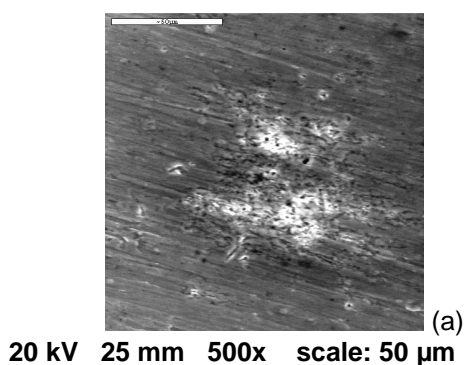
Análise de microscopia eletrônica de varredura

Na avaliação microscópica realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível obter uma melhor visualização das áreas dos corpos de prova que apresentaram pontos de corrosão, sendo alguns exemplos apresentados na Figura 5.

Todos os corpos de prova apresentaram alterações, incluindo os que foram polarizados com a solução branco (ácido cítrico pH 3,0), conforme pode ser visto na Figura 5 (a).

Foi possível observar em vários corpos de prova áreas com uma corrosão bastante intensa, com a formação de um aglomerado de pites, ilustrado pela Figura 5(g), 5(h), 5(i) e 5(j). Esse tipo de alteração pode ser visto em todas as concentrações, tanto nos experimentos com as soluções individuais como nas soluções de mistura de cobre e cloreto.

Também pode ser observada a aparente formação de produto de corrosão no contato com soluções contendo cloreto como ilustrado nas figuras 5(c), 5(d), 5(e) e 5(f). A formação de produto de corrosão não foi observada na liga 3104 (FARIA et al., 2011).



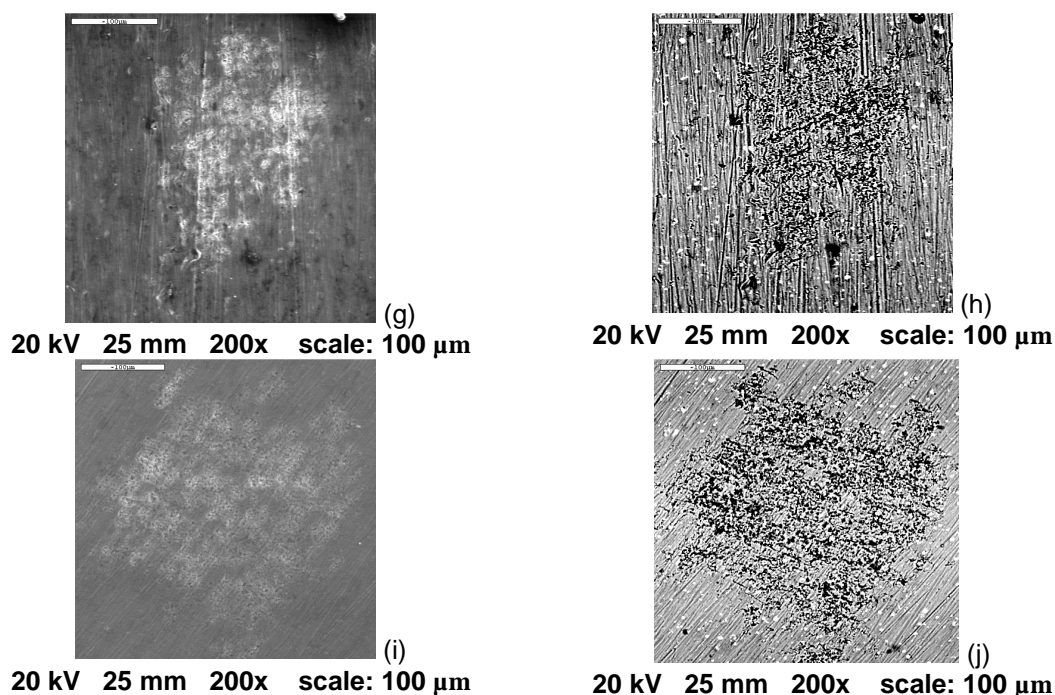


FIGURA 5. Fotografias registradas da liga 5182 em contato com: (a) e (b) soluções branco, (c) e (d) 25 mg.kg^{-1} de Cl, (e) e (f) 1000 mg.kg^{-1} de Cl, (g) e (h) 25 µg.kg^{-1} de Cu e (i) e (j) 1000 µg.kg^{-1} de Cu. Imagens da esquerda foram registradas utilizando detector SE. Imagens da direita foram registradas utilizando detector BSE.

CONCLUSÃO

Após as análises de polarização foi possível observar que a concentração dos íons em solução é um fator determinante no potencial de corrosão apresentado pela liga 5182. Embora ambos causem corrosão por pite no alumínio, cobre e cloreto apresentam perfis diferentes de atuação com a variação da concentração no meio.

O íon cloreto apresenta uma tendência de diminuir o potencial de corrosão da liga com o aumento da concentração, enquanto o cobre apresenta perfil inverso, com aumento do potencial de corrosão da liga com o aumento da concentração, o que pode ser devido ao fato de o cobre ser um metal mais nobre que o alumínio.

Foi observado que os potenciais de corrosão da liga apresentam muita variação em baixas concentrações para ambos os íons, o que pode ser devido às interações do alumínio com o citrato (agente quelante) presente nas soluções modelo.

A associação dos íons mostrou-se mais crítica para a liga 3104 que para a liga 5182. Para a liga 5182, o potencial de corrosão apresentou-se menor para concentrações individuais dos íons de cloreto.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ, pela bolsa do PIBIC concedida e financiamento do projeto. Ao CETEA – ITAL, pela oportunidade de estágio. À Novelis, pela doação da amostra de alumínio.

REFERÊNCIAS

ABAL . **Latas para bebidas**. Disponível em:

< http://www.abal.org.br/aplicacoes/embalagens_latas.asp>, acesso em: 25 jul. 2012.

BAKOS, I.; SZABÓ, S.; Corrosion behavior of aluminium in copper containing environment. **Corrosion Science**, v. 50, p. 200 – 205, 2008.

BADRAN, M. M. H.; EL AZHARI, A. A.; KHEDR, M. G. A.; Pitting corrosion behavior of aluminium in water desalination plants. **Desalination**, v. 72, p. 351 – 366, 1989.

FARIA, T.B.; DANTAS, S. T.; SOARES, B. M. C.; Estudo do comportamento corrosivo de ligas de alumínio na presença de cobre e cloreto. In: CONGRESSO INTERINSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 5., 2011, Campinas, SP. **Anais ...** Campinas, SP: ITAL, 2011. n. 11214.

FRANKEL, G. S.; Pitting corrosion of metals: a review of the critical factors. **Journal of Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 2186 – 2198, 1998.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG Jr., A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists**. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1992. 819p.

McCAFFERTY, E.; The electrode kinetics of pit initiation on aluminium. **Corrosion Science**, v. 37, n.3, p. 481 – 492, 1995.

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

SOARES, B. M. C.; OCANHA, A. C. S.; DANTAS, S. T.; ANJOS, C. A. R. Effect of chloride and copper ions on corrosion of 5182 aluminium alloy. In: IAPRI WORLD PACKAGING CONFERENCE, 18., 2012, San Luis Obispo. **Proceedings...** Lancaster: DEStech Publications, 2012. p. 500-507.