



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO**

Curso de Engenharia Mecânica

DANIEL VINY DOURADO COSTA

ISRAEL CONCEIÇÃO ROCHA

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

São Luís

2019

DANIEL VINY DOURADO COSTA  
ISRAEL CONCEIÇÃO ROCHA

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

Monografia de graduação apresentada ao Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual do Maranhão, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Me. Francismar Rodrigues de Sousa

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA MONOGRAFIA DEFENDIDA PELOS ALUNOS DANIEL VINY DOURADO COSTA E ISRAEL CONCEIÇÃO ROCHA, E ORIENTADA PELO PROF. ME. FRANCISMAR RODRIGUES DE SOUSA.

---

PROF. ME. FRANCISMAR RODRIGUES DE  
SOUSA  
ORIENTADOR

São Luís  
2019

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA CENTRAL - UEMA

Costa, Daniel Viny Dourado.

Diagnose da corrosão em embalagens de aço em contato com simulantes de alimentos / Daniel Viny Dourado Costa, Israel Conceição Rocha. – São Luís, 2019.

59 f

Monografia (Graduação) – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual do Maranhão, 2019.

Orientador: Prof. Me. Francismar Rodrigues de Sousa.

1.Embalagem metálica. 2.Ensaios eletroquímicos. 3.Simulantes alimentícios. 4.Corrosão. I.Rocha, Israel Conceição. II.Título

CDU: 620.193

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO**  
**CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E PRODUÇÃO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

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

Autores: Daniel Viny Dourado Costa e Israel Conceição Rocha

Orientador: Francismar Rodrigues de Sousa

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Monografia:

***Prof. Me. Francismar Rodrigues de Sousa (Orientador)***  
Universidade Estadual do Maranhão

***Prof. Me. Amadeu Santos Nunes Junior***  
Universidade Estadual do Maranhão

***Prof. Me. José de Ribamar Ferreira Barros Junior***  
Universidade Estadual do Maranhão

A Ata da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

São Luís/MA, 28 de junho de 2019.

## **DEDICATÓRIA**

A Deus, aos nossos pais e a todos os nossos familiares por nos proporcionarem momentos agradáveis e se fazerem presentes nos momentos de adversidade.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de vida e de sustentação do universo sem o qual nossas vidas se tornariam insignificantes, vazias e mal acalentadas em um mundo hostil e sem paz.

À nossas famílias, fonte de ânimo e motivação que nos auxiliam no enfrentamento dos períodos de turbulência da vida, que são inevitáveis; e que desde a tenra idade nos tem transmitido valores e princípios que nos possibilitam ter uma vida mais agradável.

Aos professores que nos orientaram e nos auxiliaram no decorrer de nosso penoso trabalho; sem eles não alcançaríamos os resultados obtidos. Nos ensinaram não apenas lições acadêmicas, mas ensinamentos para levarmos para toda a vida.

Agradecimentos à prof. Dr. Lídia, do Departamento de Química e de Biologia (DQB) da UEMA, que nos auxiliou no preparo das soluções;

À prof. Dr. Carmem, do Departamento de Mecânica e Materiais (DMM) do IFMA que bondosamente nos disponibilizou o Laboratório Multiusuário de Corrosão e Desgaste (LABMCD) para o preparo das amostras e execução dos testes, além do equipamento para que pudéssemos realizar os devidos testes, de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e de polarização, e que ainda nos prestou informações sobre a implementação da metodologia dos ensaios;

Ao prof. Dr. Zé Roberto, do Departamento de Química da UFMA, pelas ideias fornecidas quanto à realização dos testes, detalhamento de sugestões alternativas aos ensaios e por nos proporcionar contato com outros professores;

Ao Me. Johnatan Peres, cuja contribuição na realização dos ensaios no LABMCD, foram decisivas para a concretização deste trabalho; você é o melhor, meu irmão;

Ao prof. Me. Francismar Rodrigues de Sousa, professor titular do Departamento de Engenharia Mecânica e Produção da UEMA e nosso orientador, que nos instruiu ao longo de

todo o trabalho, direcionando e realizando o contato com outros professores para o bom desenvolvimento do trabalho como um todo;

E, por fim, ao nosso orientador de TCC, prof. Dr. Jean Robert, pelas orientações fornecidas e o direcionamento dado ao longo dessa importante fase final do curso; por disponibilizar parte do seu tempo para esclarecimento de dúvidas relativas à estruturação do trabalho.

Aos nossos amigos pelos bons momentos vividos (que se encontram marcados em nossas memórias) e pelo apoio moral, principalmente nessa estação de TCC em que as circunstâncias não são das melhores. E apesar das brincadeiras e tempos de descontração terminamos esta importante e única fase das nossas vidas com a sensação de termos adquirido ensinamentos e vivenciado experiências que serão levados para sempre. O nosso muito obrigado a todos que fizeram parte dessa nossa jornada.

## EPÍGRAFE

*“O que as suas mãos tiverem que fazer, que o façam com toda a sua força, pois na sepultura, para onde você vai, não há atividade nem planejamento, não há conhecimento nem sabedoria.”*

Eclesiastes 9:10

## RESUMO

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

**Palavras-chave:** embalagem metálica, ensaios eletroquímicos, simulantes alimentícios, corrosão.

## ABSTRACT

Tinplate packaging is the majority of metal packaging for canned food. Because they are not inert during the storage period, there is interaction with the product and some kind of corrosive process may occur, especially when acid foods are prepared. To minimize this interaction, organic coatings are used, with organic resins being the most used. Since food is complex biochemical systems, most studies related to product / packaging interaction use simulants, which are organic substances with properties similar to those of a food and which have a simpler chemical composition. These substances are used in food substitution trials to facilitate, expedite and reduce the cost of analytical procedures. The choice of the simulant is based on the classification determined by the legislation, Resolution n° 105/99. In the case of aqueous acidic foods the proposed simulant is 3% acetic acid (m / v). The objective of this work was to evaluate an alternative solution to acetic acid, performing analyzes on the performance of cans with a nominal layer of tin 2.0 g / m<sup>2</sup> coated with an internal double layer varnish when in contact with these solutions. The Electrochemical Impedance Spectroscopy technique was used to monitor the performance of the organic coating; Polarization was applied to determine the corrosion rate, among other indicators of performance of the metallic material in relation to corrosion.

**Keywords:** metallic packing, electrochemical tests, food simulants, corrosion.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Embalagens para alimentos: principais tipos (Adaptado de Scuada, 2019).....	5
Figura 3.2 - Simbologia dos materiais de embalagens metálicas - aço. (Adaptado de Promtec, 2019).....	7
Figura 3.3 - Simbologia dos materiais de embalagens metálicas - alumínio. (Adaptado de Promtec, 2019). ....	8
Figura 3.4 - Desenho esquemático das camadas de uma folha-de-flandres (Adaptado de Abeaco, 2012).....	8
Figura 3.5 - Eletrodeposição de estanho pelo processo eletrolítico. 1 - Rolos condutores, 2 - eletrólito, 3 - ânodos de estanho, 4 - rolo submerso, 5 - folha de aço, 6 - ânodo de estanho (Adaptado de Bernardo, 2003). ....	11
Figura 3.6 - Estrutura da resina epóxi (Adaptado de Lobo e Nunes, 2007). ....	13
Figura 3.7 - Estrutura da resina fenólica (Adaptado de Lobo e Nunes, 2007). ....	14
Figura 3.8 - Esquema do funcionamento de uma pilha galvânica (Adaptado de CATALÁ, 1998).....	16
Figura 3.9 - Representação das reações de corrosão no interior de uma lata (Adaptado de Marsal, 1976).....	18
Figura 3.10 - Representação esquemática do processo de corrosão em latas de folha-de-flandres envernizadas: (a) estanho anódico e (b) estanho catódico (Adaptado de Marsal, 1976).....	20
Figura 3.11 - Esquema de célula eletroquímica de três eletrodos (Adaptado de Esteves, 2013). ....	22
Figura 3.12 - Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos (Adaptado de Esteves, 2013).....	22
Figura 3.13 - Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples (Adaptado de Application Note AC1, 1989).....	23
Figura 3.14 - Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples (Adaptado de Application Note AC1, 1989).....	23
Figura 3.15 - Curva de polarização anódica e catódica e as retas de Tafel em um diagrama monologarítmico (Adaptado de Wolyneec, 2003). ....	24
Figura 4.1- Fotografia das amostras: à esq. amostra sem verniz, e à dir. amostra com verniz (Autores).....	25

Figura 4.2 - Pesagem de cloreto de sódio (NaCl) para produção de solução simulante alternativa (Autores).....	27
Figura 4.3 - Medição do pH das soluções através de papel de pH (Autores).....	28
Figura 4.4 - Fluxograma do procedimento experimental (Adaptado de Pelici, 2012). ....	28
Figura 4.5 - Em a) contra-eletrodos platina e grafite, b) eletrodo de referência Ag/AgCl, c) célula eletroquímica utilizada (Autores).....	29
Figura 4.6 - Instrumental utilizado para efetuar as medidas de impedância (Autores). ....	30
Figura 5.1 - Curvas de polarização de Tafel para as amostras de folha-de-flandres nas soluções (Autores).....	31
Figura 5.2 - Gráfico Nyquist para a curva de 5 dias, solução de ácido acético 3% (m/v) (Autores).....	33
Figura 5.3 - Gráfico Nyquist para a curva de 5 dias, solução de ácido acético 3% (m/v) + NaCl 0,5 M (Autores). ....	34
Figura 5.4 - Comparação dos resultados obtidos nas duas soluções (Autores).....	34

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Classificação de alimentos e respectivos simulantes de acordo com a legislação brasileira. (Adaptado de Pelici, 2012). .....	2
Tabela 3.1- Características da folha-de-flandres (Adaptado de Jorge, 2013). .....	9
Tabela 3.2 - Tipos de tratamento de passivação aplicados na folha-de-flandres (Adaptado de Bernardo, 2003). .....	12
Tabela 3.3 - Características dos vernizes de uso comum para alimentos (Adaptado de IAL, 2008). .....	15
Tabela 3.4 - Potenciais padrões de redução (Adaptado de Harris, 2008). .....	17
Tabela 4.1 - Propriedades físico-químicas dos reagentes (Autores). .....	26
Tabela 5.1 - Valores da corrente de corrosão, do potencial de corrosão e da taxa de corrosão para as amostras de folha-de-flandres (Fe+Sn) (Autores). .....	32

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATBC - Acetil Tributíil Citrato

