



**Departamento de
Engenharia Química**
Escola de Engenharia
UFMG



Dissertação de Mestrado

“Resistência à Corrosão de Embalagens de Alumínio em Contato com Bebidas Carbonatadas”

Autora: Luiza Esteves

**Orientadora: Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha
Lins**

Mai de 2013



**Departamento de
Engenharia Química**
Escola de Engenharia
UFMG



Luiza Esteves

**“Resistência à Corrosão de Embalagens de Alumínio em Contato com
Bebidas Carbonatadas”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia - UFMG, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Química
Orientadora: Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Belo Horizonte, Maio de 2013

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante dos meus olhos.” (Isaac Newton)

**Aos meus pais, Neuza e Luiz, e irmãos, Guilherme,
Cleiton e Diego, por todo o amor.**

Agradecimentos

- A Deus por me guiar e estar presente em todos os momentos, fortalecendo a vontade de conquistar mais um sonho.
- Agradeço sinceramente a minha orientadora prof.^a Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins pelos conhecimentos transmitidos e por possibilitar que esse trabalho fosse realizado da melhor forma possível.
- A todas as minhas colegas do Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície (Dalila Sicupira, Edelize, Elaine, Kênia, Larissa, Layanne, Renata, Tatiana) pelo companheirismo e apoio.
- Aos doutores Cíntia e Éric, pela transmissão de todos os conhecimentos eletroquímicos.
- Ao grupo do prof. Dr. Tulio Matencio, por permitir a utilização dos equipamentos do laboratório do Departamento de Química.
- A Giselle pelo fornecimento das amostras utilizadas neste trabalho.
- A toda minha família e amigos, especialmente a meus pais (Luiz e Neuza) e irmãos Guilherme, Cleiton e Diego pelo apoio em todos os momentos.
- À CNPQ pelo suporte financeiro.
- Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

RESUMO

No Brasil, como embalagens de bebidas carbonatadas tais como refrigerantes e cerveja, são utilizadas latas de alumínio com um revestimento orgânico. Essas bebidas podem atuar como soluções eletrolíticas, e, em contato com a parte metálica interna das latas, podem iniciar processos corrosivos. A dissolução de íons metálicos para a solução pode alterar o sabor da bebida e comprometer a qualidade do produto. O objetivo deste trabalho foi determinar a eficiência do acondicionamento dessas embalagens metálicas na presença de diferentes tipos de bebidas carbonatadas usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Para avaliar a superfície do metal foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS). Os tipos de eletrólitos que foram analisados foram refrigerantes a base de cola, a base de guaraná, cerveja e água tônica. Os resultados de MEV/EDS e impedância eletroquímica permitiram identificar falhas na aplicação do revestimento orgânico e concluir que o meio menos agressivo em relação à corrosão do alumínio, dentre os diferentes tipos de meios selecionados, foi a água tônica.

Palavras-Chave: embalagens, alumínio, bebidas carbonatadas, corrosão, espectroscopia de impedância eletroquímica.

ABSTRACT

Aluminum cans with an organic coating are used in Brazil as packaging for carbonated beverages (soft drinks, beer), which act as electrolyte solutions. These electrolytes, in contact with the inner cans, can start a corrosion process of aluminum. The dissolution of metallic ions can change the flavor, compromising the product quality. This work aims to evaluate the corrosion resistance of aluminum in environments of different types of carbonated beverages using measurements of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The Scanning Electron Microscopy, with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS), was used to characterize the metal surface. The electrolytes used were soft drinks cola, guarana basis, beer and tonic water. The results of SEM / EDS and electrochemical impedance spectroscopy allowed identifying flaws in the application of organic coating on aluminum surface. The less aggressive electrolyte with respect to corrosion among the different types of carbonated beverages selected was the tonic water.

Keywords: packaging, aluminum, carbonated beverages, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Embalagens Metálicas: latas.....	18
3.1.1	Latas de Alumínio	18
3.2	Composição das bebidas carbonatadas.....	24
3.2.1	Cerveja.....	25
3.2.2	Cola:	25
3.2.3	Guaraná:	26
3.2.4	Água tônica.....	26
3.2.5	Parâmetros físico-químicos:	27
3.3	Avaliação da resistência à corrosão das embalagens metálicas	27
3.3.1	Célula eletroquímica.....	28
3.3.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	30
4.	METODOLOGIA	38
4.1	Parâmetros Físico-Químicos	38
4.2	Ensaio eletroquímico	38
4.2.1	Eletrodo de trabalho	39
4.2.2	Contra-Eletrodo	40
4.2.3	Eletrodo de Referência	40
4.2.4	Potencial de Circuito Aberto (PCA).....	40
4.2.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1	OTIMIZAÇÃO DAS MEDIDAS DE EIE PARA A CERVEJA.....	41
5.2	MEDIDAS DE EIE PARA A CERVEJA	46
5.2.1	- Análise das medidas para as amostras de cerveja	51
5.3	- Medidas de EIE para a Cola.....	55
5.3.1	Amostra de cola.....	56
5.3.2	- Análise das medidas para as amostras à base de cola	58
5.4	Medidas de EIE para o guaraná.....	59
5.4.1	Análise dos refrigerantes a base de guaraná.....	60
5.5	- Medidas de EIE para a água tônica	62
5.5.1	Análise dos refrigerantes a base de água tônica	63
6.	CONCLUSÃO	67
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
ANEXOS.....		72
Amostra de cerveja.....		72
Amostra de cola.....		76
Amostra de guaraná.....		81
Amostra de água tônica		85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Consumo doméstico de produtos transformados de alumínio por setor 2010. Fonte: Abal, 2011.....	15
Figura 1.2 – Brasil: <i>market share</i> de cerveja e refrigerante, por embalagem – Dez 2004/Jan 2005 e Dez 2011/Jan 2012. Fonte: AC Nielsen. Os dados originais não somam 100% necessariamente. Elaboração Abralatas.	16
Figura 3.1 - Latas para bebidas.	19
Figura 3.2 – Fluxograma de fabricação das latas de alumínio. Fonte: Revista da lata, Abralatas, 2012).	20
Figura 3.3 – Produção das partes das latas no Brasil. Fonte: Revista da Lata, 2012 (Abralatas).....	21
Figura 3.4 – Formatos das latas para embalagens metálicas. Fonte: Abralatas, Revista da Lata, 2009.....	22
Figura 3.5 – Brasil: Vendas de latas de alumínio para bebidas por formato e taxa de crescimento anual – 1990 a 2011. Fonte: Abralatas, 2012.	22
Figura 3.6 - Mundo: Índices de reciclagem da lata de alumínio para bebidas – 1991 a 2011. Fonte: Abralatas, 2012).	23
Figura 3.7 – Símbolos de identificação para latas de alumínio a) “AL” circundado por duas setas e b) Figura de uma lata com inscrição “Recicle Alumínio”. Fonte: Portal São Francisco, 2012.....	24
Figura 3.8 - Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos utilizadas nas medidas de EIE das latas de alumínio.	28
Figura 3.9 – Estrutura da dupla camada elétrica . Fonte: Adaptado de Wolyneec, 2003.	29
Figura 3.10 – Esquema do eletrodo de referência de Ag/AgCl. Fonte: McCafferty, 2010. ...	30
Figura 3.11 - Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples (APPLICATION NOTE AC1, 1989).	31
Figura 3.12 - Circuito equivalente com a resistência em série com um circuito compreendido por uma resistência em paralelo com um resistor.	32
Figura 3.13 - Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples (APPLICATION NOTE AC1, 1989).	32
Figura 3.14 - Circuito Equivalente para o sistema Metal / Verniz / Eletrólito (Bastidas <i>et al.</i> (1995). Adaptado Bernardo, 2003.....	36
Figura 3.15 - Modelo de circuito equivalente para o sistema Metal / Verniz / Eletrólito. (Adaptado de Bernardo, 2003).	37
Figura 4.1 – Fotografia do eletrodo de trabalho (lata de alumínio) lixada na parte do contato com a pinça na montagem da célula eletroquímica.....	39
Figura 5.1 - Potencial de circuito aberto em meio de cerveja. O eletrodo de trabalho utilizado foi uma peça com área de 4,15 cm ² do material que compõe o invólucro.....	42
Figura 5.2 – Diagrama de Nyquist em eletrólito de cerveja utilizando os seguintes parâmetros: frequência 10 ⁴ Hz a 50 mHz com amplitude de perturbação em potencial de 10 mV.....	42
Figura 5.3 - Diagrama de Bode para a medida da impedância da embalagem de alumínio em cerveja.	43
Figura 5.4 - Diagrama de Nyquist da embalagem de alumínio em eletrólito de cerveja utilizando os seguintes parâmetros: frequência de 10 ⁴ Hz a 50 mHz com amplitude de perturbação em potencial de 50 mV.....	43
Figura 5.5 – Diagrama de Bode da embalagem de alumínio em cerveja utilizando os seguintes parâmetros: frequência 10 ⁴ Hz a 50 mHz com amplitude de perturbação em potencial de 50 mV	44

Figura 5.6- Comparação da resistência de polarização obtida para o alumínio pelo diagrama de Nyquist para as medidas utilizando frequência de 10^4 Hz a 50 mHz e alterando a amplitude de perturbação em potencial de 10 mV para 50 mV.....	44
Figura 5.7- Gráfico de Nyquist do alumínio em eletrólito de cerveja utilizando os seguintes parâmetros: frequência 10^6 Hz a 50 mHz com amplitude de perturbação em potencial de 30 mV.....	45
Figura 5.8- Diagrama de Bode para o alumínio em cerveja utilizando os seguintes parâmetros: frequência 10^6 Hz a 50 mHz com amplitude de perturbação em potencial de 30 mV.....	45
Figura 5.9 – Potencial de circuito aberto em meio de cerveja. Área do eletrodo de trabalho de $4,15\text{ cm}^2$ do material que compõe o invólucro.....	47
Figura 5.10 - Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais em eletrólito de cerveja.	48
Figura 5.11 - Diagrama de Bode para os resultados experimentais em eletrólito de cerveja.	48
Figura 5.12 - Circuito equivalente para a primeira amostra e primeira réplica de cerveja.....	48
Figura 5.13- Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais em eletrólito de cerveja.	49
Figura 5.14 - Diagrama de Bode para os resultados experimentais em eletrólito de cerveja.	50
Figura 5.15 - Circuito equivalente para a segunda amostra e primeira réplica de cerveja.	50
Figura 5.16- Comparação dos valores de resistência da solução para as diferentes amostras de cerveja.	51
Figura 5.17 – Comparação dos valores de resistência à polarização para as diferentes amostras de cerveja.	51
Figura 5.18 - (a) Micrografias eletrônicas de varredura das latas de alumínio do Lote 2 e (b) do Lote 1.	52
Figura 5.19 - Circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE da amostra do Lote 1 (a) e do Lote 2 (b).	53
Figura 5.20 - Esquema que relaciona o circuito obtido pela EIE e as possíveis interfaces. ...	54
Figura 5.21 - Gráfico de Bode para a medida de EIE comparando os Lotes 1 e 2, em eletrólito de cerveja.	54
Figura 5.22 - Espectro obtido na análise por EDS da superfície transversal do eletrodo de trabalho.....	55
Figura 5.23 - Potencial de circuito aberto em meio de cola. O eletrodo de trabalho utilizado foi uma peça com área de $4,15\text{ cm}^2$ do material que compõe o invólucro.....	56
Figura 5.24- Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais em eletrólito de cola... ..	56
Figura 5.25 - Diagrama de Bode para os resultados experimentais em eletrólito de cerveja.meio de bebida a base de cola.	57
Figura 5.26- Circuito equivalente para segunda amostra e primeira réplica de cola.	57
Figura 5.27 - Análise dos valores de resistência da solução para as diferentes amostras de cola.	58
Figura 5.28 - Análise dos valores de resistência à polarização do alumínio em eletrólito a base de cola para os diferentes lotes.....	58
Figura 5.29 - Circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE da amostra de lote 1 e 2.....	59
Figura 5.30 - Potencial de circuito aberto em meio de guaraná. O eletrodo de trabalho utilizado foi uma peça com área de $4,15\text{ cm}^2$ do material que compõe o invólucro.....	60
Figura 5.31 - Análise dos valores de resistência da solução para as diferentes amostras de guaraná.	60
Figura 5.32 - Análise dos valores de resistência à polarização para as diferentes amostras de guaraná.	61

Figura 5.33 - (a) Circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE da amostra do Lote 1 e (b) do Lote 2.....	62
Figura 5.34 - Potencial de circuito aberto em meio de água tônica. O eletrodo de trabalho utilizado foi uma peça com área de 4,15 cm ² do material que compõe o invólucro.....	62
Figura 5.35 - Análise dos valores de resistência da solução para as diferentes amostras de água tônica.	63
Figura 5.36 - Análise dos valores de resistência à polarização para as diferentes amostras de água tônica.	63
Figura 5.37 - Circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE da amostra do Lote 1 do Lote 2.	64
Figura 5.38 – Valores médios da resistência à polarização do alumínio em bebidas a base de cola, cerveja, guaraná e água tônica.....	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3-I - Valores padrões dos parâmetros físico-químicos dos meios utilizados de acordo com um fabricante nacional.	27
Tabela 3-II - Circuito equivalente para a corrosão de embalagens (Hollaender et al., 1992).	34
Tabela 5-I - Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIS da amostra do invólucro comercial de alumínio no meio de cerveja.	49
Tabela 5-II - Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIS da amostra do invólucro comercial de alumínio no meio de cerveja.	50
Tabela 5-III - Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE da amostra do invólucro comercial de alumínio no meio de cola.....	57
Tabela 5-IV - Resultados das medidas de impedância eletroquímica em bebidas a base de cola, cerveja, guaraná e água tônica.	65

LISTA DE NOTAÇÕES

φ - Ângulo de fase

ω - frequência angular

Al - Alumínio

C'_{ct} - Capacitância de troca de cargas da dupla camada do metal relacionada a um expoente de dissipação "a"

C_{aL} - Capacitância do verniz afetado relacionada a um expoente de dissipação "a"

C_c - Capacitância da camada de verniz

C_{CT} - Capacitância de transferência de cargas do metal relacionada a um expoente de dissipação "a"

C_L - Capacitância do verniz intacto

C_p - Capacitância (F/cm^2)

E_0 - Amplitude máxima do sinal do potencial elétrico

E_{ca} - Potencial de circuito aberto

E_{corr} - Potencial de corrosão

F - Frequência de oscilação do sinal

I_0 - Amplitude

Pt – Platina

R_1 – Resistência à solução

R_p – Resistência à polarização

R_{CT} - Resistência à transferência de cargas do metal

R_p – Resistência à Polarização

R_{po} - Resistência do poro

t – tempo

Z - Impedância

Z' - Componente real da impedância

Z'' - Componente imaginária da impedância

ΔE - Potencial elétrico

ΔI – Corrente

$^{\circ}B_x$ – Grau brix

ABIR - Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e Bebidas não alcoólicas

DRX – Difração de Raios X

DWI - *Draw and Wall Ironing* (Embutimento – Estiramento Mecânico)

EPH - Eletrodo Padrão de Hidrogênio

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PCA – Potencial de Circuito Aberto

PET - Politereftalato de etileno

[s.d] - sem data

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação física, química ou eletroquímica do meio aliada ou não a esforços mecânicos. Esse fenômeno de interface envolve a dissolução de um elemento químico do material para o meio corrosivo ou a dissolução de uma espécie química no meio material, causando alterações indesejáveis à substância e podendo torná-la inadequada ao uso (Gentil, 2007).

Nas últimas décadas, o mercado de bebidas no Brasil foi alterado pela introdução de embalagens mais modernas. Inicialmente, os recipientes para o armazenamento de bebidas carbonatadas eram de vidro, depois o mercado de cervejas e refrigerantes foi modificado com a introdução do PET (politereftalato de etileno) e as latas de aço estanhado (folha-de-flandres) e de alumínio.

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre. Naturalmente, é encontrado em forma combinada com outros materiais, particularmente silicatos e óxidos (Handbook of Toxicology of Metals, 2007). O alumínio é um metal leve, resistente e maleável, sendo utilizado em larga escala. Possui a propriedade de resfriar muito rápido o que é benéfico para a economia de eletricidade, além de ser considerado seguro ao consumidor (Abralatas, 2012).

O alumínio pode ser obtido a partir da transformação da bauxita em alumina (óxido de alumínio), um pó branco, que, posteriormente, é transformado em alumínio primário. Depois de retirada do solo, a bauxita é lavada, secada e encaminhada à refinaria, que produz a alumina. Em seguida, é realizada a redução da alumina em alumínio primário, obtido em formas de lingotes, placas ou tarugos, seguindo para a indústria de transformação, para produzir vergalhões, fundidos, extrudados e laminados que, por sua vez, são usados na fabricação da lata (Abralatas, Revista da Lata, 2012). A Figura 1.1 mostra algumas aplicações do alumínio no uso doméstico.

O Brasil possui a 3ª maior reserva mundial de bauxita, minério utilizado para a obtenção do alumínio e é o sexto maior produtor de alumínio primário do mundo (Abal, 2012).

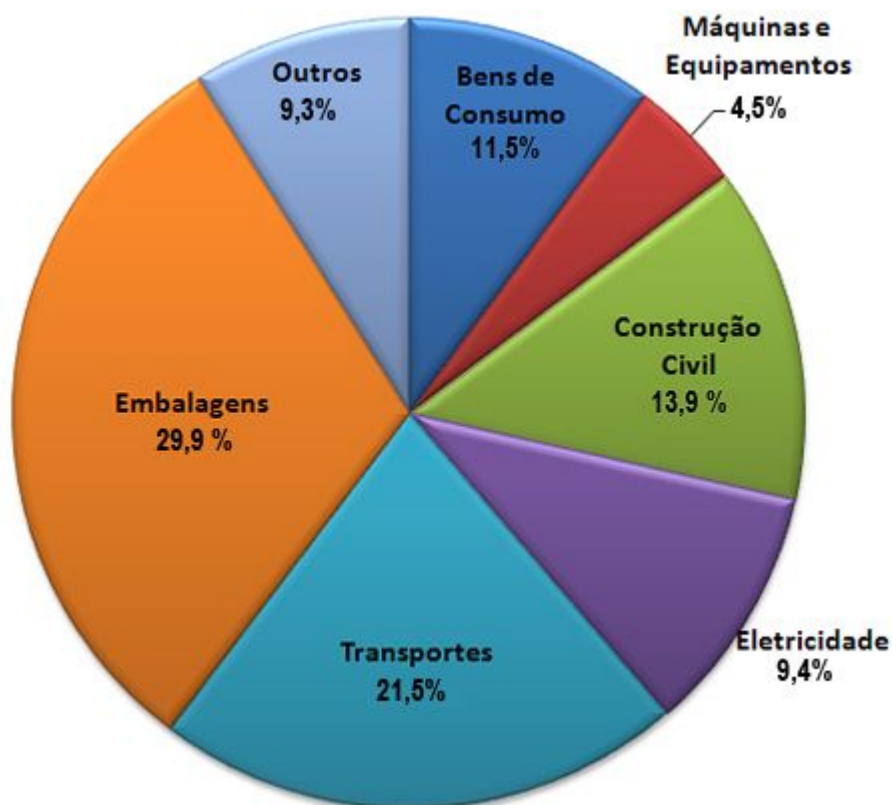


Figura 1.1 – Consumo doméstico de produtos transformados de alumínio por setor 2010.

Fonte: Abal, 2011.

O alumínio pode ser absorvido pelo trato gastrointestinal e pelos pulmões. A excreção desse metal é feita principalmente pelos rins, provavelmente como citrato de alumínio. O alumínio apresenta efeitos neurotóxicos, e pode estar relacionado com os vários fatores que contribuem para a doença de Alzheimer, embora esse fato não tenha sido satisfatoriamente comprovado (Handbook of Toxicology of Metals, 2007).

Já os refrigerantes são líquidos carbonatados em que a água é o principal componente (cerca de 90%). O açúcar é o segundo ingrediente em maior quantidade, acompanhado de concentrados, que conferem o sabor característico à bebida, e acidulantes, que realçam o sabor e reduzem o pH da bebida, inibindo a proliferação de microorganismos. Também são adicionados antioxidantes, conservantes, edulcorantes (no caso de bebidas de baixa caloria), e dióxido de carbono, responsável pela sensação de frescor causada pelo refrigerante (Lima, 2009). O Brasil é o terceiro produtor mundial de refrigerantes, depois dos Estados Unidos e México (Palha, 2005; Rosa *et al.*, 2006). Contudo, o consumo *per capita* é da ordem de 69 L por habitante por ano, o que coloca o país em 28º lugar nesse aspecto (Rosa *et al.*, 2006).

O aumento mais expressivo da utilização da lata como embalagens de bebidas ocorreu entre as cervejas fabricadas no país. Em menos de dez anos, a latinha passou de 28% para 38% do total de embalagens consumidas. O aumento real da renda do brasileiro foi o principal motivo para esse crescimento. Em 2011, a venda de cerveja cresceu 1% em relação ao ano anterior, segundo o Sindicato Nacional da Indústria da Cerveja (Sindicerv) (Abralatas, Revista da Lata, 2012).

O Brasil está entre os quatro maiores fabricantes de cerveja do mundo, com um volume anual superior a 10 bilhões de litros. Em 2007, o faturamento bruto registrado pelas cervejarias foi de aproximadamente R\$ 20 bilhões. O setor emprega mais de 150 mil pessoas direta ou indiretamente. A participação da cerveja na arrecadação dos tributos indiretos é a maior entre todos os setores da economia dedicados a produção de bens de consumo: 5.1% (Abralatas, 2012).

No caso dos refrigerantes, a lata já representa 9,85% do volume total consumido no país. Dados fornecidos pela Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e Bebidas não alcoólicas (ABIR) mostram que esse percentual é ainda maior nas regiões nordeste (11,4%) e sudeste (10,7%). As vendas de refrigerantes em lata em 2011 cresceram 11,8% no nordeste e 6,2% no centro-oeste. A Figura 1.2 representa o crescimento do uso da lata de alumínio nas embalagens de produtos como cerveja e refrigerante (Abralatas, Revista da Lata, 2012).

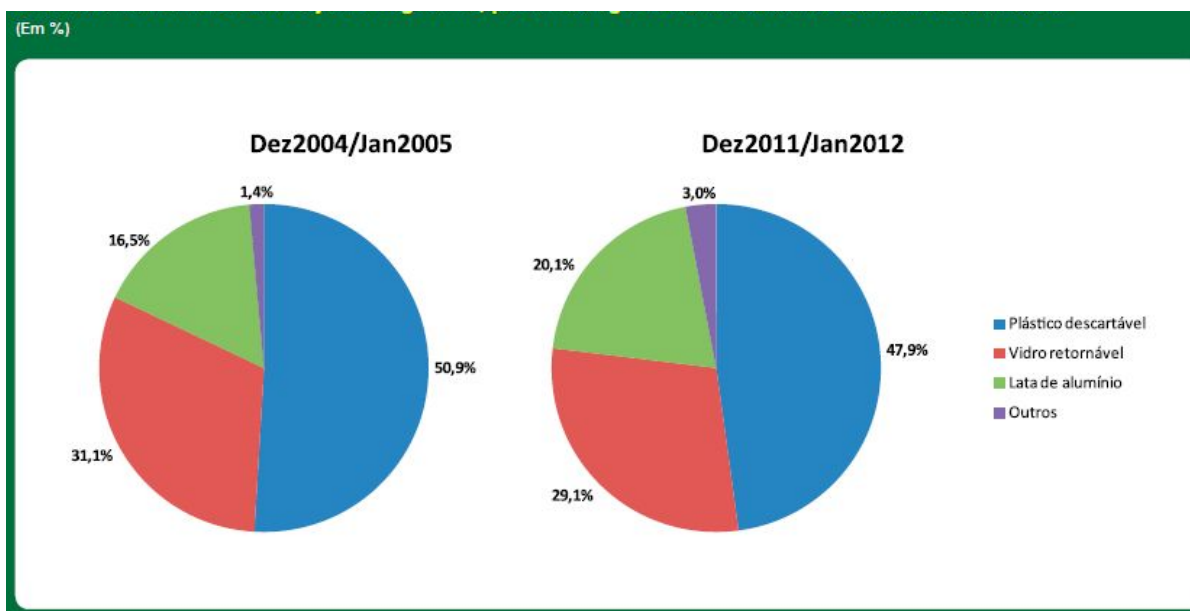


Figura 1.2 – Brasil: *market share* de cerveja e refrigerante, por embalagem – Dez 2004/Jan 2005 e Dez 2011/Jan 2012. Fonte: AC Nielsen. Os dados originais não somam 100% necessariamente. Elaboração Abralatas.

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) tem recebido atenção especial por parte dos pesquisadores em estudos de revestimentos orgânicos aplicados em embalagens metálicas. Tais ensaios objetivam avaliar o desempenho dos revestimentos orgânicos utilizados internamente nas embalagens. Estes estudos em geral são realizados de forma relativa, isto é, com o objetivo de comparar revestimentos orgânicos similares, revestimentos aplicados em diferentes substratos ou verificar a agressividade de diferentes produtos (Bernardo, 2003).

Na literatura, os resultados da resistência à corrosão das embalagens metálicas de bebidas carbonatadas ainda são escassos. Assim, este trabalho possui importância acadêmica e tecnológica, e visa contribuir para a elucidação dos mecanismos de corrosão das embalagens metálicas em meio de bebidas carbonatadas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho frente à corrosão de embalagens metálicas de bebidas carbonatadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o fenômeno da corrosão em latas de bebidas carbonatadas na presença dos seus próprios eletrólitos;
- Estudar a influência dos diferentes meios refrigerantes no comportamento frente à corrosão das embalagens metálicas;
- Correlacionar a influência da composição dos meios refrigerantes com a resistência à corrosão das embalagens metálicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EMBALAGENS METÁLICAS: LATAS

As latas são um recipiente cilíndrico utilizado para armazenar alimentos ou bebidas. A sazonalidade entre a produção e seu consumo faz com que seja um grande problema para o acondicionamento de alimentos.

Assim, com a urbanização foi surgindo a necessidade de desenvolvimento de tecnologias de processamento e conservação de alimentos (Abralatas, 2012).

As latas para bebidas carbonatadas, cervejas e refrigerantes, produzidas atualmente em alumínio ou aço estanhado, são em sua grande maioria latas de duas peças: constituídas pelo corpo e a tampa (BNDES, 2012).

3.1.1 Latas de Alumínio

Bebidas envasadas em embalagens de alumínio contêm altos níveis de alumínio em relação às aquelas envasadas em vidro. Refrigerantes a base de cola ou sem cola apresentam em média 900 a 660 $\mu\text{g/L}$ de Al em latas e 150 a 240 $\mu\text{g/L}$ de Al em vidro, enquanto latas ou garrafas de cerveja apresentam 160 $\mu\text{g/L}$ de alumínio. A maior concentração de alumínio em refrigerantes que não são a base de cola pode chegar a 10.000 $\mu\text{g/L}$ (Duggan *et al.*,1992).

Em relação à estocagem e ao transporte, as latas de alumínio possuem grandes vantagens por ocuparem pouco espaço e por possuírem um *design* que propicia o empilhamento das mesmas. Além disso, o sistema de fechamento das latas proporciona uma segurança maior à qualidade do produto acondicionado, conforme a Figura 3.1.

Desta maneira, a indústria de bebidas passou a envasar seus produtos em latas de alumínio, com grande aceitabilidade pelo mercado. Atualmente, 95% das bebidas vendidas em latas no nosso país utilizam embalagens de alumínio (Abal, 2012).



Figura 3.1- Latas para bebidas.

Conforme representado na Figura 3.2, o processo para a formação das latas de alumínio é da seguinte forma: é necessária primeiramente a formação do corpo através de um disco chamado copo que é submetido à alta pressão para reduzir a espessura e alongar, antes do corte, para adequar ao tamanho desejado. O segundo passo é a lavagem interna e externa e, posteriormente, a secagem. O terceiro passo é a impressão de rótulos. O quarto passo constitui em fazer o revestimento interno com uma película protetora, aplicado por uma máquina de spray para evitar o contato direto do produto envasado com o alumínio. O quinto passo é a moldagem dos “pescoços” e do perfil da borda da lata, conformação para permitir o processo de empilhamento. O sexto passo é o controle de qualidade realizado pelo teste de luz de alta intensidade (Rexam, 2012).

As tampas recebem um verniz de ambos os lados. E posteriormente, recebem um composto selante para vedação entre elas e o corpo (Rexam, 2012).

