



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

Criada pela Lei n° 10435, de 24 de Abril de 2002

INSTITUTO DE CIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

**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**

Eng° PAULO EDUARDO MASSELLI BERNARDO

Dissertação submetida à Universidade Federal de Itajubá para a obtenção
do Título de Mestre em Ciências em Materiais para a Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Necesio Gomes Costa, UNIFEI

ITAJUBÁ – MG

MARÇO DE 2003

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

INSTITUTO DE CIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

**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**

Eng^o PAULO EDUARDO MASSELLI BERNARDO

Dissertação submetida à Universidade Federal de Itajubá para a obtenção
do Título de Mestre em Ciências em Materiais para a Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Necessio Gomes Costa, UNIFEI

ITAJUBÁ – MG

MARÇO DE 2003

DEDICATÓRIA

A Deus sem ele nada seria possível.

A meu pai Manoel, e meu irmão

Carlos Fernando (*in memoriam*).

A minha mãe Rosamelia,

toda a família e namorada Ana Carla,

por compreender esta importante

etapa da minha vida.

“Deus nos fez perfeitos e não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos.
Fazer ou não fazer algo só depende de nossa vontade e perseverança”.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

- Agradeço sinceramente ao Prof. Dr. Necesio Costa Gomes pela amizade e orientação que recebi durante a realização deste trabalho.
- Ao Coordenador de Pesquisas da CSN, João Luiz Câmara dos Santos, pela orientação técnica, competência, confiança, enfim, pela inestimável dedicação a pesquisa.
- À Companhia Siderúrgica Nacional - CSN, por permitir a utilização de equipamentos e laboratórios, e, em especial, aos Gerentes do Centro de Pesquisas, Roberto Luiz Silva Germano, Rogério Itaborahy Tavares e José Luiz Brandão, pela oportunidade de realizar este trabalho.
- A Companhia Metalic Nordeste por ceder as amostras de latas fabricadas pelo processo DWI em aço, em especial, ao Gerente de Qualidade Carlos Alberto Augusto.
- Agradeço o Engenheiro Adão Pereira de Sá, pela confiança, amizade e transporte das latas para Volta Redonda.
- Agradeço o técnico Valdeir pela colaboração na determinação da concentração de ferro nas amostras estudadas.
- Aos colegas do Centro de Pesquisas da Companhia Siderúrgica Nacional, em especial, aos colegas do grupo de Folhas Metálicas e aos técnicos Olinda, Gerson, Vanderlei, “Coquinho” e Nayana, pelo carinho e experiência de vida, cuja importância e valor são de dimensão indescritível.
- Ao Grupo de Corrosão da COPPE-UFRJ, por permitir a utilização dos equipamentos do laboratório de corrosão, num momento crucial na parte experimental deste trabalho.
- A CAPES pelo suporte financeiro, e, aos funcionários da PPG-UNIFEI, pela dedicação e competência.
- Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho, e, em especial, ao amigo de infância Flávio Eduardo, pela ajuda com a moradia em Volta Redonda.

RESUMO

As latas DWI (Draw and Wall Ironing) fabricadas com folhas-de-flandres para bebidas, necessitam de um revestimento orgânico interno no intuito de evitar a migração de ferro para o líquido envasado. Esta migração pode alterar o sabor da bebida e comprometer a qualidade do produto. Estas latas são fabricadas com tampa da liga de alumínio 5182 H481.

Este trabalho visa avaliar a influência de dois diferentes vernizes e dois diferentes vedantes na migração de ferro em latas DWI de aço envasadas com um refrigerante do tipo cola. Foram realizadas análises de ferro migrado para o refrigerante e medidas de impedância eletroquímica durante o período de estocagem das latas na posição normal (6 meses a 37°C) e posição invertida (2 meses a 37°C e 2 meses a temperatura ambiente). Como técnicas complementares para caracterização dos materiais foram utilizadas a Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) e Estéreo Microscópio.

Os resultados de MEV permitiram identificar a necessidade da aplicação do verniz interno devido à formação de áreas de ferro exposto decorrente da remoção da camada de estanho durante o processo de estiramento. Através das Técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e a Espectroscopia de Absorção Atômica foi possível obter o melhor sistema (verniz interno 2 / vedante 2) a ser utilizado em latas DWI de aço para o acondicionamento de refrigerantes do tipo cola. A caracterização morfológica e composição química da tampa após 30 dias de envase, realizada com o auxílio do Estéreo Microscópio e da Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS). Os resultados do EDS identificaram a presença de fósforo, cálcio e enxofre na tampa.

Palavras Chave: embalagens metálicas, folhas-de-flandres, latas de duas peças, latas DWI, EIS, migração de ferro.

ABSTRACT

Beverage cans DWI made from tinplate need an organic coating to avoid iron pick-up. It can change the taste of the beverage compromising the product quality. The 2-piece DWI can has the end made of 5182 H481 aluminum alloy.

This work aims to evaluate the influence of two different lacquers and compounds on the iron pick-up from the steel DWI can after storage with a cola soft drink. Analyses of iron pick-up and measurements of electrochemical impedance, during the period of storage of the cans were carried out. The experiments were undertaken with the cans in the normal position (six months at 37°C) and inverted position (2 months at 37°C and 2 months at room temperature). Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) and Stereoscopy Microscopy were used as complementary techniques for material characterization.

The SEM results permit to identify the need of the internal lacquer applied over the tinplate base, due to the formation of areas of exposed iron provoked by the removal of the tin layer during the drawing process. The Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Atomic Absorption Spectroscopy show the best lacquer/compound system to be used to store cola soft drinks were lacquer 2 and compound 2. After 30 days of storage, the samples were morphologically and chemically characterized via Stereoscopy Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy. The EDS results identified the presence of phosphorous, calcium and sulfur in the can end.

Keywords: canned food, tinplate cans, 2-piece beverage can, DWI, EIS and iron pick-up.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	xi
NOMENCLATURA.....	xii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO TEÓRICA E BIBLIOGRAFICA.....	5
2.1. Folhas-de-Flandres.....	5
2.2. Processo de Fabricação das Folhas-de-Flandres.....	5
2.3. Características das Camadas que Compõem a Folha-de-Flandres.....	6
2.3.1. Aço-Base.....	7
2.3.2. Camada de Liga Ferro e Estanho - FeSn ₂	8
2.3.3. Revestimento de Estanho.....	9
2.3.4. Tratamento de Passivação (Cromatização).....	9
2.3.5. Camada de Óleo.....	10
2.3.6. Revestimentos Orgânicos (vernizes) e Tintas de Impressão.....	11
2.4. Processo de Fabricação de Latas DWI de Aço (Draw and Wall Ironing).....	12
2.5. Recravação da Tampa e Vedante.....	15
2.6. Técnicas Utilizadas para Avaliar a Resistência a Corrosão das Embalagens Metálicas.....	18
2.7. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	20
2.8. Revisão da Literatura.....	23

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	37
3.1. Materiais.....	34
3.2. Metodologia	41
3.2.1. Estocagem das Latas.....	41
3.2.2. Medidas de Impedância Eletroquímica das Latas.....	42
3.2.2.1. Eletrólito.....	42
3.2.2.2. Célula Eletroquímica.....	42
3.2.3. Medidas de Impedância Eletroquímica para Avaliar a Interação Vedante / Folha-de-Flandres Análise Química.....	44
3.2.4. Equipamento para as Medidas de Impedância	45
3.2.5. Análise de Ferro Dissolvido (Migrado) para o Refrigerante.....	46
3.2.6. Análise Microscópica.....	47
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1. Caracterização dos Materiais Antes e Após o Estiramento Mecânico para a Produção das Latas DWI.....	48
4.2. Resultados dos Experimentos da Estocagem das Latas em Posição Normal à Temperatura de 37 °C por Seis Meses.....	50
4.2.1. Medidas de Impedância Eletroquímica.....	50
4.2.2. Parâmetros Extraídos dos Diagramas de Nyquist em Função do Período de Estocagem.....	54
4.2.2.1. Impedância e Ângulo de Fase na Frequência de 10 Hz.....	55
4.2.2.2. Impedância e Ângulo de Fase na Frequência de 1 Hz.....	58
4.2.2.3. Impedância e Ângulo de Fase na Frequência de 100 mHz...	62
4.2.2.4. Resistência do Arco em Frequências Baixas.....	65
4.2.2.5. Capacitância do Arco em Frequências Baixas.....	66
4.2.3. Análise de Ferro Dissolvido (Migrado) para o Refrigerante.....	67
4.2.4. Análise Microscópica.....	71
4.3. Resultados dos Experimentos da Estocagem das Latas em Posição Invertida (2 meses a 37 °C e 2 Meses a Temperatura Ambiente).....	72
4.3.1. Medidas de Impedância Eletroquímica.....	72

4.3.2. Parâmetros Extraídos dos Diagramas de Nyquist em Função do Período de Estocagem.....	77
4.3.2.1. Impedância e Ângulo de Fase na Freqüência de 10 Hz.....	78
4.3.2.2. Impedância e Ângulo de Fase na Freqüência de 1 Hz.....	82
4.3.2.3. Impedância e Ângulo de Fase na Freqüência de 100 mHz..	87
4.3.2.4. Resistência do Arco a Freqüências Intermediárias.....	92
4.3.2.5. Capacitância do Arco a Freqüências Intermediárias.....	94
4.3.3. Análise de Ferro Dissolvido para o Refrigerante.....	96
4.3.4. Análise Microscópica das Latas.....	102
4.4. Medidas de Impedância Eletroquímica para Avaliar a Interação Vedante / Folha-de-Flandres.....	106
4.5. Verificação da Potencialidade dos Parâmetros Extraídos dos Diagramas de Impedância na Previsão da Migração de Ferro.....	108

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

.....112

CAPÍTULO 6 – BIBLIOGRAFIA.....115

LISTAS DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Eletrodeposição de Estanho pelo Processo Eletrolítico. (A) Imagem Completa: 1- Rolos Condutores, 2- Eletrólito, 3- Ânodos de Estanho, 4 – Rolo Submerso. (B) Seção de Deposição: 5- Folha de Aço, 6- Ânodo de Estanho.....	6
Figura 2.2. Desenho Esquemático das Camadas de uma Folha-de-Flandres.....	7
Figura 2.3. Desenho Ilustrativo do Corte Transversal de uma Lata DWI Produzida com Folha-de-Flandres.....	12
Figura 2.4. Desenho Esquemático das Diversas Etapas do Processo de Embutimento dos Copos.....	13
Figura 2.5. Seqüência do Processo de Estiramento na Fabricação das Latas DWI.....	14
Figura 2.6. Desenho Esquemático do Processo de Recravação da Tampa.....	15
Figura 2.7. Desenho Esquemático da Aplicação do Vedante na Tampa (A) Vedante Aplicado na Posição “High on Shoulder” (B) Proteção do Vedante na Posição “Low on Shoulder”.....	16
Figura 2.8. Desenho Esquemático da Região de Recravação Protegida pelo Vedante. (A) Proteção do Vedante na Posição “Low on Shoulder”. (B) Proteção do Vedante na Posição “High on Shoulder”	17
Figura 2.9. Seqüência Esquemática da Operação de Recravação com Arraste do Vedante.....	17
Figura 2.10. Diagrama de Nysquit Para um Sistema Eletroquímico Simples.....	22
Figura 2.11. Diagrama de Bode Para um Sistema Eletroquímico Simples.....	22
Figura 2.12. Circuito Equivalente Para um Metal Revestido Com um Filme Orgânico.....	24
Figura 2.13. Circuito Equivalente Para um Metal Revestido com Processo de Corrosão Controlado por Difusão.....	24
Figura 2.14. Circuito Equivalente Para o Sistema Metal / Verniz / Eletrólito.....	25

Figura 2.15. Circuito Equivalente Para o Sistema Metal / Verniz / Eletrólito.....	26
Figura 2.16. Circuito Equivalente Para um Metal Revestido Com um Filme Orgânico.....	30
Figura 2.17. Circuito Equivalente Para o Sistema Metal / Verniz / Eletrólito.....	32

CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Fotografia da Lata DWI.....	39
Figura 3.2. Células Eletroquímicas. A) Célula Eletroquímica com a Lata na Posição Invertida. B) Célula Eletroquímica com a Lata na Posição Normal.....	43
Figura 3.3. Dispositivo Utilizado na Perfuração do Fundo das Latas e Coleta do Refrigerante.....	43
Figura 3.4. Desenho Esquemático da Célula Eletroquímica Utilizada Para a Realização dos Ensaios na Folha Metálica Revestida Superficialmente com Vedante. (1) Eletrodo de Referência,(2) Contra Eletrodo, (3) Eletrodo de Trabalho e (4) Borracha “o-ring”.....	44
Figura 3.5. Instrumental Utilizado Para Efetuar as Medidas de Impedância. (1) Caixa de Faraday, (2) Osciloscópio, (3) Potenciostato e (4) Analisador de Função de Transferência.....	45
Figura 3.6. Espectrofotômetro de Absorção Atômica da marca Varian modelo SpectrAA-880 para Efetuar as Medidas de Análise de Ferro.....	46
Figura 3.7. Estéreo Microscópio da Marca Leica Modelo Wild M10 Utilizado para Análise Microscópica.....	47
Figura 3.8. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da Marca Zeiss modelo DSM-962.....	47

CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Micrografia da Folha-de-Flandres Antes do Estiramento Mecânico (Imagem de Elétrons Retroespalhados com Aumento de 1000X).....	49
--	----

Figura 4.2. Micrografia da Parte Interna da Lata DWI (Imagem de Elétrons Retroespalhados com Aumento de 500X).....	49
Figura 4.3. Evolução dos Diagramas de Impedância do Modelo de Lata 1, Apresentando os Diagramas do Tempo Zero e 180 Dias de Estocagem. (A) Diagramas de Impedância em Baixas Frequências; (B) Diagramas de Impedância em Altas Frequências.....	51
Figura 4.4. Evolução dos Diagramas de Impedância do Modelo de Lata 2, Apresentando os Diagramas do Tempo Zero e 180 Dias de Estocagem. (A) Diagramas de Impedância em Baixas Frequências; (B) Diagramas de Impedância em Altas Frequências.....	52
Figura 4.5. Evolução dos Diagramas de Impedância do Modelo de Lata 3, Apresentando os Diagramas do Tempo Zero e 180 Dias de Estocagem. (A) Diagramas de Impedância em Baixas Frequências; (B) Diagramas de Impedância em Altas Frequências.....	53
Figura 4.6. Evolução dos Diagramas de Impedância do Modelo de Lata 4, Apresentando os Diagramas do Tempo Zero e 180 Dias de Estocagem. (A) Diagramas de Impedância em Baixas Frequências; (B) Diagramas de Impedância em Altas Frequências.....	54
Figura 4.7. Evolução dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 10 Hz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.....	55
Figura 4.8. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 10 Hz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.....	56
Figura 4.9. Evolução dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 10 Hz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.....	57
Figura 4.10. Evolução da Média dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 10 Hz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.....	58
Figura 4.11. Evolução dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 1 Hz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.....	59
Figura 4.12. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 1 Hz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.....	59