$CH_3COOH$  - Ácido acético

CSN - Companhia Siderúrgica Nacional

DMM - Departamento de Mecânica e Materiais

DOS - Sigla para “óleo de sebacato de dioctila”

DQB - Departamento de Química e Biologia

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

$FeSn_2$  - Liga de ferro e estanho

FF - Folha-de-flandres

IFMA - Instituto Federal do Maranhão

LABMCD - Laboratório Multiusuário de Corrosão e Desgaste/IFMA

NaCl - Cloreto de sódio

RPL - Resistência à Polarização Linear

UEMA - Universidade Estadual do Maranhão

UFMA - Universidade Federal do Maranhão

TCC - Trabalho de Conclusão de Curso

## LISTA DE SÍMBOLOS

B - Coeficiente de Stern-Geary

Hz - Hertz

g/m<sup>2</sup> - Grama(s)/metro(s) ao quadrado

m/v - Massa/volume

mV/s - Milivolt(s)/segundo(s)

M - Molaridade

|Z| - Módulo de impedância

$\theta$  - Ângulo de fase

$E_{corr}$  - Potencial de corrosão [V]

$i_{corr}$  - Densidade de corrente de corrosão [A/cm<sup>2</sup>]

$\mu\text{m}$  - Micrômetro

## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA .....	V
AGRADECIMENTOS .....	VII
EPIÍGRAFE .....	XI
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT .....	XV
LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	XIX
LISTA DE TABELAS.....	XXI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	XXIII
LISTA DE SÍMBOLOS .....	XXV
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>5</b>
3.1 EMBALAGEM PARA ALIMENTOS .....	5
3.2 EMBALAGEM METÁLICA .....	6
3.2.1 <i>Folha-de-Flandres</i> .....	8
3.2.1.1 Aço Base.....	10
3.2.1.2 Camada de Liga de Ferro e Estanho - <b>FeSn<sub>2</sub></b> .....	10
3.2.1.3 Revestimento de Estanho .....	11
3.2.1.4 Tratamento de Passivação (Cromatização).....	12
3.2.1.5 Camada de Óleo.....	13
3.2.2 <i>Revestimentos Orgânicos (Vernizes)</i> .....	13
3.3 CORROSÃO EM EMBALAGENS METÁLICAS DE ALIMENTOS .....	15
3.3.1 <i>Corrosão em folha-de-flandres</i> .....	17
3.3.2 <i>Corrosão interna em latas de folhas-de-flandres envernizadas</i> .....	19
3.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO À CORROSÃO .....	20

3.4.1	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i> .....	21
3.4.2	<i>Polarização</i> .....	23
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>25</b>
4.1	MATERIAIS .....	25
4.2	MÉTODOS .....	26
4.2.1	<i>Preparo das soluções</i> .....	26
4.2.2	<i>Ensaio de Polarização</i> .....	29
4.2.3	<i>Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i> .....	30
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>31</b>
5.1	POLARIZAÇÃO .....	31
5.2	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA .....	32
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS</b> .....	<b>36</b>
6.1	CONCLUSÕES .....	36
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	36
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>38</b>
	<b>APÊNDICE A – CURVAS DE TAFEL PARA AMOSTRAS ENVERNIZADAS EM CONTATO COM O SIMULANTE ÁCIDO ACÉTICO 3% (A) E SIMULANTE ÁCIDO ACÉTICO + CLORETO DE SÓDIO (B)</b> .....	<b>42</b>

# 1 INTRODUÇÃO

As embalagens metálicas foram desenvolvidas no início do século XIX. Hoje, apesar do grande número de alternativas tecnológicas existentes para o acondicionamento de produtos alimentícios, o emprego de embalagens metálicas é um dos processos de maior uso na preservação de alimentos, pelo fato de que possui tecnologia muito bem fundamentada, além de um excelente desempenho em relação à proteção dos produtos acondicionados, preenchendo requisitos de impermeabilidade à luz, gases, micro-organismos, além de boas características de hermeticidade e resistência.

Entretanto, em decorrência do contato embalagem/alimento, a hipótese da interação entre os meios não deve ser descartada. No caso das embalagens envernizadas, a interação embalagem/alimento ocorre principalmente através das descontinuidades do revestimento orgânico; além disso, sabe-se que existe na literatura várias definições para a vida útil dos alimentos enlatados, também denominada “vida-de-prateleira”, que de modo geral, é definida como sendo o período de tempo durante o qual o produto mantém suas características sem que haja a deterioração da embalagem (FARIA, 2000).

Em alimentos ácidos, a interação caracteriza-se pela dissolução dos metais que constituem a embalagem, principalmente ferro e estanho provenientes da folha-de-flandres e pela evolução de hidrogênio, o que poderá estabelecer um processo corrosivo (FELIPE, 2008). Além disso, o fato de que os sais presentes na composição destas pode acelerar o processo corrosivo deve ser observada, o que pode propiciar a ocorrência de processos corrosivos e consequente migração dos metais constituintes da embalagem para o produto, limitando sua vida útil.

Nos estudos de migração, devido às dificuldades práticas de se realizar análises sistemáticas com alimentos, além de questões referentes tempo e custo, que justificam o uso de simulantes (FREIRE & REYS, 1992), uma grande parte dos estudos é efetuada com simulantes de alimentos, constituídos por soluções cujo comportamento é análogo em relação ao alimento em estudo. Para a escolha adequada do simulante, utiliza-se a classificação de alimentos segundo a legislação brasileira, na qual os alimentos são divididos em categorias e estão relacionados com os respectivos simulantes.

Para as condições dos ensaios de migração, a Resolução nº105/99 aprova os Regulamentos Técnicos sobre Disposições Gerais para Embalagens e Equipamentos Plásticos

em Contato com Alimentos (BRASIL, 1999), na qual se encontra a classificação dos alimentos e simulantes, a fim de realizar os ensaios, conforme a tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Classificação de alimentos e respectivos simulantes de acordo com a legislação brasileira. (Adaptado de Pelici, 2012).

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

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

Entende-se que a utilização de ácido acético pode não simular tão bem certos alimentos que, além da presença de ácidos em sua composição, também podem conter cloreto de sódio, a presença de pigmentos naturais e a eventual presença de nitrato (DANTAS et al., 2010). Fernandes (1982) menciona que a acidez do produto enlatado é evidentemente um fator decisivo em seu comportamento frente à folha de flandres; uma vez que a corrosão é um fenômeno eletroquímico de interação de dois metais diferentes em solução ácida.

Por outro lado, Dantas (1999) cita que não há proporcionalidade direta entre a acidez do alimento e a agressividade entre os materiais metálicos, mas que esta variação está ligada a

fatores como a natureza do ácido orgânico envolvido e com a presença de ânions complexantes; com isso, os potenciais dos metais constituintes da embalagem assumem diferentes posições relativas favorecendo o mecanismo do processo de corrosão interna da embalagem.

Portanto, este trabalho visa apresentar uma solução composta de cloreto de sódio + ácido acético como alternativa de simulante, e suas interações com as embalagens de aço acondicionadoras de alimentos, que serão expressas através dos resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos, visando contribuir para a elucidação dos mecanismos de corrosão das embalagens metálicas em meio de alimentos.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho possui como objetivo principal analisar o desempenho de folhas de aço revestidas com estanho (folha-de-flandres 2,8 g.cm<sup>2</sup>), avaliando-as quanto a sua resistência à corrosão em contato com soluções simulantes de conservas alimentícias.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- ✓ Avaliar as características físico-químicas de algumas conservas de alimentos comercializadas em latas de aço, que podem influenciar no potencial de corrosão da embalagem, tais como pH, acidez e concentração de cloretos e de cobre;
- ✓ Confeccionar um simulante alternativo àquele sugerido pela norma, de forma a tentar representar de maneira mais completa as características da conserva escolhida;
- ✓ Analisar a influência dos diferentes meios eletrólitos (simulante convencional x simulante alternativo) e o comportamento perante à corrosão das embalagens metálicas, bem como da eficiência do envernizamento com relação a esses meios;
- ✓ Correlacionar a influência da composição dos meios eletrólitos com a resistência à corrosão das embalagens metálicas.
- ✓ Monitorar a degradação do revestimento orgânico utilizado na embalagem metálica; quando este imerso em um meio simulante e caracterizar suas propriedades de barreira ao longo do tempo, utilizando EIE;
- ✓ Determinar a taxa de corrosão e a susceptibilidade do material metálico à corrosão, utilizando a técnica de Polarização Linear.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Embalagem para alimentos

Embalagem para alimento é o artigo que desempenha um papel fundamental na indústria alimentícia graças às suas múltiplas funções, destinado a conter alimentos, desde a sua fabricação até a sua entrega ao consumidor, com a finalidade de conservá-los, mantendo qualidade e segurança, e atuando como barreira contra fatores responsáveis pela deterioração química, física e microbiológica, bem como de adulterações (BRASIL, 1995). Alguns tipos de embalagens podem ser verificados na figura 3.1.



Figura 3.1 - Embalagens para alimentos: principais tipos (Adaptado de Scudra, 2019).

Um dos principais objetivos da indústria moderna de alimentos é satisfazer as demandas do consumidor pela oferta de produtos diversificados e de qualidade superior. Este alvo seria inalcançável sem o uso de embalagens, de forma que a indústria de alimentos é a sua maior usuária final, participando com aproximadamente 35% da indústria global destas, e

proporcionando ao mercado consumidor alimentos seguros, de alta funcionalidade e praticidade (FREIRE et al., 2008).

O mercado de embalagens para alimentos tem atravessado um processo de desenvolvimento tecnológico contínuo e rápido nas últimas décadas, e, portanto, a fabricação de materiais para contato com alimentos tem ganhado maior atenção, uma vez que os materiais empregados não devem ser considerados totalmente inertes. Este controle reflete principalmente a preocupação dos órgãos de regulamentação com a saúde do consumidor, que de forma alguma pode estar sujeito à exposição crônica das substâncias provenientes do processo de migração (FREIRE et al. 1998).

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

Além disso, devido ao fato de que os alimentos são sistemas complexos, devido à grande variedade em sua composição, características físico-químicas e organolépticas, torna-se uma tarefa quase impossível definir uma embalagem ideal, que se aplique a todas as condições propostas (ZUMELZU, 2004); portanto, a escolha adequada torna-se aquela que acaba por minimizar a interação entre a embalagem e o conteúdo, garantindo sua integridade física e sensorial até o consumo propriamente dito.