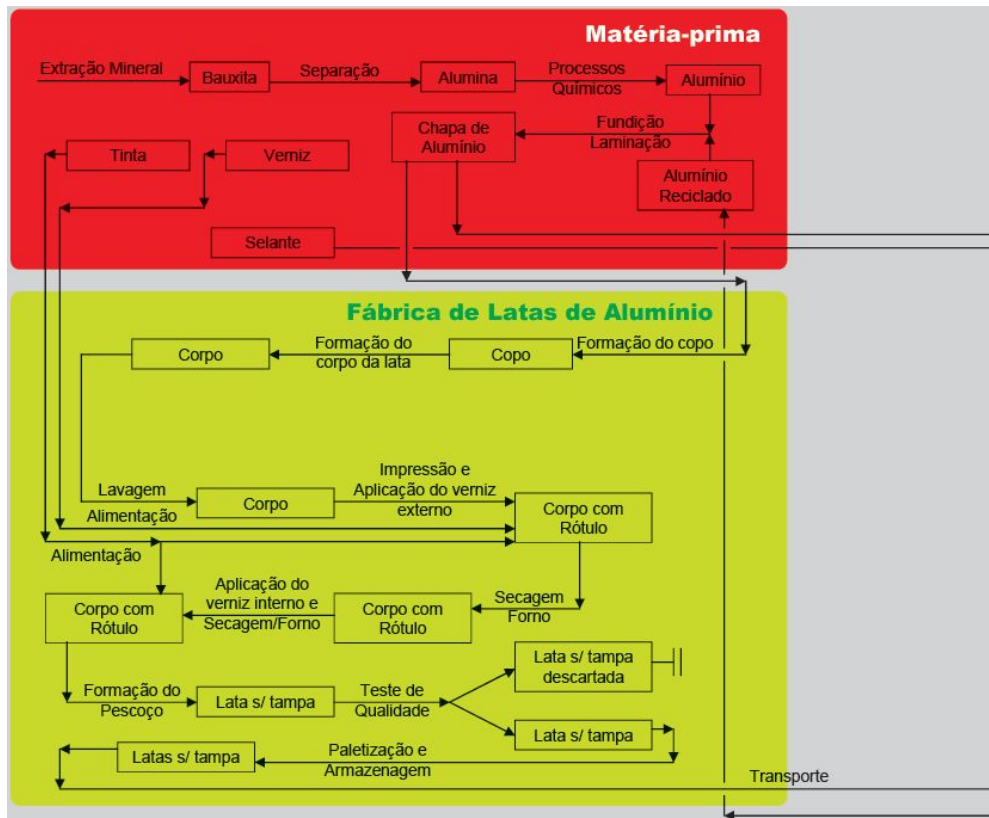


Figura 3.2 – Fluxograma de fabricação das latas de alumínio. Fonte: Revista da lata, Abralatas, 2012).

Outro aspecto que pode ser abordado sobre as embalagens metálicas é que as mesmas permitem a obtenção de uma alta produtividade no processo de envasamento das embalagens. Além disso, uma série de problemas de vazamentos que eram bastante comuns com o modelo antigo de aço pode ser eliminada. No aspecto visual e de comunicação, a diversidade de desenhos e cores que pode ser utilizada na pintura sobre a superfície do alumínio é uma vantagem dificilmente alcançada por outras embalagens. A inviolabilidade das latas de alumínio garante boa procedência e qualidade do produto acondicionado (Abralatas, 2012).

Para atender o crescente interesse do consumidor brasileiro pela lata de alumínio, a indústria precisou descentralizar a produção, aproximando a embalagem das fábricas de bebidas. A estimativa é de que a produção nacional alcance a marca de 20 bilhões de latas este ano, o dobro da registrada há sete anos (Abralatas, Revista da lata, 2012).

Uma unidade fabril, em um dia é capaz de produzir de 3 milhões de latas. No Brasil, existem três fabricantes de latas de alumínio para bebidas, a Crown, a Latapack-Ball e a Rexam, conforme mostrado na Figura 3.3 (Abralatas, Revista da Lata, 2009).

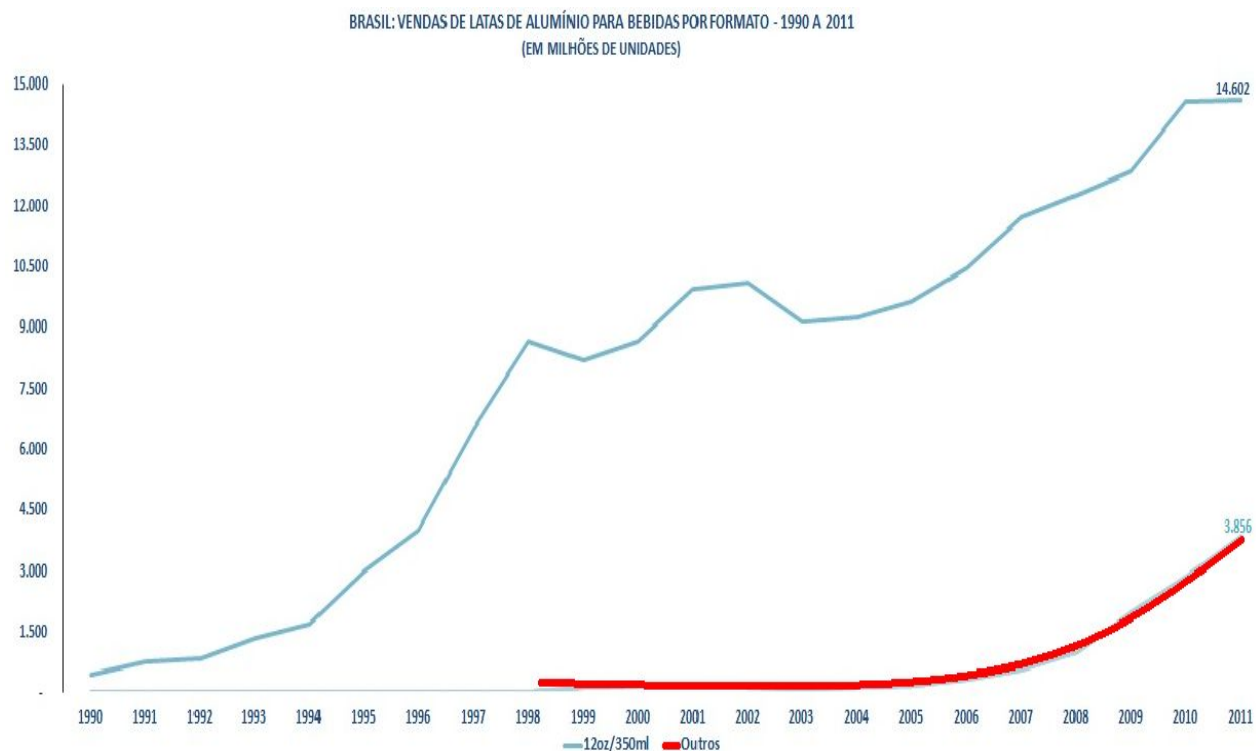


Figura 3.3 – Produção das partes das latas no Brasil. Fonte: Revista da Lata, 2012 (Abralatas).

Dentre as latas fabricadas no Brasil, as que estão conquistando maior participação no mercado de bebidas são aquelas que possuem forma especial: *Sleek* (310 mL, 269 mL e agora também, em 350 mL), *Slim* (250 mL) e latão (473 mL e 500 mL), conforme Figuras 3.4 e 3.5. A produção já apresenta representa 20% do total de latas fabricadas. A expectativa para 2012 também é elevada e o volume pode chegar a 5 bilhões de unidades (Abralatas, Revista da Lata, 2012).



Figura 3.4 – Formatos das latas para embalagens metálicas. Fonte: Abralatas, Revista da Lata, 2009.

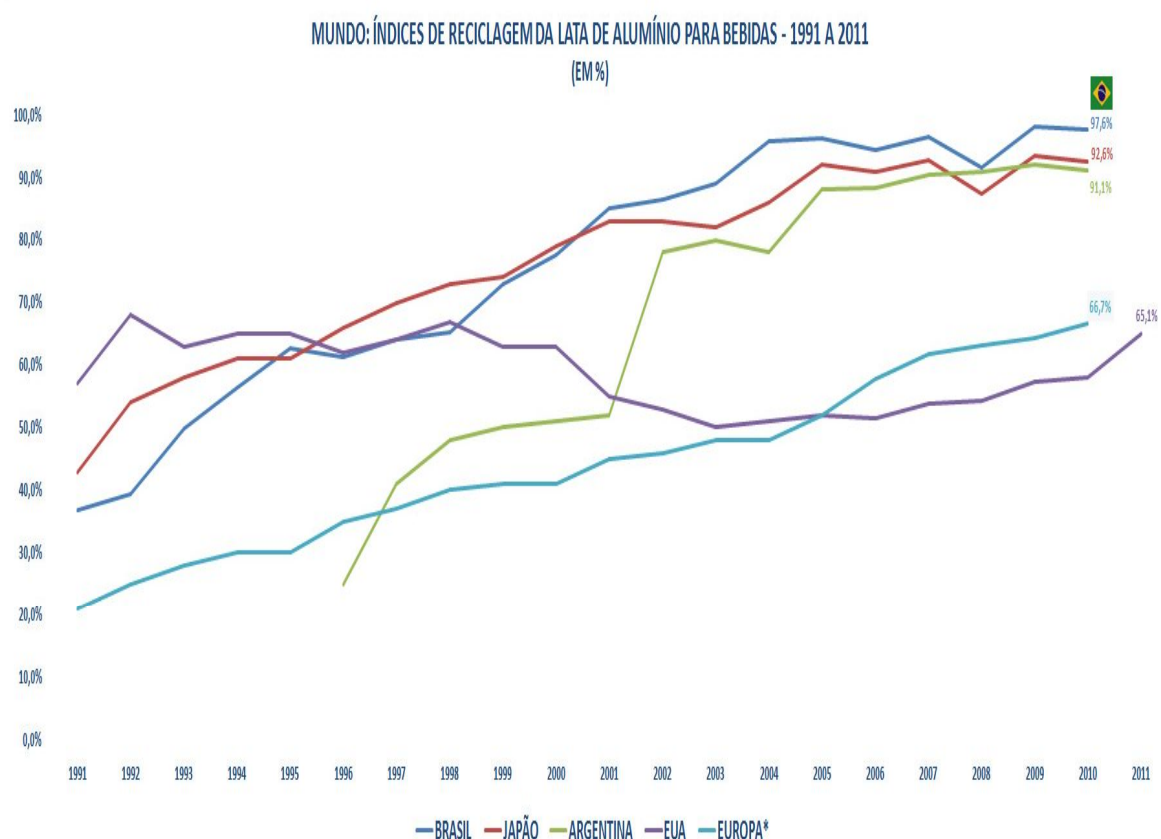


Brasil: Vendas de latas de alumínio para bebidas por formato e taxa de crescimento anual - 1990 a 2011
(Em milhões de unidades e %)

	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
12oz/350ml	440	738	821	1.340	1.673	2.961	4.008	6.493	8.657	8.191	8.653	9.927	10.082	9.120	9.252	9.625	10.440	11.695	12.267	12.855	14.581	14.602
Outros	-	-	-	-	-	-	-	27	38	129	147	180	136	95	110	144	309	560	994	1.956	2.825	3.856
Total	440	738	821	1.340	1.673	2.961	4.008	6.520	8.695	8.320	8.800	10.106	10.218	9.215	9.361	9.769	10.749	12.254	13.261	14.811	17.406	18.458
Crescimento anual	-	67,7%	11,3%	63,2%	24,8%	77,0%	35,3%	62,7%	33,4%	-4,3%	5,8%	14,9%	1,1%	-9,8%	1,6%	4,4%	10,0%	14,0%	8,2%	11,7%	17,5%	6,0%

Figura 3.5– Brasil: Vendas de latas de alumínio para bebidas por formato e taxa de crescimento anual – 1990 a 2011. Fonte: Abralatas, 2012.

Um dos fatores mais importantes relacionados ao alumínio é a reciclabilidade, sendo o índice de reciclagem das latas de alumínio apresentado na Figura 3.6. Qualquer produto produzido deste material pode ser reciclado infinitamente e pode apresentar a mesma aplicabilidade anterior, sem perda de qualidade no processo de reciclagem. Para se reciclar um tonelada de alumínio, somente 5% da energia que seria necessária para se produzir a mesma quantidade de alumínio primário é gasta, ou seja, esse processo proporciona a economia de 95% de energia elétrica para produção de uma tonelada de alumínio (Abralatas, 2012).



	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Brasil	36,9%	39,4%	49,8%	56,3%	62,8%	61,3%	64,0%	65,2%	72,9%	77,7%	85,0%	86,5%	89,0%	95,7%	96,2%	94,4%	96,5%	91,5%	98,2%	97,6%	
Japão	43,0%	54,0%	58,0%	61,0%	61,0%	66,0%	70,0%	73,0%	74,0%	79,0%	83,0%	83,0%	82,0%	86,0%	92,0%	90,9%	92,7%	87,3%	93,4%	92,6%	
Argentina						25,0%	41,0%	48,0%	50,0%	51,0%	52,0%	78,0%	80,0%	78,0%	88,1%	88,2%	90,5%	90,8%	92,0%	91,1%	
EUA	57,0%	68,0%	63,0%	65,0%	65,0%	62,0%	64,0%	67,0%	63,0%	63,0%	55,0%	53,0%	50,0%	51,0%	52,0%	51,6%	53,8%	54,2%	57,4%	58,1%	65,1%
Europa*	21,0%	25,0%	28,0%	30,0%	30,0%	35,0%	37,0%	40,0%	41,0%	41,0%	45,0%	46,0%	48,0%	48,0%	52,0%	57,7%	61,8%	63,1%	64,3%	66,7%	

Figura 3.6 - Mundo: Índices de reciclagem da lata de alumínio para bebidas – 1991 a 2011.

Fonte: Abralatas, 2012).

O ciclo de vida da lata de alumínio – intervalo entre a produção e o retorno aos centros de reciclagem - leva em média 30 dias. Em 2009, o Brasil reciclou 98,2% das mais de 14,5 bilhões de latas de alumínio consumidas, mantendo o país campeão mundial, pelo oitavo ano consecutivo, entre países onde a atividade de reciclagem não é obrigatória (Revista da lata, Abralatas, 2012).

É possível identificar as latas de alumínio por dois símbolos impressos na embalagem, que podem ser: “AL” circundado por duas setas e o outro é a figura de uma lata, com inscrição “Recicle Alumínio”, representado pela Figura 3.7 a e b, respectivamente (Abal, 2012).



Figura 3.7 – Símbolos de identificação para latas de alumínio a) “AL” circundado por duas setas e b) Figura de uma lata com inscrição “Recicle Alumínio”. Fonte: Portal São Francisco, 2012.

Os vernizes são revestimentos orgânicos poliméricos, derivados de resinas e óleos naturais ou produzidos sinteticamente. Dentre os revestimentos orgânicos mais utilizados destacam-se os vernizes epóxi-fenólicos, que conferem uma grande proteção à folha metálica. Os vernizes quando aplicados sobre a superfície da folha metálica secam formando uma camada fina e lisa, podendo ser pigmentada ou transparente, e devem cumprir com as exigências toxicológicas. Além disso, esses revestimentos devem manter as características sensoriais como a cor, o sabor e o odor do alimento. A camada de verniz pode possuir diferentes espessuras e sua presença influencia diretamente a resistência à corrosão da embalagem. 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).

3.2 COMPOSIÇÃO DAS BEBIDAS CARBONATADAS

De acordo com o regulamento da Lei 8.918, de 14 de julho de 1994, segue a definição de refrigerante:

“Art. 45. Refrigerante é a bebida gaseificada, obtida pela dissolução, em água potável, de suco ou extrato vegetal de sua origem, adicionada de açúcares.

§ 1º O refrigerante deverá ser obrigatoriamente saturado de dióxido de carbono, industrialmente puro.

§ 2º Os refrigerantes de laranja, tangerina e uva deverão conter no mínimo dez por cento em volume do respectivo suco na sua concentração natural.

§ 3º Soda limonada ou refrigerante de limão deverá conter, obrigatoriamente, no mínimo dois e meio por cento em volume de suco de limão.

§ 6º O refrigerante de maçã deverá conter no mínimo cinco por cento em volume em suco de maçã.

§ 7º Não será permitida a associação de açúcares e edulcorantes hipocalóricos e não-calóricos na fabricação de refrigerante.”

3.2.1 Cerveja

De acordo com o regulamento da Lei 8.918, de 14 de julho de 1994, segue a definição de cerveja:

“Art . 64. Cerveja é a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto cervejeiro oriundo do malte de cevada e água potável, por ação da levedura, com adição de lúpulo.”

Segue um exemplo dos ingredientes citado por um produtor brasileiro de cerveja (Ambev, 2013):

- Água;
- Malte (enzimas);
- Cereais não maltados;
- Carboidratos;
- Lúpulo (aroma e sabor amargo);
- Antioxidante e estabilizante.

3.2.2 Cola:

De acordo com o regulamento da Lei 8.918, de 14 de julho de 1994, segue a definição de refrigerante de cola:

§ 5º O refrigerante de cola deverá conter semente de noz de cola ou extrato de noz de cola.

Segue um exemplo dos ingredientes citado por um produtor brasileiro de cola (Ambev 2013):

- Água gaseificada;
- Açúcar;
- Cafeína;
- Extrato de Noz de cola;
- Corante Caramelo;
- Acidulante Ácido fosfórico;
- Aromatizantes naturais compostos.

3.2.3 Guaraná:

De acordo com o regulamento da Lei 8.918, de 14 de julho de 1994, segue a definição de refrigerante de guaraná:

§ 4º O refrigerante de guaraná deverá conter, obrigatoriamente, uma quantidade mínima de dois centésimos de grama de semente de guaraná (gênero Paullinia), ou seu equivalente em extrato, por cem mililitros de bebida.

Segue um exemplo dos ingredientes citado por um produtor brasileiro de guaraná (Ambev, 2013):

- Água gaseificada;
- Açúcar líquido;
- Extrato vegetal de guaraná;
- Aroma natural;
- Acidulante;
- Conservante e corante.

3.2.4 Água tônica

De acordo com o regulamento da Lei nº 8.918, 14 de julho de 1994: “Art. 47. Água tônica de quinino é o refrigerante que contiver obrigatoriamente de três a cinco miligramas de quinino ou seus sais, expresso em quinino anidro, por cem mililitros de bebida.”

Segue um exemplo dos ingredientes citado por um produtor brasileiro de água tônica:

- Água gaseificada;
- Açúcar líquido;

- Extrato vegetal de quinino;
- Aroma natural;
- Conservador;
- Acidulante (Ambev, 2013).

3.2.5 Parâmetros físico-químicos:

Os principais parâmetros físico-químicos dos meios são: brix, teor de gás carbônico (CO₂), pH e condutividade. A Tabela 3-I apresenta os parâmetros físico-químicos das bebidas a base de cola, guaraná, água tônica e cerveja.

Tabela 3-I- Valores padrões dos parâmetros físico-químicos dos meios utilizados de acordo com um fabricante nacional.

Meios	Brix (°Bx)	Teor de CO ₂	pH	Condutividade Medida (µS)
Base de Cola	10,75 ±0,20	3,6 ±0,2	2,50±0,1	1048,9
Base de Guaraná	10,00 ±0,20	3,1 ±0,2	3,10±0,2	439,3
Água tônica	7,60 ±0,20	3,3 ±0,2	2,80±0,2	831,1
Cerveja	-----	2,80	4,10	1550,2

Fonte: Adaptado do fabricante nacional.

3.3 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS EMBALAGENS METÁLICAS

Uma maneira de se avaliar o desempenho das embalagens metálicas seria a realização do estudo de *shelf-life* ou “vida de prateleira”, ou seja, vida útil da embalagem envasada com o produto em questão, nas condições reais de uso. Porém, o inconveniente seria a necessidade de um período de tempo longo de estudo e de grande quantidade de amostras para obtenção de resultados confiáveis. Este método é inviável para a aplicação na indústria que requer uma avaliação rápida (Bernardo, 2003).

Visto que os processos de corrosão em embalagens metálicas se fundamentam pelo mecanismo eletroquímico, ou seja, envolvem transferência de carga ou de elétrons através de

uma interface ou eletrólito (Gentil, 2007), um método viável para avaliar a resistência à corrosão entre o metal em contato com o produto acondicionado são as técnicas eletroquímicas. Estas técnicas são relativamente rápidas, reprodutíveis, confiáveis e podem fornecer informações acerca do mecanismo de corrosão envolvido. As medidas eletroquímicas são feitas entre o contato da embalagem metálica com o seu eletrólito, ou seja, o produto envasado (Montanari, 1996).

3.3.1 Célula eletroquímica

A célula eletroquímica é composta por três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo como mostrado na Figura 3.8.

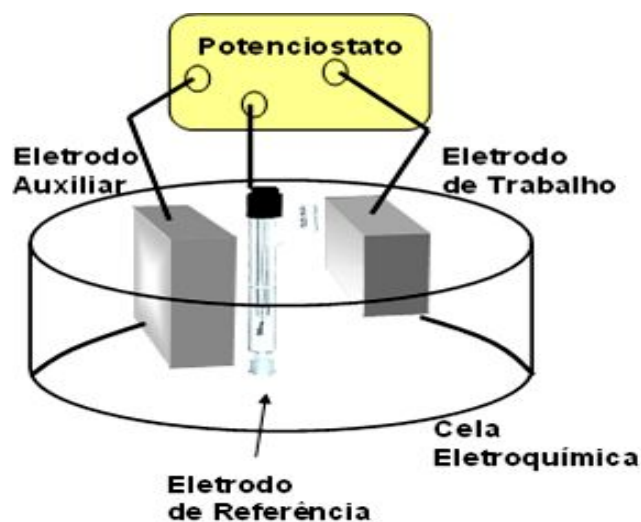


Figura 3.8- Esquema de uma célula eletroquímica de três eletrodos utilizadas nas medidas de EIE das latas de alumínio.

Um metal que forma uma dupla camada elétrica é chamado de eletrodo conforme representado pela Figura 3.9. O eletrodo de trabalho é constituído pelo próprio material de estudo e o contra-eletrodo é normalmente constituído de um material inerte na faixa de potencial escolhida para a realização do ensaio eletroquímico em questão. Este eletrodo, chamado também de eletrodo auxiliar, deve possuir uma área superficial bem maior que a do eletrodo de trabalho e não deve ser um fator limitante do processo eletroquímico.

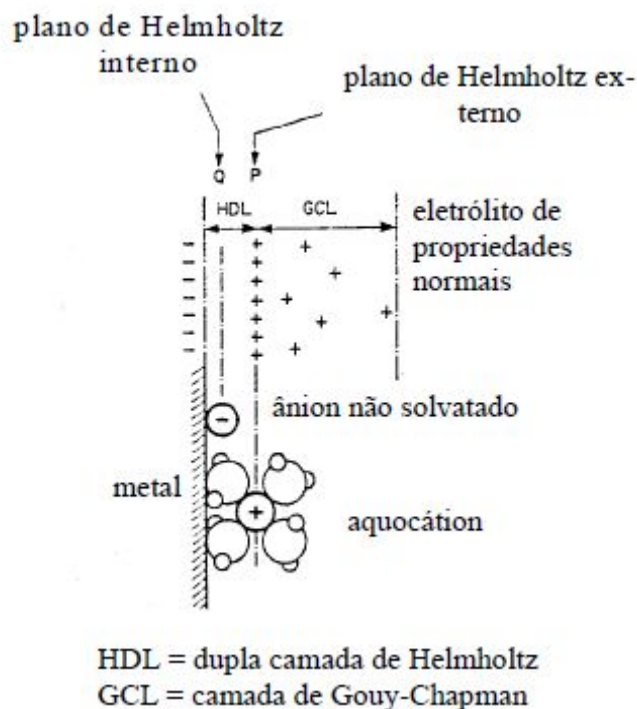
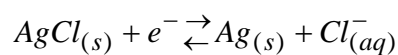


Figura 3.9 – Estrutura da dupla camada elétrica. Fonte: Adaptado de Wolyneec, 2003.

O potencial do eletrodo de trabalho é medido em relação ao eletrodo de referência. O mais conhecido é o eletrodo padrão de hidrogênio (Eletrodo Padrão de Hidrogênio - EPH) que por definição possui um potencial igual a 0,00 V. Entretanto, devido às dificuldades de preparação e manutenção do EPH, outros eletrodos de referência são utilizados como o Ag/AgCl saturado, esquematizado na Figura 3.10. Neste eletrodo de referência, a reação global pode ser escrita pela equação 3.1. O valor do seu potencial de equilíbrio é igual a + 0,222 V.



Equação. 3.1

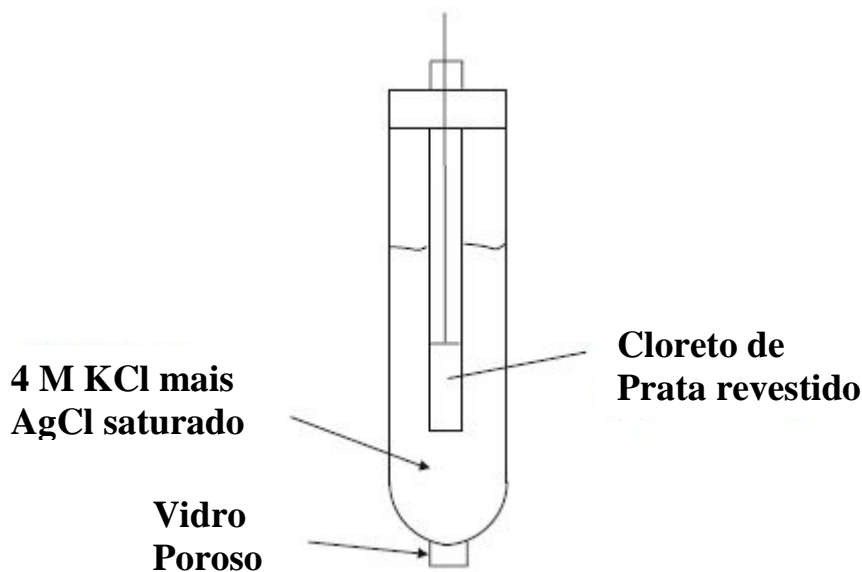


Figura 3.10 – Esquema do eletrodo de referência de Ag/AgCl. Fonte: McCafferty, 2010.

3.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é uma técnica eletroquímica que utiliza corrente alternada e é muito usada no estudo de interfaces metal/solução, filmes de óxidos e tratamentos de superfície e o comportamento de corrosão de revestimentos orgânicos em metais (McCafferty, 2009).

Em um sistema constituído por uma resistência e componentes reativos (capacitivos/ou indutivos), a qual uma voltagem senoidal é aplicada em um amplo intervalo de frequências, analisa-se a resposta do sistema a esta perturbação. Para a maioria das interfaces eletrodo-eletrólito, a voltagem é medida entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, incluindo a queda ôhmica; com um analisador de frequência acoplado a um potenciostato. Esta resposta é caracterizada não só por sua amplitude, mas também por sua fase (orientação).

Em um circuito de corrente alternada o potencial elétrico (ΔE) varia com o tempo de t de acordo com a expressão (Wollynec, 2003):

$$\Delta E = E_0 \cdot \text{sen } \omega \cdot t \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde E_0 é a amplitude máxima do sinal de potencial elétrico e $\omega = 2\pi f$; sendo ω a frequência angular expressa em radianos e f a frequência de oscilação do sinal, que normalmente é expressa em Hertz (Hz).

A resposta da corrente (ΔI) a esta oscilação do potencial se dá conforme a expressão:

$$\Delta I = I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad \text{Equação 3.2}$$

onde I_0 é a amplitude máxima do sinal de corrente e φ é a defasagem da corrente em relação ao potencial (entre a perturbação e a resposta), também conhecido como ângulo de fase.

A relação entre o potencial (ΔE) e a corrente (ΔI) pode ser expressa pela equação:

$$\Delta E = Z \cdot \Delta I \quad \text{Equação 3.3}$$

onde: Z é chamado de impedância = fator de proporcionalidade entre ΔE e ΔI .

A impedância (Z), por ser um vetor, possui um módulo $|Z|$ e um ângulo de fase φ . Este vetor pode ser representado em um plano complexo em função de sua componente real (Z') e de sua componente imaginária (Z'') como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z'' \quad \text{Equação 3.4}$$

onde:

$$j = \sqrt{-1} \quad \text{Equação 3.5}$$

A variação de Z em função da frequência pode ser traçada em um plano complexo em termos de sua parte real (Z') e parte imaginária (Z'') como o Diagrama de *Nyquist* apresentado na figura 3.8, ou em termos do ângulo de fase e do logaritmo do módulo de impedância $|Z|$ em função da frequência (ω) como no Diagrama de Bode apresentado na figura 3.9.