Figura 4.13. Evolução dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 1 Hz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.....	60
Figura 4.14. Evolução da Média dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 1 Hz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.....	61
Figura 4.15. Evolução dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 100 mHz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.....	62
Figura 4.16. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 100 mHz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.....	63
Figura 4.17. Evolução dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 100 mHz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.....	64
Figura 4.18. Evolução da Média dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 100 mHz, de Três amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.....	65
Figura 4.19. Evolução dos Valores de Resistência (Ω) Extraídos do Arco de Baixa Frequência, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.....	66
Figura 4.20. Evolução dos Valores de Ferro Dissolvido (ppm), de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.....	67
Figura 4.21. Evolução da Média dos Valores de Teor de Ferro (ppm), de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.....	68
Figura 4.22. Micrografia da Região de Semicorte Localizada na Tampa de Alumínio, no Tempo Zero de Estocagem. Estéreo Microscópio (aumento de 8x).....	71
Figura 4.23. Micrografia da Região de Semicorte Localizada na Tampa de Alumínio após 180 Dias de Estocagem. Estéreo Microscópio (aumento de 8x).....	72
Figura 4.24. Evolução dos Diagramas de Impedância de Amostras da Lata 1 no Período de Estocagem de 120 Dias.....	73

Figura 4.25. Evolução dos Diagramas de Impedância de Amostras da Lata 2 no Período de Estocagem de 120 Dias.....	74
Figura 4.26. Evolução dos Diagramas de Impedância de Amostras da Lata 3 no Período de Estocagem de 120 Dias.....	75
Figura 4.27. Evolução dos Diagramas de Impedância de Amostras da Lata 4 Durante o Período de Estocagem de 120 Dias.....	76
Figura 4.28. Evolução dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 10 Hz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	78
Figura 4.29. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 10 Hz, de Cinco Amostras de Cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	79
Figura 4.30. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 10 Hz com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	79
Figura 4.31. Evolução dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 10 Hz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	80
Figura 4.32. Evolução da Média dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 10 Hz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	81
Figura 4.33. Evolução da Média dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 10 Hz com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	82
Figura 4.34. Evolução dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 1 Hz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	83
Figura 4.35. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 1 Hz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	84
Figura 4.36. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 1 Hz com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	84
Figura 4.37. Evolução dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 1 Hz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	85

Figura 4.38. Evolução da Média dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 1 Hz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	86
Figura 4.39. Evolução da Média dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 1 Hz com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	86
Figura 4.40. Evolução dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 100 mHz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	87
Figura 4.41. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 100 mHz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	88
Figura 4.42. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 100 mHz com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	89
Figura 4.43. Evolução dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 100 mHz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	90
Figura 4.44. Evolução da Média dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 100 mHz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	90
Figura 4.45. Evolução da Média dos Valores de Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 100 mHz com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	91
Figura 4.46. Evolução dos Valores de Resistência (Ω) Extraídos do Arco a Frequências Intermediárias, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	92
Figura 4.47. Evolução da Média dos Valores de Resistência (Ω) Extraídos do Arco a Frequências Intermediárias, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	93
Figura 4.48. Evolução dos Valores de Resistência (Ω) com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	93

Figura 4.49. Evolução dos Valores de Capacitância (F) Extraídos do Arco a Frequências Intermediárias, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.	94
Figura 4.50. Evolução da Média dos Valores de Capacitância (F) Extraídos do Arco a Frequências Intermediárias, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	95
Figura 4.51. Evolução dos Valores Médios de Capacitância (F) com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	96
Figura 4.52. Evolução dos Valores de Ferro Dissolvido (ppm), de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.	97
Figura 4.53. Evolução da Média dos Valores de Teor de Ferro (ppm), de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	97
Figura 4.54. Evolução dos Valores de Teor de Ferro (ppm) com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.....	98
Figura 4.46. Fotografia Ilustrativa da Lata DWI com a Região de Semicorte da Tampa de Alumínio Rompida.....	102
Figura 4.47. Micrografia do Processo Corrosivo Localizado na Região de Semicorte da Tampa de Alumínio. Estéreo Microscópio (aumento de 8x).....	103
Figura 4.48. Micrografia do Processo Corrosivo Localizado na Região de Semicorte da Tampa de Alumínio. Estéreo Microscópio (aumento de 20x).....	103
Figura 4.49. Micrografia do Processo Corrosivo Localizado na Região de Semicorte da Tampa de Alumínio. MEV (aumento 500x).....	104
Figura 4.50. Espectro da Microanálise EDS, do Processo Corrosivo Localizado na Região de Semicorte da Tampa de Alumínio.....	104
Figura 4.51. Diagramas de Impedância de uma Amostra do Vedante 1. (A) Diagrama de Impedância em Baixas Frequências (B) Diagrama de Impedância em Altas Frequências.....	106
Figura 4.52. Diagrama de Impedância de uma Amostra do Vedante 2.....	106

LISTAS DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1. Tipos de Tratamento de Passivação Aplicados na Folha-de-Flandres.....	10
--	----

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1. Especificações dos Vernizes Internos Aplicados nas Latas DWI.....	38
Tabela 3.2. Especificações dos Vedantes nas Tampas.....	38
Tabela 3.3. Condições de Aplicação dos Vernizes e Vedantes nos Quatro Tipos de Latas DWI.....	39
Tabela 3.4. Composição Química do Aço Utilizado na Fabricação de Latas DWI.....	40
Tabela 3.5. Especificações Utilizadas na Operação de Recravação da Tampa.....	40

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1. Valores de Resistência e Capacitância dos Dois Diferentes Vedantes Aplicados na Superfície da Folha-de-Flandres.....	107
Tabela 4.2. Utilização de Ângulo de Fase a 10 Hz na Previsão da Migração de Ferro.....	108
Tabela 4.3. Utilização de Módulo de Impedância a 10 Hz na Previsão da Migração de Ferro.....	108
Tabela 4.4. Utilização de Ângulo de Fase a 1 Hz na Previsão da Migração de Ferro.....	109
Tabela 4.5. Utilização de Módulo de Impedância a 1 Hz na Previsão da Migração de Ferro.....	109
Tabela 4.6. Utilização de Ângulo de Fase a 10 Hz na Previsão da Migração de Ferro.....	109
Tabela 4.7. Utilização de Módulo de Impedância a 10 Hz na Previsão da Migração de Ferro.....	110
Tabela 4.8. Utilização de Ângulo de Fase a 1 Hz na Previsão da Migração de Ferro.....	110
Tabela 4.9. Utilização de Módulo de Impedância a 1 Hz na Previsão da Migração de Ferro.....	110

NOMECLATURA

Letras latinas

- C_C - capacitância do verniz intacto
 C_d - capacitância da reação faradaica
 C_{dl} ou C_1 - capacitância da dupla camada elétrica
 C_P - capacitância da camada de verniz intacta
 C_{de} - capacitância da reação faradaica na interface metal/eletrólito
 K_2 - capacitância do revestimento intacto.
 K_3 - capacitância da dupla camada
 R_e ou R_1 - resistência do eletrólito
 R_{sol} - resistência da solução
 R_i - resistência iônica do verniz
 R_2 - resistência do poro
 R_3 - resistência de transferência de carga
 R_{po} - resistência do poro
 R_{tc} ou R_t - resistência à transferência de cargas
 R_Ω - resistência ôhmica do eletrólito
 R_p - resistência de polarização
 Z - impedância
 $|Z|$ - módulo de impedância
 Z' - componente real
 Z'' - componente imaginária
 Z_w - impedância de Warburg
 E_o - amplitude de um sinal de potencial elétrico
 I_o - amplitude de um sinal de corrente
 E_{corr} - potencial de corrosão

Letras gregas

ω - frequência angular

φ - ângulo de fase.

Abreviações

ATBC - acetil-tributil-citrato

DOS - óleo de sebacato de dioctila

CSN - Companhia Siderúrgica Nacional

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

EDS - Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de Energia Dispersiva)

EIS - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

[s.d] - sem data

Termos Técnicos

Vedante - conhecido também como “selante”.

“Low on Shoulder” - colocação do vedante na tampa em menor quantidade.

“High on Shoulder” - colocação do vedante na tampa em maior quantidade.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nas duas últimas décadas, o mercado de bebidas no Brasil foi alterado pela introdução de embalagens mais modernas. Inicialmente as embalagens para bebidas eram tradicionalmente fabricadas de vidro, depois o mercado de cervejas e refrigerantes foi agitado com a introdução de latas de aço estanhado (folha-de-flandres) com três peças (corpo, tampa superior e fundo). Uma nova alteração do panorama veio com a entrada das latas de alumínio de duas peças (corpo e tampa) pelo processo DWI (Draw and Wall Ironing – embutimento e estiramento mecânico), retirando completamente as latas de aço deste segmento de aplicação.

Atualmente a Companhia Siderúrgica Nacional - CSN, única produtora de folha-de-flandres no Brasil, desenvolveu um produto adequado à fabricação de latas pelo processo DWI. Isto lhe permitiu retornar ao segmento de bebidas, setor atualmente dominado por materiais concorrentes tais como alumínio, vidro e plástico (polietileno tereftalato). A concorrência de certa forma justifica o interesse contínuo na produção de latas DWI em aço, de maneira mais competitiva em nível de custo e qualidade. Essas latas são produzidas com o corpo em folha-de-flandres e a tampa em alumínio.

Do ponto de vista de redução de custo da embalagem e economia de material, sem comprometer a qualidade do produto acondicionado, são utilizados os revestimentos orgânicos sobre a folha de flandres. O verniz aplicado permite o uso de folhas metálicas com menor revestimento de estanho, e quando aplicado internamente nas embalagens evita o contato da folha-de-flandres com o produto acondicionado. Isto minimiza o processo corrosivo da embalagem.

Nas embalagens envernizadas internamente, a interação produto/embalagem ocorre principalmente através das descontinuidades do revestimento orgânico, passando a ser de maior interesse o teor de ferro dissolvido no alimento, o qual além de participar em certas reações de escurecimento em determinados alimentos, pode alterar o sabor característico do produto conferindo-lhe sabor metálico. Isso é praticamente crítico para o caso de latas DWI em aço envasadas com cerveja ou refrigerantes, onde teores de ferro da ordem de 0,5 ppm já são considerados prejudiciais (HOLLANDER, 1998), apesar de não acarretar em qualquer problema de saúde pública.

Além do teor de ferro dissolvido, a vida útil do alimento acondicionado depende diretamente da manutenção da hermeticidade. A hermeticidade da embalagem assegura a não interação do produto com o ambiente externo, permitindo uma manutenção da esterilidade do produto acondicionado na lata.

Uma operação considerada a principal responsável por manter a integridade da embalagem e de extrema importância para indústrias produtoras de latas e de produtos alimentícios é a operação de recravação. A recravação em latas de duas peças é definida “como a junção hermética formada pela interligação das extremidades da tampa e do corpo da lata” (DANTAS *et al*, 1999).

Nas embalagens utilizadas no acondicionamento de bebidas, como refrigerante e cerveja, a operação de recravação além de garantir a hermeticidade assume outra função de extrema importância, a de impedir a perda de gás de dentro da embalagem para o ambiente externo. Para manter esta hermeticidade e impedir a perda de gás da embalagem, a recravação depende extremamente da aplicação e qualidade do vedante.

O vedante é um material a base de borracha sintética aplicado na tampa para evitar o contato do alimento com o meio externo. Após o processo de recravação da tampa, o vedante assume outro papel, o de proteger as possíveis áreas de ferro exposto do corpo das latas de aço causadas pela recravação da tampa. Isso porque a operação de recravação ocorre após a aplicação do verniz interno, e de certa forma, esta operação mecânica provoca

uma deformação no verniz. O resultado é uma exposição de ferro em maior intensidade nestas regiões mecanicamente deformadas.

Atualmente indústrias produtoras de latas DWI de alumínio, buscando uma redução de custo da embalagem e economia de material, esta aplicando o vedante na tampa em menor quantidade (posição “low on shoulder”). Da mesma forma indústrias produtoras de latas DWI de aço, seguindo está mesma tendência, busca-se uma maneira de aplicar uma menor quantidade de vedante na tampa, mas ao contrário do alumínio, se a camada de verniz estiver deformada devido à operação de recravação da tampa, o ferro migrado pode alterar o sabor do alimento.

Algumas indústrias envasadoras de bebidas em latas DWI de aço, cientes de que a migração de ferro pode alterar o sabor das bebidas (refrigerantes e cervejas), trabalham visando um máximo de migração de ferro de 0,3 a 0,5 ppm, o que corresponde a uma migração de ferro abaixo de 0,2 mg/lata. Esse nível de exigência justifica o interesse no desenvolvimento de novas formulações de revestimentos orgânicos e testes que permitam prever o desempenho da embalagem a médio e longo prazo.

A metodologia de avaliação de desempenho das embalagens metálicas sempre envolve o estudo de vida de prateleira após o envase do produto. Nesse tipo de trabalho as embalagens são estocadas em condições reais de uso. Os resultados obtidos são em geral bastante consistentes, mas o tempo e a quantidade de material envolvido são os principais fatores limitantes.

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) 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.

O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência de dois diferentes vernizes e dois diferentes vedantes na migração de ferro em latas DWI de aço envasadas com um refrigerante do tipo cola. A concentração de ferro dissolvida no refrigerante foi determinada através da Espectroscopia de Absorção Atômica. Para identificar o melhor sistema verniz interno/vedante a ser utilizado nas latas DWI, foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia de Absorção Atômica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. A caracterização morfológica da folha-de-flandres antes e depois do estiramento foi realizada via Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). O Estéreo Microscópio e o EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) acoplado ao MEV foram usados para identificar os ataques corrosivos na tampa de liga de alumínio.

CAPÍTULO 2

REVISÃO TEÓRICA E BIBLIOGRAFIA

2.1. Folhas-de-Flandres

A folha-de-flandres é um laminado constituído por uma folha de aço com baixo teor de carbono e de baixa espessura, revestida em ambas as faces, com espessuras iguais ou diferentes de estanho comercialmente puro. Por mais de um século a folha-de-flandres tem sido o material metálico mais utilizado na confecção de embalagens para conservas alimentícias, e atualmente, é também muito utilizada nos segmentos de bebidas e produtos químicos.

A embalagem metálica com folha-de-flandres destinada ao acondicionamento de alimentos e bebidas preenche perfeitamente os principais requisitos de hermeticidade, compatibilidade com o produto e resistência mecânica. A folha-de-flandres além destes requisitos tem uma boa soldabilidade, excelente superfície para impressão, não toxicidade, leveza e aparência agradável.

2.2. Processo de Fabricação das Folhas-de-Flandres

O processo de produção das folhas-de-flandres envolve várias operações metalúrgicas, de modo a se obter uma folha de aço com as características desejadas. Nas linhas de estanhamento eletrolítico esse substrato metálico recebe o revestimento de estanho, dando origem às folhas-de-flandres.

A Figura 2.1 apresenta um exemplo de um tanque de eletrodeposição de estanho pelo processo eletrolítico.

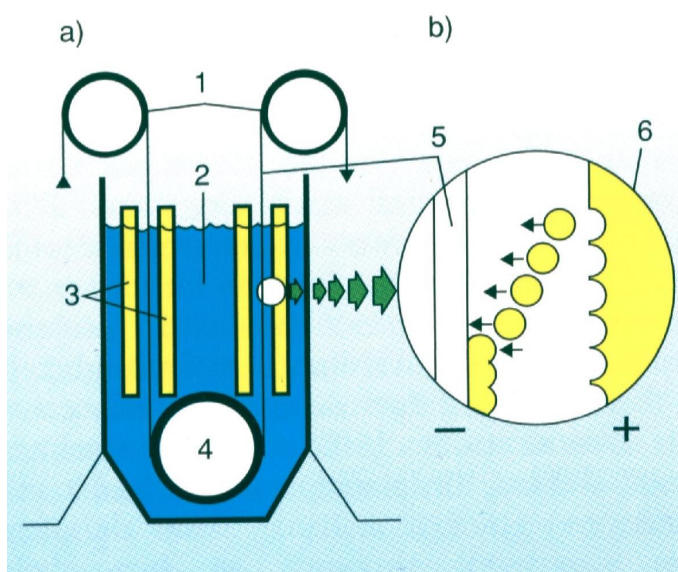


Figura 2.1. Eletrodeposição de Estanho pelo Processo Eletrolítico. (A) Imagem Completa: 1- Rolos Condutores, 2- Eletrólito, 3- Ânodos de Estanho, 4- Rolo Submerso. (B) Seção de Deposição: 5- Folha de Aço, 6- Ânodo de Estanho (ALEXANDER *et al.*, 2000).