### **3.2 Embalagem metálica**

O uso de folhas metálicas na produção de embalagens para alimentos surgiu de experimentos rudimentares feitos no século XVIII. Estas, por volta de 1811, foram as precursoras da introdução de produtos preservados em recipientes metálicos, confeccionados com ferro estanhado. Em 1865, iniciou-se a utilização destes recipientes, com diferentes capacidades e dimensões para a conservação de alimentos, por meio de patentes concedidas nos Estados Unidos. No entanto, até então as embalagens eram as ditas “embalagens brancas”, e fabricadas mecanicamente com material estanhado, cujo aço base tinha baixo teor de carbono. Apenas em 1920 é que se diversificou a aplicação de embalagens para o acondicionamento de

alimentos, com o emprego de vernizes internos e adequados aos diferentes tipos de produtos, além de novas tecnologias que contribuiram para o surgimento de novas aplicações para as embalagens metálicas.

As latas participam de um amplo espectro de aplicações, partindo de alimentos desidratados e óleos comestíveis, cujos principais requisitos de proteção envolvem a permeabilidade da embalagem à umidade e ao oxigênio respectivamente, além de abranger também produtos de baixa acidez, e, por fim, sua aplicação estende-se também a produtos de maior agressividade à embalagem, como os refrigerantes de base cola, as frutas e vegetais ácidos e produtos fermentados (DANTAS et al., 1999).

A continuidade de utilização dessas embalagens decorre de sua tecnologia muito bem fundamentada e do seu desempenho otimizado em relação à proteção dos produtos acondicionados; além do mais, dispensam-se o uso de conservantes em praticamente todas as suas utilizações. No mais, essas embalagens são 100% recicláveis, contribuindo para preservação do meio ambiente. E depois, costumes contemporâneos relacionados à praticidade e individualidade foram satisfeitos através da criação de tampas de fácil abertura, de novos designs de latas, e pela disponibilidade de alimento enlatados em porções individuais (NIEKRASZEWICZ, 2010). Nas figuras 3.2 e 3.3, a simbologia usualmente utilizada nas embalagens metálicas para alimentos, de maneira que se evidencie sua reciclabilidade.



Figura 3.2 - Simbologia dos materiais de embalagens metálicas - aço. (Adaptado de Promtec, 2019).



Figura 3.3 - Simbologia dos materiais de embalagens metálicas - alumínio. (Adaptado de Promtec, 2019).

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

### 3.2.1 Folha-de-Flandres

A folha-de-flandres (FF), ou *tinplate*, é o material ferroso mais usado na fabricação de latas de conserva. Dentre as principais folhas encontram-se a folha-de-flandres, a folha cromada e a folha não revestida. A folha-de-flandres é um laminado constituído por uma folha de aço com baixo teor de carbono e de baixa espessura (entre 0,15 e 0,40 mm), revestida em ambas as faces de estanho comercialmente puro (de espessura entre 2,8-11,2 g/m<sup>2</sup>). Na figura 3.4, uma esquematização simples, em corte, de uma embalagem em folha-de-flandres.



Figura 3.4 - Desenho esquemático das camadas de uma folha-de-flandres (Adaptado de Abeaco, 2012).

A folha-de-flandres é um material heterogêneo, de estrutura estratificada, constituída por uma chapa de aço, revestida por estanho em ambas as faces. O processo de deposição do estanho empregado antes da segunda guerra mundial consistia na imersão da chapa num banho de estanho fundido. Atualmente, este processo praticamente foi substituído pelo processo de estanho eletrolítico, efetuado na bobina de aço, no qual a aplicação do estanho é feita por eletrodeposição, a partir de soluções aquosas de sais de estanho.

Por mais de um século a folha-de-flandres tem sido o material metálico mais utilizado na fabricação de embalagens para conservas de alimentos (BERNARDO, 2003). Esta folha combina a resistência mecânica e capacidade de conformação do aço com a resistência à corrosão, soldabilidade e boa aparência do estanho (BLUNDEN & WALLACE, 2003).

Sobre o aço base encontra-se a camada de liga ferro/estanho e sobre esta, o revestimento de estanho livre, recoberto por uma camada de passivação, que é formada por compostos de cromo. As folhas metálicas, de modo geral, também recebem uma camada de óleo, a qual é útil no manuseio e prevenção contra a corrosão atmosférica. As características de cada “camada” da folha-de-flandres estão apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1- Características da folha-de-flandres (Adaptado de Jorge, 2013).

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

### 3.2.1.1 Aço Base

O aço utilizado para na fabricação das folhas para embalagens metálicas é de baixo teor de carbono, com valores que variam de 0,04 a 0,15 %, conferindo ao aço boas propriedades de ductilidade, ou seja, capacidade de deformação sem se romper. Além disso, nesta fase, encontra-se a presença de outros elementos, tais como fósforo, enxofre, silício, dentre outros.

A presença de fósforo e enxofre no aço-base é prejudicial, sendo sempre mantidos em limites baixos. O excesso de enxofre, assim como o teor de silício, causa problemas na estampagem da folha, sendo controlado em teores de 0,010 a 0,040 % e 0,01 a 0,025 %, respectivamente. Além disso, a presença de fósforo provoca fragilidade a frio e diminui a resistência à corrosão, sendo comumente empregado a um valor máximo de 0,015 %. O cobre apresenta boa propriedade de proteção a corrosão externa em teores de 0,10 a 0,30 %; valores de cobre superiores a 0,5 % promovem o aumento da taxa de corrosão, devido aos íons de cobre livres (BERNARDO, 2003).

O teor de manganês deve conservar-se na faixa de 0,25 a 0,50 % e desempenha, como função principal, o papel de compensador dos efeitos negativos causados pelo enxofre na deformação a quente do aço e na aceleração da corrosão. A quantidade de manganês deve ser suficiente para reagir com todo o enxofre presente, pois o excesso deste elemento forma um composto com o ferro que apresenta ponto de fusão mais baixo, trazendo dificuldades na laminação a quente, além de tornar o aço frágil.

### 3.2.1.2 Camada de Liga de Ferro e Estanho - $FeSn_2$

Após o processo de eletrodeposição do estanho sobre o aço-base, a folha-de-flandres pode passar por um tratamento térmico em uma torre de refusão. Por conta disso, ocorre um processo de difusão intermetálica e de transferência de massa, dando origem a uma camada intermetálica de ferro/estanho na forma de  $FeSn_2$ . No entanto, é preferível que, para alguns tipos de latas, não haja o tratamento em torre de refusão, visto que nessas aplicações específicas todo o estanho depositado deve se manter na forma de estanho livre, para que se aproveite ao máximo o efeito passivante desse metal.

### 3.2.1.3 Revestimento de Estanho

O revestimento de estanho é a base para a variedade de usos das folhas-de-flandres. A massa de estanho aplicada e o tipo são os fatores que resultarão na folha mais apropriada para a fabricação de embalagens específicas, de acordo com a agressividade do produto acondicionado e características do meio externo. Assim, o envase desses produtos com alto grau de agressividade implica na utilização de folhas de flandres com maior massa de estanho (CSN, s.d.); isso ocorre devido ao fato de que, no geral, esta fase está diretamente ligada com a resistência à corrosão da folha-de-flandres. Essa característica é função da porosidade, continuidade e uniformidade do revestimento e da forma de cristalização do estanho.

O processo baseia-se na transferência de íons do ânodo de estanho para a folha de aço, que é revestida por estanho conforme é transportada através dos rolos condutores; a reação galvânica é facilitada pela presença de um meio eletrólito condutor. Na figura 3.5, a esquematização do processo de eletrodeposição do estanho, bem como dos componentes utilizados neste processo.

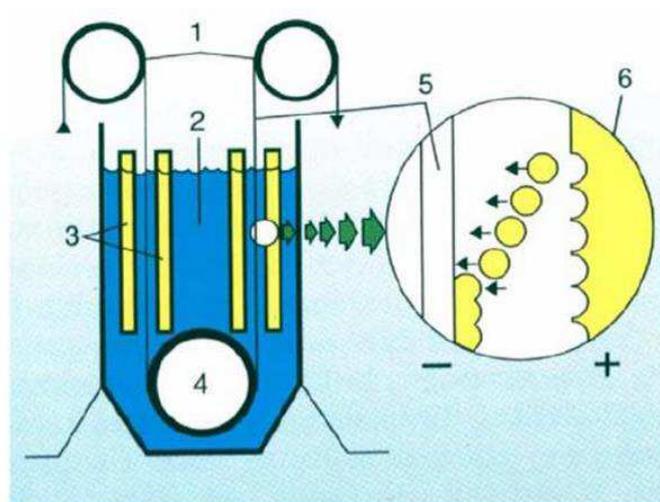


Figura 3.5 - Eletrodeposição de estanho pelo processo eletrolítico. 1 - Rolos condutores, 2 - eletrólito, 3 - ânodos de estanho, 4 - rolo submerso, 5 - folha de aço, 6 - ânodo de estanho (Adaptado de Bernardo, 2003).

As folhas-de-flandres eletrolíticas podem ser fabricadas com revestimento igual ou diferencial em relação às duas faces da folha. As especificações das folhas-de-flandres de

revestimento igual, produzidas no mercado nacional encontram-se comercialmente disponíveis com revestimento de estanho igual por face de 1,1; 2,0; 2,8; 5,6; 8,4 e 11,2 g/m<sup>2</sup> e para as folhas com revestimento de estanho diferentes por face de 1,1/0; 2,8/1,0; 2,0/3,0; 5,6/2,8; 8,4/2,8; 8,4/5,6 e 11,2 /5,6 g/m<sup>2</sup>. No geral, atualmente, é permitido o uso de latas de folha de flandres, com ou sem envernizamento interno, que possuam revestimento interno de estanho em quantidade suficiente para cumprir com sua função tecnológica. (DANTAS et al., 2010).

### 3.2.1.4 Tratamento de Passivação (Cromatização)

A aplicação do tratamento de passivação pode ser realizada na superfície da folha-de-flandres por deposição eletroquímica, ou por imersão em solução de compostos de cromo (tal qual era realizado com o estanho). Esse tratamento tem como objetivo melhorar a resistência à corrosão da camada de estanho impedindo o crescimento de óxidos de estanho e também de melhorar a aderência de vernizes e tintas de impressão (litografia). Atualmente a Companhia Siderúrgica Nacional - CSN, utiliza quatro tipos de tratamento de passivação, conforme identificado na tabela abaixo.

Tabela 3.2 - Tipos de tratamento de passivação aplicados na folha-de-flandres (Adaptado de Bernardo, 2003).