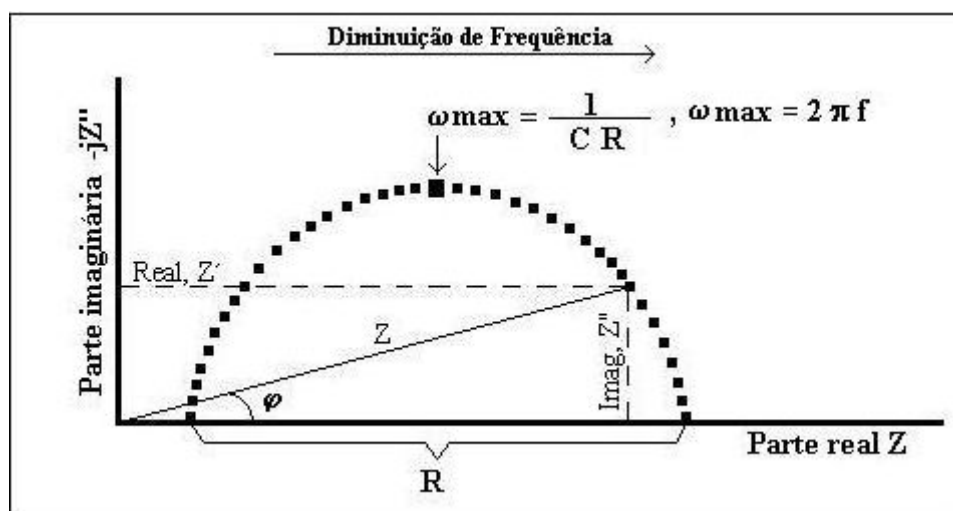


Figura 3.11 - Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples (APPLICATION NOTE AC1, 1989).

O diagrama de Nyquist da impedância é demonstrado por um semicírculo que intercepta o eixo real nos valores de impedância, R_1 na região de alta frequência e em $R_1 + R_2$ em baixa frequência. A frequência angular no topo do semicírculo corresponde, como demonstrado anteriormente na Figura 3.8, à constante de tempo R_2C (Girault, 2004).

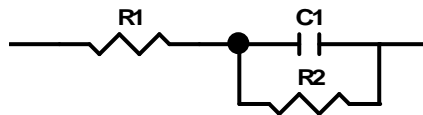


Figura 3.12 - Circuito equivalente com a resistência em série com um circuito compreendido por uma resistência em paralelo com um resistor.

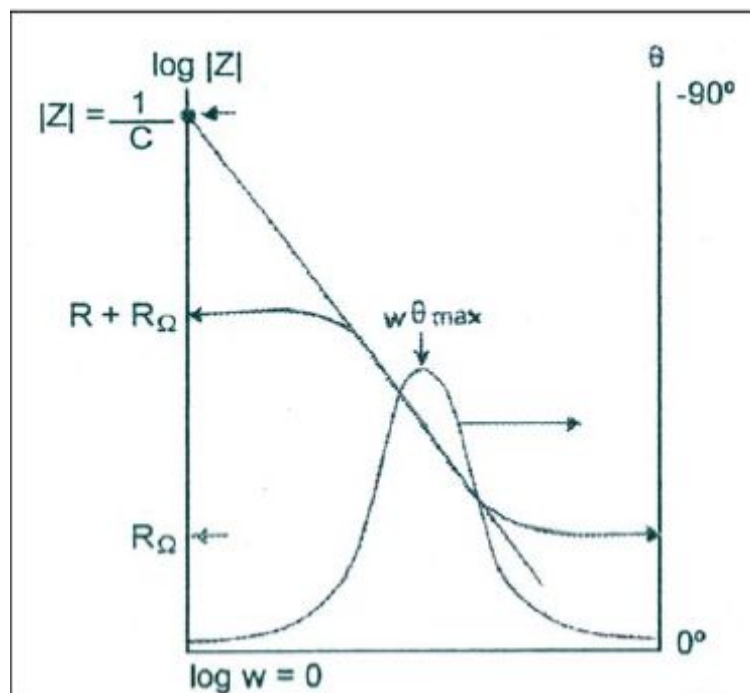


Figura 3.13 - Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples (APPLICATION NOTE AC1, 1989).

O diagrama de *Nyquist* permite que o valor de impedância (Z) a uma determinada frequência possa ser extraído diretamente do diagrama, utilizando a seguinte fórmula:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad \text{Equação 3.6}$$

Para obter os valores do ângulo de fase (φ) a uma determinada frequência diretamente do diagrama de *Nyquist*, pode-se utilizar a fórmula:

$$\varphi = \text{arc tg} = \frac{Z''}{Z'} \quad \text{Equação 3.7}$$

Os valores da capacitância são calculados através da fórmula:

$$C = \frac{1}{R \cdot \omega_{\max}} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot f_{\max}} \quad \text{Equação 3.8}$$

Para avaliar as variações de impedância muitos pesquisadores consideram um circuito equivalente, isto é, uma combinação de um circuito elétrico, para tentar se aproximar do sistema corrosivo em estudo.

Um circuito elétrico contém elementos simples tais como resistores e capacitores. Um exemplo que será de grande valia para este trabalho seria: um resistor em série em paralelo com circuito resistor-capacitor.

A impedância deste circuito é a soma da impedância da resistência R_1 e o circuito compreendido pelo resistor R_2 e o capacitor em paralelo. Segue a equação:

$$Z(\omega) = R_1 + \frac{R_2}{1 + j\omega R_2 C} \quad \text{Equação 3.9}$$

Foi realizado um estudo por Dolfing *et al.* (1997) *apud* Bernardo (2003) em que foram utilizadas latas DWI produzidas com folha-de-flandres envasadas com cerveja e refrigerante do tipo cola avaliadas nas posições normais (avaliação do corpo e fundo) e invertidas (avaliação do corpo e do sistema de recravação da tampa) por meio da técnica de polarização linear com perturbação da ordem de 20 mV. Foi possível constatar a existência da correlação entre os valores de resistência de polarização, obtidos após 2 e 6 semanas de envase das latas, e os teores de ferro migrado em embalagens estocadas por 6 semanas a 20°C.

Superfícies metálicas revestidas com verniz ou tinta podem se comportar como um circuito elétrico envolvendo resistores e capacitores. A forma mais adequada para a determinação destes parâmetros é por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, que inicialmente é capaz de distinguir os fenômenos relativos à película orgânica daqueles associados ao processo de transferência de carga na superfície do metal (Bernardo, 2003).

A camada de verniz aplicada de forma uniforme no interior da lata é capaz de promover uma barreira para que o eletrólito não interaja com o metal base. Porém, a penetração do eletrólito na camada de verniz provoca a diminuição da resistência, e, por sua vez, um aumento da capacitância, como também pode estar associada com um aumento das áreas ativas do metal, ou seja, com as áreas com tendência a sofrer ação corrosiva (Faria *et al.*, 2000).

Foi proposto um modelo de circuito equivalente por Hollaender *et al.* (1992) *apud* Faria *et al.* (2000), apresentado na Tabela 3-II. As camadas isolantes intactas são descritas como um capacitor ideal (C) ou, se apresentar desvios de ângulo em fase constante, como capacitor não-ideal (C'). As camadas que permitem transferência de cargas e transporte (exemplo: superfície do metal) são simuladas pela combinação em paralelo de uma resistência à transferência de carga (RCT) e um capacitor de troca de cargas (CCT). Para descrever as reações que ocorrem na superfície (excluindo a resistência do meio corrosivo) mede-se a resistência à transferência de cargas, enquanto o capacitor da dupla camada pode estar relacionado com a área exposta ao ataque corrosivo. Os defeitos estruturais nas camadas protetoras como porosidade e risco no verniz permitem o transporte de cargas por difusão, ou seja, dissolução dos íons metálicos, e são descritos pelas resistências ôhmicas (resistência do poro Rpo) em série com a superfície do metal (elementos R-C) na área defeituosa.

Tabela 3-II - Circuito equivalente para a corrosão de embalagens (Hollaender et al., 1992).

Elemento	Descrição	Circuito Equivalente Completo	
Área de Poros			
1. R_{CT}	Resistência à transferência de cargas do metal		
2. C_{CT}	Capacitância da transferência de cargas		
3. R_{po}	Resistência do poro		
Verniz alterado			
4. R'_{ct}	Resistencia à transferência de cargas do metal		
5. C'_{ct}	Capacitância da dupla camada		
6. C_{aL}	Capacitância do verniz afetado		
Verniz intacto			
7. C_L	Capacitância do verniz intacto		
Solução			
8. R_s	Resistência à transferência de cargas do eletrólito		

Hollaender (1998) *apud* Faria *et al.* (2000) realizou a avaliação da eficácia do envernizamento de latas de refrigerantes, utilizando um sistema denominado IM5d fabricado pela Zahner Elektrik (Alemanha). Cada espectro de impedância na faixa de frequência de 1 KHz a 1 Hz foi obtido para as latas tomadas como célula eletroquímica e eletrodo de trabalho ao mesmo tempo e seu conteúdo (cerveja) como eletrólito. Do espectro obtido, a impedância de 1 Hz foi tomada como uma medida da espessura do verniz e o ângulo de fase a 1 Hz como indicação da atividade de corrosão (desvio de -90° = normal em direção a 0° - crítico, indicando um comportamento “ôhmico”).

As propriedades de proteção do revestimento orgânico epóxi-fenólico aplicado no interior de embalagens metálicas a base de folha-de-flandres (folha de aço revestida com camadas de estanho) para acondicionar alimentos foram avaliadas pelos autores Bastidas *et al.* (1995). Neste trabalho, foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para avaliar a proteção deste verniz em camadas diferentes, tanto em composição como porosidade; com as seguintes massas de revestimento (8 g/m^2 ; 7 g/m^2 ; 16 g/m^2 e 7 g/m^2) e valores de porosidade (43 mA; 282 mA; 8 mA e 184 mA). Para determinar a migração metálica de ferro e estanho, foi realizada análise por absorção atômica. Para as medidas de impedância foi considerado a própria lata como eletrodo de trabalho e célula eletroquímica, onde o autor faz referência à questão da heterogeneidade das latas devido à porosidade do filme, à proteção de recravação e aos defeitos oriundos do processo de manufatura. Para avaliar os diagramas de Nyquist obtidos pelos ensaios de impedância eletroquímica, foi utilizado o circuito equivalente representado na Figura 3.11. Após 90 dias de estocagem, o diagrama de Nyquist definiu-se como um arco capacitivo em frequências altas (propriedades da camada do verniz), um arco capacitivo em frequências baixas (propriedades da interface verniz-metal) e uma reta (processo de difusão). Os parâmetros avaliados foram: R_t , resistência ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) e C_p , capacitância (F/cm^2), sendo que, a lata com 16 g/m^2 de verniz durante todo o período de estocagem apresentou os maiores valores de resistência e os menores valores de capacitância. Dos resultados obtidos, os autores concluíram que as medidas de impedância eletroquímica e de absorção atômica apresentaram resultados coerentes. As latas com maiores camadas de verniz (16 g/m^2) e menor porosidade, apresentaram os melhores resultados entre os quatro tipos de latas estudadas.

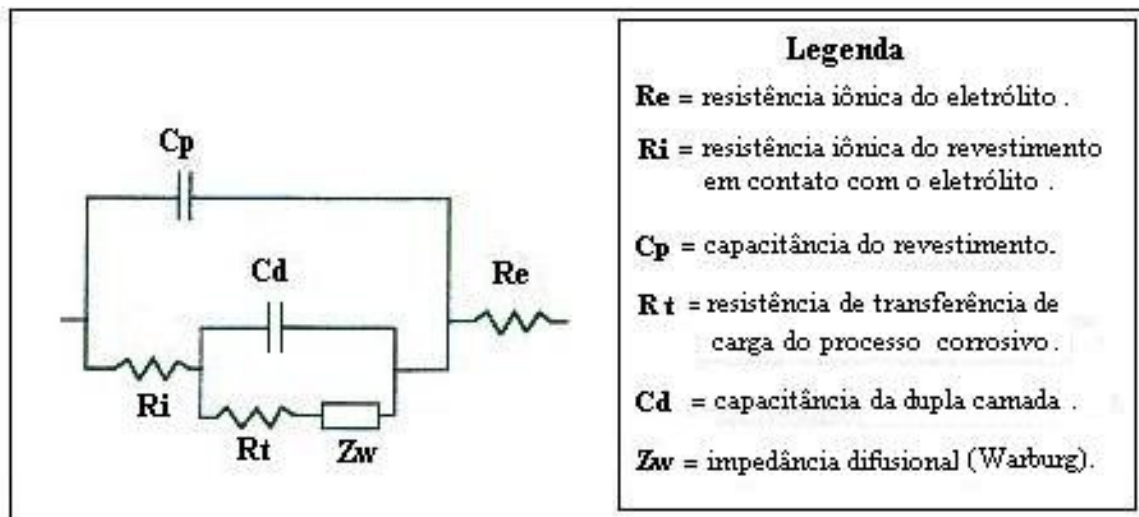


Figura 3.14 - Circuito Equivalente para o sistema Metal / Verniz / Eletrólito (Bastidas *et al.* (1995). Adaptado Bernardo, 2003.

Grandle & Taylor *et al.* (1994) *apud* Bernardo (2003) aplicaram a espectroscopia de impedância para avaliar a proteção dos vernizes aplicados em latas de alumínio com tipo de fabricação DWI. Foram avaliados vernizes epóxi-acrílico aplicados internamente nas latas com diferentes espessuras de camada seca de 2,8 μm , 3,2 μm e 4,3 μm . Para a realização dos ensaios foi utilizada uma célula de três eletrodos: como eletrodo de trabalho a lata, como contra-eletrodo a platina e como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado. Foi utilizado como eletrólito nos ensaios uma solução de cloreto de sódio (NaCl, 3,5% em massa/volume) e o pH foi ajustado para 3,0 com ácido acético. As latas foram preenchidas com 225 mL do eletrólito. Para avaliar os diagramas de Bode e de Nyquist obtidos pelos ensaios de impedância eletroquímica foi desenvolvido o modelo de circuito equivalente mostrado na Figura 3.12. Os três parâmetros do modelo foram a capacitância da camada de verniz (C_c), a resistência do poro (R_{poro}) e a impedância (Z) em baixa frequência (aproximadamente 0,05 Hz). Para o teste de imersão, foi possível verificar o melhor desempenho das latas com 4,3 μm de espessura do verniz, em relação às latas com menores espessuras, de 2,8 e 3,2 μm .

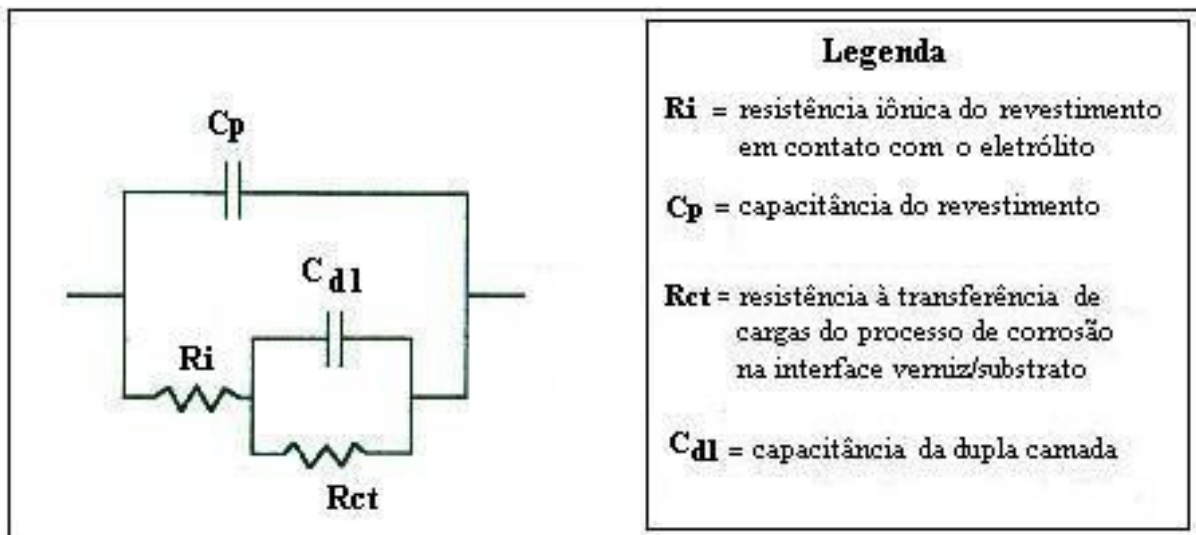


Figura 3.15 - Modelo de circuito equivalente para o sistema Metal / Verniz / Eletrólito.

(Adaptado de Bernardo, 2003).

Bovard *et al.* (1995) utilizaram a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar *in situ* a resistência à corrosão de latas de alumínio para embalagens de alimentos revestidas com dois revestimentos com propriedades diferentes, foram embalados oito produtos alimentares e estocados por dois anos. A medida foi realizada em triplicata de cada variável, totalizando 48 latas. Neste trabalho, três métodos foram utilizados para reduzir os indicadores de desempenho numéricos dos dados de impedância: (1) impedância em baixa frequência; (2) frequência break-point; e (3) percentual de comportamento ideal e os três métodos possibilitou o monitoramento, mostrando que inicialmente o revestimento está praticamente intacto e com o tempo foi sendo degradado.

Catalá *et al.* (1998) estudaram latas de folha de flandres revestidas com dois vernizes comerciais epóxi-fenólicos. Foi utilizado como eletrólito molho de atum (pH 4,7) e mexilhões (pH 4,2 – 4,3). Os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica foram conduzidos em períodos de tempo diferentes até 150 dias. A dissolução do estanho e do ferro foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica. O sistema de verniz com maior massa, constituído por uma primeira camada de verniz epóxi - fenólico (3-4 g/m²) e uma cobertura de organosol (12-15 g/m²) mostrou boa resistência à corrosão para o enlatado de atum e mexilhões.

4. METODOLOGIA

O projeto constituiu basicamente de duas etapas. A primeira foi baseada na caracterização dos materiais e dos meios selecionados, a segunda envolveu os ensaios de impedância eletroquímica nas embalagens metálicas em contato com o produto envasado. Finalmente, as duas etapas foram correlacionadas objetivando a avaliação do desempenho das embalagens no eletrólito acondicionado.

A seguir são descritas as atividades que foram desenvolvidas no projeto proposto para essa dissertação.

Foram utilizadas latas de alumínio e bebidas a base de cola e guaraná, água tônica e cerveja como eletrólitos. A massa molar e a densidade do alumínio são 26,9815 g/mol e 2,6978 g/cm³ (Metals Handbook, 1961).

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentadas neste trabalho foram produzidas no Centro de Microscopia da UFMG no aparelho Quanta 200-FEG-FEI com detector de elétrons secundários, retroespalhados e EDX com modo alto vácuo operando entre 10⁻⁶ e 10⁻⁷ torr e modo baixo vácuo operando a 10⁻² torr.

4.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Para determinação do teor de alumínio no eletrólito foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção atômica pelo método da curva analítica e pelo método de adição de padrão a fim de se obter uma estimativa dos teores de alumínio nas amostras. Foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica com chama da marca Avanta® e um software contido em um computador acoplado ao espectrofotômetro para processamento dos dados obtidos.

4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas na temperatura ambiente (22°C ±1) em uma cela eletroquímica de 300 mL composta por três eletrodos. O potenciostato utilizado foi um AUTOLAB PGSTAT 252 controlado pelo FRA e analisado pelo programa Z view Versão 2.9 b com auxílio do programa Origin® 7.0.

4.2.1 Eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho utilizado foi uma placa retirada da lata de alumínio em uma forma quadrada de 5,0 cm x 5,0 cm. A parte do eletrodo de trabalho que ficava em contato com a pinça foi lixada com uma lixa de granulometria 600 mesh e lavado com água destilada antes de cada experimento. A área de contato entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito era de 4,15 cm². Todos os experimentos foram realizados sem agitação da solução de trabalho, à temperatura ambiente de 25°C ±2°C. A Figura 4.1 mostra uma fotografia do eletrodo utilizado na célula eletroquímica.

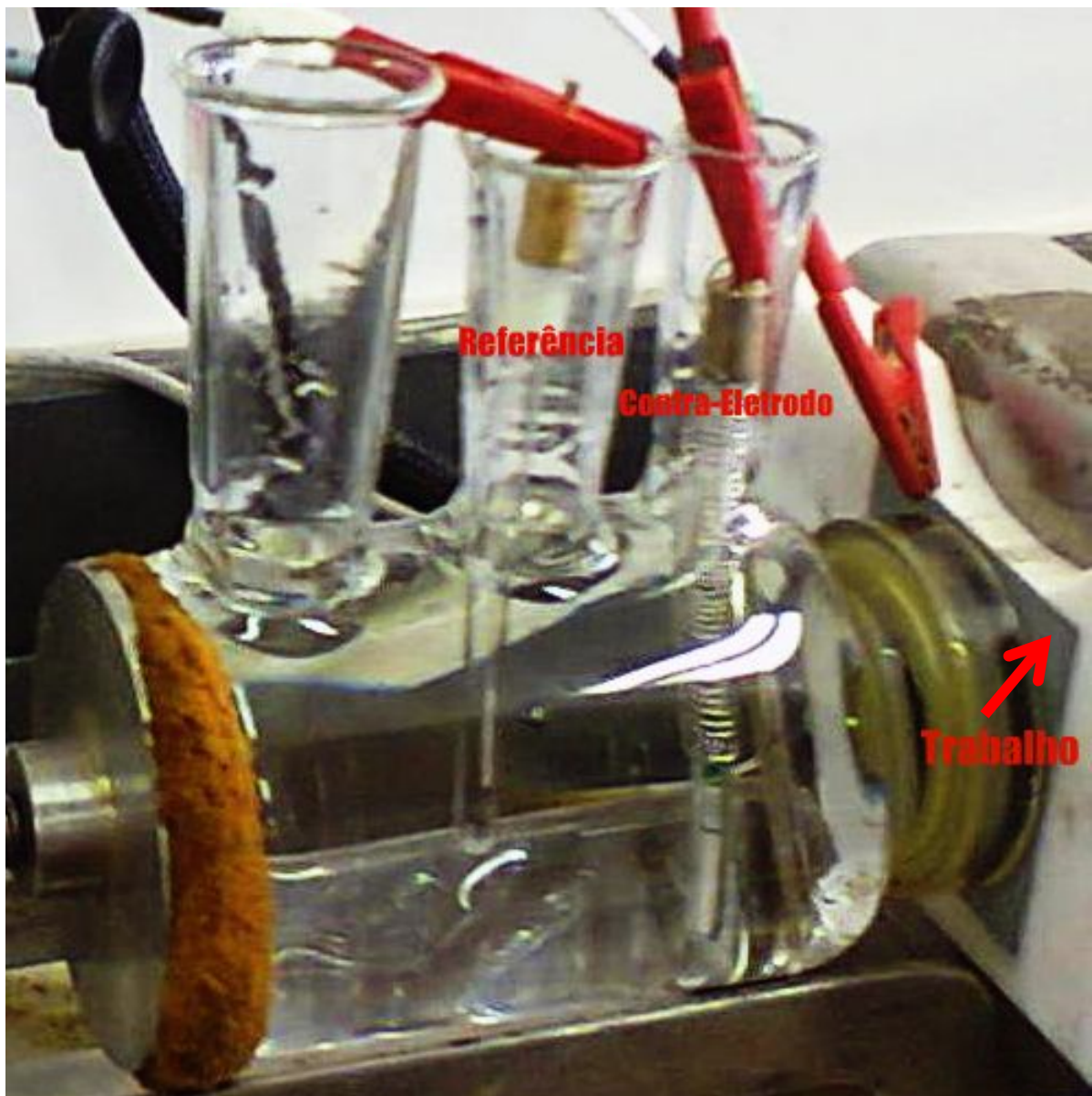


Figura 4.1– Fotografia do eletrodo de trabalho (lata de alumínio) lixada na parte do contato com a pinça na montagem da célula eletroquímica.

4.2.2 Contra-Eletrodo

Foi utilizado um eletrodo auxiliar de platina.

4.2.3 Eletrodo de Referência

O eletrodo de referência utilizado foi de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl saturado).

4.2.4 Potencial de Circuito Aberto (PCA)

Para encontrar o potencial de corrosão foi determinado o PCA por 1 hora para cada tipo de meio estudado. Este procedimento consiste em deixar o eletrodo de trabalho em contato com o eletrólito e medir mudanças do potencial do mesmo em relação ao eletrodo de referência, sem que seja aplicado qualquer tipo de potencial e este foi utilizado como referência na impedância.

4.2.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os experimentos de EIE foram realizados em quatro meios diferentes (refrigerantes a base de cola e guaraná, cerveja e água tônica). Foi determinado pelo processo de otimização os seguintes parâmetros: medidas realizadas com 200 pontos e frequência variando de 1 MHz a 0,05 Hz e foi aplicado um sinal senoidal com amplitude de perturbação em potencial de 30 mV a partir do potencial de corrosão (E_{corr}), determinado pelo potencial de circuito aberto estabilizado (PCA) .

As medidas para um mesmo eletrodo de trabalho foram realizadas em triplicata assim como para o mesmo meio, totalizando nove medidas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será detalhada a análise eletroquímica da corrosão nos invólucros cerveja, refrigerante a base de cola, refrigerante a base de guaraná e água tônica. A escolha dos meios a serem estudados deveu-se à popularidade destes produtos no mercado brasileiro.

5.1 OTIMIZAÇÃO DAS MEDIDAS DE EIE PARA A CERVEJA

Inicialmente, foram encontradas dificuldades na realização das medidas eletroquímicas, o que possivelmente foi devido ao fato das amostras serem cortadas manualmente. Porém estas amostras não eram lixadas, e desta forma não foi possível a realização das medidas pelo impedimento da passagem da corrente elétrica, devido à elevada resistência proporcionada pelo verniz.

Em sequência, foi testado o lixamento apenas da parte interna da lata para que possibilitasse o contato do pinça com a amostra, o que mostrou ser uma forma de melhorar a obtenção de dados, que ainda estava ineficiente. Nesta mesma linha de raciocínio e com auxílio de um multímetro, pode-se comprovar a interferência do verniz na parte interna e da tinta na parte externa e desta forma foi decidido que para a realização das medidas seria necessário lixar a parte interna e externa do eletrodo de trabalho que ficaria em contato com o pinça.

Posteriormente para encontrar os melhores parâmetros para a realização das medidas, foi testada a variação da amplitude, frequência, e quantidade de pontos obtidos numa dada medida.

Todas as medidas realizadas foram feitas em relação ao potencial de corrosão, para realizar uma padronização e também garantir que as medidas fossem realizadas no equilíbrio.

É importante salientar que as medidas foram realizadas com as amostras *in natura*, ou seja, não foi realizada a descarbonatação das bebidas, já que o interesse do projeto seria verificar o comportamento do invólucro no meio armazenado. A Figura 5.1 apresenta a medida de potencial de circuito aberto em meio de cerveja. O potencial de circuito aberto estabilizou no valor de -0,55 V (Ag/AgCl).

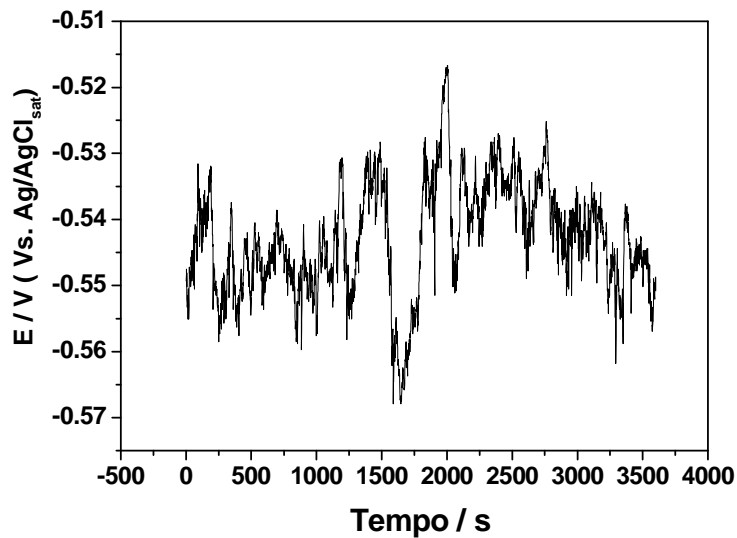


Figura 5.1- Potencial de circuito aberto em meio de cerveja. O eletrodo de trabalho utilizado foi uma peça com área de $4,15 \text{ cm}^2$ do material que compõe o invólucro.

Primeiramente foi realizada a medida de EIE para a amostra de cerveja em relação ao potencial de corrosão medido, usando o intervalo de frequência de 10^4 a 50 mHz com sinal senoidal de 10 mV de amplitude. Nessa etapa, foi observada uma dispersão dos dados com a proximidade da região de baixa frequência, ou seja, 50 mHz, conforme demonstrado pela Figura 5.2 onde é apresentado o diagrama de Nyquist. A Figura 5.3 apresenta o diagrama de Bode da embalagem em cerveja.