No Brasil a produção de folha-de-flandres teve início em maio de 1948 e até dezembro de 1955 as folhas eram produzidas pelo processo de estanhagem por imersão à quente. Em janeiro de 1956, iniciou-se a produção de folhas-de-flandres pelo processo de estanhagem eletrolítica. Na produção de folhas-de-flandres utilizando o processo eletrolítico a economia de estanho é grande em relação ao processo de estanhagem a quente, pelo fato de que as camadas eletrodepositadas são mais uniformes e com menores espessuras de estanho.

2.3. Características das Camadas que Compõem a Folha-de-Flandres

Cortando-se transversalmente uma folha-de-flandres, o exame no Microscópio Óptico revelará as seguintes camadas, a partir da superfície como mostra a Figura 2.2.

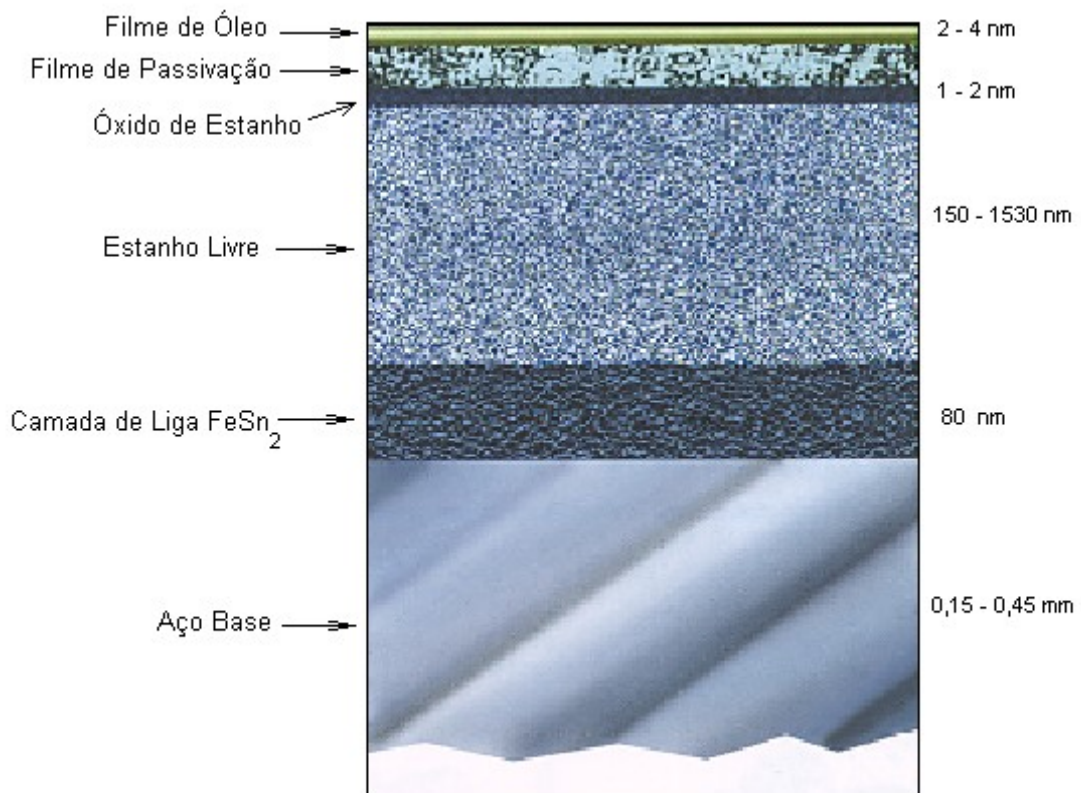


Figura 2.2. Desenho Esquemático das Camadas de uma Folha-de-Flandres (CSN, s.d.).

Na maioria das vezes além dessas cinco camadas, são aplicadas na superfície da folha-de-flandres as camadas de verniz e tinta de impressão (litografia). As latas de folhas-de-flandres produzidas sem a camada de verniz são conhecidas como latas brancas; quando não é aplicada a camada de tinta é utilizado o rótulo de papel na lata.

A seguir serão abordadas resumidamente algumas características das diferentes camadas que compõem a folha-de-flandres .

2.3.1. Aço-Base

O aço utilizado para na fabricação das folhas para embalagens metálicas é de baixo teor de carbono, com valores que variam de 0,04 a 0,15 %, conferindo ao aço boas propriedades de ductilidade, ou seja, capacidade de deformação sem se romper. Quanto

mais dúctil se deseja a folha e quanto maior a estampagem a que estará sujeita, menor deverá ser o teor de carbono.

A presença de fósforo e enxofre no aço-base é prejudicial, sendo sempre mantidos em limites baixos. O excesso de enxofre causa problemas na estampagem da folha, sendo controlado em teores de 0,010 a 0,040 %. A presença de fósforo provoca fragilidade a frio e diminui a resistência à corrosão, sendo comumente empregado a um valor máximo de 0,015 %. O teor de silício não deve ultrapassar de 0,01 a 0,025 %, pois a sua elevada concentração diminui a estampabilidade da folha. O cobre apresenta boa propriedade de proteção a corrosão externa em teores de 0,10 a 0,30 %; valores de cobre superiores a 0,5 % promovem o aumento da taxa de corrosão.

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

2.3.2. Camada de Liga de Ferro e Estanho - FeSn₂

Após o processo de eletrodeposição do estanho sobre o aço-base, a folha-de-flandres pode passar por um tratamento térmico em uma torre de refusão. Com efeito, ocorre um processo de difusão intermetálica e transferência de massa, dando origem a uma camada intermetálica de ferro/estanho na forma de FeSn₂.

As folhas-de-flandres destinadas à fabricação de embalagens por estiramento mecânico (latas DWI), não passam pela torre de refusão, visto que nessa aplicação é importante que todo o estanho depositado se mantenha na forma de estanho livre (efeito lubrificante desse metal). A formação da camada de liga FeSn₂ neste tipo de embalagem (latas DWI), ocorre durante a cura (secagem) do verniz interno.

2.3.3. Revestimento de Estanho

A camada de estanho produzida pelo processo eletrolítico pode apresentar várias espessuras, e de certa forma, está diretamente relacionada com a resistência à corrosão da folha-de-flandres. Essa característica é função da porosidade, continuidade e uniformidade do revestimento e da forma de cristalização do estanho.

As folhas-de-flandres eletrolíticas podem ser fabricadas com revestimento igual ou diferencial em relação às duas faces da folha. As especificações das folhas-de-flandres de revestimento igual, produzidas no mercado nacional encontram-se comercialmente disponíveis com revestimento de estanho igual por face de 1,1; 2,0; 2,8; 5,6; 8,4 e 11,2 g/m² e para as folhas com revestimento de estanho diferentes por face de 1,1/0; 2,8/1,0; 2,0/3,0; 5,6/2,8; 8,4/2,8; 8,4/5,6 e 11,2 /5,6 g/m².

As folhas-de-flandres com revestimento diferencial, ou seja, com maior massa de estanho em uma das faces, tem uma marcação diferente podendo ser no lado de maior ou menor revestimento. As folhas recebem uma marcação contínua, um procedimento que permite, de maneira simples, a correta identificação do revestimento de cada face. Na maioria dos casos, a face de maior revestimento fica no interior da lata, por conferir maior proteção ao produto, porém o inverso também pode ser aplicado quando: o meio externo for agressivo, na utilização de rótulos de papel ao invés de litografia e nas folhas destinadas à fabricação de embalagens por estiramento.

2.3.4. Tratamento de Passivação (Cromatização)

A aplicação do tratamento de passivação pode ser realizada na superfície da folha-de-flandres por deposição eletroquímica ou por imersão em solução de compostos de cromo. Este tratamento tem como finalidade melhorar a resistência à corrosão da camada de estanho impedindo o crescimento de óxidos de estanho e melhorar a aderência de

vernizes e tintas de impressão (litografia). Atualmente a Companhia Siderúrgica Nacional - CSN, utiliza quatro tipos de tratamento de passivação, conforme identificado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Tipos de Tratamento de Passivação Aplicados na Folha-de-Flandres.

IDENTIFICAÇÃO	FILME DE CROMO (mg/ m² / face)	OBSERVAÇÃO
Passivação química 300	1,0 - 2,0	Destina-se a embalagens que sofrerão estiramento.
Passivação eletrolítica 310	2,5 - 4,0	Destina-se a embalagens que terão a proteção com verniz da classe epóxi.
Passivação catódica 311	4,0 - 7,0	Destina-se a embalagens para usos gerais.
Passivação catódica 314	≥ 8,0	Destina-se a embalagens onde é necessária à resistência à manchas de sulfeto (produtos sulfurosos).

(Fonte: Catálogo de Produtos da CSN)

2.3.5. Camada de Óleo

O oleamento tem por finalidade facilitar o manuseio e o deslocamento das folhas-de-flandres nas linhas de produção, sendo uma proteção contra a abrasão, arranhões e riscos. A camada de óleo é aplicada por um processo eletrostático de forma uniformemente distribuída sobre a superfície da folha metálica com massas variando de 5 mg/m² a 20 mg/m². O óleo empregado na folha metálica deve ser apropriado para o uso de embalagens destinadas ao acondicionamento de alimentos, sendo os mais utilizados o óleo de sebacato de dioctila (DOS) ou o acetiltributylcitrate (ATBC).

2.3.6. Revestimentos Orgânicos (Vernizes) e Tintas de Impressão

Os revestimentos orgânicos utilizados para proteção interna e externa das embalagens metálicas vêm desempenhando um papel de suma importância na vida útil ou vida-de-prateleira de conservas alimentícias.

A utilização do revestimento orgânico permite o uso de folhas metálicas com menor revestimento de estanho, e quando aplicados internamente nas embalagens evita o contato da folha-de-flandres com o produto acondicionado, minimizando de certa forma o processo corrosivo da embalagem. A utilização dos revestimentos orgânicos visa uma redução de custo da embalagem e economia de material sem comprometer a qualidade do produto acondicionado.

Os vernizes são basicamente soluções ou dispersões de resinas orgânicas naturais ou sintéticas, pigmentadas ou não, em solventes. As resinas básicas utilizadas na composição dos vernizes são as das seguintes classes: oleoresinosas, fenólicas, epóxi, vinílicas, acrílicas ou uréicas. 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 quando entram em contato com alimentos não devem possuir nenhum risco tóxico, nem alterar 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 e de sua resistência mecânica.

As tintas de impressão têm influência na resistência à corrosão externa e na estética da embalagem, possibilitando ações de propaganda e marketing do produto acondicionado.

2.4. Processo de Fabricação de Latas DWI de Aço

As embalagens DWI foram introduzidas comercialmente em 1964 nos EUA, pela Reynolds Metals, totalmente em alumínio. As latas fabricadas em aço surgiram de 10 a 15 anos depois, como fruto do trabalho das grandes siderúrgicas americanas e européias no desenvolvimento de folhas-de-flandres com elevado nível de limpeza interna, faixas restritas de variação de espessura e propriedades mecânicas compatíveis com o processo de grande deformação.

Cortando-se transversalmente uma lata DWI, o exame no Microscópio Óptico revelará as seguintes camadas, a partir da superfície de litografia como mostra a Figura 2.3.

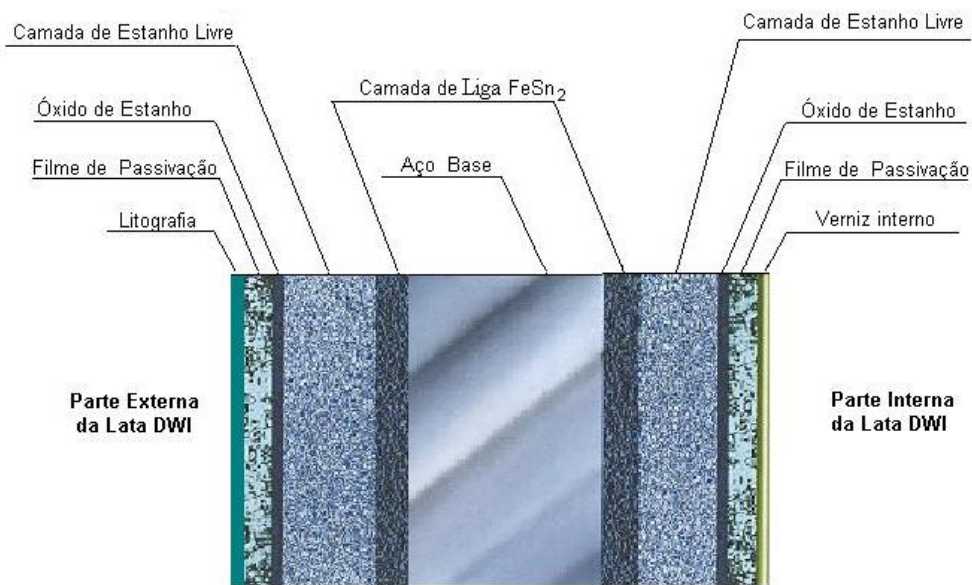


Figura 2.3. Desenho Ilustrativo do Corte Transversal de uma Lata DWI Produzida com Folha-de-Flandres

Na fabricação das latas DWI em aço, a folha-de-flandres é inicialmente levada ao processo de estampagem ou embutimento, formando um copo (blank) de espessura e diâmetros definidos, conforme ilustrado no desenho esquemático da Figura 2.4.

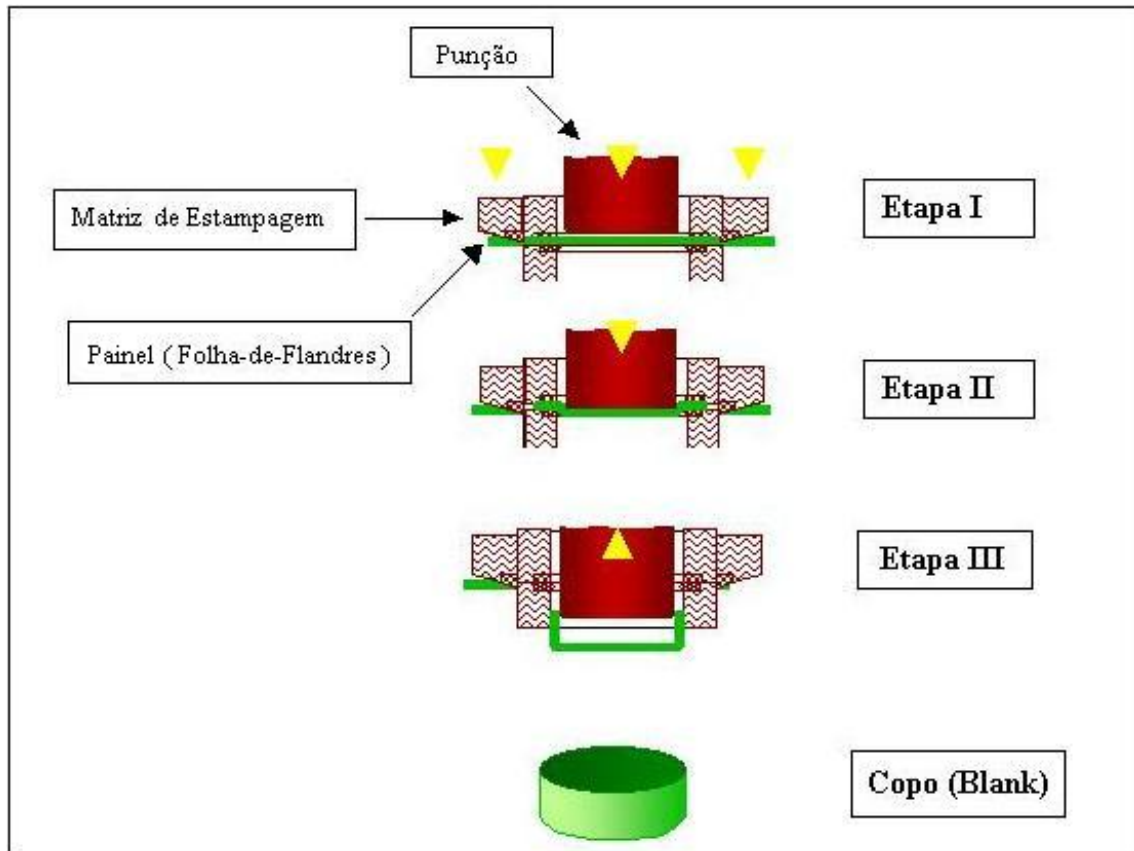


Figura 2.4. Desenho Esquemático das Diversas Etapas do Processo de Embutimento dos Copos.