<b>Identificação</b>	<b>Filme de cromo (mg/m<sup>2</sup>/face)</b>	<b>Observação</b>
<b>Passivação química 300</b>	1,0 - 2,0	Destina-se a embalagens que sofrerão estiramento.
<b>Passivação eletrolítica 310</b>	2,5 - 4,0	Destina-se a embalagens que terão a proteção com verniz da classe epóxi.
<b>Passivação catódica 311</b>	4,0 - 7,0	Destina-se a embalagens para usos gerais.
<b>Passivação catódica 314</b>	≥ 8,0	Destina-se a embalagens onde é necessária à resistência à manchas de sulfeto (produtos sulfurosos).

### 3.2.1.5 Camada de Óleo

O oleamento tem por finalidade, dentre outras, de facilitar o manuseio e o deslocamento das folhas-de-flandres durante as etapas de produção, sendo uma proteção contra a abrasão, arranhões e riscos. A camada de óleo é aplicada por um processo eletrostático de maneira uniformemente distribuída sobre a superfície da folha metálica com massas variando de 5 mg/m<sup>2</sup> a 20 mg/m<sup>2</sup>. O óleo empregado na folha metálica deve ser apropriado para o uso de embalagens destinadas ao acondicionamento de alimentos, sendo os tipos mais utilizados o óleo de sebacato de dioctila (DOS) ou o acetil tributil citrato (ATBC) (BERNARDO, 2003).

### 3.2.2 Revestimentos Orgânicos (Vernizes)

As embalagens metálicas são na maioria das vezes protegidas, quer interior, quer exteriormente, por um revestimento orgânico, que vêm desempenhando um papel de suma importância na vida útil ou vida-de-prateleira de conservas alimentícias. Dentre os revestimentos orgânicos mais utilizados destacam-se os vernizes epóxi-fenólicos, que conferem uma excelente proteção à folha metálica.

As resinas epóxi apresentam elevada aderência devido à presença de grupos polares, elevada flexibilidade em razão de sua estrutura linear não-reticulada e boa resistência química. Esse tipo de revestimento tem grande aplicação pela facilidade de se combinar com outros tipos de resinas ou produtos, como as resinas fenólicas, produzindo as resinas epóxi fenólicas (ANJOS, 1998). Nas figuras 3.6 e 3.7, a disposição estrutural destes dois tipos de resinas.

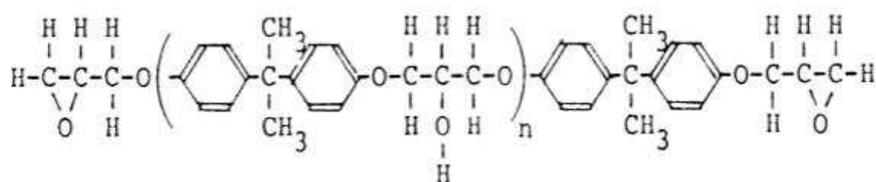


Figura 3.6 - Estrutura da resina epóxi (Adaptado de Lobo e Nunes, 2007).

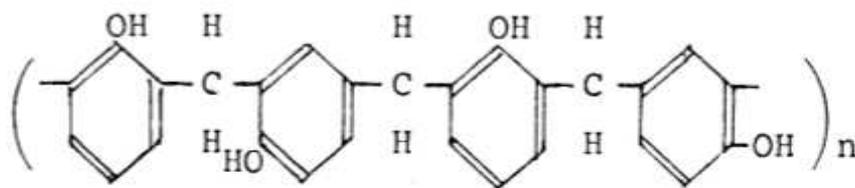


Figura 3.7 - Estrutura da resina fenólica (Adaptado de Lobo e Nunes, 2007).

A utilização do revestimento orgânico permite o uso de folhas metálicas com menor revestimento de estanho, e quando aplicados internamente nas embalagens evita o contato da folha-de-flandres com o produto acondicionado, minimizando de certa forma o processo corrosivo da embalagem. Além disso, quando entram em contato com alimentos, não devem possuir nenhum risco tóxico, nem alterar as características sensoriais do alimento. A utilização dos revestimentos orgânicos visa uma redução de custo da embalagem e economia de material sem comprometer a qualidade do produto acondicionado.

A ação protetiva do filme de verniz é determinada por suas características físico-químicas, pelo método de aplicação e sua compatibilidade com o produto armazenado. (NINCEVIC et al., 2007). Portanto, a função essencial do verniz é proteger o metal contra corrosão e evitar o contato entre o substrato metálico e o alimento. O bom desempenho do verniz aplicado vai depender da espessura do filme, da adesão sobre a folha, do grau de cura, da porosidade do verniz, da uniformidade e de sua resistência mecânica (BERNARDO, 2003).

Atualmente mais de 80% das latas para alimentos são envernizadas, excetuando-se latas que são utilizadas com certas frutas e vegetais onde o contato direto com o estanho melhora as suas características sensoriais e assim contribui para a sua conservação: as “latas brancas” (IAL, 2008). Além das resinas epóxi-fenólicas, destacam-se também as oleorresinosas, epoxianidridos, organossóis, poliésteres vinílicos e acrílicos (IAL, 2008). Cada uma apresenta propriedades particulares diferenciando-as quanto à adequada aplicação, de acordo com as necessidades (DANTAS, 1987), e as especificações de algumas delas podem ser observadas na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Características dos vernizes de uso comum para alimentos (Adaptado de IAL, 2008).

Tipo	Secagem	Flexibilidade	Resistência à sulfuração	Resistência química e térmica	Principais utilizações
<b>Epóxi-fenólico</b>	200°C/10'	Boa	Má	Boa	Vegetais, carnes e pescados
<b>Epoxianidrido</b>	160°C/10'	Boa	Boa		Frutas e Vegetais
<b>Acrílico</b>	190°C/10'	M. Boa	M. Boa	Aceitável	Vegetais e pratos preparados
<b>Poliéster</b>	Variável	Variável	Boa	Boa	Vegetais e pratos preparados
<b>Vinílico</b>	160°C/10'	M. Boa	Boa	Boa (Q) Má (T)	Cervejas e outras bebidas

### 3.3 Corrosão em embalagens metálicas de alimentos

Por consequência do contato de interface embalagem/produto alimentício, é quase certo que, em algum momento, haverá interação entre estes. E, no caso dos alimentos enlatados, esta interação pode ocasionar princípio de processos corrosivos nos metais constituintes da embalagem, limitando a sua vida útil. Em meios aquosos a corrosão de metais é um processo eletroquímico que envolve a oxidação do material por interação com um ambiente, que pode reduzir-se. Dessa forma, ocorrem duas reações simultâneas e complementares:

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



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



Em vista disso, os íons podem passar do eletrodo para a solução, ou formar sais insolúveis que precipitam na superfície do material. Além disso, pode ocorrer também a formação de uma camada de óxido ou hidróxido na superfície, que posteriormente poderá ser oxidada. Estas camadas são porosas, facilitando a corrosão, ou compactas e não porosas, formando uma camada protetora (MANNHEIM; PASSY, 1982 apud DANTAS, 1999). Na maioria dos casos a corrosão é acompanhada da liberação de hidrogênio e/ou consumo de oxigênio; outras reações catódicas podem ocorrer consumindo elétrons liberados na dissolução anódica do metal.

O funcionamento das pilhas eletroquímicas, como mostrado na figura 3.8 envolve uma grandeza essencial, denominada potencial de eletrodo. O seu aparecimento se baseia num princípio segundo que diz que sempre que se tem um metal em contato com um eletrólito, desenvolve-se entre o metal e o eletrólito uma diferença de potencial elétrico que pode ser positiva, negativa ou nula, dependendo do metal e das espécies presentes no eletrólito.

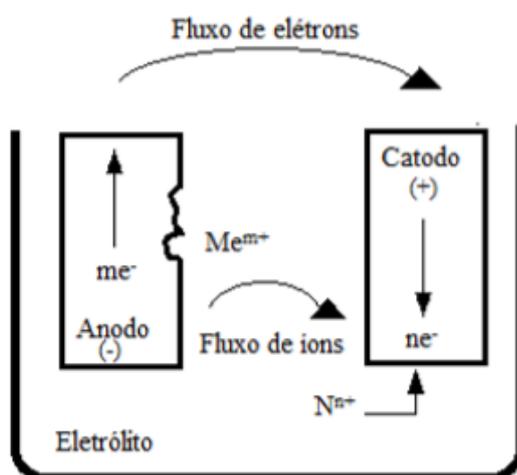


Figura 3.8 - Esquema do funcionamento de uma pilha galvânica (Adaptado de CATALÁ, 1998).

Na série eletroquímica mostrada abaixo, os metais com altos valores positivos de potencial de equilíbrio padrão, os denominados metais eletropositivos, são chamados “metais nobres”, pois não se oxidam facilmente. Em contrapartida, quanto menor o potencial de

equilíbrio padrão, mais eletronegativo e menos nobre e, portanto, mais reativo é o metal. A tabela 3.4 apresenta o potencial padrão de redução de alguns metais.

Tabela 3.4 - Potenciais padrões de redução (Adaptado de Harris, 2008).

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

### 3.3.1 Corrosão em folha-de-flandres

Ligas Sn-Fe são formadas na interface entre o aço e o revestimento de estanho livre durante tratamento térmico realizado em torre de refusão do estanho, e o que ocorre na prática é um processo de difusão e transferência de massa. A composição e a estrutura da camada de liga, com a eventual presença do composto de  $FeSn_2$ , está intimamente relacionada com a resistência à corrosão de folha de flandres, podendo esta resistência ser aumentada com a utilização de verniz (DANTAS, 1999; CUI et al., 2006).

Quando o verniz utilizado não produz uma ação de barreira eficaz, a corrosão da folha de flandres vai depender da interação eletroquímica entre o estanho e os alimentos enlatados (CALDERÓN; BUITRAGO, 2007). Além disso, a presença da solda utilizada na costura lateral da lata convencional de três peças significa uma contribuição adicional à formação de pilhas galvânicas.

O processo de corrosão de folha de flandres é muito complexo por ser um material heterogêneo. A falta de continuidade dos revestimentos metálico e/ou orgânico, consequência da porosidade natural e dos danos mecânicos derivados da manipulação do material, permite que o material acondicionado na lata entre em contato com os dois metais constituintes, e forme-se uma pilha galvânica, onde o alimento atua como eletrólito. Estes metais condutores em contato com alimento constituem um poli eletrodo, onde se estabelece uma passagem de

corrente elétrica (corrente de corrosão), cuja intensidade e orientação dependem das características físico-químicas do sistema embalagem/alimento. Com o decorrer do tempo ocorre uma variação microestrutural na folha de flandres, resultante do mecanismo de corrosão e deterioração do material (BERNARDO et al., 2003).