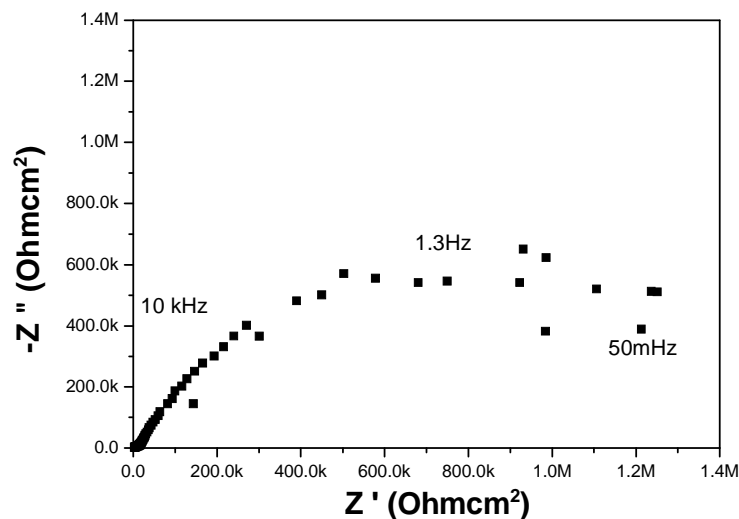


Figura 5.2 – Diagrama de Nyquist em eletrólito de cerveja utilizando os seguintes parâmetros: frequência 10^4 Hz a 50 mHz com amplitude de perturbação em potencial de 10 mV.

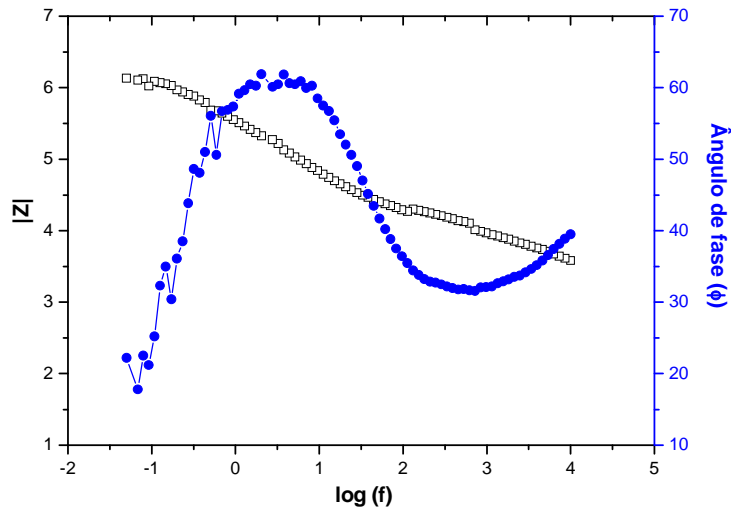


Figura 5.3- Diagrama de Bode para a medida da impedância da embalagem de alumínio em cerveja.

Para reduzir a dispersão do gráfico em baixa frequência aumentou-se a perturbação em potencial para 50 mV. A Figura 5.4 apresenta o diagrama de Nyquist e a Figura 5.5 mostra o diagrama de Bode para esta medida.

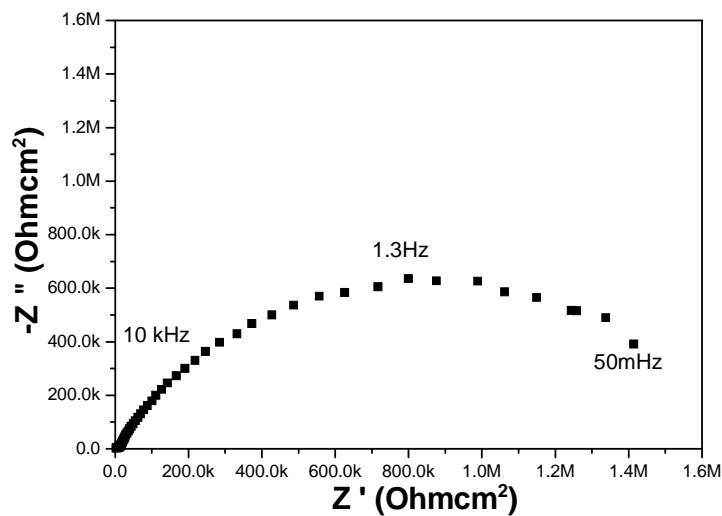


Figura 5.4 - Diagrama de Nyquist da embalagem de alumínio em eletrólito de cerveja utilizando os seguintes parâmetros: frequência de 10^4 Hz a 50 mHz com amplitude de perturbação em potencial de 50 mV.

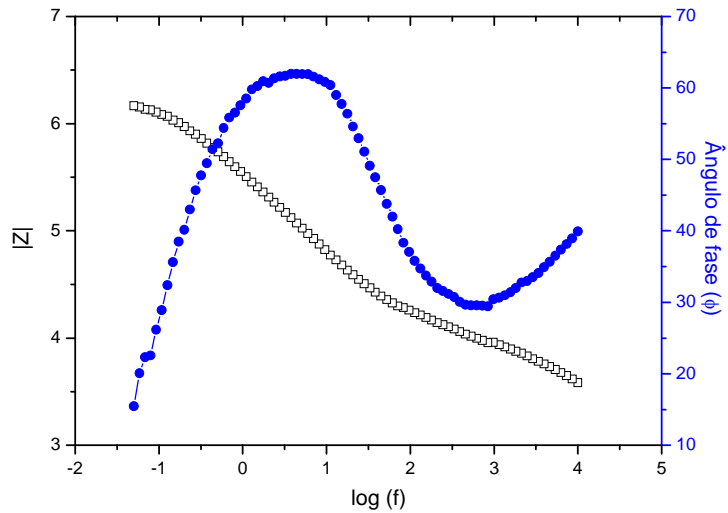


Figura 5.5 – Diagrama de Bode da embalagem de alumínio em cerveja utilizando os seguintes parâmetros: frequência 10^4 Hz a 50 mHz com amplitude de perturbação em potencial de 50 mV

A resistência de polarização (R_p) é obtida em baixas frequências e a garantia de que não houve alterações no equilíbrio pode ser observada na Figura 5.6, onde pode ser notado que o R_p permanece praticamente inalterado.

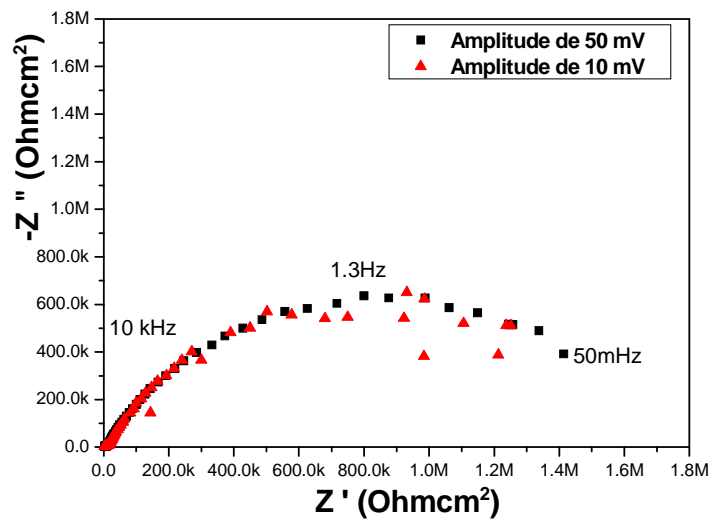


Figura 5.6- Comparação da resistência de polarização obtida para o alumínio pelo diagrama de Nyquist para as medidas utilizando frequência de 10^4 Hz a 50 mHz e alterando a amplitude de perturbação em potencial de 10 mV para 50 mV.

Foi verificado pela análise do diagrama de Bode que seria interessante aumentar a região de alta frequência devido à indicação que poderia estar sendo omitida informação em valores de frequências elevadas. Desta forma, foi usado como parâmetro o máximo valor de frequência 10^6 Hz e com o objetivo de aumentar a precisão da medida, aumentou-se a quantidade de pontos a serem coletados, de 100 pontos para 200 pontos, e observou-se uma melhor definição dos gráficos, conforme demonstrado pelas Figuras 5.7 e 5.8.

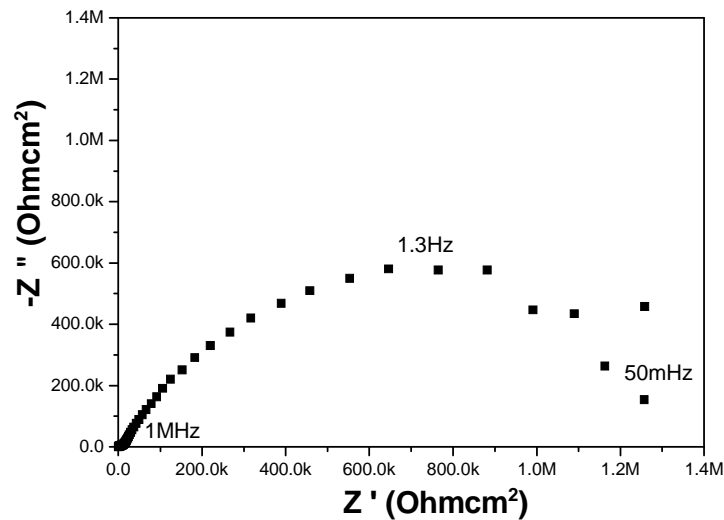


Figura 5.7- Gráfico de Nyquist do alumínio em eletrólito de cerveja utilizando os seguintes parâmetros: frequência 10^6 Hz a 50 mHz com amplitude de perturbação em potencial de 30 mV.

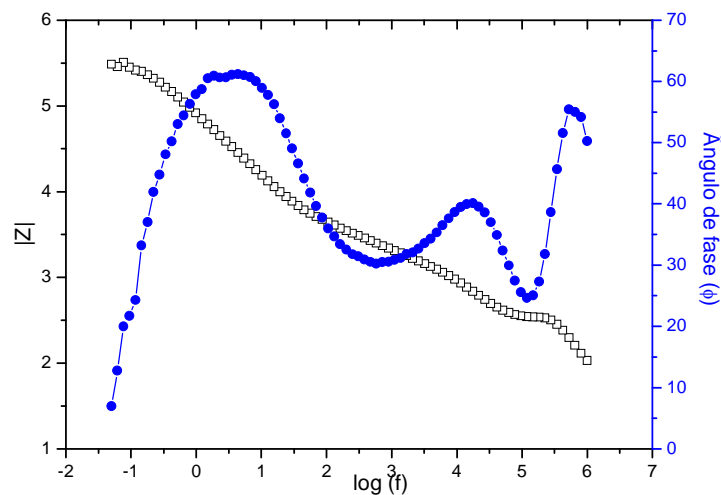


Figura 5.8- Diagrama de Bode para o alumínio em cerveja utilizando os seguintes parâmetros: frequência 10^6 Hz a 50 mHz com amplitude de perturbação em potencial de 30 mV.

A amplitude de perturbação em potencial depende do sistema a ser investigado. Desta maneira, para sistemas que exibem uma curva linear entre corrente e voltagem, pode ser utilizado uma larga variação de amplitude. Por outro lado, para sistemas em que a curva corrente e voltagem não é linear, deverá ser utilizada uma pequena variação de amplitude de potencial (ORAZEM, 2008). Desta maneira, foi decidido neste projeto aplicar um sinal senoidal com uma faixa intermediária de 30 mV.

5.2 MEDIDAS DE EIE PARA A CERVEJA

Primeiramente, foi realizada a medida do potencial de circuito aberto (PCA) por uma hora para determinar o potencial de equilíbrio (E_{corr}). Este procedimento foi realizado em triplicata, como mostrado na Figura 5.9. São apresentados a seguir os resultados obtidos das medidas de EIE usando o diagrama de Nyquist e de Bode, como também os respectivos circuitos equivalentes utilizados para a realização do ajuste para a obtenção dos parâmetros de R_1 (resistência da solução) e R_p (resistência à polarização).

Na Figura 5.9, pode-se observar que o potencial, numa medida, se manteve constante em torno de -0,54 V (Ag/AgCl), ou sofreu decréscimo até a estabilização, indicando um processo corrosivo, ou aumentou e depois diminuiu, indicando que houve inicialmente a formação de um produto de corrosão que se despreendeu ou dissolveu com o tempo.

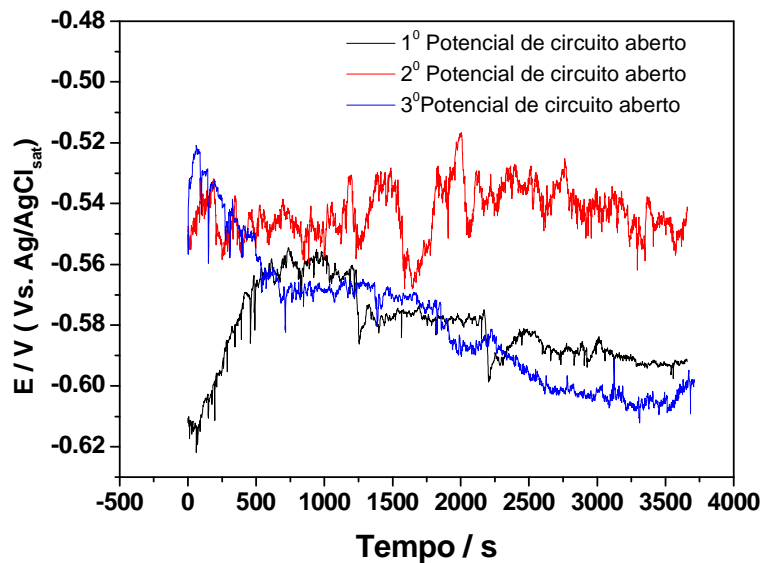


Figura 5.9 – Potencial de circuito aberto em meio de cerveja. Área do eletrodo de trabalho de $4,15 \text{ cm}^2$ do material que compõe o invólucro.

Serão apresentadas no corpo do documento apenas algumas medidas como exemplo do diagrama de Nyquist, do gráfico de Bode e do circuito equivalente obtido, sendo o restante dos resultados apresentado no anexo.

Os resultados experimentais estão apresentados nos diagramas de Nyquist e Bode, conforme Figuras 5.10 e 5.11. Foi proposto, a partir destes resultados, um circuito equivalente como mostrado na Figura 5.12.

Foi possível observar dois tipos de circuitos equivalentes para as medidas em cerveja como mostrado nas Figuras 5.12 e 5.15.

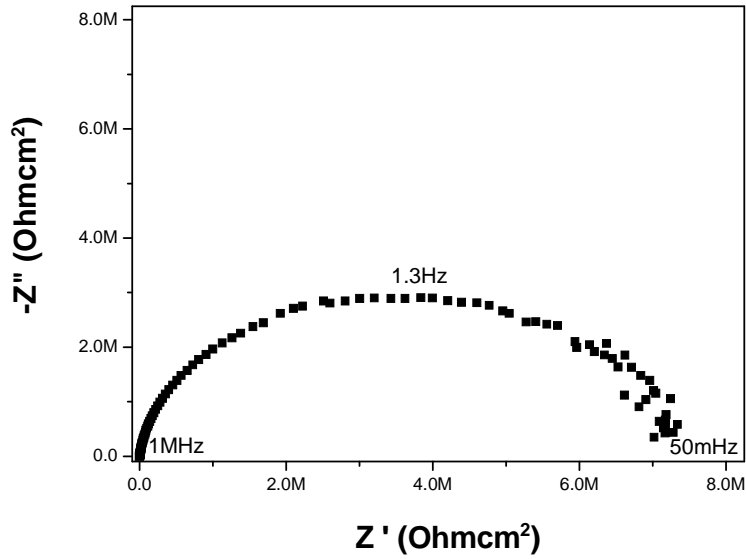


Figura 5.10 - Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais em eletrólito de cerveja.

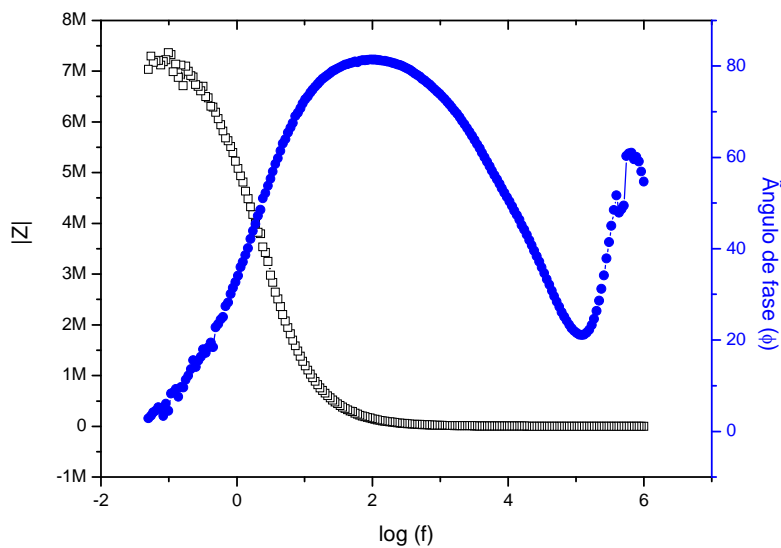


Figura 5.11 - Diagrama de Bode para os resultados experimentais em eletrólito de cerveja.

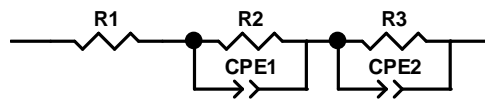


Figura 5.12 - Circuito equivalente para a primeira amostra e primeira réplica de cerveja

A Tabela 5-I apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos, na qual o elemento R_1 é a resistência da solução, R_2 é uma resistência relacionada a uma possível interface existente, CPE-T é um elemento de constante de fase com o objetivo de considerar também o comportamento eletroquímico de sistemas que não correspondem exatamente a uma pura capacitância e R_3 é a resistência à polarização.

Tabela 5-I - Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIS da amostra do invólucro comercial de alumínio no meio de cerveja.

<i>Elemento</i>	<i>Valor</i>	<i>% Erro</i>
R₁ (Ohmcm²)	294,80	4,83
R₂ (Ohmcm²)	1142	1,93
CPE1-T (Fcm⁻²)	1,33.10 ⁻¹¹	22,31
CPE1-P	1,23	1,29
R₃ (Ohmcm²)	7,21.10 ⁶	0,88
CPE2-T (Fcm⁻²)	2,11.10 ⁻⁸	1,20
CPE2-P (Fcm⁻²)	0,88	0,18

Os resultados experimentais estão apresentados nos diagramas de Nyquist e Bode, conforme Figuras 5.13 e 5.14 referentes à segunda réplica de alumínio em meio de cerveja.. Foi proposto, a partir destes resultados, um circuito equivalente como mostrado na Figura 5.15.

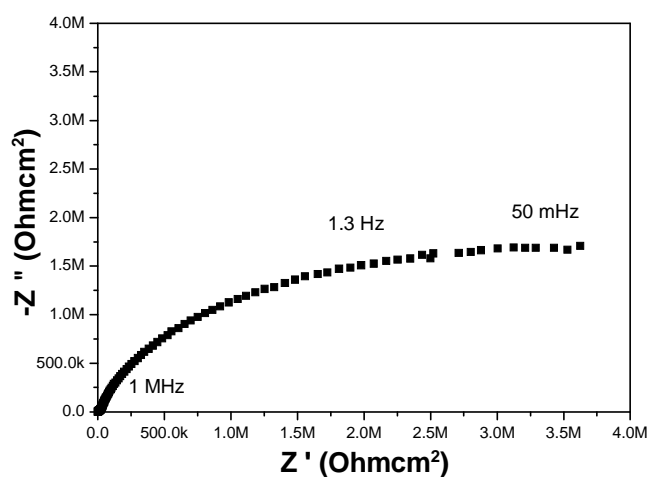


Figura 5.13- Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais em eletrólito de cerveja.

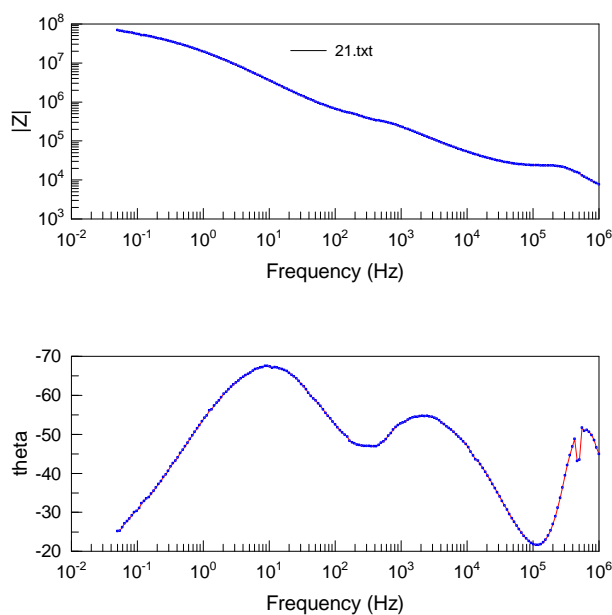


Figura 5.14 - Diagrama de Bode para os resultados experimentais em eletrólito de cerveja.

A Figura 5.15 apresenta o circuito equivalente e a Tabela 5-II os parâmetros eletroquímicos.

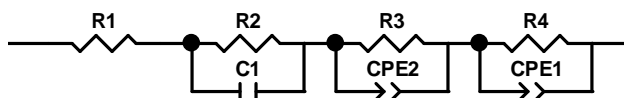


Figura 5.15 - Circuito equivalente para a segunda amostra e primeira réplica de cerveja.

Tabela 5-II- Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIS da amostra do invólucro comercial de alumínio no meio de cerveja.

<i>Elemento</i>	<i>Valor</i>	<i>% Erro</i>
R₁ (Ohmcm²)	206,10	6,73
R₂ (Ohmcm²)	19194	1,57
C₁	2,33.10 ⁻¹¹	2,91
R₃ (Ohmcm²)	2,07.10 ⁵	4,29
CPE2-T (Fcm⁻²)	2,50.10 ⁻⁹	12,49
CPE2-P	0,88	1,48
R₄ (Ohmcm²)	7,64.10 ⁷	1,50
CPE1-T (Fcm⁻²)	1,12.10 ⁻⁸	1,26
CPE1-P	0,78	0,44

5.2.1 - Análise das medidas para as amostras de cerveja

A Figura 5.16 representa os valores de resistência do eletrólito (no caso a cerveja analisada) e a Figura 5.17 representa os valores de resistência de polarização (R_p). Ambos os parâmetros foram obtidos a partir das medidas de EIE no potencial de corrosão. Foram analisados o lote e a data de envase para efeito comparativo.

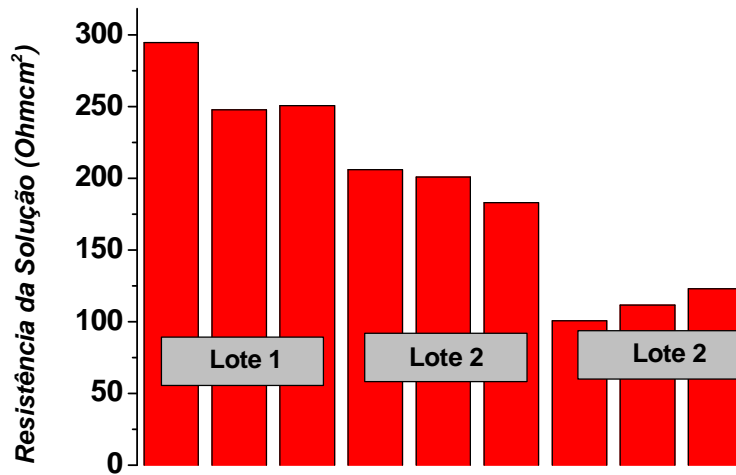


Figura 5.16- Comparação dos valores de resistência da solução para as diferentes amostras de cerveja.

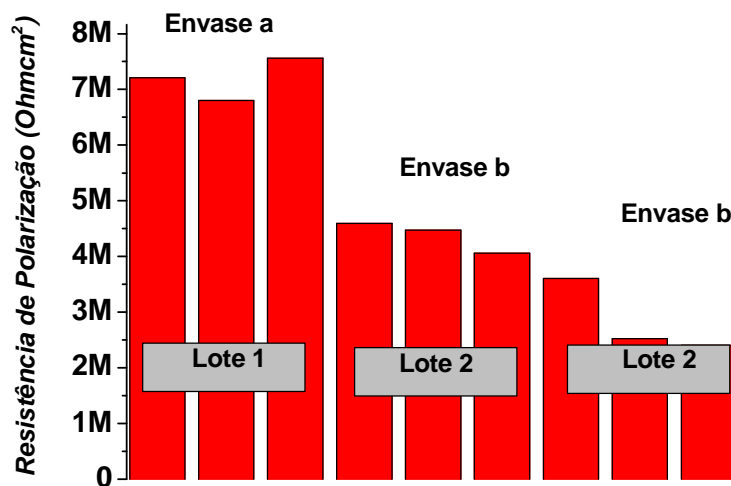


Figura 5.17 – Comparação dos valores de resistência à polarização para as diferentes amostras de cerveja.

A resistência do eletrólito variou em relação ao lote analisado, adquirindo valores em torno de 250 ohm.cm², 200 ohm.cm² e 100 ohm.cm². Este fato pode ter ocorrido devido às variações de concentrações de gás carbônico (CO₂), uma vez que as amostras não foram descarbonatadas para tentar reproduzir a realidade destes produtos envasados.

A resistência à polarização do alumínio sofreu influência do lote nos valores obtidos. O alumínio do lote 1 apresentou um valor de resistência à polarização da ordem de 7 MOhm.cm² enquanto que para as amostras do lote 2 este valor é cerca de duas vezes menor (em torno de 3,5 MOhm.cm²). Uma menor resistência à polarização do alumínio foi obtida no caso do eletrólito mais condutor.

No lote 1, o recobrimento do Al é mais efetivo na proteção contra a corrosão se comparado com o recobrimento obtido no lote 2.

Para obter mais informações sobre o tipo de recobrimento, a Figura 5.18 mostra as micrografias eletrônicas de varredura obtidas da interface dos invólucros referentes ao lote 1 Figura 5.18 (b) e lote 2 Figura 5.18 (a). Nota-se claramente que no lote 1 o filme polimérico é mais uniforme e possui uma espessura de aproximadamente 4,3 μm enquanto que, para a amostra do lote 2, o filme polimérico apresenta-se mais irregular além de possuir uma espessura menor (cerca de 2,8 μm). Isto pode ser uma explicação para o comportamento mostrado na Figura 5.17.

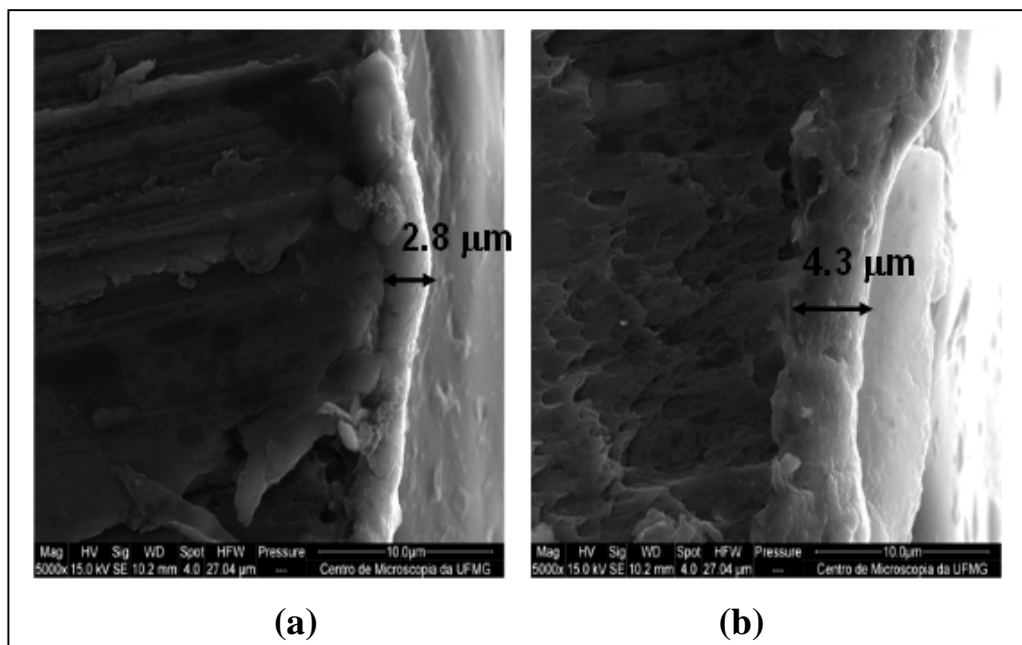


Figura 5.18 - (a) Micrografias eletrônicas de varredura das latas de alumínio do Lote 2 e (b) do Lote 1.