Posteriormente, os copos são transportados para os “bodymakers” para a operação de estiramento a uma velocidade de 120 a 180 copos por minuto. A conformação da lata é executada num único golpe do punção sob intensa lubrificação, levando a parede do copo a um afinamento progressivo através de um conjunto de matrizes (anéis) com diâmetros sucessivamente menores, até que no final do curso encontra-se a matriz de conformação do fundo da lata. O fundo da lata é formado de forma a suportar a pressão interna inerente ao acondicionamento de bebidas, conforme apresentado na Figura 2.5.

No processo de refilamento a altura padronizada da lata é alcançada com o corte do material excedente após o estiramento. Em seguida as latas são encaminhadas a uma linha de lavagem e secagem. Após inspeção visual recebem um verniz externo de base e a litografia (pintura).

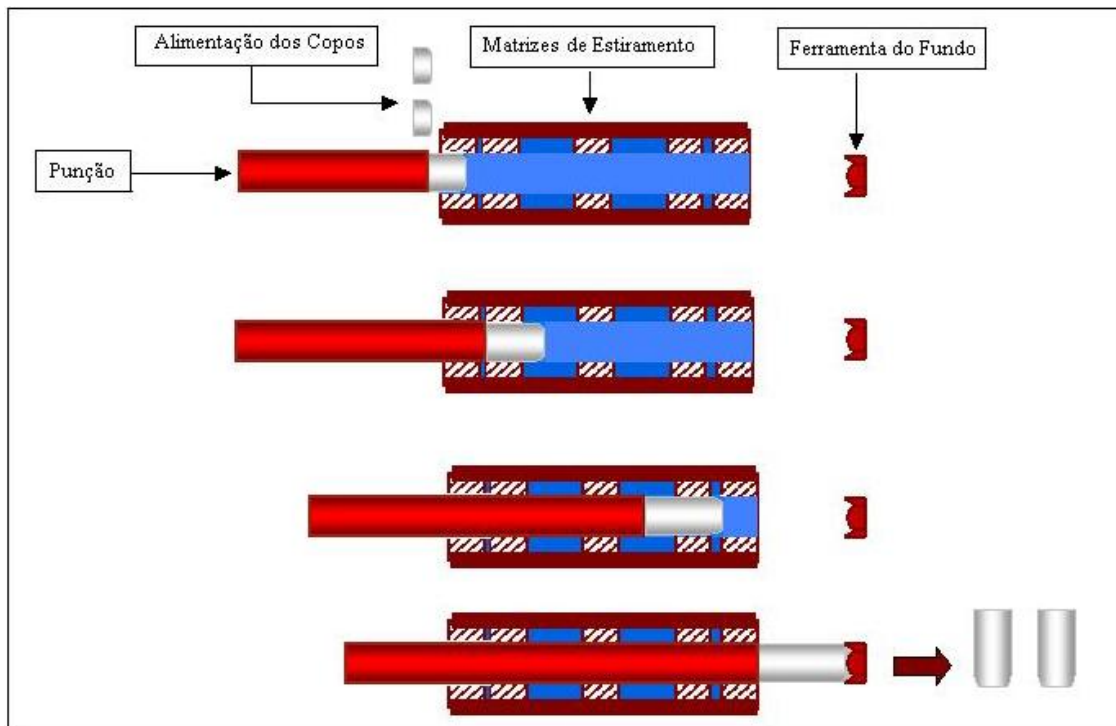


Figura 2.5. Sequência do Processo de Estiramento na Fabricação das Latas DWI.

O verniz interno é aplicado pelo sistema “spray” promovendo uma uniformidade e proteção interna à embalagem. A preparação do corpo para a fixação da tampa envolve as operações de conformação do “necking” (pescoço) e do flange. Estas operações são de extrema importância e precisão devido à baixa espessura do material, acompanhadas de um elevado grau de deformação já acumuladas no material .

Após a formação do flange as latas passam por uma inspeção final (“light tester”) através de um campo de luminosidade intenso e um sensor foto elétrico, que descarta as latas com furos e poros na parede e com variações do perfil e trincas na borda. As latas que não foram descartadas na inspeção final são acondicionadas em paletes e encaminhadas para as envasadoras.

Na envasadora as latas recebem o produto a ser envasado e são submetidas ao processo de recravação das tampas.

2.5. Recravação da Tampa e Vedante

A recravação é definida como a junção hermética formada pela interligação das extremidades da tampa e do corpo de uma lata, conforme esquematizada na Figura 2.6.

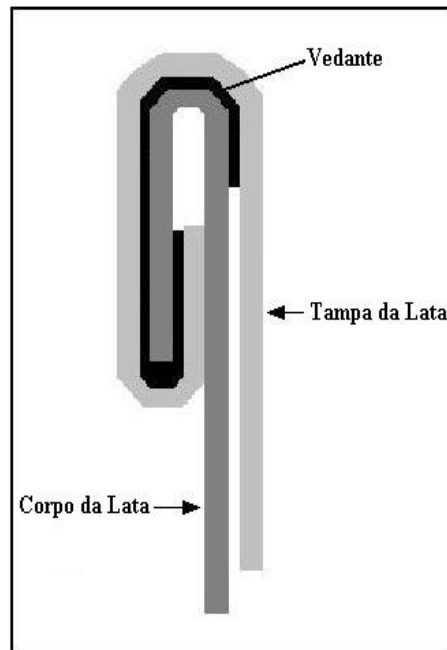


Figura 2.6. Desenho Esquemático do Processo de Recravação da Tampa.

Os compostos vedantes são materiais a base de borracha sintética utilizados na recravação da tampa das latas DWI, para preencher os espaços vazios, garantindo a hermeticidade, a integridade dos produtos enlatados e a manutenção do gás interno, no caso de bebidas.

O vedante em contato com o alimento não deve ser tóxico e nem transferir ao produto sabor ou odor. A falta de compatibilidade entre o vedante e o produto pode causar amolecimento e posterior escorrimento do mesmo, resultando em uma redução da eficiência de vedação, conseqüentemente, uma perda na integridade do produto. Para uma recravação de boa qualidade o uso de vedante em excesso é tão contra-indicado quanto o seu uso em quantidade insuficiente.

O vedante utilizado na operação de recravação da tampa pode ser colocado de duas maneiras na tampa. Para as tampas de alumínio utilizadas em latas de alumínio, é freqüente o emprego do vedante na posição “low on shoulder”, e para tampas de alumínio utilizadas em lata de aço, é freqüente o emprego do vedante na posição “high on shoulder”, conforme é esquematizado na Figura 2.7.

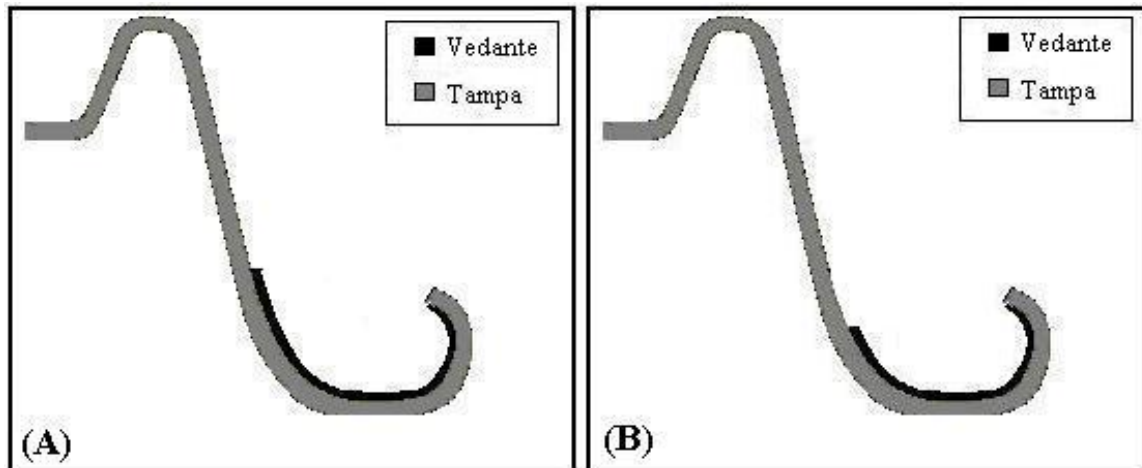


Figura 2.7. Desenho Esquemático da Aplicação do Vedante na Tampa.

(A) Vedante Aplicado na Posição “High on Shoulder”.

(B) Vedante Aplicado na Posição “Low on Shoulder”.

O vedante colocado na posição “high on shoulder” em latas de aço DWI, teoricamente tende a oferecer uma maior proteção nas áreas do verniz danificadas pelo processo de recravação da tampa, conforme esquematizado na Figura 2.8. A exposição da região de recravação ao líquido (bebida) envasado depende basicamente das propriedades de aderência do vedante no verniz aplicado na lata e da porosidade do vedante (DOLFING *et al.*, 1997).

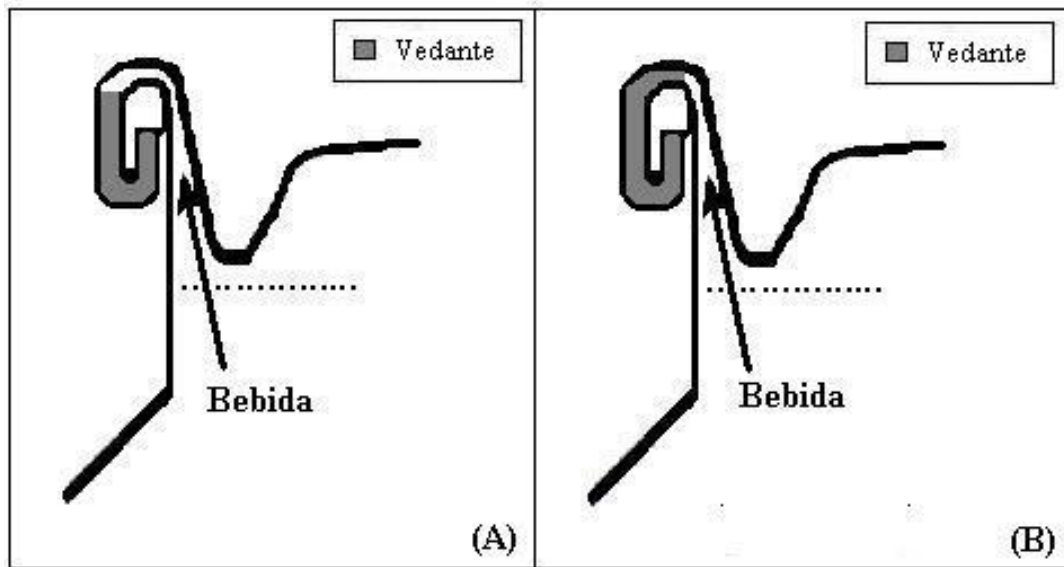


Figura 2.8. Desenho Esquemático da Região de Recravação Protegida pelo Vedante.

(A) Proteção do Vedante na Posição “Low on Shoulder”.

(B) Proteção do Vedante na Posição “High on Shoulder”.

Quando o vedante aplicado sobre a tampa não tem uma boa aderência sobre o corpo da lata, ele pode perfeitamente ser arrastado pelo flange da lata durante a operação de recravação, conforme esquematizado na Figura 2.9.

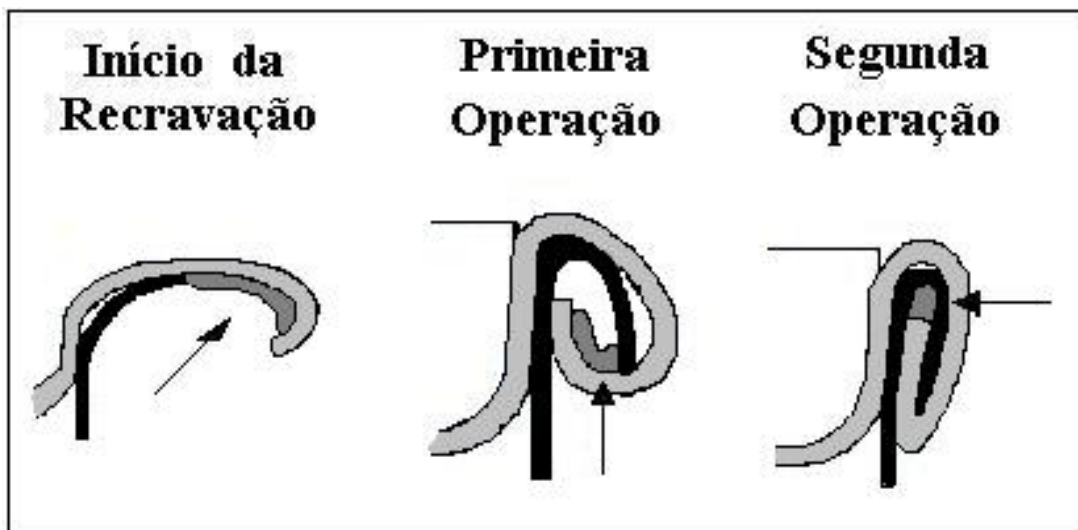


Figura 2.9. Sequência Esquemática da Operação de Recravação com Arraste do Vedante.

2.6. Técnicas Utilizadas para Avaliar a Resistência a Corrosão das Embalagens Metálicas.

A avaliação da resistência à corrosão das embalagens metálicas envolve diferentes técnicas e métodos e deve ser realizada visando garantir os padrões estabelecidos pelos órgãos de saúde pública e as características organolépticas do alimento envasado. Para o caso das latas DWI produzidas com folhas-de-flandres para envase de bebidas esse estudo de corrosão adquire uma importância ainda maior, visto que níveis extremamente pequenos de ferro migrado para a bebida (0,5 ppm) já podem comprometer o sabor da mesma (HOLLANDER, 1998).

Ainda que existam uma série de procedimentos realizados para a avaliação dos componentes das embalagens (metal, verniz, vedante), a análise do desempenho global do sistema sempre passa pela necessidade de realização de um estudo de vida de prateleira da embalagem envasada com o produto em questão, nas condições reais de uso. O maior inconveniente nesse tipo de trabalho está na necessidade de um longo tempo de estudo e na grande quantidade de material para a obtenção de resultados consistentes, o que é inviável para uma avaliação rápida e para ensaios de rotina nas indústrias.