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

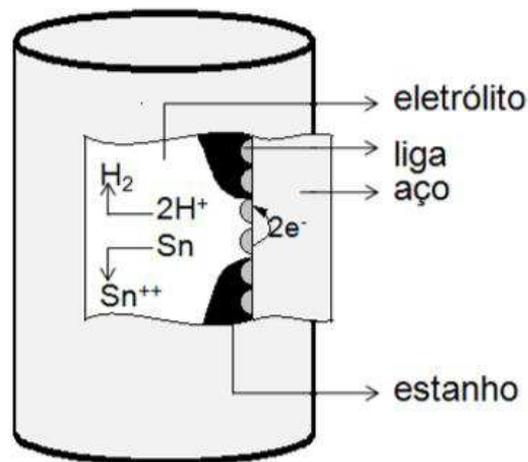
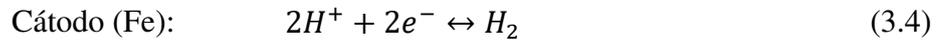
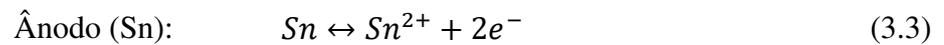


Figura 3.9 - Representação das reações de corrosão no interior de uma lata (Adaptado de Marsal, 1976).

A situação descrita acima está representada na figura 3.9. A fabricação de folhas de flandres com espessuras de aço e estanho cada vez menores aumenta a vulnerabilidade a deformações mecânicas das latas e, conseqüentemente, à corrosão. Uma explicação plausível é a de que o setor de embalagens de metal vem desenvolvendo materiais de alta resistência mecânica e cada vez mais finos. A adoção de abertura fácil e a produção dos gêneros alimentícios com formulações complexas (produtos misturados e a utilização de molhos e especiarias), também propiciam uma maior incidência de corrosão (GELATI et al., 2006).

Os potenciais de estanho, do aço e da liga ferro-estanho e suas posições relativas (pode ocorrer a chamada inversão de polaridade, onde o estanho passaria a atuar como ânodo de sacrifício, protegendo o aço) são influenciados por alguns fatores, como a concentração dos íons do estanho em solução, pH do meio e presença de substâncias dissolvidas na superfície dos materiais, sendo a concentração dos íons de estanho determinada por uma chamada “força complexante”, e também pela concentração de certos ânions dos ácidos orgânicos comumente encontrados nos alimentos (WILLEY, 1972 apud GATTI, 1999).

### **3.3.2 Corrosão interna em latas de folhas-de-flandres envernizadas**

No que se refere às embalagens metálicas, a resistência à corrosão em latas envernizadas depende de fatores como a qualidade do aço-base, da camada de liga, do revestimento de estanho, da película de passivação, do tipo de verniz e da qualidade do envernizamento (SARON, 2004).

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

De uma maneira geral, a localização do processo de corrosão em latas envernizadas corresponde às pequenas áreas de falha do verniz onde ocorre a falta de continuidade do revestimento orgânico, dificultando a ação do estanho como ânodo de sacrifício (SARON, 2004).

O que ocorre na prática é que em alguns casos, por ausência de substâncias complexantes do estanho ou pela presença de complexantes estáveis ao ferro, mantém-se a ordem teórica dos potenciais eletroquímicos do par Fe/Sn, na qual o ferro atua como anodo (CATALÁ, 1980). Isso acontece porque a proporção das áreas de contato expostas dos metais é mais equilibrada, fazendo, assim, com que a corrosão passe a desenvolver-se até o aço-base na forma de corrosão por pite ou pontual. Na figura 3.10 é apresentado um esquema

representativo dos dois mecanismos de corrosão descritos para latas de folha-de-flandres envernizadas (GATTI, 1999).

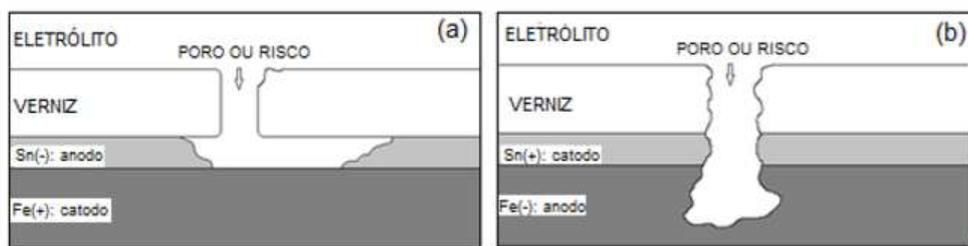


Figura 3.10 - Representação esquemática do processo de corrosão em latas de folha-de-flandres envernizadas: (a) estanho anódico e (b) estanho catódico (Adaptado de Marsal, 1976).

Além disso, em determinadas situações, pode ocorrer a perda de aderência do verniz com o aparecimento de coloração escura nessas regiões; esse fenômeno resulta do fato de a película de verniz permanecer intacta ao se produzir o desestanhamento das áreas descobertas, consequência da área de contato metal/eletrólito ser pequena, e, portanto, a dissolução de estanho ocorrer lentamente. Verifica-se, por fim, o destacamento desta película na medida em que o estanho se dissolve.

### 3.4 Técnicas eletroquímicas de avaliação do desempenho à corrosão

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

A análise do desempenho global do sistema sempre passa pela necessidade de realização de um estudo de vida de prateleira da embalagem envasada com o produto em questão, nas condições reais de uso. O maior inconveniente nesse tipo de trabalho está na necessidade de um longo tempo de estudo e na grande quantidade de material para a obtenção de resultados

consistentes, o que é inviável para uma avaliação rápida e para ensaios de rotina nas indústrias (BERNARDO, 2003).

O presente trabalho trata de abordar, de maneira sucinta, duas técnicas principais: A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), e Polarização.

### **3.4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

A espectroscopia de impedância eletroquímica fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, sendo comumente utilizada para monitorar a degradação de revestimentos orgânicos, bem como para caracterizar as propriedades de barreira de filmes aplicados sobre metais, quando em meio aquoso (VAUTRIN-UL et al., 2000). Em razão de ser um ensaio não destrutivo, essa técnica possibilita a realização de ensaios em função do tempo, possibilitando prever o comportamento do sistema em ensaios de longa duração.

A impedância eletroquímica estuda a resposta do sistema diante da aplicação de uma perturbação periódica de potencial ou de corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada. No caso de uma perturbação no potencial, a resposta do sistema será obtida em termos da intensidade e da diferença de fase da corrente em relação ao potencial, para diferentes faixas de frequência.

Através das relações entre o potencial aplicado e a corrente são obtidos os valores de impedância do sistema e o ângulo de fase (defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado). A partir desses parâmetros é possível obter informações sobre a interface do sistema, condutividade dos filmes e as reações que estão ocorrendo na interface superfície/eletrólito (HALLIDAY, 1996).

As medidas experimentais são realizadas utilizando um potenciostato acoplado a um analisador de resposta de frequência. Uma perturbação no potencial de equilíbrio do sistema é imposta sobre o eletrodo de trabalho, através do potenciostato. A resposta do eletrodo, então, é recebida pelo detector de frequência em forma de corrente, que encaminha os dados ao computador para o processamento.

Além do eletrodo de trabalho, que se trata da amostra de material da embalagem alimentícia, dois outros são necessários para a construção da célula eletroquímica, que por sua

vez será acoplada ao potenciostato: o eletrodo de referência, e o contra-eleto. Nas figuras 3.11 e 3.12, esquemas de duas formas de montagem de célula eletroquímica.

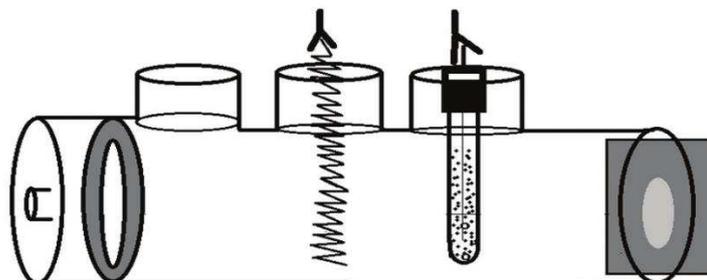


Figura 3.11 - Esquema de célula eletroquímica de três eletrodos (Adaptado de Esteves, 2013).

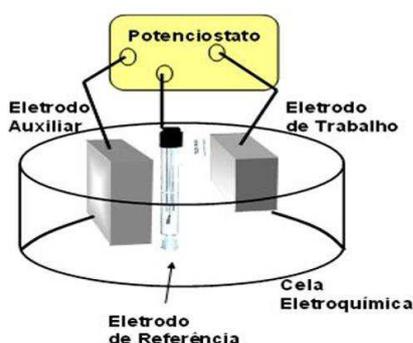


Figura 3.12 - Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos (Adaptado de Esteves, 2013).

A análise dos resultados de impedância pode ser feita principalmente através da interpretação dos diagramas de Bode e Nyquist, ou através de circuitos equivalentes. Os diagramas de Bode  $|Z|$  e Bode Fase são as representações mais utilizadas e possibilitam maiores informações sobre reações de corrosão em poros e defeitos, e da interface eletrólito/filme (MANSFELD, 1981 apud MASCAGANI, 2009). Os diagramas de Bode consistem nas representações da frequência (Hz) em função do logaritmo do módulo da impedância ( $|Z|$ ) e do ângulo de fase ( $\Theta$ ). Já o diagrama de Nyquist pode ser traçado em termos da parte real ( $Z'$ ) e da parte imaginária ( $Z''$ ) da impedância ( $Z$ ). As figuras 3.13 e 3.14 esquematizam os respectivos diagramas, de maneira simplificada.

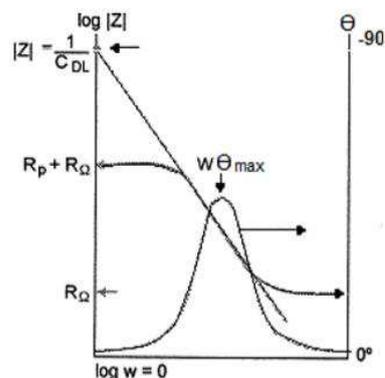


Figura 3.13 - Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples (Adaptado de Application Note AC1, 1989).