Outro fator que pode indicar a maior suscetibilidade do lote 2 à corrosão em comparação com o lote 1 é o comportamento eletroquímico durante os experimentos de EIE. Os circuitos utilizados para simular as medidas de EIE da amostra do lote 1 e lote 2 podem ser visualizados na Figura 5.19 (a) e (b), respectivamente. Na amostra do lote 1, nota-se somente duas interfaces, sendo a primeira alumínio/óxido de alumínio ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$) e a segunda a interface entre o polímero de cobertura e a solução. Por outro lado, na amostra do lote 2, além das duas interfaces já citadas, observa-se também uma interface relacionada com o contato do substrato de Al com a solução, devido às possíveis irregularidades do recobrimento neste lote, como exemplificado pela Figura 5.20. Isto poderá ocasionar uma resistência à polarização mais baixa e, conseqüentemente, uma maior corrosão. Este argumento proposto pode ser suportado pelos dados mostrados na Figura 5.21 que mostra o gráfico de Bode para a medida de EIE comparando os lotes 1 e 2. Nota-se que a interface $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ocorre na mesma frequência para ambos os lotes ($\sim 10^6$ Hz) o que confirma o argumento supracitado. No caso do lote 1, observa-se somente uma interface entre o polímero de cobertura e a solução (~ 100 Hz). Por outro lado na amostra correspondente ao lote 2, observa-se que esta interface em aproximadamente 100 Hz se desdobra em duas interfaces. Uma interface está relacionada com o contato do substrato de Al com a solução (mais baixa frequência) e a outra relacionada com a interface correspondente ao polímero de cobertura e solução. Como já citado, isto poderá causar diminuição da resistência à polarização.

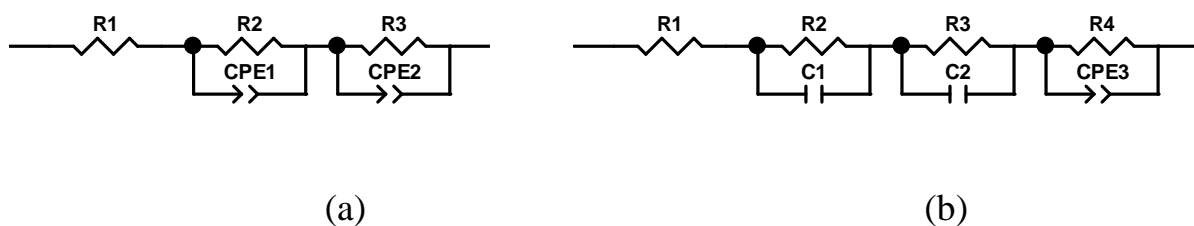


Figura 5.19 - Circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE da amostra do Lote 1 (a) e do Lote 2 (b).

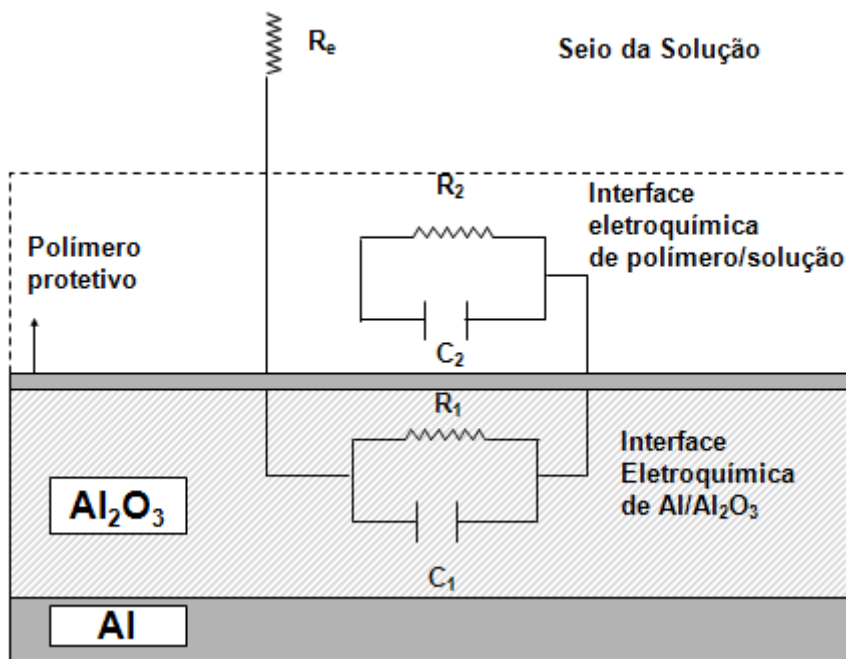


Figura 5.20 - Esquema que relaciona o circuito obtido pela EIE e as possíveis interfaces.

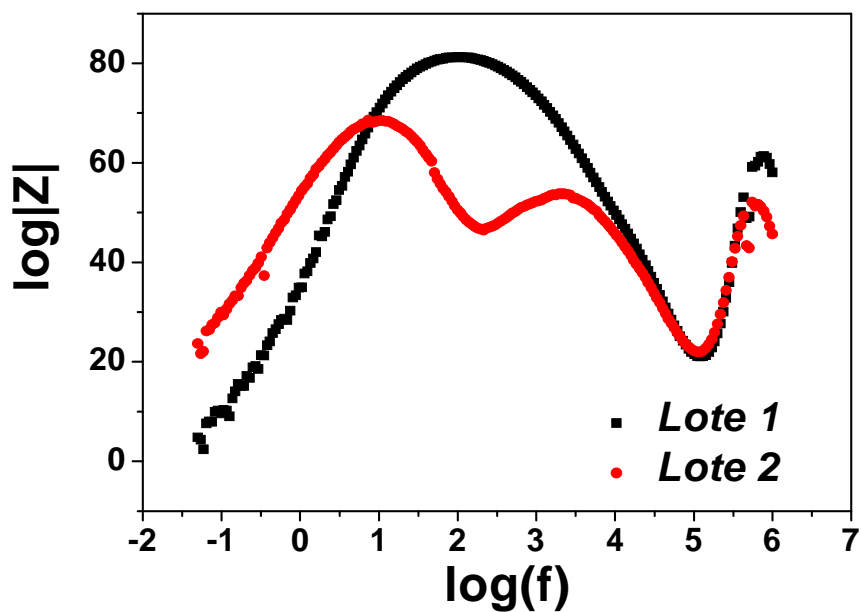


Figura 5.21 - Gráfico de Bode para a medida de EIE comparando os Lotes 1 e 2, em eletrólito de cerveja.

A existência do verniz pode ser suportada pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mostrando o decaimento da concentração de alumínio ao se distanciar do substrato de

alumínio e o aumento da concentração de carbono ao se aproximar do revestimento polimérico, na medida da amostra de alumínio transversalmente, conforme mostrado na Figura 5.22.

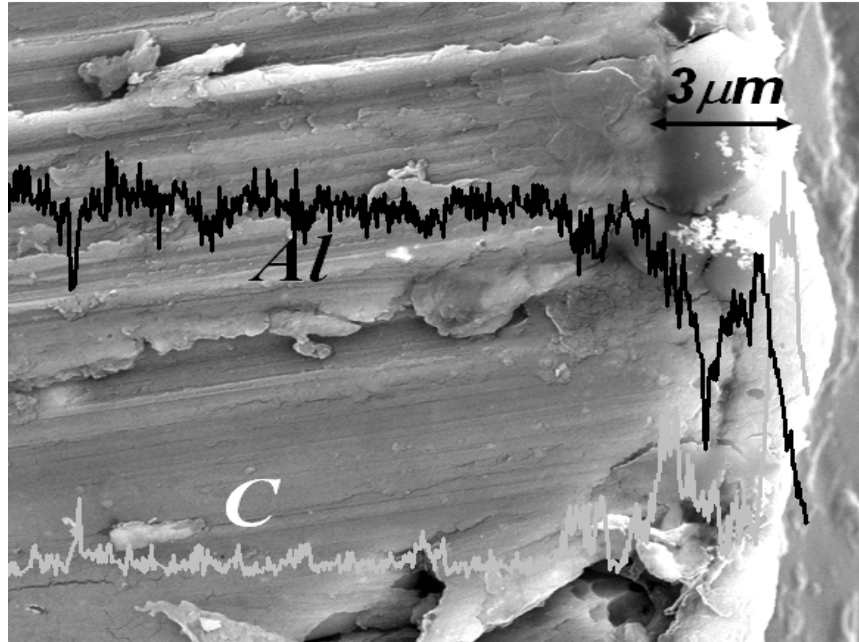


Figura 5.22 - Espectro obtido na análise por EDS da superfície transversal do eletrodo de trabalho.

5.3- MEDIDAS DE EIE PARA A COLA

Foi realizado o mesmo procedimento descrito para o meio de cerveja. O PCA foi apresentado na Figura 5.23. Os resultados das medidas de EIE são apresentados na forma do gráfico de Nyquist e de Bode, como também são mostrados os respectivos circuitos equivalentes utilizados para a realização do ajuste para a obtenção dos parâmetros de R_1 (resistência da solução) e R_p (resistência à polarização).

Na Figura 5.23, pode-se observar que o potencial, em todas as medidas, apresentou um decréscimo até a estabilização, e se manteve constante entre -0,75 V (Ag/AgCl) e -0,60 V (Ag/AgCl), indicando um processo corrosivo.

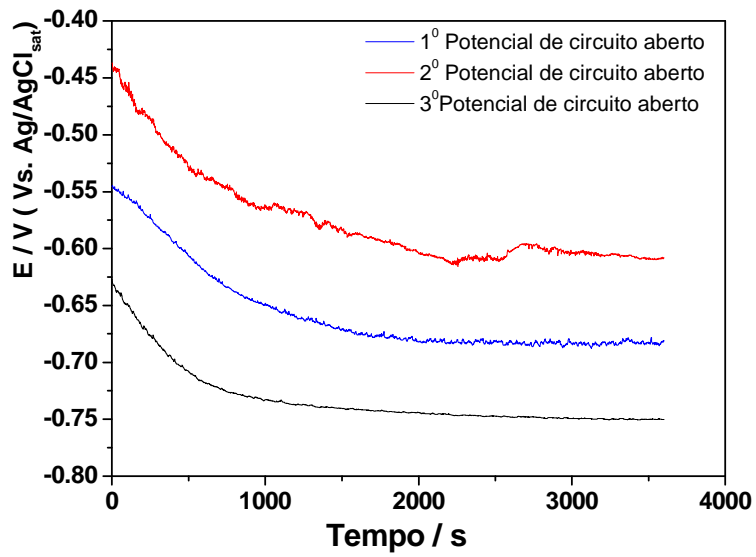


Figura 5.23 - Potencial de circuito aberto em meio de cola. O eletrodo de trabalho utilizado foi uma peça com área de $4,15 \text{ cm}^2$ do material que compõe o invólucro.

5.3.1 Amostra de cola

Os resultados experimentais estão apresentados nos diagramas de Nyquist e Bode, conforme Figuras 5.24 e 5.25.

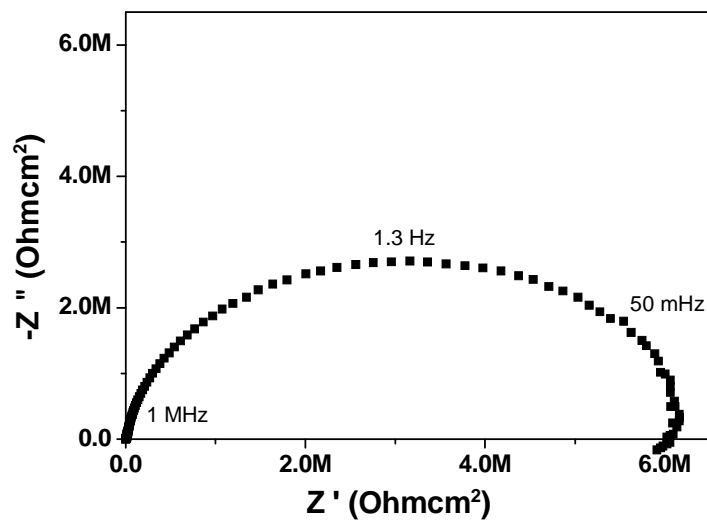


Figura 5.24- Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais em eletrólito de cola.

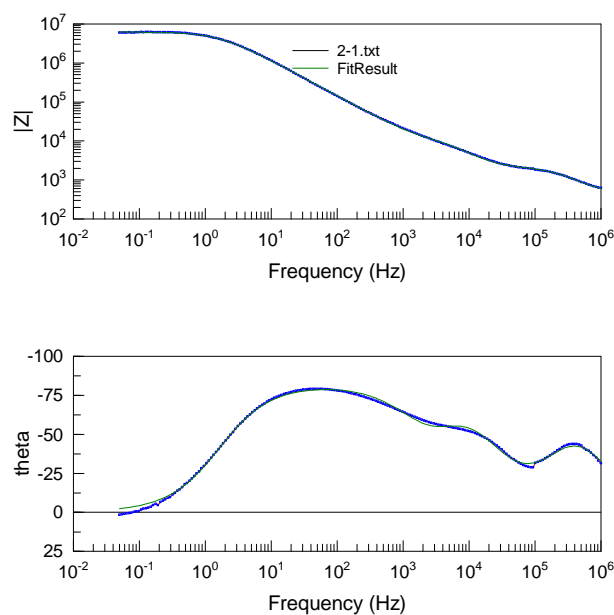


Figura 5.25 - Diagrama de Bode para os resultados experimentais em eletrólito de cerveja.meio de bebida a base de cola.

Para o eletrólito a base de cola foi possível simular o comportamento com um único circuito equivalente mostrado na Figura 5.26 e a Tabela 5-III com os parâmetros eletroquímicos.

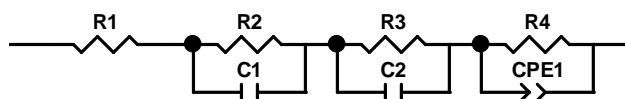


Figura 5.26- Circuito equivalente para segunda amostra e primeira réplica de cola.

Tabela 5-III - Valores dos elementos do circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE da amostra do invólucro comercial de alumínio no meio de cola.

<i>Elemento</i>	<i>Valor</i>	<i>% Erro</i>
R_1 (Ohmcm ²)	450,5	1,15
R_2 (Ohmcm ²)	1.387	0,77
C_1 (Fcm ⁻²)	$5,4876 \cdot 10^{-10}$	1,11
R_3 (Ohmcm ²)	4.979	1,87
C_2 (Fcm ⁻²)	$7,4176 \cdot 10^{-9}$	1,41
R_4 (Ohmcm ²)	$6,2245 \cdot 10^6$	0,36
CPE1-T (Fcm ⁻²)	$1,9071 \cdot 10^{-8}$	0,67
CPE1-P	0,91541	0,12

5.3.2 - Análise das medidas para as amostras à base de cola

A Figura 5.27 representa os valores de resistência do eletrólito (no caso o refrigerante a base de cola analisado) e a Figura 5.28 representa os valores de resistência à polarização (R_p) do alumínio neste meio. Ambos os parâmetros foram obtidos a partir das medidas de EIE no potencial de corrosão. Foram analisados o lote e envase para efeito comparativo.

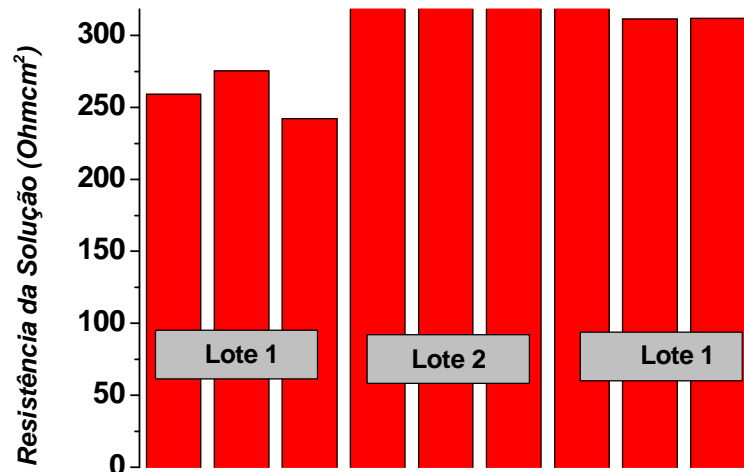


Figura 5.27 - Análise dos valores de resistência da solução para as diferentes amostras de cola.

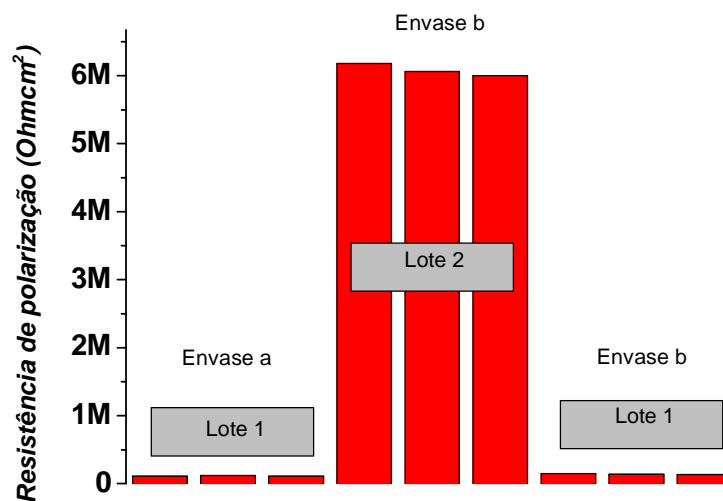


Figura 5.28 - Análise dos valores de resistência à polarização do alumínio em eletrólito a base de cola para os diferentes lotes.

Analisando a resistência à polarização, nota-se novamente a influência do lote nos valores obtidos. O lote 2 apresenta um valor de resistência à polarização 6 vezes maior do que para as amostras do lote 1. Comparando o mesmo lote (lote 2) nota-se novamente que o envase tem pouca influência sobre a resistência à polarização do alumínio. As amostras do lote 1 não possuem uma mudança significativa nos seus parâmetros físico-químicos, não se justificando uma grande variação da resistência à polarização do alumínio, já que esta é mais afetada pelo tipo de recobrimento, que não varia neste caso específico.

O circuito utilizado para simular as medidas de EIE da amostra do lote 1 e lote 2 pode ser visualizado na Figura 5.29. Nas amostras do lote 1 e 2 nota-se a interface Al/Al₂O₃, a interface do polímero de cobertura e solução e a interface do contato do substrato de Al com o eletrólito. Isto é devido às possíveis irregularidades do recobrimento nestes lotes. Isto leva a uma resistência à polarização mais baixa e, conseqüentemente, a uma maior corrosão, como observado pela Figura 5.28. Esses resultados permitiram verificar a sensibilidade da técnica de EIE para diferenciar superfícies diferentes.

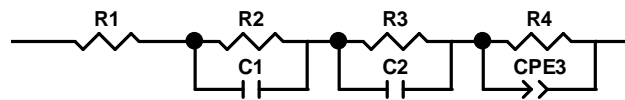


Figura 5.29 - Circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE da amostra de lote 1 e 2.

5.4 MEDIDAS DE EIE PARA O GUARANÁ

Foi realizado o mesmo procedimento descrito para o meio de cerveja; primeiramente foi realizada a medida do potencial do circuito aberto (PCA) por uma hora para determinar o potencial de equilíbrio (E_{corr}). Este procedimento foi realizado em triplicata como mostrado na Figura 5.30. Os resultados obtidos das medidas de EIE são apresentados usando-se o diagrama de Nyquist e de Bode, como também os respectivos circuitos equivalentes utilizados para a realização da simulação para a obtenção dos parâmetros de R_1 (resistência da solução) e R_p (resistência à polarização).

A Figura 5.30 apresenta os resultados das medidas do potencial de circuito aberto do alumínio em meio de guaraná. Os valores obtidos se situaram na faixa entre -0,56 V (Ag/AgCl) e -0,54 V (Ag/AgCl).

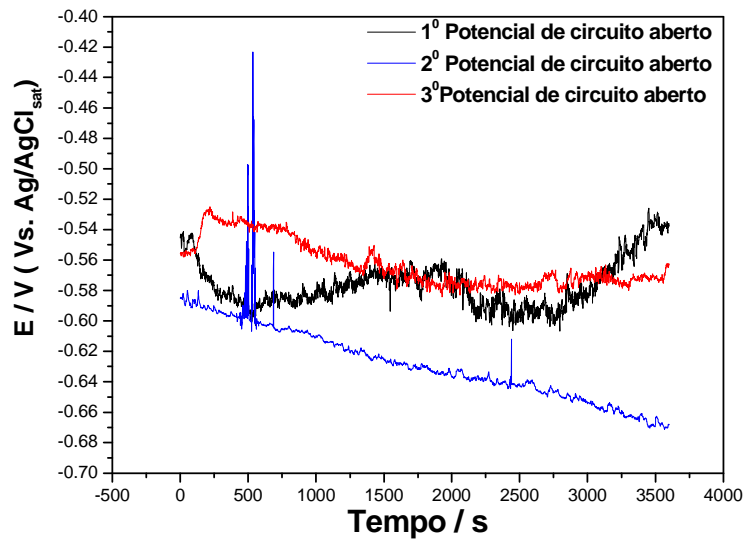


Figura 5.30 - Potencial de circuito aberto em meio de guaraná. O eletrodo de trabalho utilizado foi uma peça com área de $4,15 \text{ cm}^2$ do material que compõe o invólucro.

5.4.1 Análise dos refrigerantes a base de guaraná

A Figura 5.31 representa os valores de resistência do eletrólito (no caso o guaraná analisado) e a Figura 5.32 representa os valores de resistência à polarização (R_p). Ambos os parâmetros foram obtidos a partir das medidas de EIE no potencial de corrosão, quais as medidas experimentais foram apresentadas no anexo. Foram analisados o lote e envase para efeito comparativo.

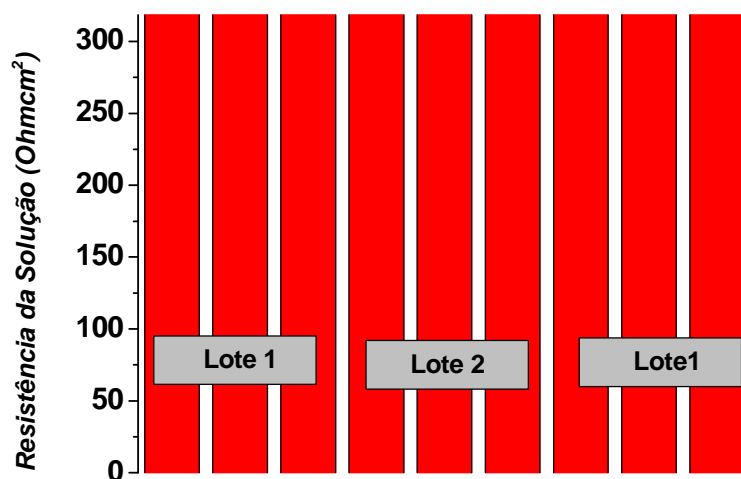


Figura 5.31 - Análise dos valores de resistência da solução para as diferentes amostras de guaraná.

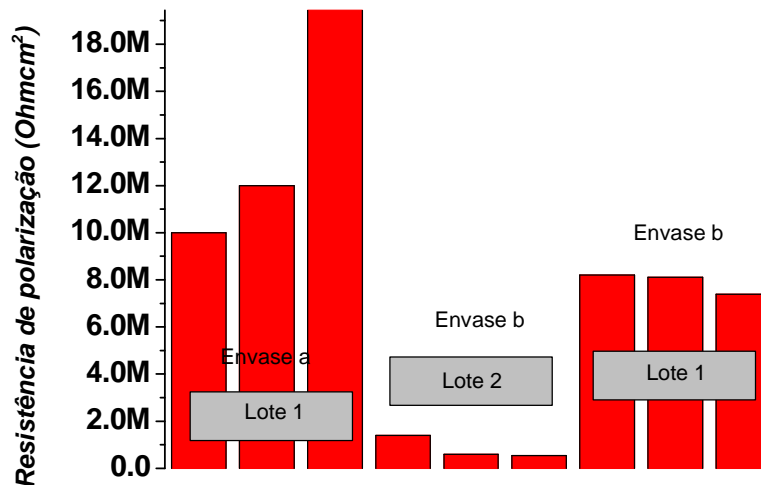


Figura 5.32 - Análise dos valores de resistência à polarização para as diferentes amostras de guaraná.

O parâmetro resistência do eletrólito não variou em relação ao envase ou o tipo de lote utilizado. Este fato era esperado, pois a variação do eletrodo de trabalho (o que corresponde a variação do lote) não deveria alterar a resistência do eletrólito posto que este parâmetro depende somente do eletrólito envasado, no caso o refrigerante a base de guaraná. Considerando que as amostras não possuem uma mudança significativa nos seus parâmetros físico-químicos de acordo com a Tabela 3-I, não se justifica uma grande variação da resistência obtida em alta frequência.

Em relação à resistência de polarização, nota-se novamente a influência do lote nos valores obtidos. O lote 1 apresenta um valor de resistência de polarização da ordem de 10 MOhmcm^2 enquanto que para as amostras do lote 2 este valor é cerca de dez vezes menor (de 1 MOhmcm^2). No lote 1, o recobrimento do Al é mais efetivo na proteção contra a corrosão se comparado com o recobrimento obtido no lote 2. A justificativa para este comportamento é similar à proposta no caso do eletrólito de cerveja.

O circuito equivalente utilizado para simular os dados de impedância indica a maior suscetibilidade do lote 2 à corrosão em comparação com o lote 1, sendo os circuitos apresentados na Figura 5.33.

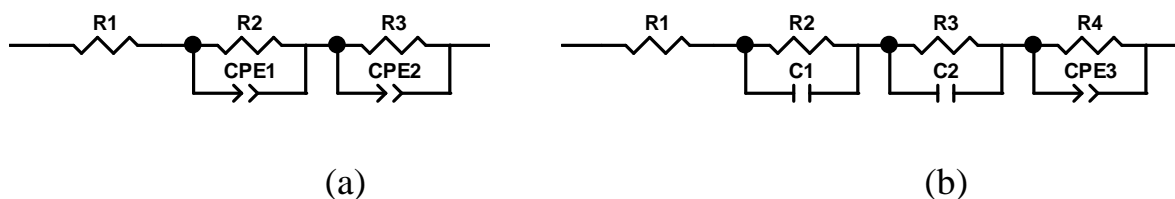


Figura 5.33 - (a) Circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE da amostra do Lote 1 e (b) do Lote 2.

5.5 - MEDIDAS DE EIE PARA A ÁGUA TÔNICA

Foi realizado o mesmo procedimento descrito para ao meio de cerveja. Primeiramente foi realizada a medida do potencial do circuito aberto (PCA) por uma hora para determinar o potencial de equilíbrio (E_{corr}). Este procedimento foi realizado em triplicata como mostrado na Figura 5.34. Os resultados obtidos das medidas de EIE são apresentados usando-se o gráfico de Nyquist e de Bode, como também os respectivos circuitos equivalentes utilizados para a realização da simulação para a obtenção dos parâmetros de R_1 (resistência da solução) e R_p (resistência à polarização).

A Figura 5.34 apresenta os resultados das medidas do potencial de circuito aberto do alumínio em meio de água tônica. Os valores obtidos se situaram na faixa entre -0,50 V (Ag/AgCl) e -0,52 V (Ag/AgCl).

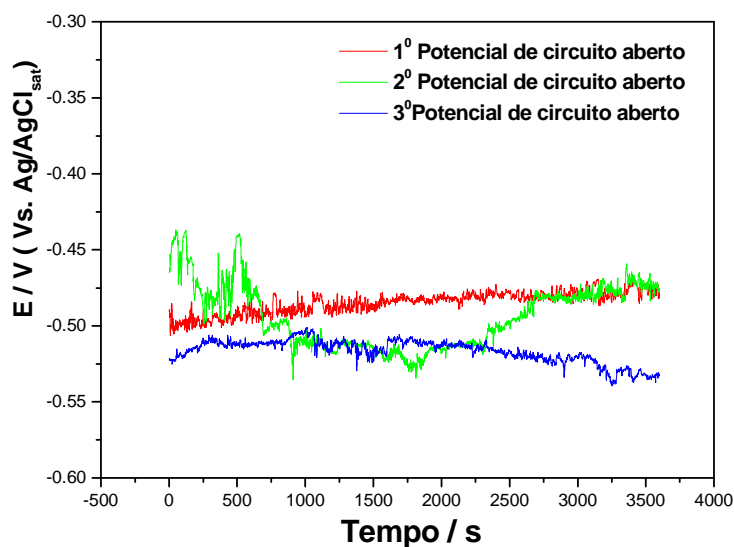


Figura 5.34 - Potencial de circuito aberto em meio de água tônica. O eletrodo de trabalho utilizado foi uma peça com área de $4,15 \text{ cm}^2$ do material que compõe o invólucro.

5.5.1 Análise dos refrigerantes a base de água tônica

A Figura 5.35 representa os valores de resistência do eletrólito (no caso o guaraná analisado) e a Figura 5.36 representa os valores de resistência à polarização (R_p). Ambos os parâmetros foram obtidos a partir das medidas de EIE no potencial de corrosão. Foram analisados o lote e envase para efeito comparativo.