Visto que o processo de corrosão das embalagens metálicas se fundamenta em um mecanismo eletroquímico, as técnicas eletroquímicas se apresentam como ferramentas úteis para a obtenção de informações quanto ao desempenho desses materiais. Com a aplicação dessas técnicas têm sido buscadas metodologias de trabalho que possibilitem avaliações rápidas desses sistemas, tanto sob o ponto de vista quantitativo quanto sob o ponto de vista de entendimento dos mecanismos envolvidos nos processos de interação das embalagens com os produtos envasados. Entretanto deve ser ressaltada a dificuldade dessa abordagem devido à complexidade desses materiais.

Dentre as técnicas eletroquímicas utilizando corrente contínua, a técnica de polarização tem sido utilizada por alguns autores, visando prever o desempenho das embalagens a longo prazo. Com efeito, um teste clássico para a avaliação da porosidade de vernizes internos aplicados em latas DWI produzidas com folhas-de-flandres consiste no preenchimento da lata com uma solução de sulfato de sódio a 2% e aplicação na mesma de uma diferença de potencial anódica de 6,3 V. Os valores de correntes obtidos guardam uma relação com a integridade do revestimento orgânico. Trata-se de um teste destrutivo, que pode introduzir defeitos à película orgânica devido à elevada diferença de potencial introduzida. Ensaio mais sofisticados envolvendo a determinação da resistência de polarização também têm sido aplicados às latas DWI. Como exemplo podemos citar o trabalho realizado por (DOLFING *et al.*, 1997). Nesse trabalho latas DWI produzidas com folhas-de-flandres envasadas com cerveja e refrigerante do tipo cola foram avaliadas nas posições normal (avaliação do corpo e fundo) e invertida (avaliação do corpo e do sistema de recravação da tampa). Foi possível constatar a existência de uma 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. Os autores evidenciaram também a relativa dispersão verificada em latas de um mesmo lote. Deve ser destacado que a determinação da resistência de polarização envolve o trabalho com baixos níveis de perturbação do sistema (polarizações da ordem de 20 mV), o que pode acarretar na geração de correntes muito pequenas, dificultando a obtenção de resultados consistentes.

Uma superfície metálica envernizada ou pintada comporta-se como um sistema que pode ser descrito por um circuito elétrico envolvendo capacitores e resistores. Assim, a quantificação desses componentes permite a obtenção de informações quanto ao desempenho do material, em termos de resistência à corrosão. A forma mais adequada de aquisição desses parâmetros tem sido através da técnica de impedância eletroquímica, que a princípio apresenta a potencialidade de separar os fenômenos relativos à película orgânica daqueles associados aos processos de transferência de carga na superfície metálica.

A penetração do eletrólito na camada de verniz aplicada internamente na lata provoca uma diminuição da resistência, e por sua vez um aumento da capacitância. Este aumento da capacitância indica uma penetração contínua de água, o que é prejudicial para a lata quando as propriedades isolantes do verniz devem ser mantidas. Do mesmo modo, uma diminuição da resistência pode estar associada com um aumento das áreas ativas do metal (FARIA *et al.*, 2000).

Devido a crescente utilização da técnica de impedância eletroquímica por parte dos pesquisadores em estudos de revestimentos orgânicos aplicados em embalagens metálicas, a seguir será abordada de forma sucinta a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

2.7. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, com a utilização de corrente alternada permite a aplicação de pequenos sinais não alterando as propriedades do sistema em estudo e evitando mudanças irreversíveis no mesmo. Além disso, permite o estudo em potenciais próximos do potencial de corrosão. Outras técnicas como as técnicas de corrente contínua para a medida da resistência de polarização e corrente de corrosão não são totalmente adequadas para metais envernizados devido à alta resistividade apresentada pela camada de verniz. Além disso, polarizações muito altas podem causar danos no revestimento orgânico mascarando os resultados.

O método de impedância consiste na aplicação de um sinal senoidal de pequena amplitude (em geral de 10 a 20 mV) em um amplo intervalo de frequências, analisando-se a resposta do sistema a esta perturbação. A aplicação do sinal senoidal pode ser efetuada a partir de uma célula convencional constituída pelo eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo e um eletrodo de referência, com um analisador de resposta 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 t de acordo com a expressão:

$$\Delta E = E_0 \cdot \text{sen } \omega \cdot t , \quad (1)$$

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:

$$\Delta I = I_0 \cdot \text{sen } (\omega t + \varphi) , \quad (2)$$

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:

$$\Delta E = Z \cdot \Delta I , \quad (3)$$

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:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z'' , \quad (4)$$

onde: $j = \sqrt{-1}$

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 (Figura 2.10), 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 (Figura 2.11).

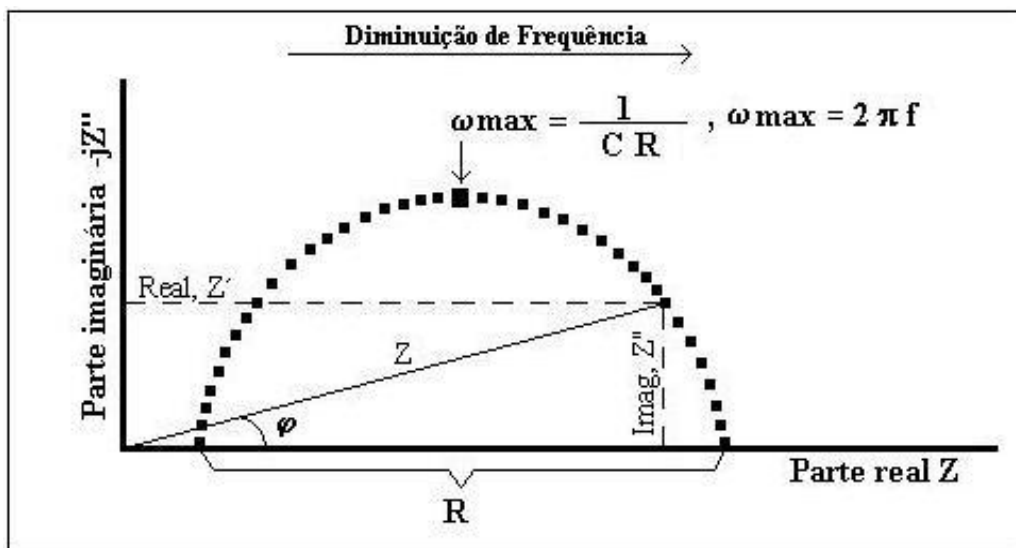


Figura 2.10. Diagrama de Nyquist Para um Sistema Eletroquímico Simples (APPLICATION NOTE AC1, 1989).

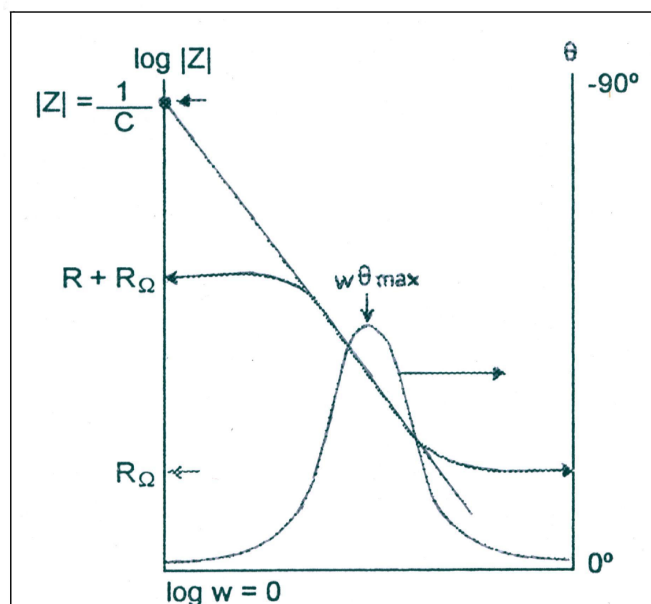


Figura 2.11. Diagrama de Bode Para um Sistema Eletroquímico Simples (APPLICATION NOTE AC1, 1989).

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:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (5)$$

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

$$\varphi = \text{arc tg} = \frac{Z''}{Z'} \quad (6)$$

Os valores de capacitâncias são calculados através da fórmula:

$$C = \frac{1}{R \cdot \omega \max} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot f \max} \quad (7)$$

2.8. Revisão da Literatura

Buscando avaliar as variações de impedância muitos pesquisadores, consideram um circuito equivalente, isto é, uma combinação de elementos de um circuito elétrico, como uma forma de obter uma resposta similar ao do sistema em estudo.

De acordo com (MONTANARI *et al.*, s.d.) se o eletrodo de trabalho consistir de um metal revestido com um filme orgânico, o circuito equivalente pode ser representado como na Figura 2.12. Com a possibilidade de um processo de corrosão controlado por difusão, a introdução da impedância de Warburg (Z_w), conduz ao circuito representado na Figura 2.13.

Como a interpretação dos resultados de impedância nem sempre é uma tarefa simples, a técnica de Impedância Eletroquímica permite a construção de diferentes circuitos elétricos buscando uma resposta similar ao processo corrosivo em estudo.

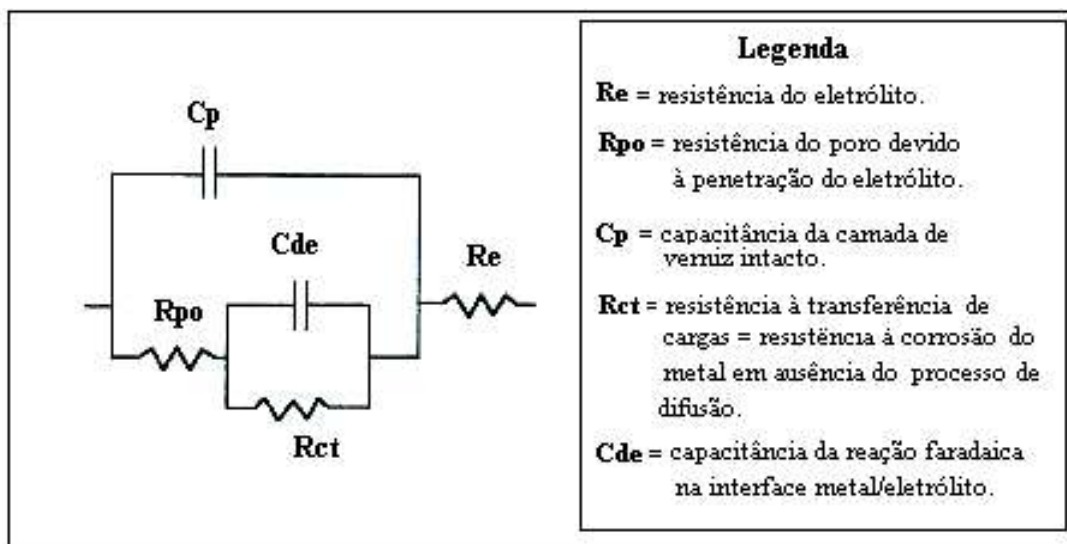


Figura 2.12. Circuito Equivalente Para um Metal Revestido Com um Filme Orgânico (MONTANARI *et al.*, s.d.).

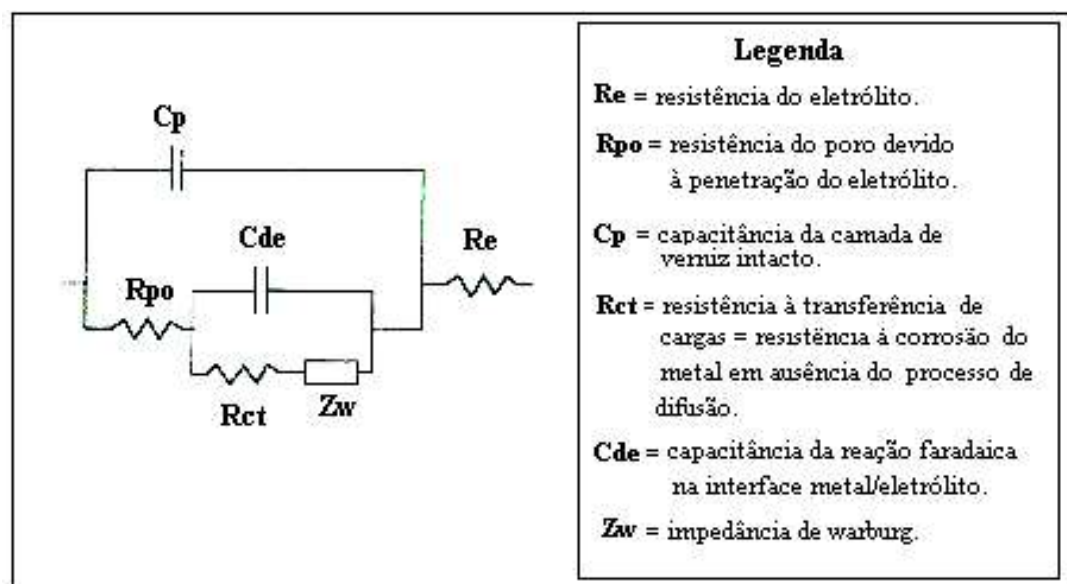


Figura 2.13. Circuito Equivalente Para um Metal Revestido com Processo de Corrosão Controlado por Difusão (MONTANARI *et al.*, s.d.).

BASTIDAS *et al.* (1995) avaliaram as propriedades de proteção do revestimento orgânico epóxi-fenólico, aplicado internamente em embalagens alimentícias feitas com folhas-de-flandres. Utilizou-se a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para avaliar medidas relativas à proteção deste verniz aplicado em diferentes camadas (8 g/m^2 , 7 g/m^2 e 16 g/m^2). A análise de absorção atômica foi utilizada para determinar a migração metálica de ferro e estanho. Os autores efetuaram as medidas de impedância utilizando a própria lata como eletrodo de trabalho e célula eletroquímica, onde o autor menciona a questão da heterogeneidade das latas devido à porosidade do filme, a proteção da recavação e aos defeitos originados no processo de fabricação. Para avaliar os diagramas de Nyquist obtidos pelos ensaios de impedância eletroquímica foi utilizado o circuito representado na Figura 2.14. A partir dos 90 dias de estocagem, o diagrama de Nyquist definiu-se com um arco capacitivo em frequências altas, um arco capacitivo em frequências baixas e uma reta característica do processo de difusão. De acordo com os autores o arco a altas frequências representa as propriedades da camada do verniz e o arco a baixas frequências é representativo das propriedades da interface verniz-metal. 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), apresentaram os melhores resultados entre os quatro tipos de latas estudadas.

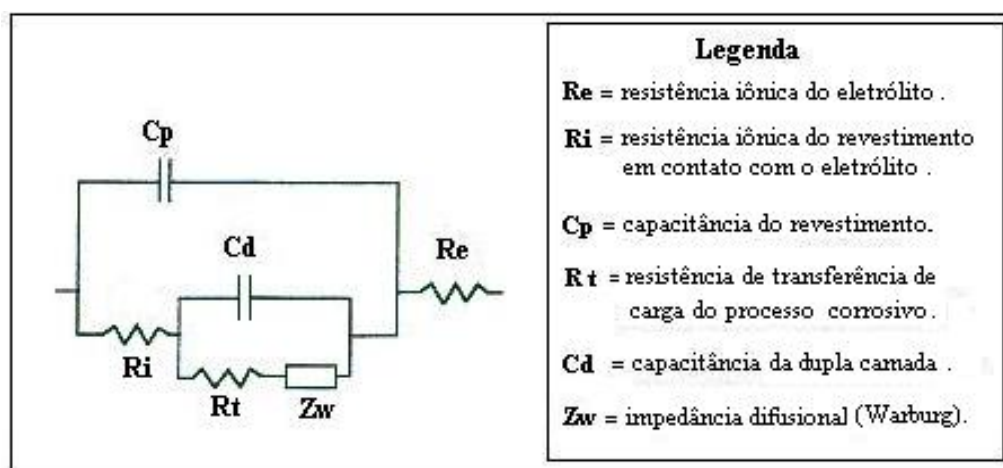


Figura 2.14. Circuito Equivalente Para o Sistema Metal / Verniz / Eletrólito.