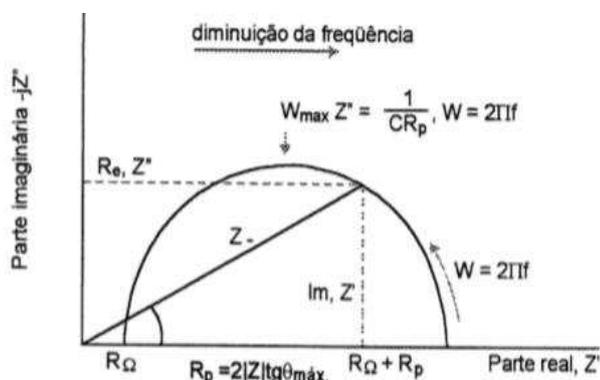


Figura 3.14 - Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples (Adaptado de Application Note AC1, 1989).

Outra forma de interpretar os resultados obtidos pela técnica de impedância eletroquímica consiste em ajustar os resultados a um circuito elétrico equivalente, fornecendo modelos que permitem descrever a resposta da interface eletroquímica em termos de elementos passivos de um circuito elétrico (resistor, capacitor, indutor). Esta não será trabalhada no presente trabalho, constando apenas a título de informação.

### 3.4.2 Polarização

A polarização é um método baseado em conceitos eletroquímicos que permite determinar a taxa de corrosão e a susceptibilidade à corrosão de materiais específicos em diferentes meios eletrolíticos (MASCAGANI, 2009). Trata-se de um teste destrutivo, que pode

introduzir defeitos à película orgânica devido à elevada diferença de potencial introduzida. (BERNARDO, 2003).

A partir da extrapolação das retas de Tafel de uma curva de polarização, é possível encontrar o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e a corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ). A partir do valor de  $E_{corr}$  é possível avaliar se o material é nobre, ou seja, se apresenta uma tendência de não reagir com o meio e atuar como uma camada passiva. Já a partir da  $i_{corr}$ , é possível analisar a intensidade da permeação de espécies corrosivas no material (WOLYNEC, 2003). Na figura abaixo, uma representação simplificada da interpretação referente às curvas de Tafel.

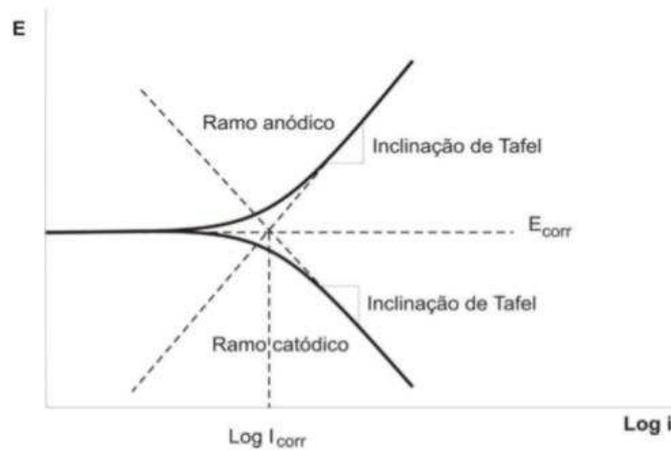


Figura 3.15 - Curva de polarização anódica e catódica e as retas de Tafel em um diagrama monologarítmico (Adaptado de Wolyneec, 2003).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Para este trabalho, foram utilizadas amostras retiradas de latas em folha-de-flandres de extrato de tomate, adquiridas no mercado local.

As folhas-de-flandres possuíam camada de estanho  $E = 2,0 \text{ g/m}^2$  em ambas as faces, revestidas interna e externamente com verniz do tipo epóxi-fenólico, sendo a face interna com duplo revestimento. As amostras foram produzidas com área de  $16 \text{ cm}^2$  (4,0 cm de altura e 4,0 cm de largura). O lado interno da lata recebeu dupla camada de verniz pois para proteção adequada de latas que acondicionam alimentos ácidos e que possuem baixa camada de estanho, aplica-se maior quantidade de verniz na face que ficará em contato com o alimento.

As amostras envernizadas foram utilizadas nos ensaios de impedância eletroquímica para avaliação do revestimento. As amostras sem verniz, por sua vez, foram utilizadas nos ensaios de polarização para análise do comportamento dos metais em relação à corrosão. Na figura 4.1, observa-se as amostras dos dois tipos, com e sem verniz, utilizadas nos ensaios.

Para a retirada dos revestimentos da embalagem (interno – verniz e externo – tinta), as amostras foram submetidas à preparação metalográfica com lixas 220, 320, 400, 600 e 1200, com o objetivo de minimizar ranhuras na superfície, evitando desta forma, a influência de fatores externos sobre a resposta eletroquímica do material.



Figura 4.1- Fotografia das amostras: à esq. amostra sem verniz, e à dir. amostra com verniz (Autores).

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Preparo das soluções

Com o intuito de avaliar a influência do cloreto de sódio, elemento presente na grande maioria das conservas de alimentos, na determinação dos resultados relativos aos processos corrosivos das embalagens, optou-se por dividir a análise experimental em dois momentos. Na primeira delas serão realizados ensaios eletroquímicos utilizando apenas a solução de ácido acético a 3%, que é a solução determinada como referência pela legislação. Em um segundo momento os ensaios serão refeitos, desta vez com uma solução de ácido acético + cloreto de sódio 0,5 M, simulante alternativo sugerido.

As soluções (eletrólitos) foram preparadas utilizando ácido acético glacial, P.A, cloreto de sódio, P.A (NaCl) e água destilada; todos os reagentes utilizados foram comprados na Embramedica Produtos de Laboratórios Ltda, em São Luís - MA. A água destilada foi obtida com destilador de água disponível no curso de Química da Universidade Estadual do Maranhão. Na tabela 4.1, alguns dados a respeito dos reagentes utilizados.

Tabela 4.1 - Propriedades físico-químicas dos reagentes (Autores).

Reagentes	Ponto de ebulição	Ponto de Fusão	Densidade	IUPAC	Massa Molar
Cloreto de Sódio	1413 °C	801 °C	2,16 g/cm <sup>3</sup>	Cloreto de Sódio	58,44 g/mol
Ácido	118,1 °C	16,5 °C	1,049 g/cm <sup>3</sup>	Ácido etanoico	60,05 g/mol

Para a obtenção do simulante em ácido acético foram realizados cálculos de forma a determinar a quantidade de ácido a ser utilizada na obtenção de 1 litro em volume da solução. Logo, para a solução de ácido acético a 3 %, utilizou-se 30 mL de ácido acético glacial em água destilada, que foi adicionada até o volume requerido.

Para a solução simulante alternativa realizou-se um cálculo idêntico ao realizado para a primeira solução, obtendo-se assim 1 litro de solução em ácido acético a 3%; porém, para o acréscimo de cloreto de sódio, foram realizados cálculos estequiométricos para determinar a massa a ser acrescentada de forma a produzir-se uma mistura com NaCl de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Na Figura 4.2, a pesagem da quantidade calculada, realizada em balança de precisão fornecida pelo curso de Química/UEMA.

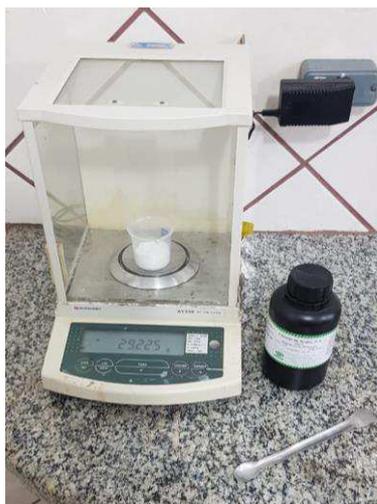


Figura 4.2 - Pesagem de cloreto de sódio (NaCl) para produção de solução simulante alternativa (Autores).

O pH também é fator crucial no que se refere ao potencial de corrosão de uma dada solução; nesse sentido, levando-se somente em conta a questão do pH era esperado que quanto menor o valor de pH, ou seja, mais ácido o meio, mais agressivo seria a solução em contato com a amostra, já que há maior concentração de íons hidrônio ( $H_3O^+$ ) no meio uma vez que o valor do pH é definido pela equação a seguir:

$$pH = -\log[H^+] \quad (4.1)$$

Na figura 4.3 tem-se o valor de pH das duas soluções confeccionadas. A medição do pH se deu através da imersão de papel de pH graduado (0-14) na solução de ácido acético por 1 minuto; percebe-se, então, que o pH das soluções é um valor próximo de três.



Figura 4.3 - Medição do pH das soluções através de papel de pH (Autores).

Para os ensaios de polarização foram utilizadas amostras sem o revestimento interno de verniz; e, para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foram utilizadas as amostras com o verniz interno. O procedimento experimental realizado nas duas partes do projeto é representado pelo fluxograma mostrado na Figura 4.4.

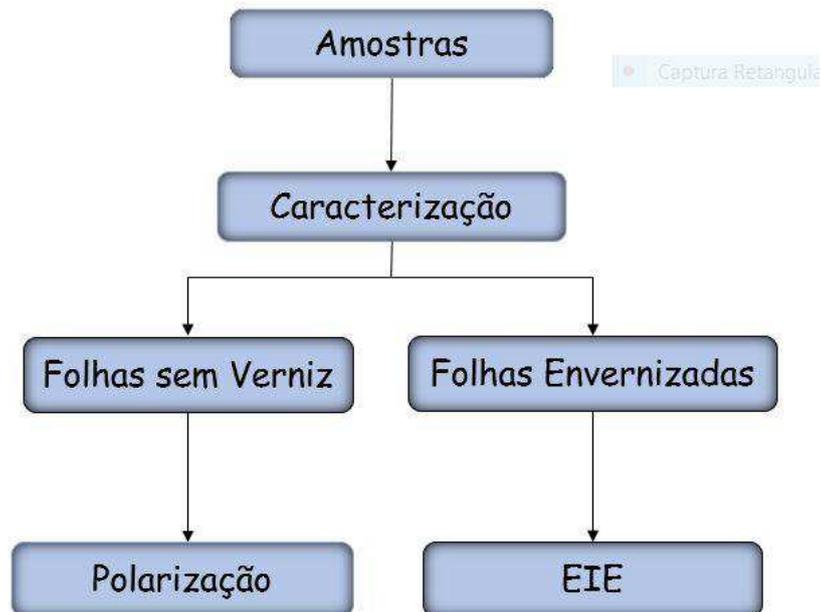


Figura 4.4 - Fluxograma do procedimento experimental (Adaptado de Pelici, 2012).