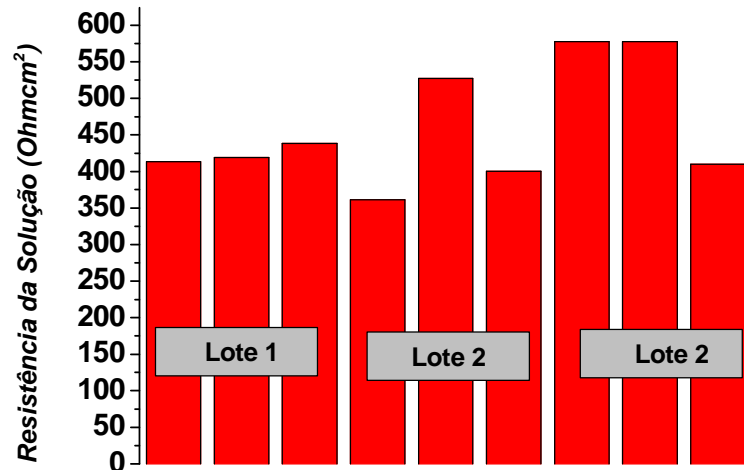


Figura 5.35 - Análise dos valores de resistência da solução para as diferentes amostras de água tônica.

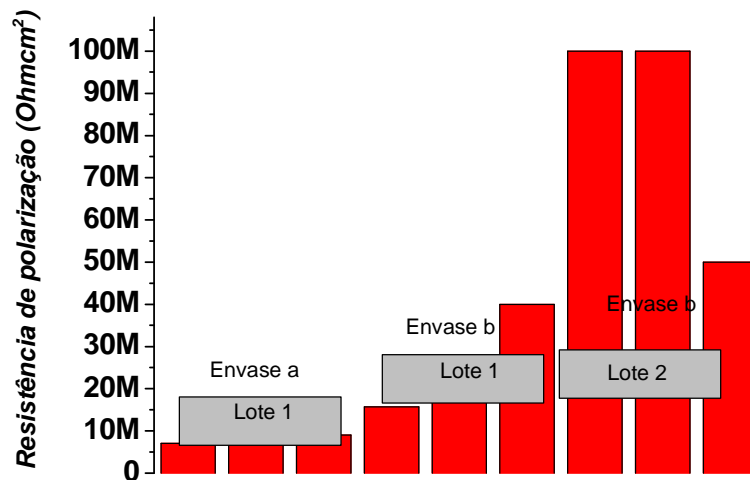


Figura 5.36 - Análise dos valores de resistência à polarização para as diferentes amostras de água tônica.

Em relação à resistência de polarização, nota-se novamente a influência do lote nos valores obtidos. O lote 1 apresenta um valor de resistência à polarização da ordem de 20 MOhmcm² enquanto que para as amostras do lote 2 este valor é cerca de dez vezes maior (em torno de 100 MOhmcm²). Mesmo verificando essa diferença entre os lotes é possível perceber que o meio de água tônica possui uma resistência à polarização maior em relação aos outros meios estudados.

O circuito equivalente utilizado para simular os dados de impedância (Figura 5.37) indica as duas interfaces, sendo a primeira alumínio/óxido de alumínio (Al/Al₂O₃), sendo uma barreira para dificultar o contato do meio com o invólucro.

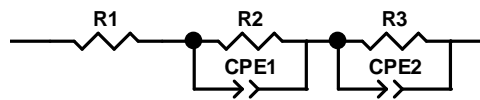


Figura 5.37 - Circuito equivalente utilizado para simular as medidas de EIE da amostra do Lote 1 do Lote 2.

5.6- COMPARAÇÃO ENTRE OS MEIOS

Foram analisadas as amostras recém envasadas a base de cola, guaraná, água tônica e cerveja por espectrofotometria de absorção atômica (AAS). Os eletrólitos foram analisados antes de realizar as medidas de impedância eletroquímica para obter maiores informações sobre o processo de dissolução do alumínio para o meio eletrolítico. A concentração de alumínio encontrada se situou na escala de parte por bilhão (ppb), talvez devido ao pouco tempo de armazenamento destas amostras. Não foi realizada a medida da concentração de alumínio após a medida de EIE devido ao caráter não destrutivo desta técnica.

A Tabela 5-IV apresenta os resultados das medidas de impedância eletroquímica em bebidas a base de cola, cerveja, guaraná e água tônica.

Tabela 5-IV - Resultados das medidas de impedância eletroquímica em bebidas a base de cola, cerveja, guaraná e água tônica.

Eletrólito	E_{corrosão}	R_{polarização} (Ohmcm²)	Média	Desvio Padrão
Cola	entre -0,75 V (Ag/AgCl) e -0,60 V (Ag/AgCl)	1,13.10 ⁵ 1,19.10 ⁵ 1,07.10 ⁵ 6,22.10 ⁶ 6,09.10 ⁵ 5,80.10 ⁶ 1,47.10 ⁵ 1,40.10 ⁵ 1,35.10 ⁵	1,49.10 ⁶	2,57.10 ⁶
Cerveja	~ -0,54 V (Ag/AgCl)	7,21.10 ⁶ 6,78.10 ⁶ 7,57.10 ⁶ 7,64.10 ⁷ 4,47.10 ⁶ 4,06.10 ⁶ 3,59.10 ⁶ 2,52.10 ⁶ 2,15.10 ⁶	1,28.10 ⁷	2,40.10 ⁷
Guaraná	entre -0,56 V (Ag/AgCl) e 0,54 V (Ag/AgCl)	1,00.10 ⁷ 1,20.10 ⁷ 2,40.10 ⁷ 1,40.10 ⁶ 600000 550000 8,20.10 ⁶ 8,12.10 ⁶ 7,40.10 ⁶	8,03.10 ⁶	7,33.10 ⁶
Água Tônica	entre -0,50 V (Ag/AgCl) e -0,52 V (Ag/AgCl)	7,06.10 ⁶ 7,57.10 ⁶ 9,00.10 ⁶ 1,57.10 ⁷ 1,90.10 ⁷ 4,00.10 ⁷ 1,00.10 ⁸ 1,00.10 ⁸ 5,00.10 ⁷	3,78.10 ⁷	3,87.10 ⁷

A Figura 5.38 apresenta a média dos valores da resistência à polarização do alumínio nos meios estudados. O alumínio em água tônica apresentou a maior resistência de polarização, e em bebida a base de cola apresentou a menor resistência à polarização, devido às diferenças na composição e nos parâmetros físico-químicos destes meios.

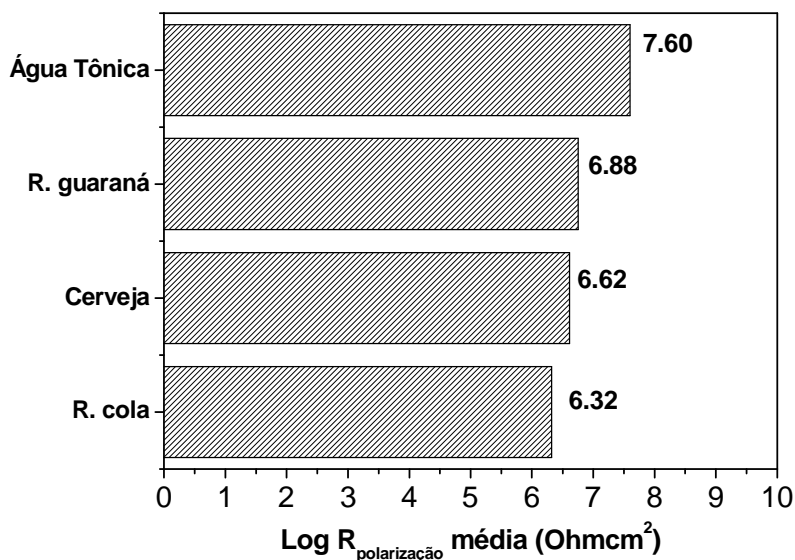


Figura 5.38 – Valores médios da resistência à polarização do alumínio em bebidas a base de cola, cerveja, guaraná e água tônica.

Considerando que a bebida carbonatada a base de cola apresenta na sua composição ácido fosfórico como acidulante e, em consequência, possui o menor valor de pH (2,50); e também apresenta a maior condutividade (1048,0 μ S), maior teor de CO₂ dissolvido (3,6 \pm 0,2) e maior teor de sólidos solúveis – Brix (10,75 \pm 0,20 °Bx), a maior agressividade deste meio é justificada. E, em relação ao meio de água tônica, este é composto de extrato vegetal de quinino e menor teor de grau brix (7,60 \pm 0,20 °Bx).

6. CONCLUSÃO

Foi possível avaliar o desempenho frente à corrosão das embalagens de alumínio de latas de refrigerantes utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE.

O potencial de corrosão do alumínio no eletrólito a base de cola foi de -0,75 V (Ag/AgCl) a -0,60 V (Ag/AgCl) apresentando um menor potencial de corrosão o que poderá acarretar ao alumínio uma maior suscetibilidade ao processo corrosivo, e em contrapartida a água tônica teve o maior potencial de corrosão que estabilizou entre -0,50 V (Ag/AgCl) e -0,52 V.

O meio mais resistivo foi a bebida à base de água tônica e o meio mais agressivo a bebida a base de cola. A composição do produto envasado pode alterar a agressividade do meio em contato com o invólucro.

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi efetiva na diferenciação das agressividades dos diversos eletrólitos ao alumínio da embalagem metálica, sendo a maior resistência à corrosão observada para o alumínio em água tônica.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi capaz de diferenciar a eficiência do recobrimento de verniz aplicado na lata de alumínio, no que se refere à propriedade de barreira que este deve interpor entre o meio eletrolítico e o substrato metálico ou de óxido metálico.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para melhor compreensão dos processos corrosivos e das informações obtidas por meio da EIE, sugere-se realizar futuramente um estudo mais detalhado, para o qual seria necessário realizar uma parceria com uma indústria produtora de bebidas carbonatadas envasadas em latas de alumínio para fornecer tais amostras, devido à dificuldade de controle dos lotes quando já se encontram no mercado do consumidor. Assim, realizar um estudo de acompanhamento para verificar se existirá uma relação entre a mudança do circuito equivalente e a resistência à polarização do alumínio para diferentes datas de envasamento (recém envasada, no meio do prazo de validade, próximo ao prazo de vencimento e após este prazo). Desta forma poderá ser verificado a influência do armazenamento e verificar qual meio será realmente agressivo.

Realizar um acompanhamento do processo corrosivo com caráter de monitoramento das latas de alumínio utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura e de espectrofotometria de absorção atômica para verificar alterações na superfície das latas de alumínio de acordo com o tempo de envase e a migração de Al para o eletrólito envasado, respectivamente.

Testar uma maior quantidade de amostras para que seja possível realizar o tratamento estatístico dos dados.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL; Disponível em: <<http://www.abal.org.br>>. Acesso em 28 set. 2012.

ABRALATAS; Disponível em: <<http://www.abralatas.org.br>>. Acesso em: 21 out. 2012.

ABRALATAS; Revista da Lata; Desempenho no setor, edição 2009.

ABRALATAS; Revista da Lata; Desempenho do setor no Brasil em 2011, 2012.

ANVISA; Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/decretos/2314_97.htm. Acesso em 31 jan. 2013. Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas.

APPLICATION NOTE AC-1: Basics of AC impedance measurements. EG&G. Princeton Applied Research, pp.13, 1989.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists (method 967.08) Arlington: A.O.A.C., 1995, chapter 26. p. 6-7.

BASTIDAS, J. M.; CABAÑES, J.M. e CATALÁ, R. Evaluation of prolonged exposure of lacquered tinfoil cans to a citrate buffer solution using electrochemical techniques. Progress in Organic Coatings, vol.30, p. 9-14, 1997.

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. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Instituto de Ciências, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. 2003.

BOVARD, F. S.; BURLEIGH T. D. e SMITH A. T. Electrochemical Impedance Spectroscopy of electrocoated aluminium food cans. Electrochimica Acta, Vol. 40, Nº 2, p. 201-207, 1995.

CATALÁ, R.; CABAÑES, J.M. e 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. 40, Nº. 9, p.1455 – 1467, 1997.

COMPANHIA SIDERÚRGICA NACIONAL. Folhas metálicas. Catálogo de Produtos, p.24, [s.d].

DANTAS, S. T. Aplicação de Latas DWI para Alimentos. Informativo do CETEA/TAL, São Paulo, Vol. 15 nº 1, 2003.

DOLFING, J.; HARTMAN, L. e DUNNEBIER, J. C. Excellent shelf life of the steel beverage can by improvement of the end lining compound. Bev-Pak Europe, pp.10, Alemanha, 1997 *apud* 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. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Instituto de Ciências, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. 2003.

DUGGAN, J. M.; DICKESON, J. E.; TYNAN, P. F., et al (1992). Med. J. Aust. 156, p. 604-605.

FARIA, E.V. *Avaliação do desempenho de latas de folha-de-flandres por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica e do acompanhamento da estocagem de palmito pupunha (Bactris gasipaes) enlatado*. Campinas, pp.168, 2000. (Tese apresentada a faculdade de engenharia mecânica da UNICAMP, para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Mecânica).

GENTIL, V. Corrosão; 5ª Edição. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2007. 353p.

GIRAULT, H. H.; Analytical and Physical Electrochemistry, 1st Edition; EPFL Press. 340 p.

GRANDLE, J. A. e TAYLOR, S. R. Electrochemical impedance spectroscopy of coated aluminum beverage containers: Part 1- Determination of a parameter for large sample evaluation. Corrosion The Journal of Science and Engineering, vol. 50, no. 10, p.792-803, Oct. 1994 *apud* 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. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Instituto de Ciências, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. 2003.

HOLLAENDER, J. e BRANDSCH, R. Application of impedance methods for corrosion protecting properties of coated substrates in metal packaging. Proc. 18º Congresso Brasileiro de Corrosão, Rio de Janeiro, p. 17, 1995, (Seminário) *apud* FARIA, E.V. *Avaliação do desempenho de latas de folha-de-flandres por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica e do acompanhamento da estocagem de palmito pupunha (Bactris gasipaes) enlatado*. Campinas, pp.168, 2000. (Tese apresentada a faculdade de engenharia mecânica da UNICAMP, para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Mecânica).

HOLLAENDER, J.; LUDWIG, E.; HILLEBRAND, S. Assessing protective layers on metal packaging material by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In: International Tinplate Conference, 5, 1992, London. Proceedings. Middlesex: International Tin Research Institutite, 1992. p.300-315 *apud* FARIA, E.V. *Avaliação do desempenho de latas de folha-de-flandres por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica e do acompanhamento da estocagem de palmito pupunha (Bactris gasipaes) enlatado*. Campinas, pp.168, 2000. (Tese apresentada a faculdade de engenharia mecânica da UNICAMP, para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Mecânica).

LIMA, A. C. S; AFONSO, J. C. A química do refrigerante. Química Nova na Escola. Vol. 31. Nº 3. Agosto, 2009.

LYMAN, T.; Metals Handbook; Properties and selection of metals: The American Society for Metals. 8th; p.1197,1961.

MCKAFFERTY, E. Introduction corrosion science. p. 427-451, Springer, 2009.

MONTANARI, A.; PEZZANI, A.; CASSARÀ, A.; QUARANTA, A.; LUPI, R.; Quality of organic for food cans: evaluation techniques and prospects of improvement. Progress Inorganic Coatings 29, p.159-165, (1996).

NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. T. Handbook on the Toxicology of Metals. Elsevier, p.339-352, 2007.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLET B.; Eletrochemical Impedance Spectroscopy; The Electrochemical Society Series; John Wiley & Sons, 2008.

PALHA, P. G. Tecnologia de refrigerantes. Rio de Janeiro: Ambev, 2005.

PORTAL SÃO FRANCISCO; Disponível em <<http://www.portalsaofrancisco.com.br>>. Acesso em: 21 de out. 2012.

PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, vol.30, p. 9-14, 1997.

REXAM; Disponível em: <<http://www.rexam.com>>. Acesso em: 03 de jul. 2012.

ROSA, S. E. S.; COZENZA, J. P.; LEÃO, L. T. S. Panorama do setor de bebidas no Brasil. BNDES Setorial, Vol. 23, p. 101-149, 2006.

SOUZA, A. C. B.; PINTO J. D. M.; OLIVEIRA, J. V. Concorrência entre Embalagens de Aço e Alumínio: Uma Análise de Mercado no Segmento de Bebidas Carbonatadas, 2010.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. p. 163, 2003.

ANEXOS

Amostra de cerveja

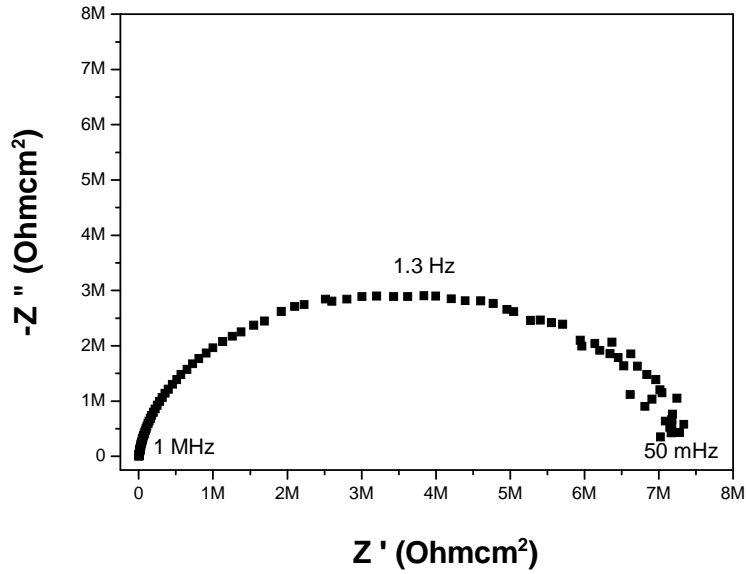


Figura 1 - Diagrama de Nyquist para os resultados experimentais em eletrólito de cerveja.

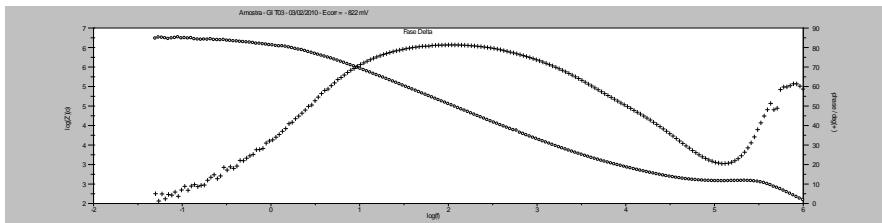


Figura 2 - Diagrama de Bode para a simulação do circuito equivalente para cerveja.

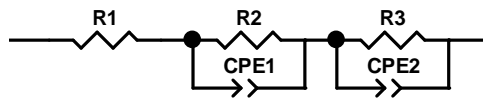


Figura 3- Circuito equivalente para primeira amostra e segunda réplica de cerveja.

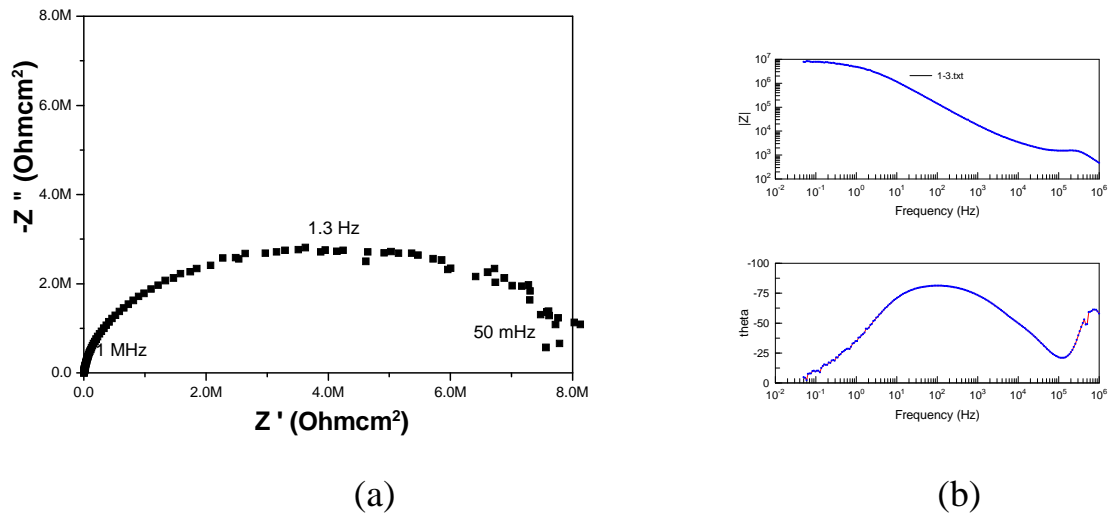


Figura 4 - Diagrama de Nyquist (a) e o gráfico de Bode (b).

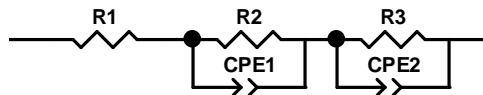


Figura 5 - Circuito equivalente para primeira amostra e terceira réplica de cerveja.

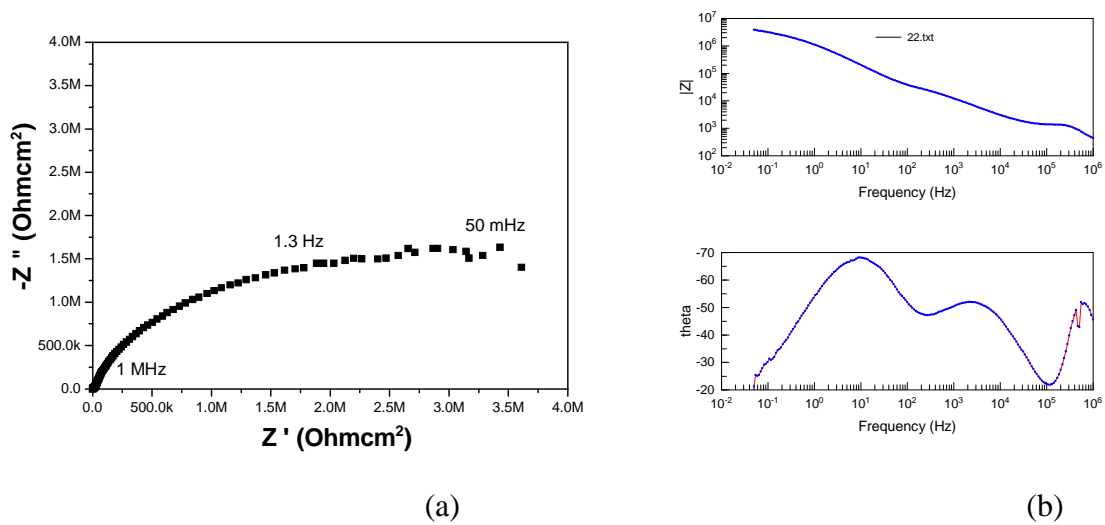


Figura 6 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

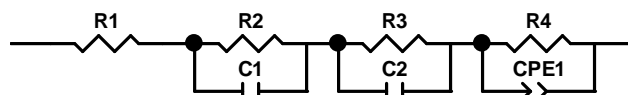


Figura 7 - Circuito equivalente para segunda amostra e segunda réplica de cerveja.

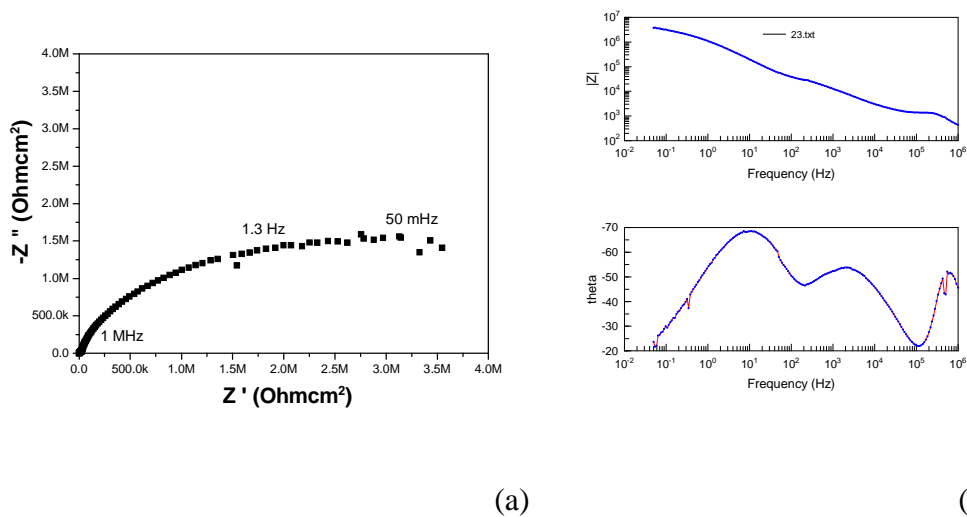


Figura 8 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

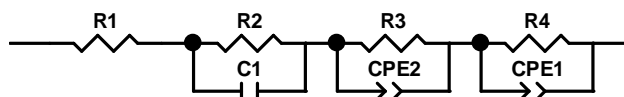


Figura 9- Circuito equivalente para segunda amostra e terceira réplica de cerveja.

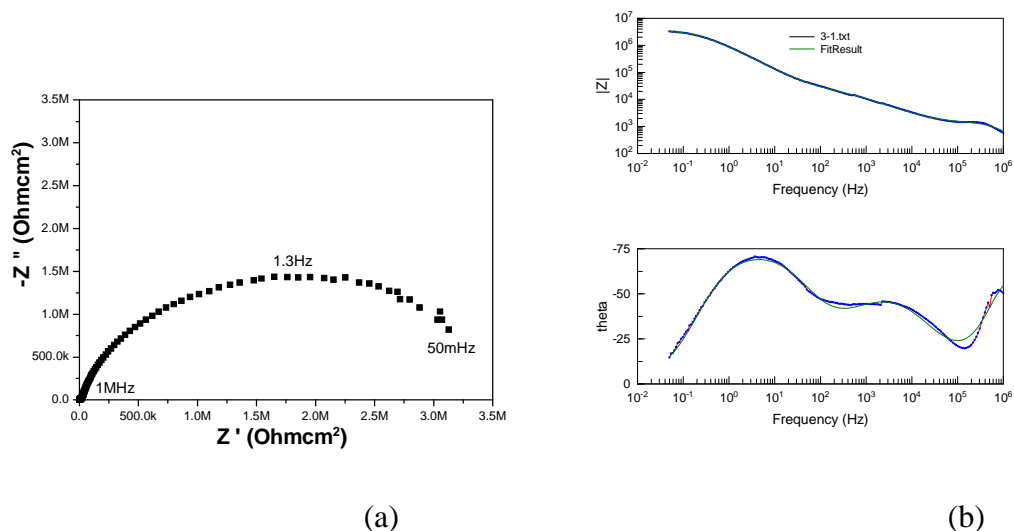


Figura 10 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

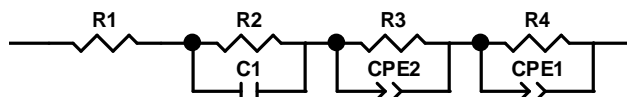


Figura 11 - Circuito equivalente para terceira amostra e primeira réplica de cerveja.

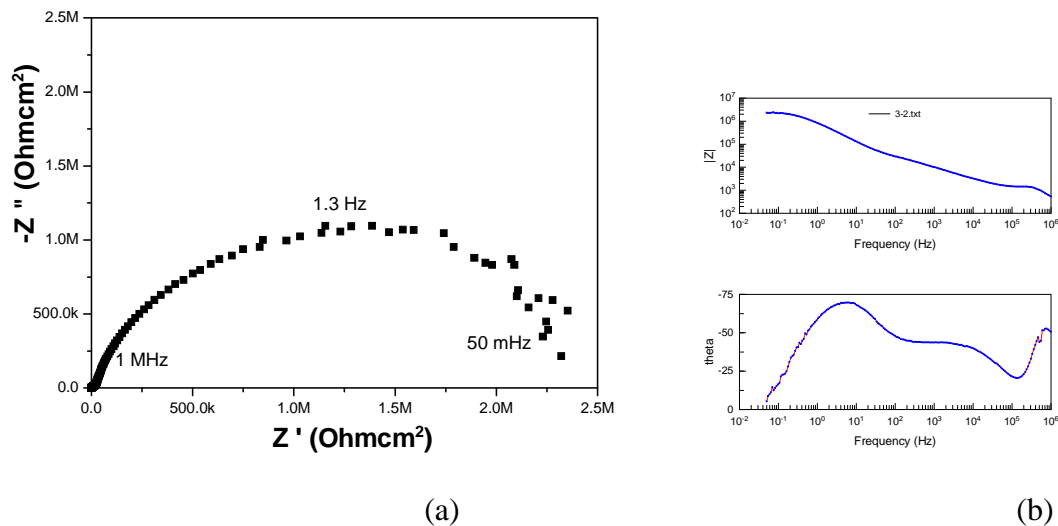


Figura 12 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

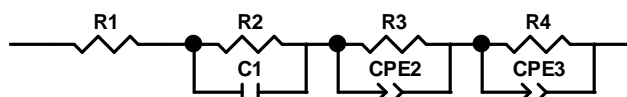


Figura 13 - Circuito equivalente para terceira amostra e segunda réplica de cerveja.