CATALÁ *et al.* (1998) utilizaram a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para avaliar a proteção dos vernizes aplicados sobre a folha-de-flandres com 5,6 g/m² de estanho por face utilizadas em latas de atum e mexilhões em diferentes condições de aplicações do tratamento de passivação e diferentes camadas de verniz epóxi-fenólico (9,0 g/m² e 18,0 g/m²). Os autores efetuaram as medidas de impedância utilizando a própria lata como eletrodo de trabalho e célula eletroquímica. Para avaliar os diagramas de Nyquist obtidos pelos ensaios de impedância eletroquímica foi utilizado o circuito representado na Figura 2.15. No geral, durante o período de estocagem ocorreu uma diminuição da resistência e um aumento da capacitância. De acordo com os autores os valores de resistência estão diretamente relacionados com a impermeabilidade do verniz, e os valores de capacitância, em grande parte, estão relacionados com a absorção de água pelo verniz. O autor enfatiza que estes dois parâmetros mostram perfeitamente as propriedades de proteção do verniz. As latas com a camada de 18 g/m² de verniz, apresentaram uma melhor resistência ao processo corrosivo devido a sua maior camada de revestimento. Nenhuma relação foi observada entre os quatros tratamentos de passivação aplicados na folha-de-flandres com as propriedades de resistência à corrosão dos dois sistemas de envernizamento. Neste artigo, quanto mais tarde os diagramas de Nyquist se apresentaram com dois arcos capacitivos (uma arco em frequências altas e um arco em frequências baixas) melhor foi o sistema.

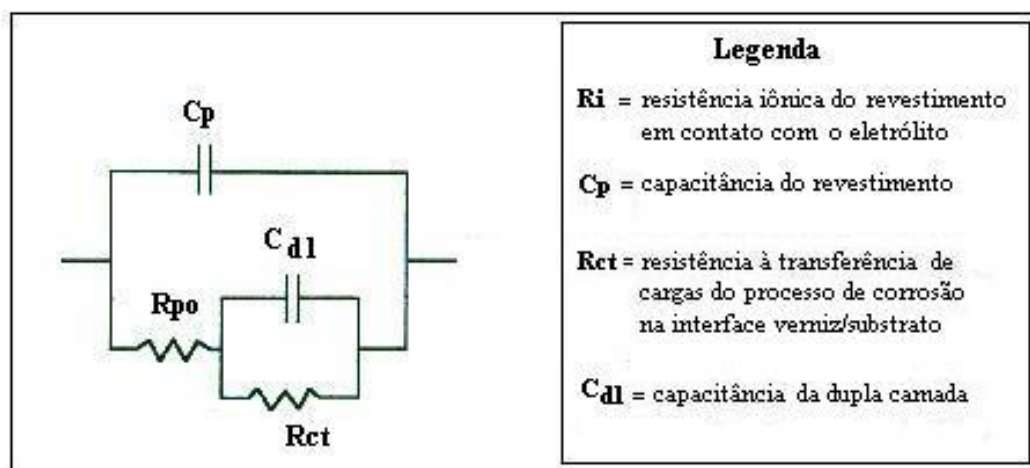


Figura 2.15. Circuito Equivalente Para o Sistema Metal / Verniz / Eletrólito.

NASCIMENTO *et al.* (1996) utilizaram a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para avaliar a proteção dos vernizes aplicados sobre a folha-de-flandres com revestimento nominal de estanho de 2,8 g/m² e um filme de passivação de 7 mg/m² de cromo total, em função das condições de aplicação e cura dos vernizes. Foram avaliados dois tipos de vernizes, epóxi-fenólico e epóxi-úrea-fenolado em diferentes condições simulando as operações de esterilização e deformações mecânicas efetuadas no processo de fabricação da lata e/ou acondicionamento dos produtos. O eletrólito utilizado foi uma solução de ácido cítrico 0,01 M, citrato de sódio 0,01 M e cloreto de sódio 0,15 M em pH 4. Os diagramas de Nyquist apresentaram um único arco capacitivo para pequenos períodos de imersão das amostras, e após tempos de imersão maiores surgiram outros arcos, que segundo os autores, estão relacionados com processos faradaicos. Os autores concluíram que os resultados obtidos nos ensaios de imersão simples mostraram que o verniz epóxi-fenólico apresentou um melhor comportamento comparado ao desempenho do epóxi-úrea-fenolado. O tratamento de esterilização pode ser encarado como um teste para acelerar a corrosão, que conforme os autores mostrou-se danoso para todas as situações ensaiadas, em especial para o verniz epóxi-úrea-fenolado. Os vernizes não pioraram o desempenho com a deformação mecânica introduzida neste trabalho, sugerindo que os mesmos são flexíveis o suficiente para resistir às condições de fabricação das latas.

SANTOS & ARAÚJO (1998), utilizaram a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para avaliar a proteção dos vernizes aplicados sobre a folha-de-flandres com 5,6 g/m² de estanho por face, utilizadas em latas de ervilhas e extrato de tomate. As medidas de impedância foram realizadas após a remoção do alimento para a análise da migração metálica e preenchimento das latas com a solução de ácido cítrico/citrato/cloreto. Foram avaliados dois tipos de envernizamento: epóxi-uréia/epóxi-fenólico (sistema 1) aplicado num sistema de dupla camada e epóxi-epóxiéster (sistema 2) aplicado numa única camada. As latas foram estocadas durante 3 meses a 40°C. Verificou-se, para o caso da ervilha, níveis de capacitância sempre inferiores a 1,0x10⁺⁵ nF, com o sistema 2 apresentando valores ligeiramente maiores em relação ao sistema 1. Para o caso das latas envasadas com extrato de tomate, as capacitâncias apresentaram valores mais

elevados, devido à maior agressividade do produto. Nessa situação o melhor desempenho do sistema 1 se mostrou ainda mais evidente quando comparado com o sistema 2. Nas condições avaliadas, o sistema epóxi-uréia/epóxi-fenólico apresentou um maior grau de proteção, mas conforme os autores o sistema epóxi-epóxiéster se mostrou viável, sobretudo para períodos de estocagem curtos. Os resultados obtidos foram compatíveis com a avaliação visual interna das embalagens.

FARIA *et al.* (2000), avaliaram o desempenho de folha-de-flandres com diferentes especificações no acondicionamento de palmito pupunha por meio da aplicação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, acompanhada da estocagem do produto enlatado a 35°C e a temperatura ambiente. Foram avaliados três modelos de lata fabricadas com diferentes revestimentos nominal de estanho interno 2,8; 5,6 e 8,4 g/m² e revestidas internamente com verniz epóxi-fenólico. Foi avaliado também um outro modelo de lata com 5,6 g/m² de estanho e revestida internamente com verniz poliéster. Parâmetros físicos, metais dissolvidos no produto, aspecto visual interno das embalagens e a qualidade sensorial do produto foram monitorados durante a estocagem, buscando-se correlacionar o teor de ferro, que se incorpora ao produto como consequência dos processos corrosivos, com a percepção do sabor metálico no produto. As latas foram utilizadas como célula eletroquímica e eletrodo de trabalho ao mesmo tempo e os espectros de impedância eletroquímica foram analisados na forma de diagrama de Bode para o ângulo de fase, sendo os valores de frequência a 60° tomados como parâmetros de comparação das latas estudadas. De acordo com os autores os resultados obtidos permitiram concluir que a técnica de impedância eletroquímica é capaz de prever diferenças no desempenho de diferentes embalagens, podendo até mesmo identificar diferenças nos mecanismos de corrosão que se desenvolvem durante a estocagem.

TAIT & MAIER *et al.* (1990) utilizaram a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para prever o tempo de vida útil de embalagens fabricadas em folhas-de-flandres envernizadas para latas de aerossol, ou seja, os autores compararam dados de

impedância eletroquímica com os dados de testes de estocagem (prateleira). Os autores utilizaram a resistência de transferência de carga e a capacitância como parâmetros para prever a vida útil das embalagens. Para os revestimentos orgânicos, com valores de capacitância (C) menores que 1 nF/cm^2 e resistência à transferência de carga (R_{ct}) maiores que $1,0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, durante os 100 dias de estocagem, os autores verificaram uma vida útil das embalagens superior a dois anos. Por outro lado, os revestimentos orgânicos onde R_{ct} apresenta valores menores que $1,0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ durante 100 dias de exposição, a vida útil da embalagem corresponde a menos que um ano. Os autores enfatizaram o problema da heterogeneidade das amostras, o que provocou variações nos resultados obtidos, entretanto, os valores dos parâmetros mostraram-se de acordo com a inspeção visual das amostras.

JUNGLES *et al.* (1992) realizaram um trabalho utilizando a EIS para estudar vários parâmetros relacionados ao sistema verniz/ folha-de-flandres. Os autores efetuaram as medidas de impedância utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho uma amostra de folha-de-flandres envernizada com uma área superficial de 20 cm^2 contendo como eletrólito uma solução aquosa de ácido-cítrico 0,5%. Foram comparados os vernizes epóxi-fenólico e fenólico-poliéster, aplicados em folhas-de-flandres com camada nominal de estanho de $2,8 \text{ g/m}^2$, nada sendo mencionado em relação à espessura nominal do verniz. Para obter os parâmetros quantitativos que caracterizaram o grau de proteção do verniz (porosidade, adesão, característica dielétrica, permeabilidade), assim como o processo de transferência de carga (corrosão) que ocorre através dos poros e defeitos, foi utilizado o circuito representado na Figura 2.16. De acordo com os autores a presença de defeitos e a heterogeneidade na superfície do revestimento orgânico dificulta a interpretação dos resultados, comprovando a necessidade de trabalhar com um grande número de amostras. O sistema de revestimento com o verniz epóxi-fenólico, quando comparado com verniz fenólico-poliéster, apresentou menores valores de K_2 e maiores valores de R_2 , revelando que o verniz fenólico-poliéster é mais sensível a penetração do eletrólito. Após 100 h e 250 h de imersão os maiores valores obtidos para K_3 e K_2 encontrados para o verniz fenólico-poliéster, caracterizaram sua maior permeabilidade e maior porosidade, favorecendo o processo corrosivo.

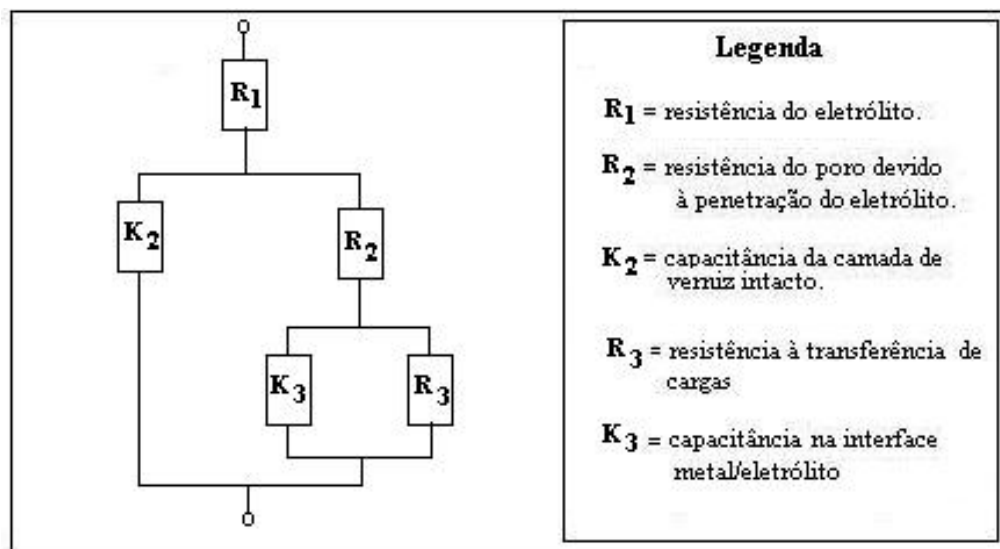


Figura 2.16. Circuito Equivalente Para um Metal Revestido com um Filme Orgânico.

MONTANARI *et al.* (1992) avaliaram a eficiência protetora dos revestimentos orgânicos aplicados internamente nas latas destinadas ao acondicionamento de alimentos, utilizando a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Foram avaliados dois tipos de vernizes aplicados sobre duas condições diferentes de folha-de-flandres. Nas folhas com $5,6 \text{ g/m}^2$ de estanho nominal foram aplicados os vernizes epóxi-fenólico (camadas de $9,0 \text{ g/m}^2$ e $15,4 \text{ g/m}^2$) e poliéster (camada de $14,3 \text{ g/m}^2$). Nas folhas com $5,0 \text{ g/m}^2$ de estanho nominal foi aplicado o verniz epóxi-fenólico com camadas de $8,7 \text{ g/m}^2$ e $15,2 \text{ g/m}^2$. De acordo com os autores, após 3 horas de imersão verifica-se para a amostra com o verniz poliéster valores de resistência da ordem de $1,0 \times 10^{+3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ e valores de capacitância em torno de $1,0 \times 10^{-5} \text{ F/cm}^2$. Neste mesmo período de imersão de 3 horas, verifica-se para o verniz epóxi-fenólico valores de resistência e capacitância da ordem de $1,0 \times 10^{+4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $1,0 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$, respectivamente. Os autores enfatizam que a baixa resistência à corrosão do verniz poliéster, ocorre devido à sua baixa aderência na folha-de-flandres. No geral, a amostra revestida com o verniz epóxi-fenólico ($9,0 \text{ g/m}^2$) foi a que apresentou menores valores de capacitância, e de acordo com os autores, foi a que apresentou o melhor desempenho. Dos resultados obtidos, os autores concluíram que a qualidade do revestimento orgânico depende de vários fatores e a natureza do verniz parece influenciar, significativamente, no comportamento das latas em relação à corrosão.

MONTANARI *et al.* (1996) utilizaram a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para avaliar a proteção dos vernizes aplicados em laboratório sobre a folha-de-flandres com revestimento nominal de estanho de 2,8 g/m². Foram avaliados vernizes epóxi-fenólico contendo 5,6 g/m² e 4,5 g/m². Para avaliar os diagramas de Bode obtidos pelos ensaios de impedância eletroquímica foi utilizado o circuito equivalente na Figura 2.12 (página 24). Após 100 horas de imersão em solução de ácido cítrico 5%, observou-se para a amostra com 5,6 g/m² de verniz um valor de resistência (R_{po}) de 1,9x10⁺⁵ Ω.cm² e um valor de capacitância (C_p) de 4,22 x10⁻⁸ F/cm². A amostra com 4,5 g/m² de verniz exibiu um valor de resistência (R_{po}) de 6,81x10⁺⁴ Ω.cm² e um valor de capacitância (C_p) de 2,67x10⁻⁶ F/cm². De acordo com os autores, comparando os valores de capacitância (C_p), verifica-se uma maior impermeabilidade da amostra com 5,6 g/m² de verniz, e uma maior penetração do eletrólito na amostra com 4,5 g/m² de verniz. Neste artigo, já era previsto este resultado devido a maior camada de verniz de 5,6 g/m² aplicado sobre a folha-de-flandres.