#### 4.2.2 Ensaio de Polarização

Os ensaios de polarização foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT302N, da marca Autolab, conforme mostrado na figura 4.6. Como eletrodos de referência e contra-eletrodo foram utilizados, respectivamente, um eletrodo de Ag/AgCl (prata-cloreto de prata) e um eletrodo de platina. Como eletrodo de trabalho, utilizou-se amostras de folha-de-flandres sem revestimento. A disposição dos elementos na célula eletroquímica pode ser verificada na Figura 4.5.

Os testes foram realizados com uma taxa de varredura de 1 mV/s, com “start” em -250 mV, e “stop” em 250 mV em relação ao potencial de circuito aberto. Utilizando-se do *software* de aquisição automático Nova 1.11, além do *software* gráfico OriginPro 8 (usado para edição dos gráficos obtidos nos ensaios com o objetivo de torna-los mais claros), foram traçadas as curvas do potencial de polarização, que são expressas em função da densidade de corrente e do potencial de eletrodo, e, através do método de extrapolação de Tafel, pode-se estimar a taxa ( $i_{corr}$ ) e o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ).

Para a estabilização do sistema, antes da realização do ensaio de polarização, realizou-se um pré-ensaio denominado potenciometria. Este baseia-se na medida da diferença de potencial de uma célula eletroquímica na ausência de corrente, monitorando e quantificando o potencial resistivo do meio eletrólito, de forma a melhorar a confiabilidade dos ensaios subsequentes. No entanto, este ensaio não objetiva dar parecer sobre os fenômenos corrosivos do sistema, e serve apenas como ponto de partida para outros ensaios eletroquímicos.

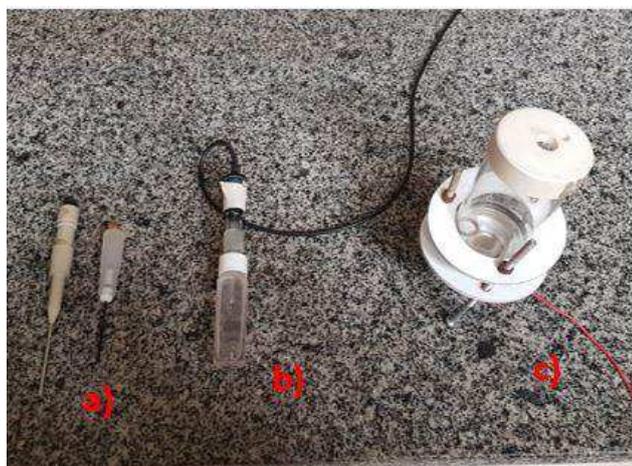


Figura 4.5 - Em a) contra-eletrodos platina e grafite, b) eletrodo de referência Ag/AgCl, c) célula eletroquímica utilizada (Autores).

Na Figura 4.6 é mostrado o instrumental para a realização das medidas relativas aos ensaios.

### 4.2.3 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de polarização foram realizados em um potenciostato PGSTAT302N, da marca Autolab, utilizando-se os mesmos componentes (eletrodos e eletrólito) e a mesma montagem de célula eletroquímica usados nos ensaios de polarização, com a diferença de que se utilizou como eletrodo de trabalho amostras de folha-de-flandres com revestimento.

As análises foram realizadas em potencial de circuito aberto na faixa de frequência de  $10^{-1}$  Hz a  $10^4$  Hz. Na figura abaixo, a disposição do instrumental durante os ensaios eletroquímicos.

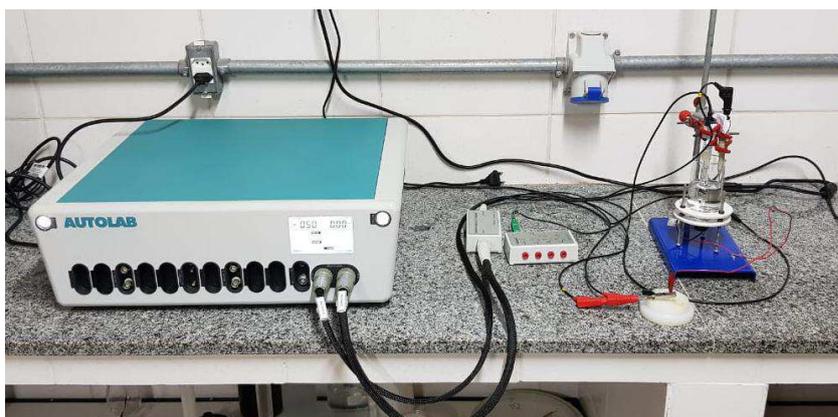


Figura 4.6 - Instrumental utilizado para efetuar as medidas de impedância (Autores).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Polarização

A figura 5.1 exibe as curvas de polarização das amostras estanhadas (folhas-de-flandres sem revestimento orgânico), para as duas soluções. A partir dessas curvas de polarização, utilizando-se do método de extrapolação das curvas de Tafel, obtiveram-se dois parâmetros que retratam a resistência à corrosão dos materiais - a taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) - que são mostrados na Tabela 5.1, para as amostras estanhadas.

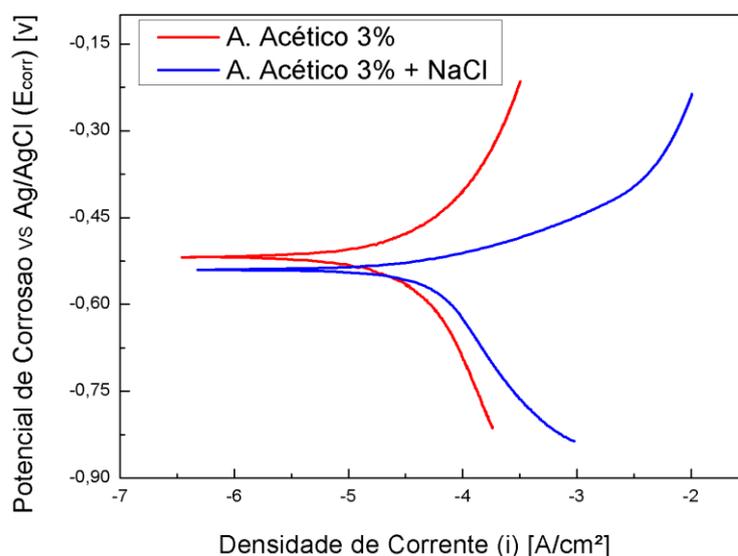


Figura 5.1 - Curvas de polarização de Tafel para as amostras de folha-de-flandres nas soluções (Autores).

Em um gráfico  $E$  (V) x  $I$  (A), a determinação de um parâmetro conhecido como RPL, ou resistência à polarização linear ajuda a estimar o tempo de vida útil de um material para resistir à corrosão, sendo RPL inversamente proporcional à taxa de corrosão; desta forma, determina-se a RPL tomando a inclinação da região linear da curva.

Supondo-se que todas as amostras possuem a mesma área de superfície, os materiais com RPL maiores, têm a menor taxa de corrosão ou materiais com RPL menores têm as maiores

taxas de corrosão. Além disso, de acordo com a equação simplificada de Stern-Geary (eq. 5.1), tem-se que o aumento da resistência à polarização está correlacionado diretamente com a diminuição da corrente de corrosão ( $i_{corr}$ )

. Esta técnica tem aplicação no monitoramento em tempo real da corrosão (ASTM 59-2003).

$$i_{corr} = \frac{10^6 B}{RPL} \quad (5.1)$$

Também pela figura 5.1 e tabela 5.1, observa-se que a situação com ácido acético apresenta valores de  $i_{corr}$  menores (percebe-se que uma das curvas se apresenta mais à esquerda do semi-plano) do que os apresentados pela solução ácido acético + NaCl, e, conseqüentemente  $E_{corr}$  maiores, na ordem de  $10^{-3}$ , ou seja, possui potencial mais nobre. Portanto, a partir da análise desses parâmetros, verifica-se que quando em contato com o ácido acético, a amostra apresenta maior tendência de resistência à corrosão, sendo assim, pode-se concluir que o ácido acético está sendo um meio menos agressivo que a solução simulante alternativa.

Tabela 5.1 - Valores da corrente de corrosão, do potencial de corrosão e da taxa de corrosão para as amostras de folha-de-flandres (Fe+Sn) (Autores).

<b>Solução</b>	<b><math>i_{corr}</math> (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b><math>E_{corr}</math> (mV)</b>	<b>Taxa de Corrosão (mm/ano)</b>
Ácido Acético 3% (m/v)	99,2830	518,480	5,2805
NaCl 0,5 M em Ácido Acético 3% (m/v)	116,420	540,260	6,1922

## 5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

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

O que se pode observar, de maneira geral, é que em todas as situações o verniz apresentou boa propriedade de barreira, demonstrando comportamento altamente resistivo, já que os valores de ângulo de fase  $\theta$  (Diagrama Bode Fase), do módulo de impedância  $|Z|$  (Diagrama Bode  $|Z|$ ) e os arcos capacitivos (Diagrama de Nyquist) apresentaram valores de impedância bastante elevados, da ordem de  $10^6$ . Porém, é importante ressaltar que, durante os ensaios eletroquímicos com as amostras envernizadas, o sistema apresentou alguma interferência, fato possivelmente ligado às imperfeições e descontinuidades da camada de verniz. Dessa forma, percebeu-se alguma dispersão durante a plotagem dos gráficos; posteriormente, estes foram tratados, para facilitar sua análise.

Para melhor visualizar e comparar os resultados obtidos selecionou-se uma curva de cada situação; sendo assim, construíram-se os gráficos mostrados nas figuras 5.2 e 5.3.