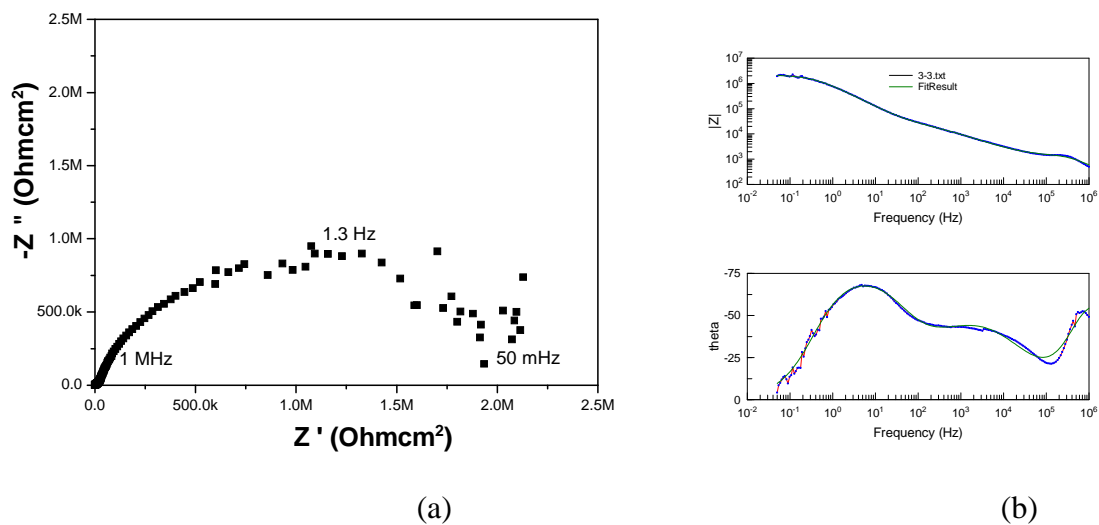


Figura 14- Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

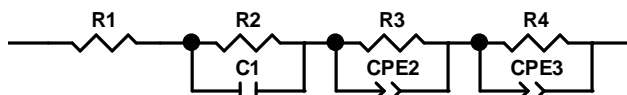


Figura 15 - Circuito equivalente para terceira amostra e terceira réplica de cerveja.

Amostra de cola

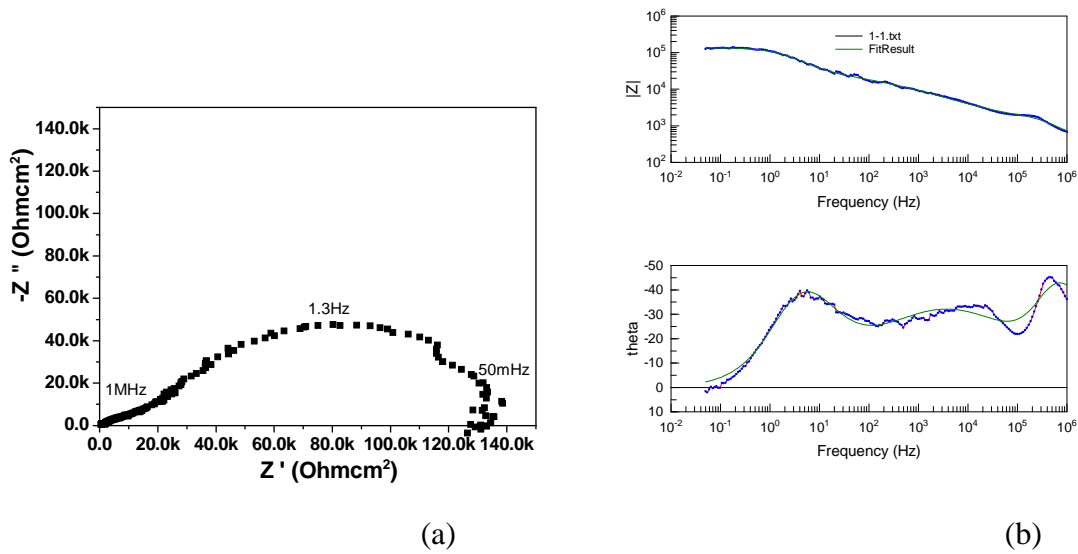


Figura 16 - Diagrama de Nyquist para o circuito apresentado na Figura 16 (a) e gráfico de Bode (b).

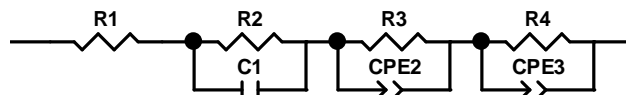


Figura 17 - Circuito equivalente para primeira amostra e primeira réplica de cola.

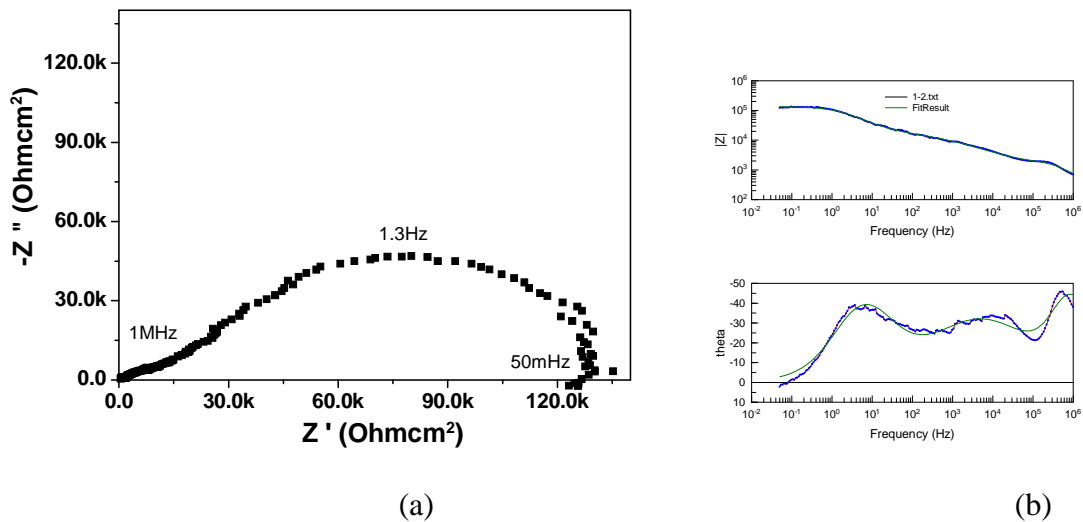


Figura 18 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

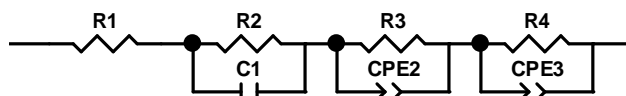


Figura 19 - Circuito equivalente para primeira amostra e segunda réplica de cola

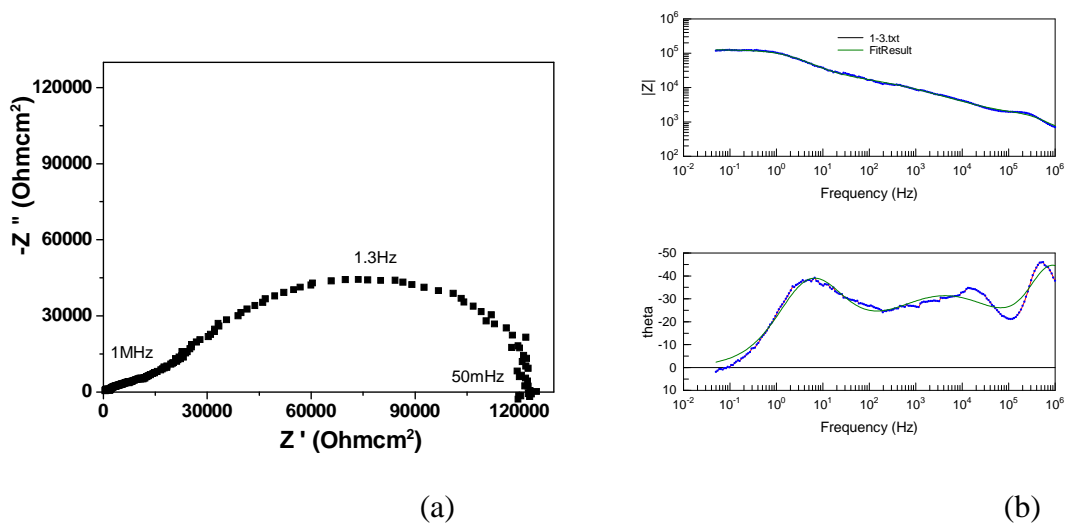


Figura 20 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

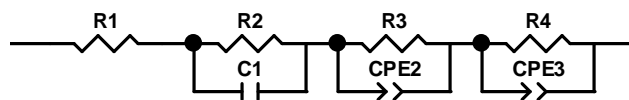


Figura 21 - Circuito equivalente para primeira amostra e terceira réplica de cola.

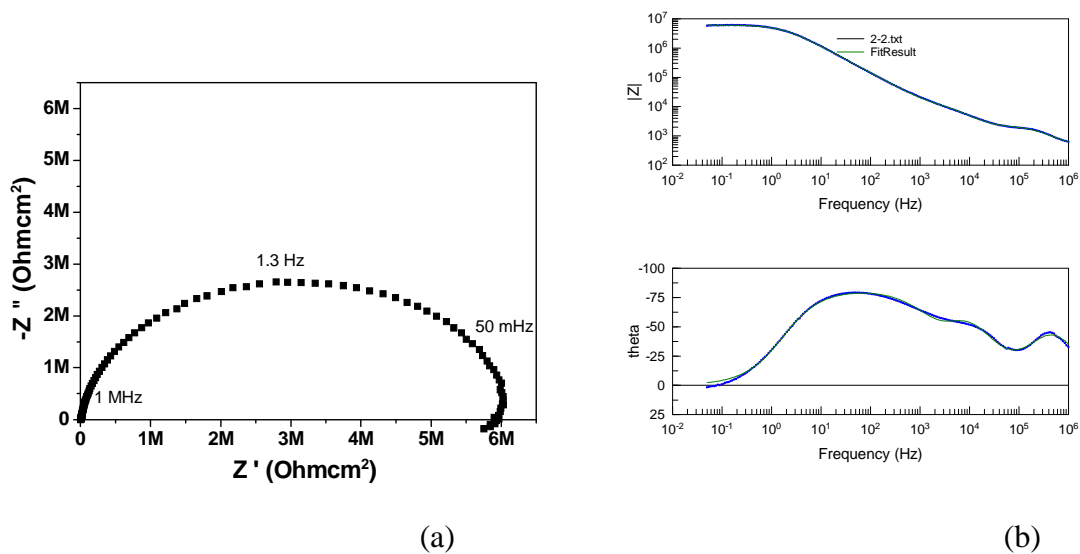


Figura 22 - Diagrama de Nyquist 22 (a) e gráfico de Bode (b).

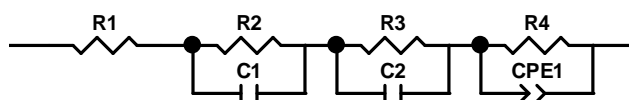


Figura 23 - Circuito equivalente para segunda amostra e segunda réplica de cola.

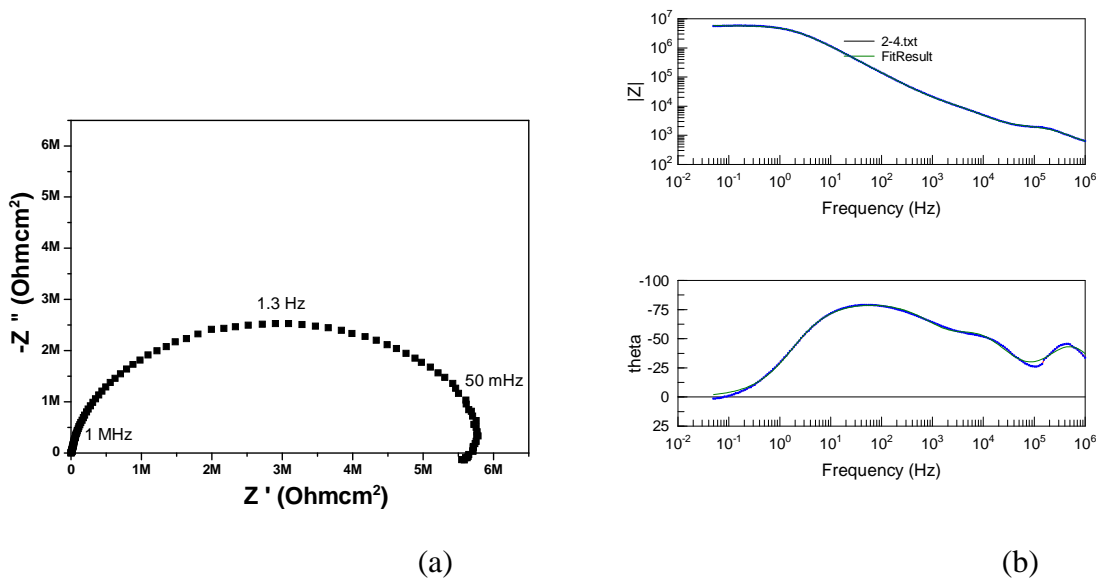


Figura 24 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

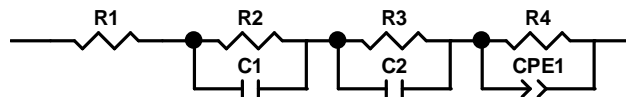


Figura 25 - Circuito equivalente para segunda amostra e terceira réplica de cola.

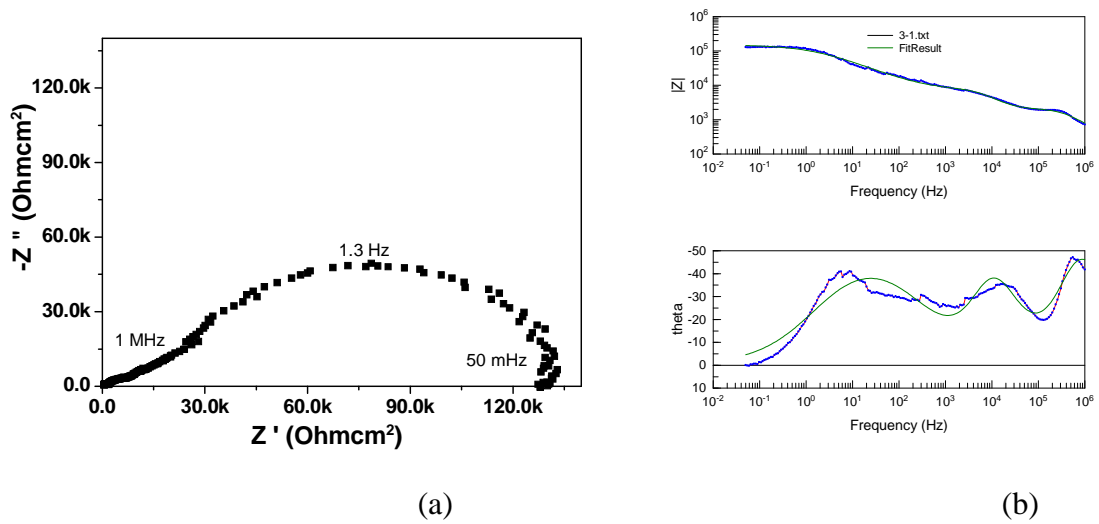


Figura 26 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

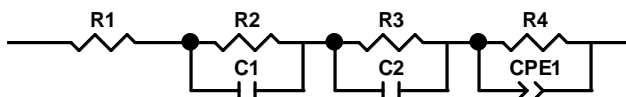
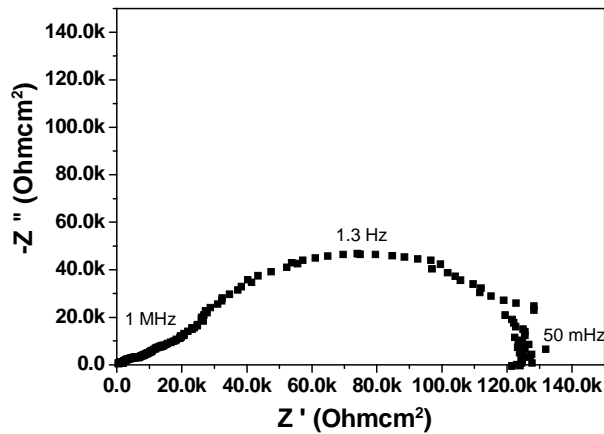
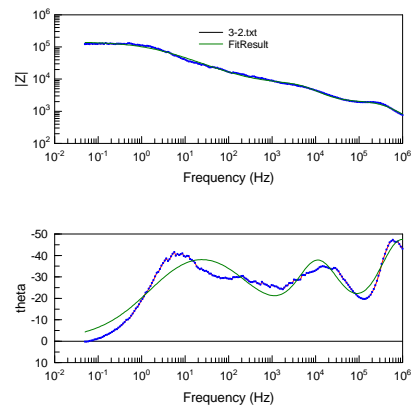


Figura 27- Circuito equivalente para terceira amostra e primeira réplica de cola.



(a)



(b)

Figura 28 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

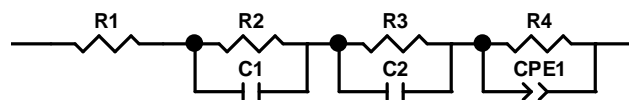
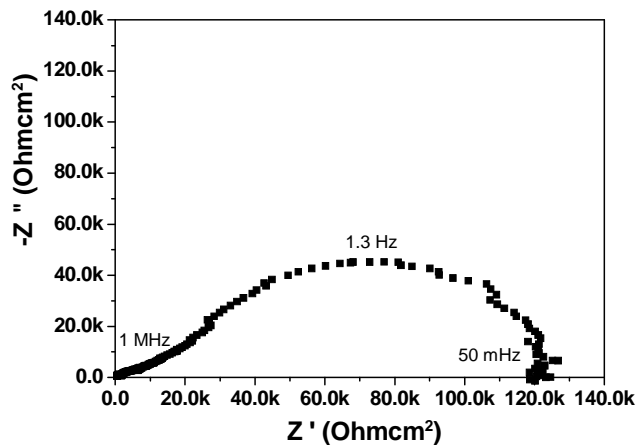
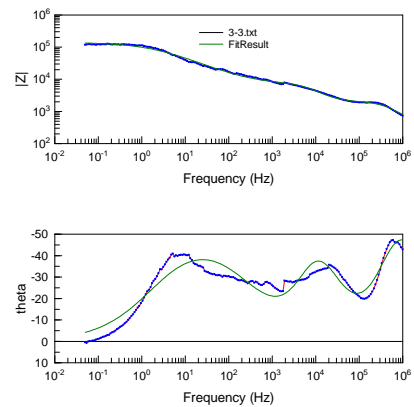


Figura 29 - Circuito equivalente para terceira amostra e segunda réplica de cola.



(a)



(b)

Figura 30 - Diagrama de Nyquist 30 (a) e gráfico de Bode (b).

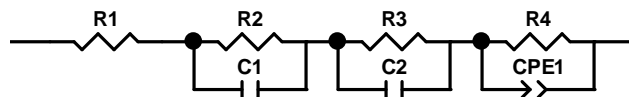
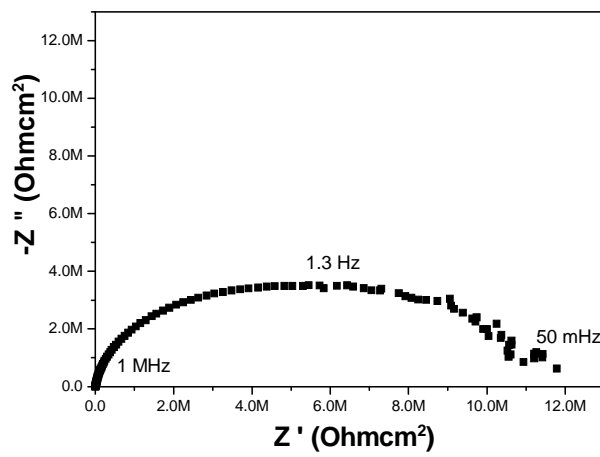
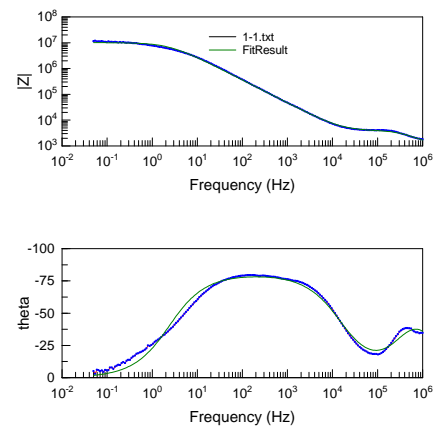


Figura 30- Circuito equivalente para terceira amostra e terceira réplica de cola.



(a)



(b)

Figura 32 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

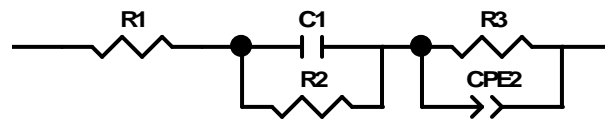


Figura 33- Circuito equivalente para primeira amostra e primeira réplica de guaraná.

Amostra de guaraná

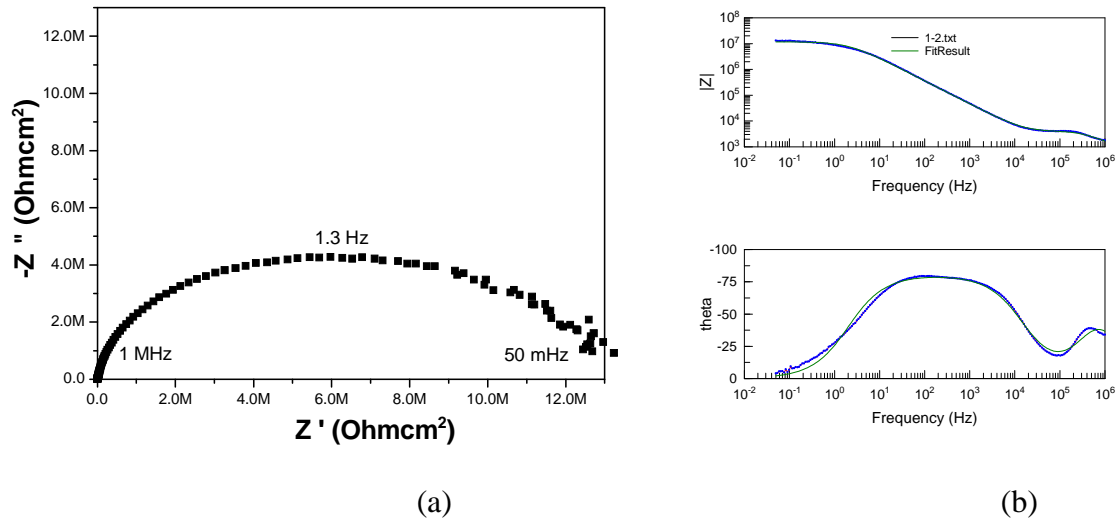


Figura 34 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

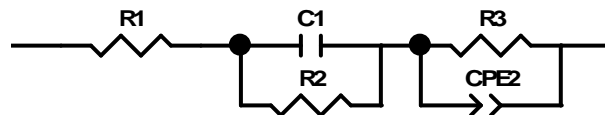


Figura 35 - Circuito equivalente para primeira amostra e segunda réplica de guaraná.

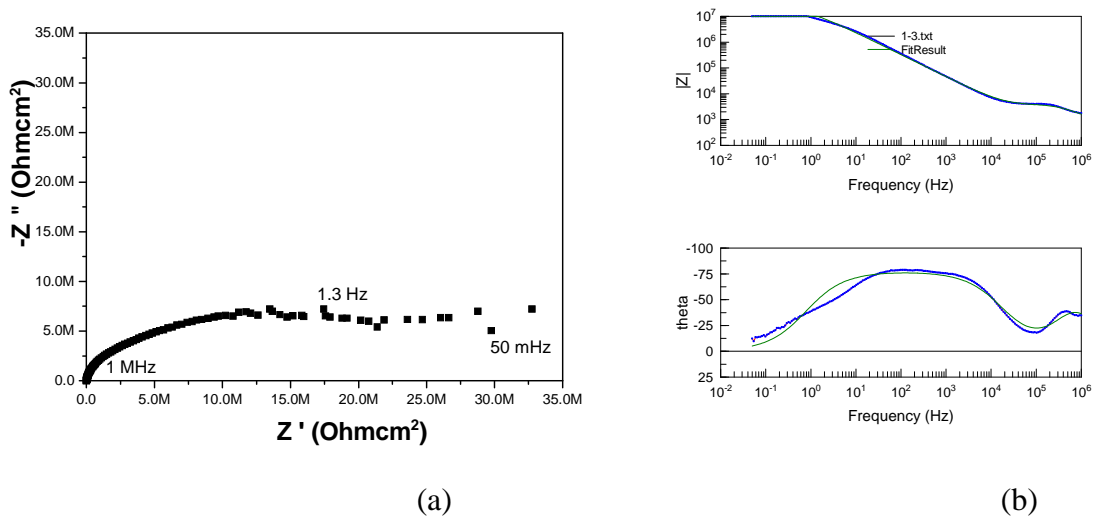


Figura 36 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b) .

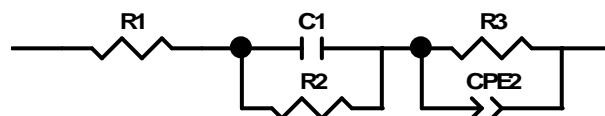


Figura 37 - Circuito equivalente para primeira amostra e terceira réplica de água guaraná.

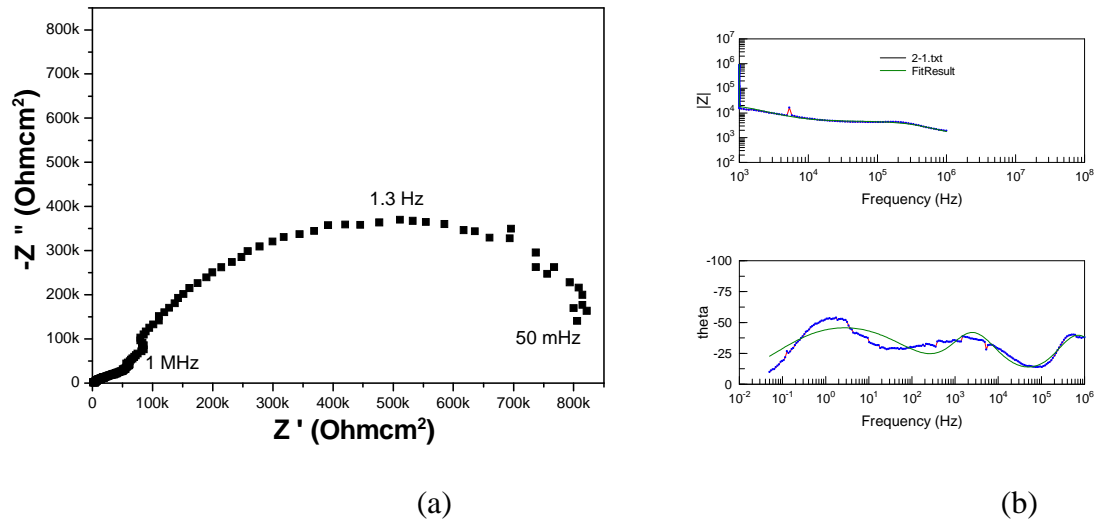


Figura 38 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

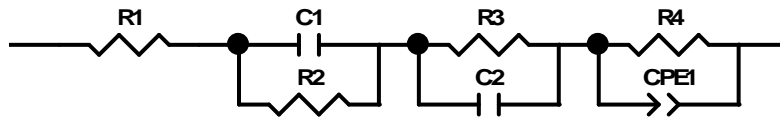


Figura 39 - Circuito equivalente para segunda amostra e primeira réplica de guaraná.

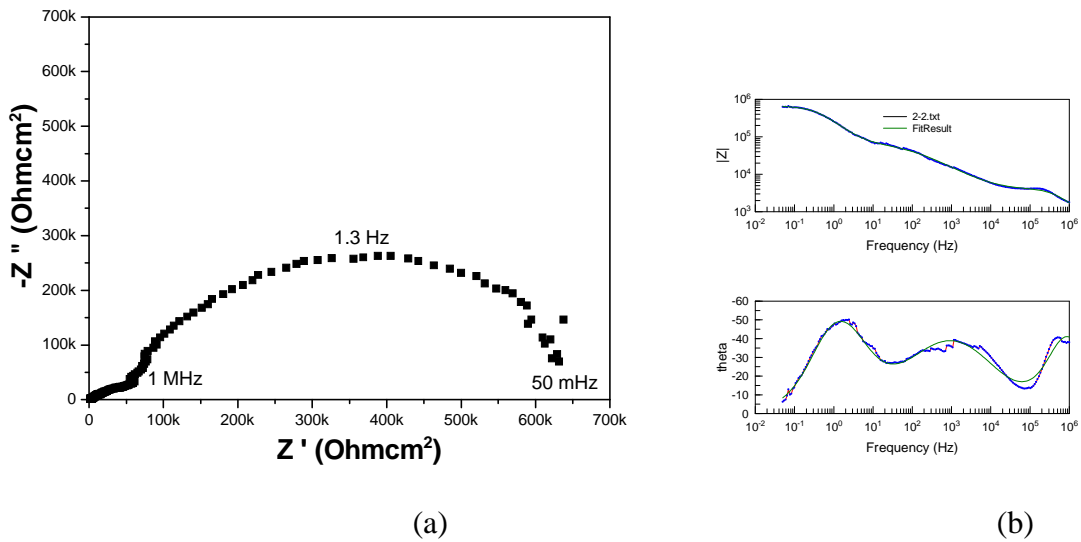


Figura 40 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

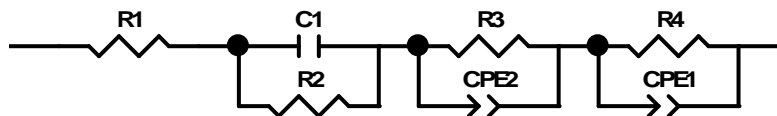


Figura 41 - Circuito equivalente para segunda amostra e segunda réplica de guaraná.