GRANDLE & TAYLOR *et al.* (1994) avaliaram a proteção dos vernizes aplicados em latas DWI fabricadas com alumínio utilizando a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Foram avaliados vernizes epóxi-acrílico aplicados internamente nas latas com uma 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: a lata como eletrodo de trabalho, uma platina cilíndrica como contra eletrodo e o eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência. O eletrólito utilizado para os ensaios foi uma solução de NaCl, 3,5 (%) diluído em água, e ajustado para pH 3,0 com ácido acético. As latas foram preenchidas com 225 mL do eletrólito. De acordo com os autores, a solução utilizada para os ensaios representa a agressividade do produto alimentício permitindo uma comparação entre os ensaios de impedância eletroquímica e a análise visual durante um período razoável de tempo. Para avaliar os diagramas de Bode e de Nyquist obtidos pelos ensaios de impedância eletroquímica foi utilizado o circuito equivalente na Figura 2.17. Os parâmetros utilizados para comparação foram, R_{poro} (resistência de poro devido à penetração do eletrólito), C_c

(capacitância da camada de verniz) e o valor da impedância (Z) na faixa de frequência 0,01 a 0,05 Hz. Após 11 dias de imersão, as latas com 4,3 μm de verniz obtiveram um melhor desempenho com maiores valores de R_{poro} e menores valores de C_c , quando comparada com as outras amostras. Após 5 dias de imersão as latas com 2,8 e 3,2 μm apresentaram pontos de corrosão visíveis, enquanto que, as latas com 4,3 μm de verniz não exibiram nenhum ponto de corrosão visível. Os valores de impedância nas latas com 2,8 μm de verniz, apresentaram uma grande diminuição durante o período de estocagem. Para as latas com 3,2 μm de verniz, ocorreu uma ligeira diminuição nos valores de impedância, enquanto que, nas latas com 4,3 μm ocorreu um aumento nos valores de impedância. De acordo com os autores, a partir do quinto dia de imersão já foi possível verificar o melhor desempenho das latas com 4,3 μm , em relação às latas com 2,8 e 3,2 μm .

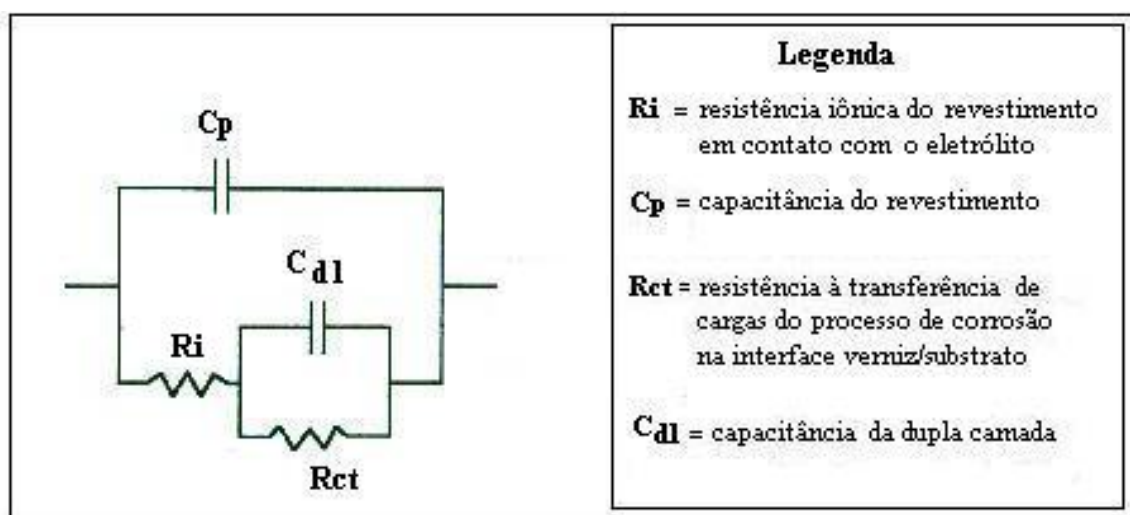


Figura 2.17. Circuito Equivalente Para o Sistema Metal / Verniz / Eletrólito.

Segundo os autores a capacitância do verniz (C_c) e a resistência do poro (R_{poro}) não são parâmetros mais adequados para se avaliar o comportamento das latas DWI em alumínio. Para os autores o melhor parâmetro de trabalho foi a impedância na faixa de 0,01 a 0,05 Hz. Essa faixa de frequência inclui a impedância da cobertura orgânica e do óxido de alumínio, mas não inclui os processos difusionais de difícil interpretação.

HOLLAENDER & BRANDSCH *et al.* (1995) realizaram um estudo utilizando a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para avaliar nas embalagens metálicas feitas com alumínio e/ou aço a influência de parâmetros como: estado da superfície metálica, tratamento de esterilização, tratamento de passivação, processo de embutimento mecânico e propriedades dos vernizes (porosidade, aderência, estabilidade mecânica e resistência química). No estudo com as latas de duas peças, utilizou-se amostras de folha-de-flandres de quatro diferentes tipos de tratamentos de passivação. Todos os tipos de amostras foram revestidas internamente com 5 g/m² de epóxi-fenólico e separadas em quatro grupos distintos: folhas esterilizadas, folhas não esterilizadas, copos esterilizados e copos não esterilizados. As folhas e copos que não passaram pelo processo de esterilização e tratamento de passivação química, obtiveram os menores valores de capacitância: 39 nF e 59 nF, respectivamente. De acordo com os autores, o processo de esterilização e embutimento para formar o copo exibem um alto potencial de dano na superfície da folha. Os autores concluíram que a técnica de impedância eletroquímica mostra informações detalhadas da superfície do material envernizado e a sua aplicação é necessária para um elo entre as atividades de pesquisas e necessidades da indústria.

DOLFING *et al.* (1997) estudaram o efeito da aplicação do vedante sobre a vida de prateleira de latas DWI de aço. Todas as latas utilizadas no trabalho foram fabricadas com folha-de-flandres e revestidas internamente com verniz do tipo PVC-Free. As tampas utilizadas nas latas foram de liga de alumínio revestidas com verniz do tipo organosol. Dois diferentes tipos de vedantes foram aplicados na tampa; um vedante a base de água e um vedante a base de solvente. As latas foram envasadas com refrigerante do tipo cola e estocadas na posição normal (tampa para cima), e na posição invertida (tampa para baixo), durante um período de seis meses a uma temperatura de 20°C. Foram realizadas análises de ferro migrado para o refrigerante no terceiro e sexto mês de estocagem.

O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, os dois tipos de vedantes foram aplicados em latas de aço com tampa de alumínio da liga 202 em duas condições diferentes de aperto na recravação da tampa, produzindo quatro diferentes lotes de latas.

Nos lotes 1 e 2 foi utilizado o vedante a base de solvente com uma recravação apertada e uma recravação frouxa, respectivamente. Nos lotes 3 e 4 foi utilizado o vedante a base de água com uma recravação apertada e uma recravação frouxa, respectivamente. Os resultados na análise de ferro revelaram maiores valores de migração desse metal para o vedante a base de solvente em relação ao vedante a base de água. As condições com a recravação apertada revelaram menores valores no teor de ferro, em relação a condição de recravação frouxa. Medidas de resistência de polarização (R_p) foram realizadas nas latas, sendo observada uma coerência com os resultados das análises de ferro.

Na segunda etapa, o vedante a base de água foi aplicado em latas de aço com tampa de alumínio da liga 206 em quatro condições diferentes. Nas condições 1 e 2 utilizou-se o vedante na posição “high on shoulder”, com a recravação apertada e com a recravação frouxa, respectivamente. Na condição 3 e 4 utilizou-se diferentes quantidades de vedante na posição “low on shoulder” com a recravação frouxa. De acordo com os autores, nas condições em que o vedante ficou na posição “high on shoulder” houve menores valores de migração de ferro, em relação ao vedante aplicado na posição “low on shoulder”. Medidas de resistência a polarização (R_p) foram realizadas nas latas, onde novamente observou-se uma correlação com os resultados das análises de ferro migrado.

Os autores concluíram que o vedante colocado na posição “high on shoulder” possibilita a obtenção de embalagens com alto padrão de qualidade, mesmo com uma condição de recravação frouxa. Isso se verificou porque, danos provocados no verniz durante a recravação da tampa, podem ser protegidos pelo vedante colocado na posição “high on shoulder”. Deve ser destacado que as características de porosidade e aderência do verniz da lata também influenciam no desempenho do sistema. Nada foi revelado sobre o estudo das latas na posição invertida, os autores apenas descreveram que o resultado encontrado nesta posição foi semelhante aos resultados encontrados para a posição normal (tampa para cima), obtendo as mesmas conclusões.

HOLLANDER (1998) utilizou a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica associada com a migração de ferro para avaliar latas DWI de aço armazenadas com cerveja durante um período de 6 meses a 23°C. Neste artigo o autor descreve que em latas de aço ocorrem dois processos corrosivos. O primeiro ataque corrosivo é consequência de um ataque localizado (desenvolvimento por pites). Neste caso, torna-se severo quando o ataque corrosivo ocorre em algumas latas comprometendo o palete. O outro processo corrosivo é identificado quando os limites sensoriais da bebida são alterados pela migração de ferro. Isso porque o ferro em concentrações inferiores a 1 ppm promove alterações de sabor nas bebidas (refrigerantes e cervejas). O autor descreve em seu trabalho que a presença de pequenas fissuras na região do flange do corpo da lata, provocadas pelo esforço mecânico da recravação, e a presença de micrósoros no verniz aplicado internamente, são os locais na lata de maior migração de ferro.

Para a avaliação do envernizamento interno das latas DWI, o autor desenvolveu um teste de rotina para ensaios rápidos em um número suficiente de amostras (latas). Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados na faixa de frequência de 1 kHz a 1 Hz, utilizando a lata como eletrodo de trabalho e célula eletroquímica ao mesmo tempo e a cerveja como eletrólito. De acordo com o autor, a impedância a 1 kHz foi aceita como uma medida da espessura do verniz (comparando as capacitâncias do verniz) e o ângulo de fase a 1 Hz como uma indicação da atividade corrosiva (desvios de -90° em direção a 0°). Os resultados da migração de ferro permitiram que o autor classificasse as séries de latas da seguinte maneira: boas (100% das latas com valores abaixo de 0,2 ppm de ferro), moderadas (80% das latas com valores abaixo de 0,2 ppm) e crítica (80% das latas com valores acima de 0,3 ppm).

O autor afirma que a utilização da técnica de impedância eletroquímica permite a obtenção de informações “relativas” à compatibilidade do corpo da lata com a tampa, no que diz respeito a parâmetros de recravação e colocação do vedante. De acordo com o autor, comparando os valores iniciais do ângulo de fase na frequência de 1 Hz com os valores medidos após seis meses de estocagem, foi possível verificar o verniz interno com melhor desempenho.

Essa revisão bibliográfica mostra a existência de vários trabalhos utilizando as técnicas eletroquímicas, sobretudo a impedância eletroquímica, no estudo da interação embalagem/produto envasado. Essas publicações têm procurado associar os parâmetros extraídos das medidas eletroquímicas com as características protetores dos revestimentos orgânicos aplicados em embalagens. Dentre estas técnicas a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica tem mostrado elevado potencial.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1. Materiais

As latas estudadas foram fornecidas pela companhia Metalic Nordeste S.A, a partir de folhas-de-flandres fornecidas pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN).

Para a confecção das latas DWI foram utilizadas folhas-de-flandres com um revestimento diferencial de 2,0 g/m² de estanho na face correspondente ao interior das latas e 3,0 g/m² na face correspondente ao exterior das latas. As folhas foram submetidas ao processo de passivação 300, conforme apresentado anteriormente na Tabela 2.1 (Página. 10).

Em todos os casos, as latas estudadas foram fabricadas com capacidade de 350 mL, dimensões de 52,4 mm de diâmetro na tampa por 122 mm de altura, envasadas com refrigerante do tipo cola e recravadas com tampa de liga de alumínio 5182 H 481. Essa liga de alumínio contém de 4 a 5% de magnésio, não é tratável termicamente, entretanto apresenta alta resistência mecânica. Todas as tampas utilizadas nas latas DWI, foram revestidas internamente com uma camada seca de 12 g/m² de verniz epóxi.

O corpo das latas foram revestidos internamente com o verniz epóxi-modificado de dois diferentes fornecedores, conforme as especificações apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Especificações dos Vernizes Internos Aplicados nas Latas DWI

ESPECIFICAÇÕES	VERNIZ 1	VERNIZ 2
Tipo	Epóxi -Modificado	Epóxi -Modificado
Fornecedor	I	II
Base	Água	Água
Cor	Incolor	Incolor
Peso Específico (g/cm²)	1,00 - 1,04	1,00 - 1,04
Teor de Sólidos (%)	20 - 22	20 - 22
Camada Seca (g/m²)	12,8	12,8

Os vedantes foram aplicados nas tampas em duas condições diferentes, conforme as especificações apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Especificações dos Vedantes Aplicados nas Tampas.

ESPECIFICAÇÕES	VEDANTE 1	VEDANTE 2
Tipo	Látex sintético	Látex sintético
Base	Água	Água
Peso Específico (g/cm²)	1,40	1,05
Teor de Sólidos (%)	65 - 67	50 - 52
Viscosidade (cps)	5000– 5700	4500 – 6000

As latas foram divididas em quatro tipos de acordo com as condições de aplicação dos vernizes internos, dos vedantes e das posições de colocação do vedante, conforme apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Condições de Aplicação dos Vernizes e Vedantes nos Quatro Tipos de Latas DWI.

TIPOS DE LATAS	VERNIZ INTERNO	VEDANTE	POSIÇÃO DO VEDANTE
LATA 1	Verniz 1	Vedante 1	“low on shoulder”
LATA 2	Verniz 1	Vedante 2	“high on shoulder”
LATA 3	Verniz 2	Vedante 1	“low on shoulder”
LATA 4	Verniz 2	Vedante 2	“high on shoulder”

Na Figura 3.1 é apresentada uma fotografia de uma amostra da lata DWI.






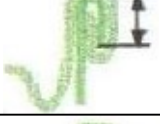
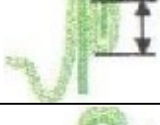

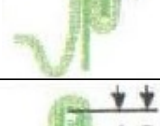

Figura 3.1. Fotografia da Lata DWI.

Na Tabela 3.4 e 3.5 são apresentadas a composição química do aço e as especificações da operação de recravação da tampa, respectivamente.

Tabela 3.4. Composição Química do Aço Utilizado na Fabricação de Latas DWI.

ELEMENTO	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	Sn	Al	N	Nb
(%)	0,04 a	0,25 a	máx de	máx de	máx de	máx de	máx de	máx de	máx de	máx de	0,02 a	máx de	máx de
	0,07	0,37	0,015	0,010	0,025	0,06	0,04	0,04	0,02	0,02	0,06	0,007	0,005

Tabela 3.5. Especificações Utilizadas na Operação de Recravação da Tampa.

MEDIDA	ESPECIFICAÇÕES (pol)	ILUSTRAÇÃO
ESPESSURA	0,043- 0,047	
ALTURA/ LARGURA	0,096- 0,104	
PROFUNDIDADE	0,264 – 0,274	
GANCHO DO CORPO	0,055 – 0,071	
GANCHO DA TAMPA	0,055 – 0,071	
TRANSPASSE	Mínimo de 0,030.	
SEAM GAP	Máximo de 0,0040	
% DE ENGANCHAMENTO (A/B X 100)	72 – 92	

3.2. Metodologia

3.2.1. Estocagem das Latas

As latas produzidas na Metalic e envasadas com refrigerante do tipo cola foram submetidas a uma avaliação inicial. Essa avaliação consistiu na abertura de 8 latas de cada uma das quatro combinações de verniz interno/vedante, conforme apresentado anteriormente na Tabela 3.3. Para cada um dessas combinações, foram realizadas medidas de impedância em latas na posição normal (3 latas/tipo) e na posição invertida (5 latas/tipo) após a remoção do refrigerante para a análise de concentração de ferro. As latas restantes foram estocadas em duas diferentes condições:

- a) estocagem em posição normal a 37°C por 6 meses. Ao final desse período as latas foram abertas (3 latas/tipo) para a realização de medidas de impedância na posição normal e análise da migração de ferro para o refrigerante;
- b) estocagem em posição invertida a 37°C por 2 meses, seguida de estocagem à temperatura ambiente por mais 2 meses. Após cada mês de estocagem foram abertas 5 latas de cada tipo estudado, para a realização de medidas de impedância na posição invertida e análise da migração de ferro para o refrigerante.