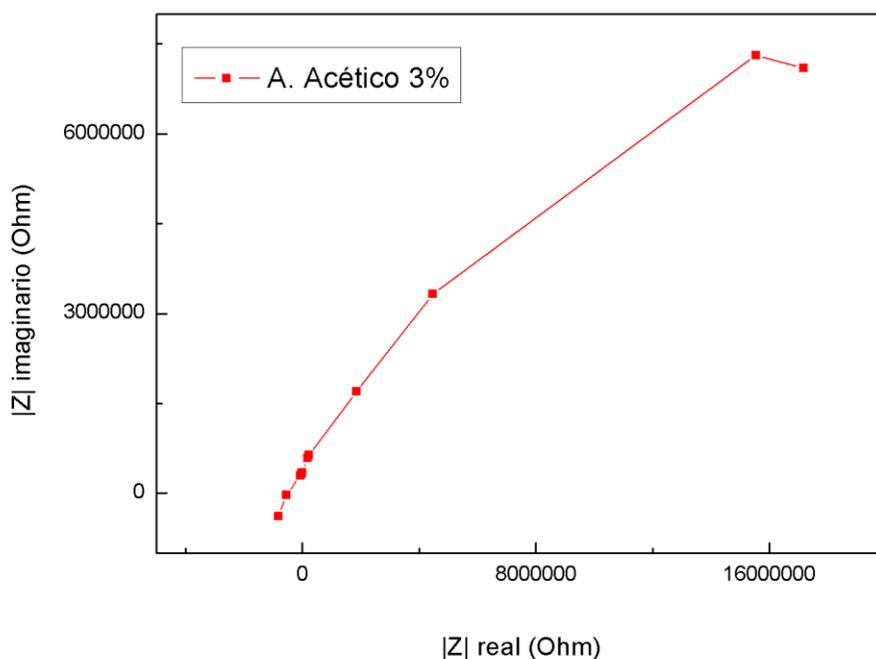


Figura 5.2 - Gráfico Nyquist para a curva de 5 dias, solução de ácido acético 3% (m/v) (Autores).

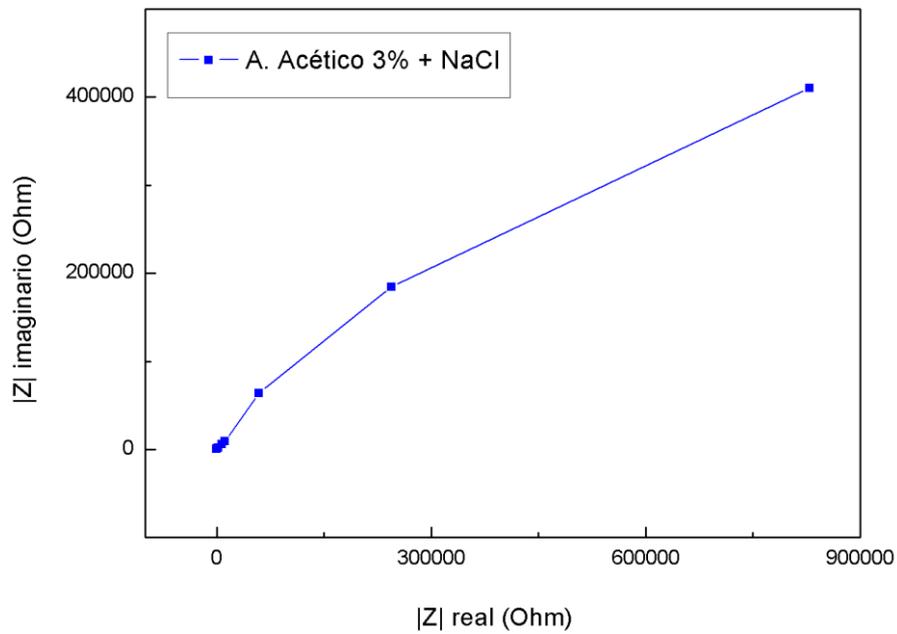


Figura 5.3 - Gráfico Nyquist para a curva de 5 dias, solução de ácido acético 3% (m/v) + NaCl 0,5 M (Autores).

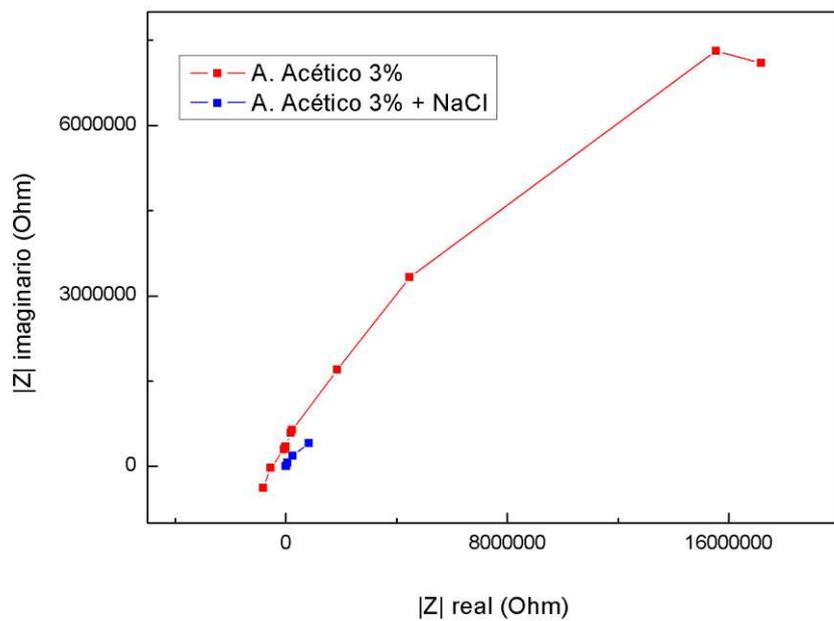


Figura 5.4 - Comparação dos resultados obtidos nas duas soluções (Autores).

Comparando-se as curvas obtidas na figura 5.4, observou-se que para as duas soluções analisadas os valores da impedância  $|Z|$  foram menores no caso da solução de ácido acético sem a presença de NaCl, o que indica que o meio da solução de ácido acético + NaCl foi mais agressivo e conseqüentemente menor foi a proteção exercida pelo revestimento.

Levando-se em conta a questão puramente do pH das soluções os resultados são inconclusivos, haja vista que o pH de ambas as soluções é o mesmo; nesse sentido, a agressividade do meio com a presença de NaCl pode ser explicada em termos da presença dos íons cloreto ( $Cl^-$ ) e  $Na^+$  que se constituem ótimos condutores, facilitando o transporte de elétrons e potencializando o processo corrosivo.

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

## **6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS**

### **6.1 Conclusões**

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

1. A associação das técnicas de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura proporcionaram um bom entendimento quanto ao desempenho do verniz utilizado em relação ao processo de corrosão;

2. Em relação à influência do tipo de solução, dentre as duas utilizadas, no processo corrosivo, verificou-se que o verniz apresentou melhor desempenho em relação à corrosão quando exposto à solução de ácido acético, e pior desempenho naquela solução em que há a presença de cloreto de sódio.

3. Também os ensaios de polarização realizados na ausência do verniz apresentaram conclusões similares; nesse sentido percebe-se que a presença do NaCl em solução de ácido acético a torna mais agressiva, possivelmente devido ao caráter condutivo de seus íons. Portanto, análises com maior riqueza de parâmetros devem ser consideradas para complementar a discussão;

4. Levando em consideração o caráter agressivo do NaCl em solução, e também o fato de que a grande maioria dos alimentos em conserva – além dos ácidos presentes em sua composição – contém salmoura, este trabalho se mostra significativo no sentido de avaliar alternativas aos simulantes alimentícios determinados pela legislação.

### **6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros**

1. Efetuar a caracterização das embalagens metálicas, bem como da camada de verniz, e de acordo com a literatura, visando elucidar informações a respeito das latas comercializadas localmente;

2. Efetuar a micrografia eletrônica de varredura (MEV) pós-ensaios, de maneira a complementar a análise eletroquímica do material ensaiado;

3. Realizar as análises com alguns alimentos para poder comparar os resultados com a resposta dos simulantes;

4. Variar a concentração molar do ácido bem como do cloreto de sódio em trabalhos posteriores, visando a análise do desempenho das embalagens frente a essas soluções;

5. Utilizar o “tempo” como parâmetro de ensaio de impedância eletroquímica, objetivando uma análise prática da diminuição do desempenho do verniz ao longo do tempo.

## 7 REFERÊNCIAS

Abeaco. **Confira alguns dos processos que fazem da lata de aço a melhor embalagem para acondicionar produtos.** Disponível em: <<http://www.abeaco.com.br/acoembalagem.html> >

ANJOS, V.D.A. Corrosão dos Materiais Metálicos Utilizados em Embalagens para Alimentos. In: **Interação de Embalagens Metálicas com Produtos Alimentícios**, CETEA/ ITAL Campinas, p. 1-21, 1998.

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

BERNARDO, P. E. M. **Avaliação da influência do sistema de recravação da tampa e do verniz interno do corpo na migração de ferro em latas de duas peças para o acondicionamento de refrigerante.** 2003. 142p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Materiais para a Engenharia) – Instituto de Ciências, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2003.

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

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

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

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

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

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

ESTEVEES, L. GARCIA, E. DAS, M. CASTRO, M. DE FREITAS, V. LINS, V. **Resistência à corrosão de latas de alumínio em contato com cerveja**. São Paulo, 2014. 235ep.

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

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

FERNANDES, M.H.C. Vida de prateleira de alimentos enlatados de origem vegetal. **Bol. ITAL**, Campinas v.19, n.3, 1982 p.227-252.

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

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

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

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

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

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

GELATI, S. PENALBA, F., GOMEZ, X., FERRETTI, C., MONTANARI, A. Stress corrosion cracking in tinfoil destined for legume and pet food packaging. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 41 n. 4 p. 297-303, 2006.

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

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

INSTITUTO ADOLFO LUTZ – IAL. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 1ed digital. São Paulo: IAL, 2008. Disponível em:< <http://www.ial.sp.gov.br/> > . Acesso em: 28 nov. 2018.

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

MANNHEIM, C.; PASSY, N. Internal corrosion and shelf-life of food cans and methods of evaluation. *Critical Reviews. Food science and nutrition*. West Palm Beach, v.17, n.4, p. 371-407, 1982.

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

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

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

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

NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva**. Rio de Janeiro. Interciencia, 2007. 100p.

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

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

Promtec. Simbologia de Materiais de Embalagens para Reciclagem. Disponível em: <<https://www.promtec.com.br/simbologia-de-materiais-de-embalagens-para-reciclagem/>>. Acesso em 17 jun. 2019.

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

Scuadra. **Embalagens para alimentos: quais os principais tipos e suas aplicações?** Disponível em: <<https://www.scuadra.com.br/blog/embalagens-para-alimentos-quais-os-principais-tipos-e-suas-aplicacoes/>>. Acesso em 17 jun. 2019.

VAUTRIN-UL, C. et al. Plasma-polymerized coatings using HMDSO precursor for iron protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 38, p. 9-15, 2000.

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

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

**APÊNDICE A – CURVAS DE TAFEL PARA AMOSTRAS ENVERNIZADAS EM  
CONTATO COM O SIMULANTE ÁCIDO ACÉTICO 3% (A) E SIMULANTE  
ÁCIDO ACÉTICO + CLORETO DE SÓDIO (B)**