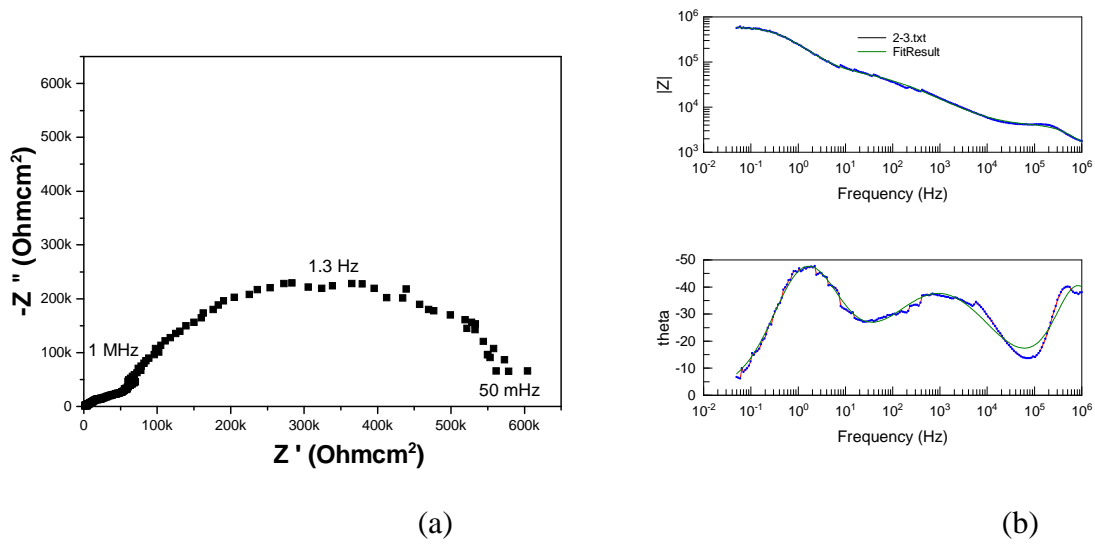


Figura 42 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

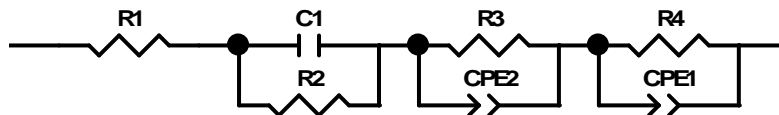


Figura 43 - Circuito equivalente para segunda amostra e terceira réplica de guaraná.

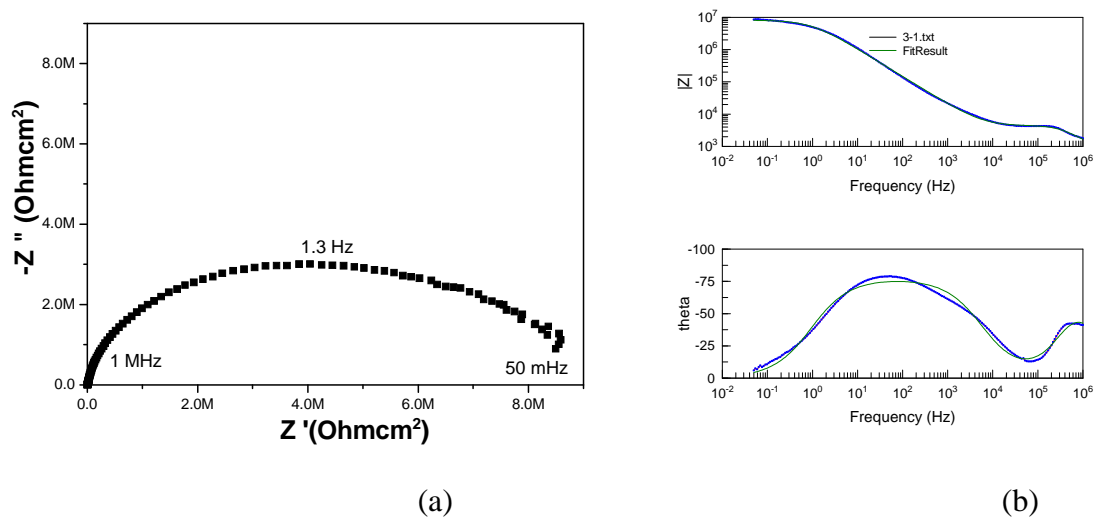


Figura44 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

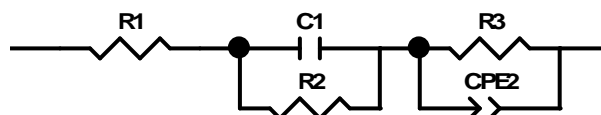


Figura 45- Circuito equivalente para terceira amostra e primeira réplica de guaraná.

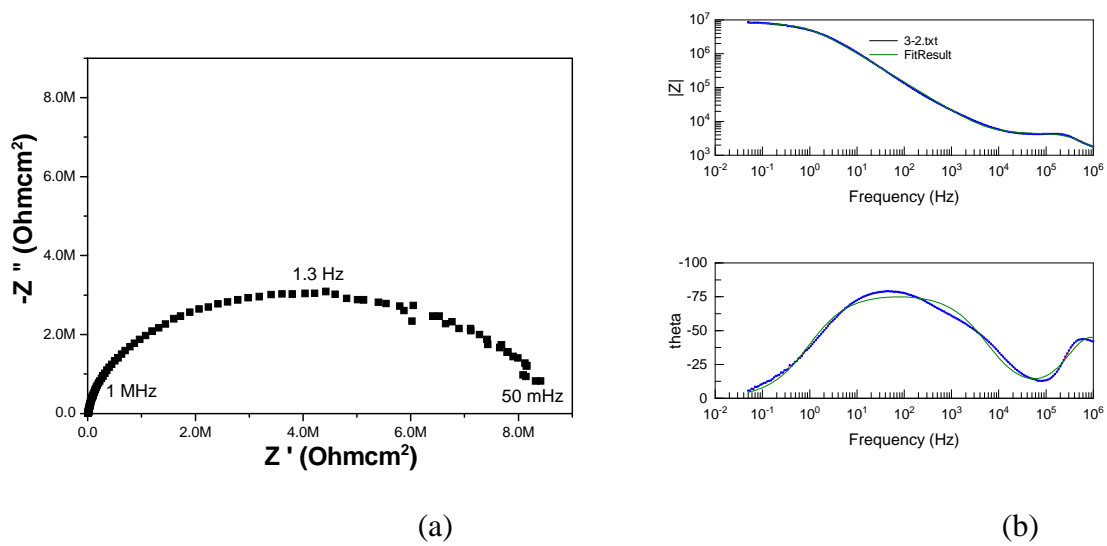


Figura 46 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

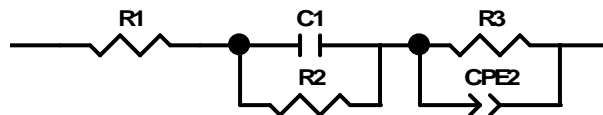


Figura 47 - Circuito equivalente para terceira amostra e segunda réplica de guaraná.

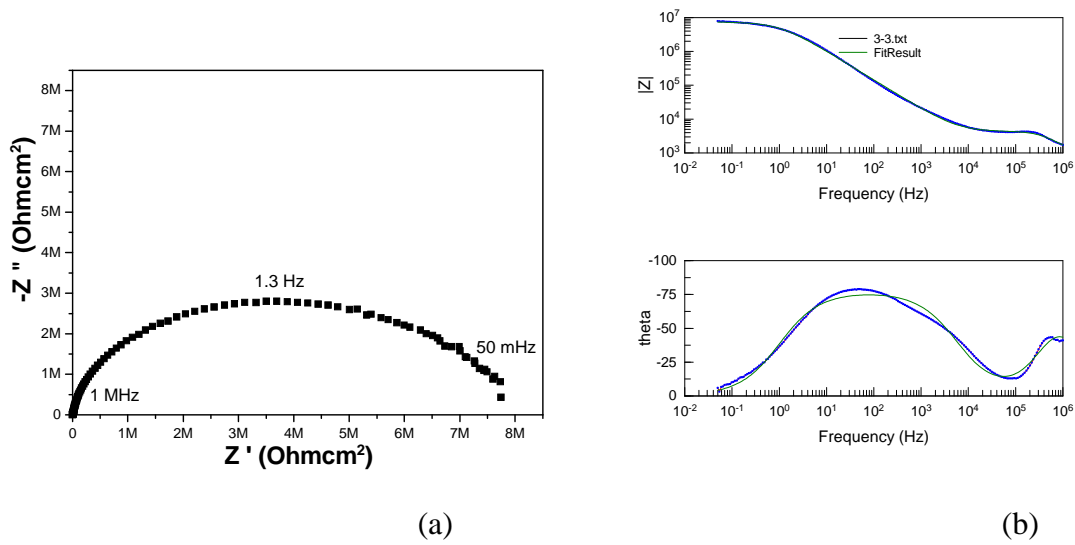


Figura 48 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

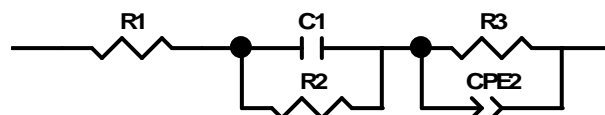


Figura 49 - Circuito equivalente para primeira amostra e primeira réplica de guaraná.

Amostra de água tônica

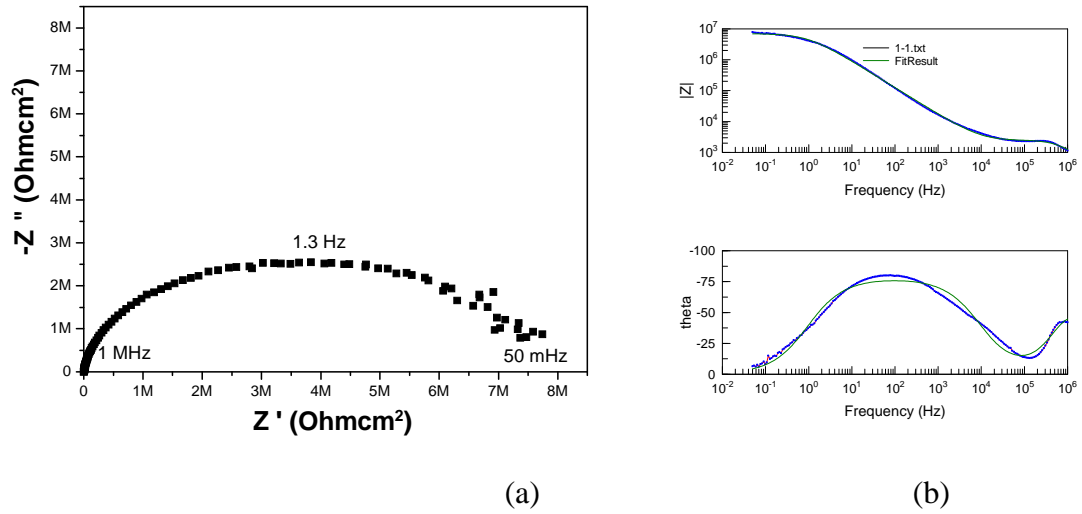


Figura 50 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

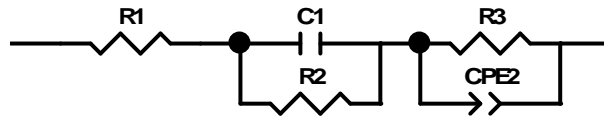


Figura 51 - Circuito equivalente para primeira amostra e primeira réplica de água tônica.

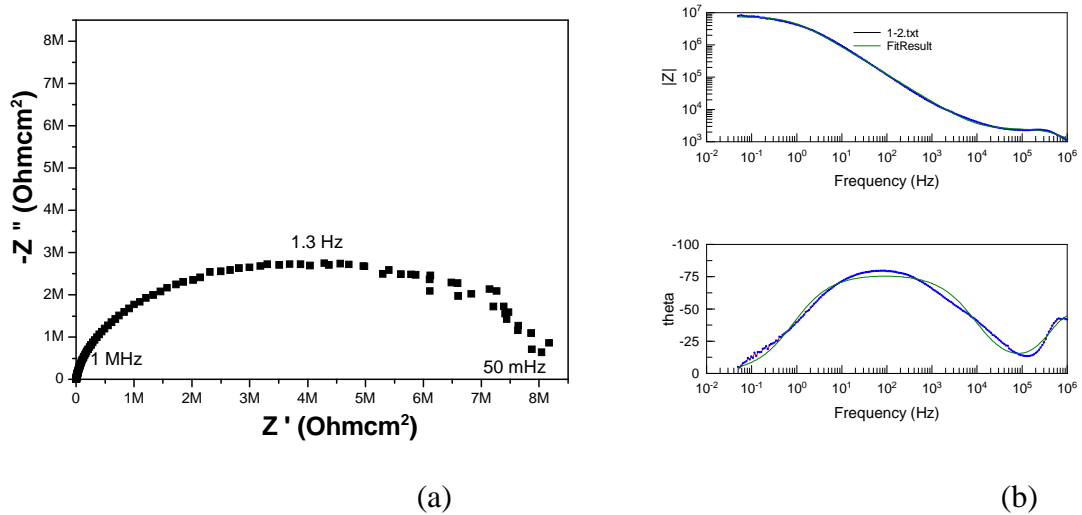


Figura 52 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

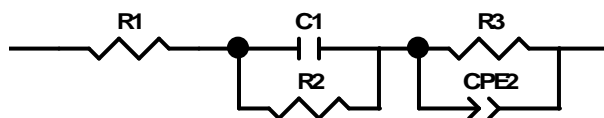


Figura 53- Circuito equivalente para primeira amostra e segunda réplica de água tônica.

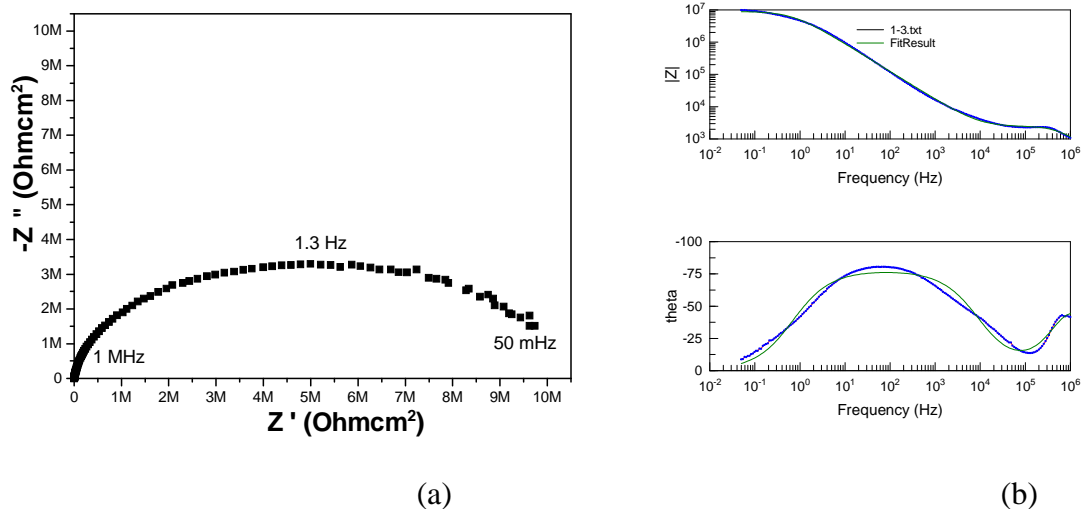


Figura 54 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

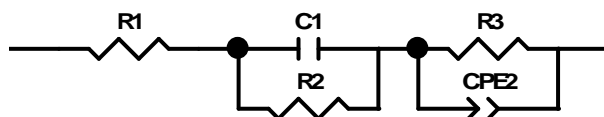


Figura 55 - Circuito equivalente para primeira amostra e terceira réplica de água tônica.

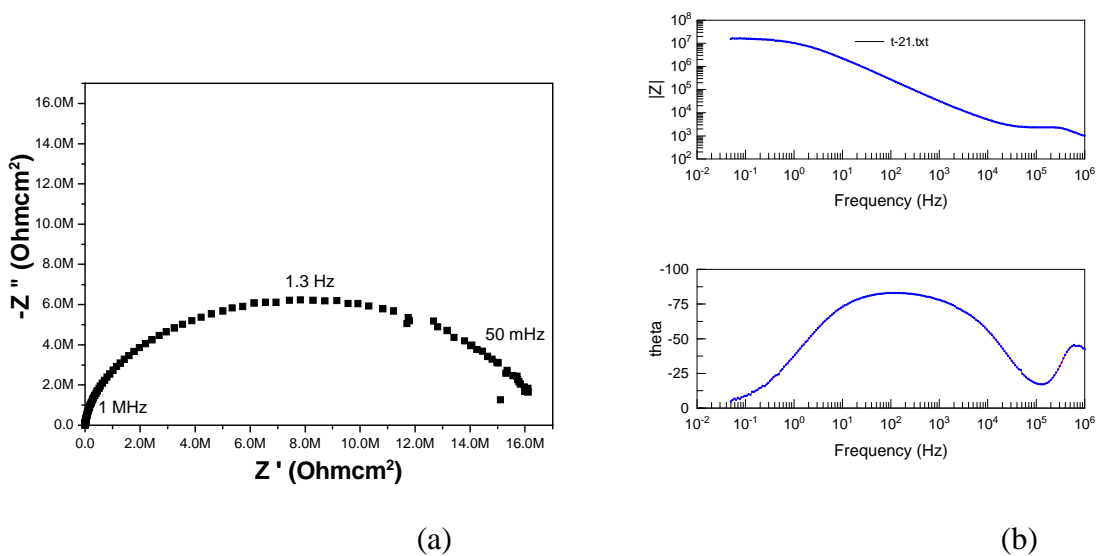


Figura 56 - Diagrama de Nyquist para o circuito apresentado na Figura 56 (a) e gráfico de Bode (b).

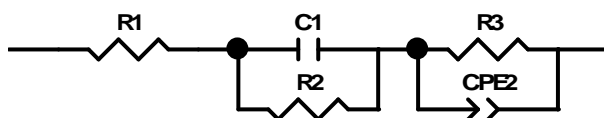
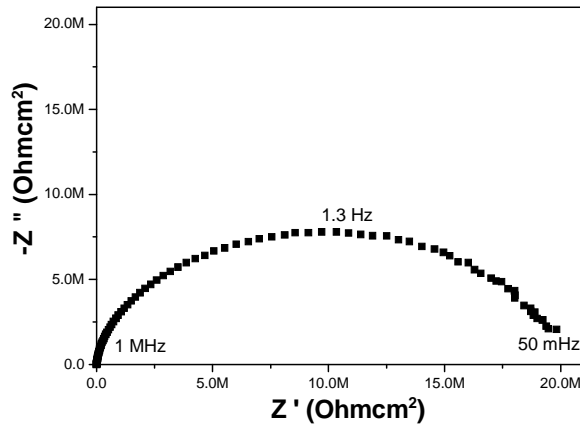
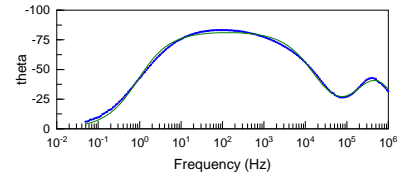
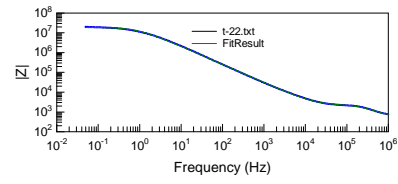


Figura 57 - Circuito equivalente para segunda amostra e primeira réplica de água tônica.



(a)



(b)

Figura 58 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

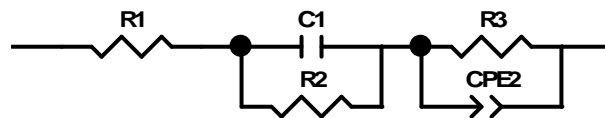
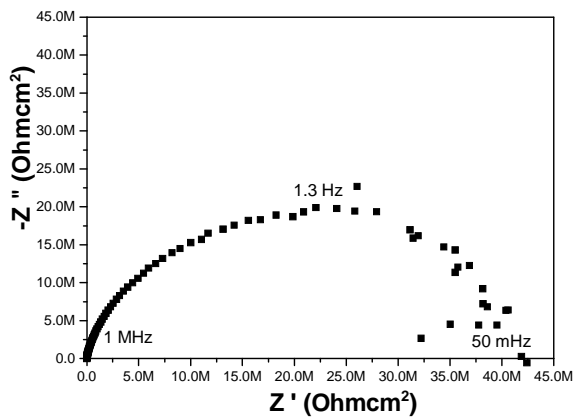
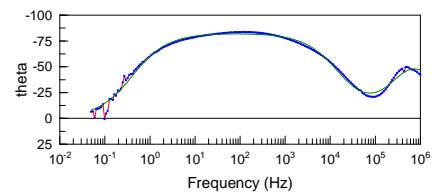
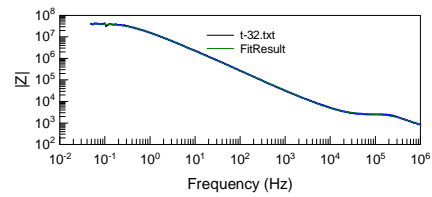


Figura 59 - Circuito equivalente para segunda amostra e segunda réplica de água tônica.



(a)



(b)

Figura 60 - Diagrama de (a) e gráfico de Bode (b).

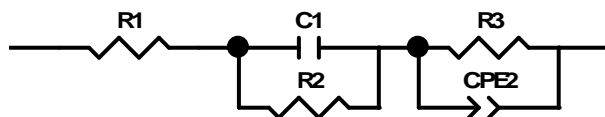


Figura 61 - Circuito equivalente para segunda amostra e terceira réplica de água tônica.

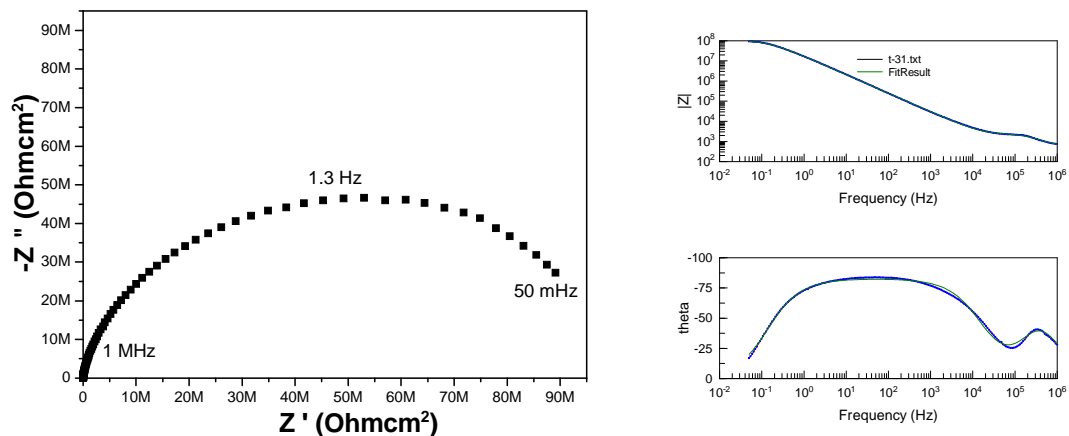


Figura 62 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

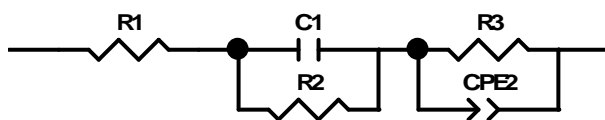


Figura 63 - Circuito equivalente para terceira amostra e primeira réplica de água tônica.

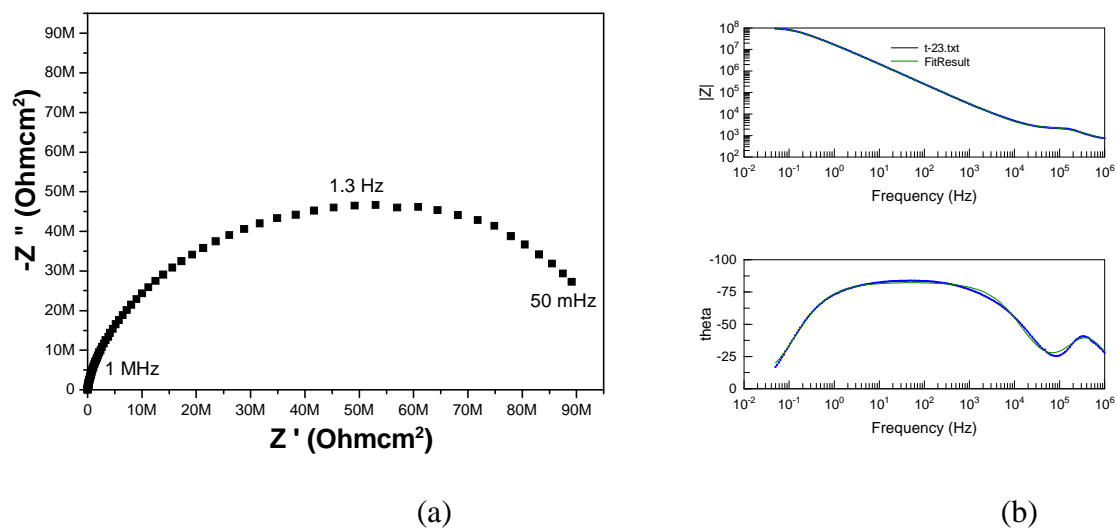


Figura 64 - Diagrama de Nyquist para o circuito apresentado na Figura 64 (a) e gráfico de Bode (b).

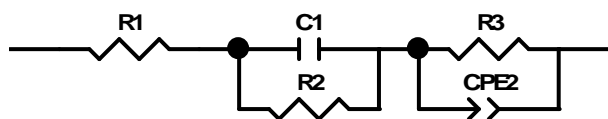
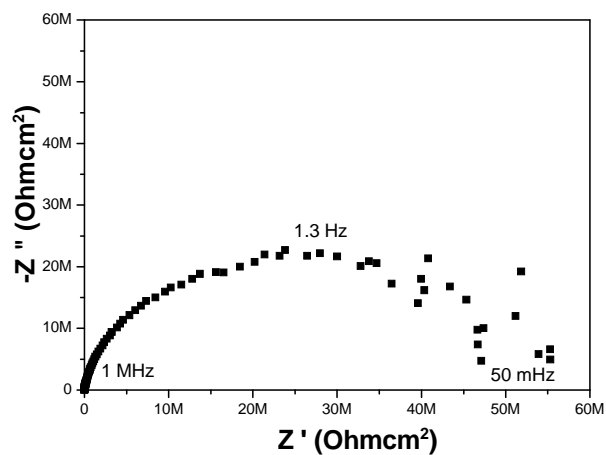
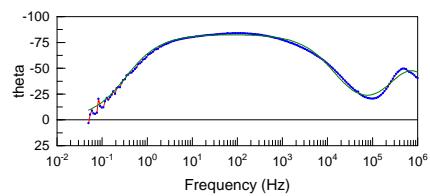
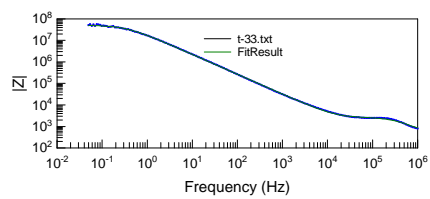


Figura 65 - Circuito equivalente para terceira amostra e terceira réplica de água tônica.



(a)



(b)

Figura 66 - Diagrama de Nyquist (a) e gráfico de Bode (b).

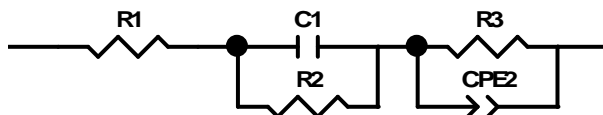


Figura 67 - Circuito equivalente para terceira amostra e terceira réplica de água tônica.