O objetivo de realizar avaliações nas latas em posição normal foi o de estudar comportamento do verniz interno aplicado minimizando a influência do sistema de recravação. Por outro lado, nas latas avaliadas na posição invertida o principal foco foi exatamente à região de recravação da tampa, que conforme já comentado, é a região de maior potencialidade para a migração de ferro.

3.2.2. Medidas de Impedância Eletroquímica das Latas

3.2.2.1. Eletrólito

Para realização das medidas de impedância foi utilizada uma solução sintética que simulasse o refrigerante acondicionado. O eletrólito utilizado para os ensaios foi uma solução constituída de 13,11 g/L de $C_6H_8O_6 \cdot H_2O$ (ácido cítrico), 3,02 mL/L de H_3PO_4 (ácido fosfórico concentrado) e 1,01 g/L de NaCl (cloreto de sódio) em pH 2,2.

3.2.2.2. Célula Eletroquímica

Para a realização das medidas de impedância das embalagens, as próprias latas foram utilizadas como eletrodo de trabalho, conforme o desenho esquemático apresentado na Figura 1. O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano 1 N (1) e o contra-eletrodo (2) consistiu de uma tela de platina de geometria cilíndrica (42 mm de diâmetro e 50 mm de altura) acoplada a um fio de platina de 75 mm de altura.

Para montagem da célula (A), as latas DWI foram perfuradas pelo fundo com um dispositivo de perfuração específico, conforme é apresentado na Figura 3.3. Através do dispositivo de perfuração, foi possível coletar e armazenar o refrigerante em frasco plástico, e posteriormente, encaminhar os frascos para a análise de ferro migrado. Com o auxílio de uma lixadeira removeu-se o fundo da lata possibilitando a sua limpeza interna com água deionizada. Após secagem da lata com ar frio, colocou-se 300 mL do eletrólito, e posteriormente, foram introduzidos na parte interna da lata o eletrodo de referência e o contra-eletrodo, conforme esquematizado na Figura 3.2. A área de contato do eletrólito com a parte interna da lata foi da ordem de 250 cm².

O mesmo procedimento foi repetido para a preparação da célula eletroquímica com a lata armazenada na posição normal (tampa para cima), porém em todas as medidas ao invés de remover o fundo da lata removeu-se a tampa e a coleta do refrigerante foi realizada pela própria abertura localizada na tampa.

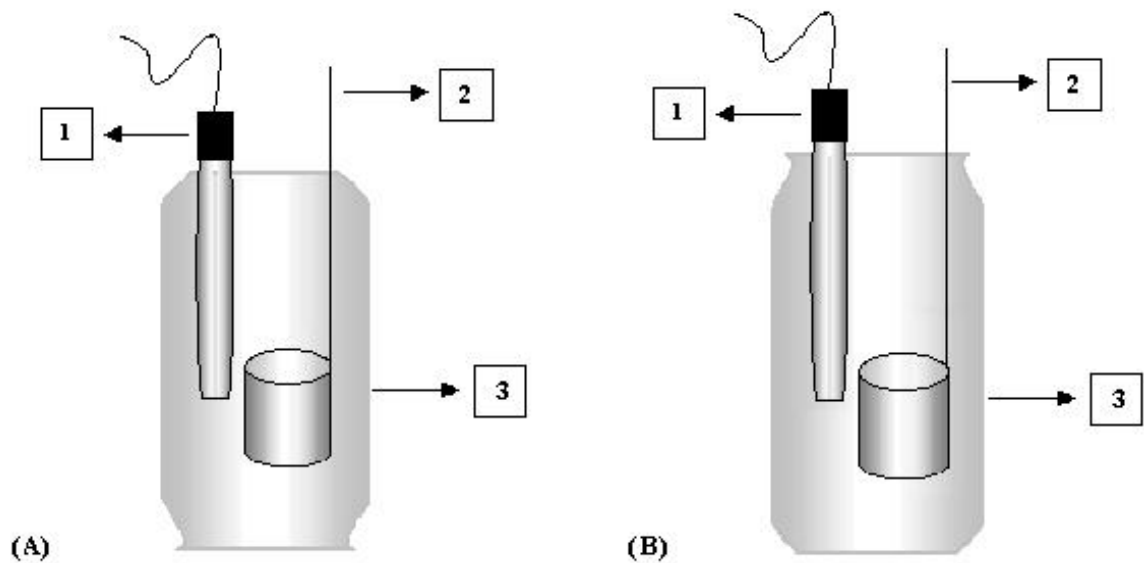


Figura 3.2. Desenho Esquemático das Células Eletroquímicas. (A) Célula eletroquímica com a lata na posição invertida, (B) Célula eletroquímica com a lata na posição normal, (1) Eletrodo de referência, (2) Contra eletrodo e (3) Eletrodo de trabalho.

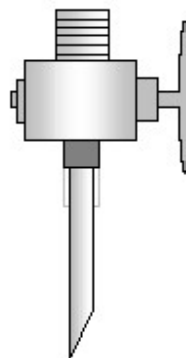


Figura 3.3. Dispositivo Utilizado na Perfuração do Fundo das Latas e Coleta do Refrigerante.

3.2.3. Medidas de Impedância Eletroquímica para Avaliar a Interação Vedante / Folha-de-Flandres

Os dois vedantes descritos na Tabela 3.2 foram aplicados em painéis de folha-de-flandres (dimensões 105 mm x 60 mm). A secagem foi realizada em uma estufa (42°C por 20 minutos), obtendo-se filmes secos de 20,0 mg/cm².

A interação vedante/ folha-de-flandres foi avaliada através da medida de impedância eletroquímica, utilizando uma célula acrílica de três eletrodos (Figura 3.4). Os eletrodos de referência (1) e o contra-eletrodo (2) utilizados foram o calomelano 1 N e uma espiral de platina, respectivamente. A área útil do eletrodo de trabalho (amostra) foi de 16 cm² e o eletrólito utilizado foi o mesmo descrito no item 3.2.2.1.

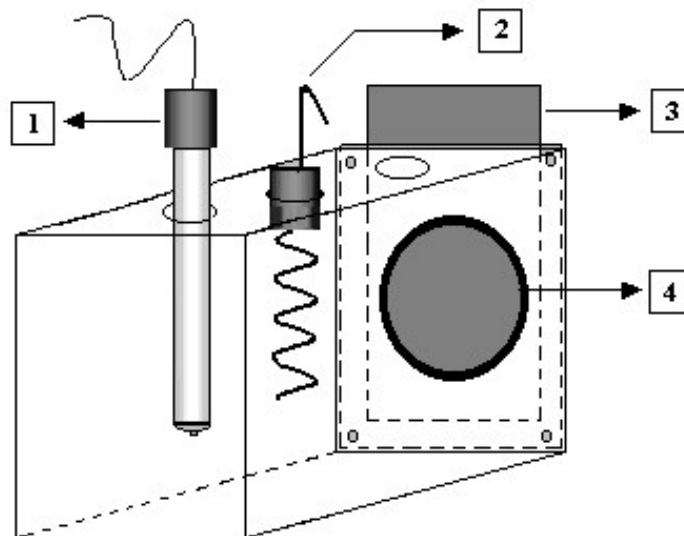


Figura 3.4. Desenho Esquemático da Célula Eletroquímica Utilizada Para a Realização dos Ensaios na Folha Metálica Revestida Superficialmente com Vedante. (1) Eletrodo de Referência, (2) Contra Eletrodo, (3) Eletrodo de Trabalho e (4) “o-ring” de borracha.

3.2.4. Equipamentos para as Medidas de Impedância

O instrumental utilizado para as medidas de impedância consistiu de um Potenciostato *Omnimetra* modelo PG 01, um Analisador de Função de Transferência *Solartron Schlumberger* modelo SI 1250, um Osciloscópio *Tektronix* modelo 2261 e um Registrador HP, conforme apresentado na Figura 3.5. O controle do sistema e aquisição de dados foi realizado através de um Computador 486 DX2, sendo a faixa de frequência varrida entre 40 kHz e 10 mHz, com 5 valores medidos por década e a amplitude do sinal senoidal de 10mV.

Todas as medidas de impedância foram realizadas no potencial de corrosão das amostras, após um período de contato com o eletrólito de cerca de uma hora para a estabilização do sistema. A temperatura de trabalho foi a ambiente e as células foram sempre colocadas dentro de uma caixa de Faraday para minimizar interferências elétricas.

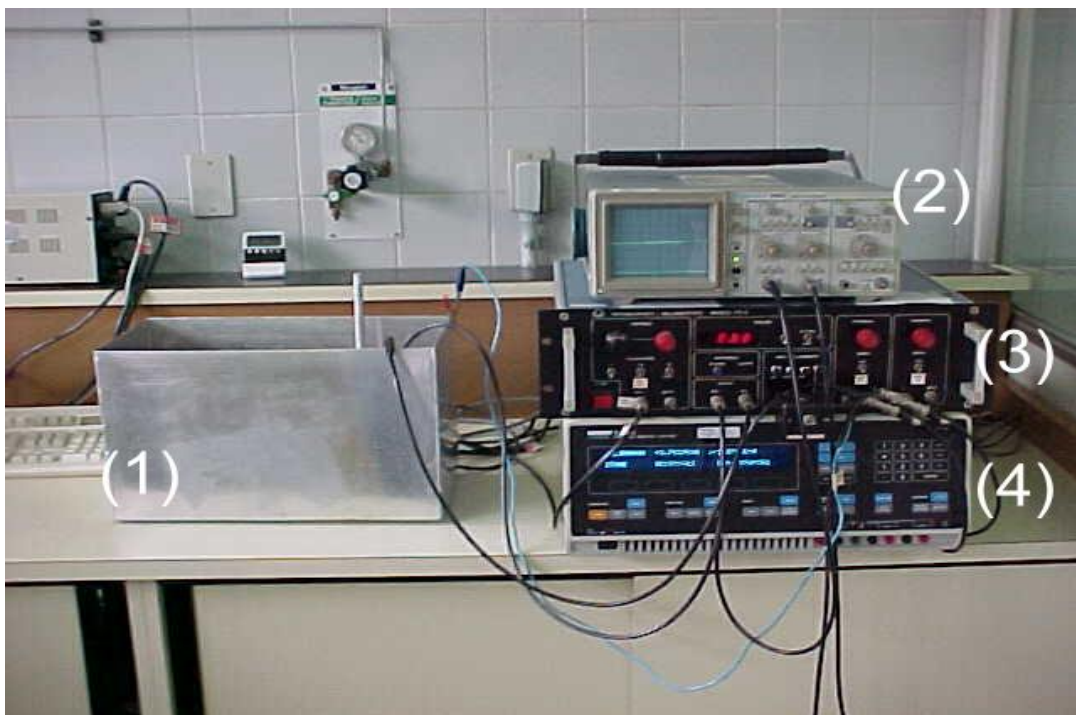


Figura 3.5. Instrumental Utilizado Para Efetuar as Medidas de Impedância. (1) Caixa de Faraday, (2) Osciloscópio, (3) Potenciostato e (4) Analisador de Função de Transferência

3.2.5. Análise de Ferro Dissolvido (Migrado) para o Refrigerante

O teor de ferro dissolvido no refrigerante durante o período de estocagem foi determinado através da Espectroscopia de Absorção Atômica. O instrumental utilizado para as análises de ferro, consistiu de um Espectrofotômetro de Absorção Atômica da marca *Varian*, modelo SpectrAA-880, conforme apresentado na Figura 3.6.

Para não ocorrer interferência na medida do teor de ferro, utilizou-se durante um período de uma hora, um Ultrassom da marca *Inpec* modelo Thornton, para eliminar o gás CO₂ retido no refrigerante.



Figura 3.6. Espectrofotômetro de Absorção Atômica da marca Varian modelo SpectrAA-880 para Efetuar as Medidas de Análise de Ferro.

3.2.6. Análise Microscópica

As análises Microscópicas foram realizadas através do uso de dois equipamentos: Estéreo Microscópio da marca *Leica*, modelo Wild M10 (Figura 3.7) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) acoplado com EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), marca *Zeiss*, modelo DSM 962 (Figura 3.8).



Figura 3.7. Estéreo Microscópio da Marca Leica Modelo Wild M10 Utilizado para Análise Microscópica.

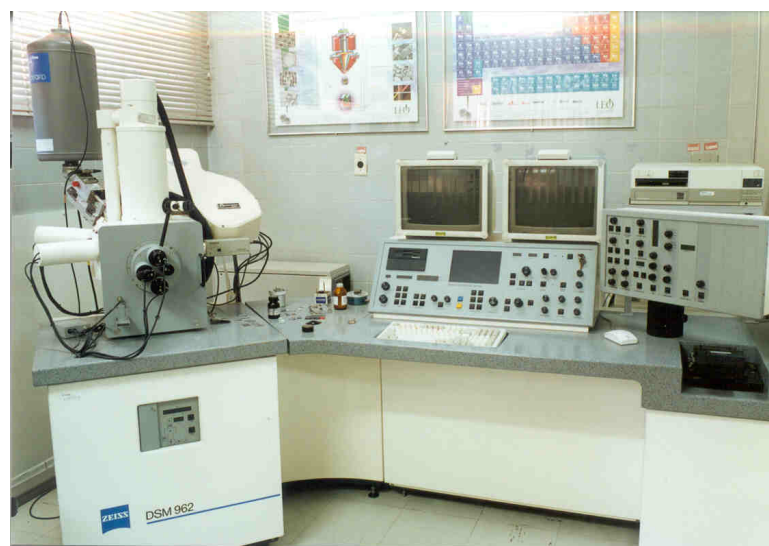


Figura 3.8. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da Marca Zeiss modelo DSM962.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos Materiais Antes e Após o Estiramento Mecânico para a Produção das Latas DWI.

Nas Figuras 4.1 e 4.2 são apresentados os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura para amostras da folha e da lata DWI. Nessas figuras as áreas claras correspondem ao estanho e as áreas escuras ao aço. Observa-se na Figura 4.1 que a superfície da folha-de-flandres antes do processo de estiramento mecânico está totalmente recoberta por estanho. Após o processo de estiramento, Figura 4.2, ocorre uma maior exposição do aço na superfície da folha-de-flandres devido à alteração da distribuição do estanho ao longo da superfície. Esses resultados, comprovam a necessidade e a importância da aplicação do revestimento orgânico interno em latas DWI, no intuito de evitar o contato da bebida com as possíveis áreas de ferro exposto.

A aplicação do verniz na parte interna da lata proporciona uma adequada proteção contra a corrosão, embora isto não significa uma completa eliminação do problema (DANTAS *et al.*, 1999). A eficiência protetora do verniz depende, simultaneamente, de vários fatores como a sua aderência, ausência de porosidade, características físico-químicas e características mecânicas. Conforme mencionado por MONTANARI *et al.*,(1996) a eficiência do verniz também está ligada a natureza do substrato metálico, condições de aplicação, tensões mecânicas que ocorrem durante a fabricação e finalmente a sua interação com o alimento a ser estocado.

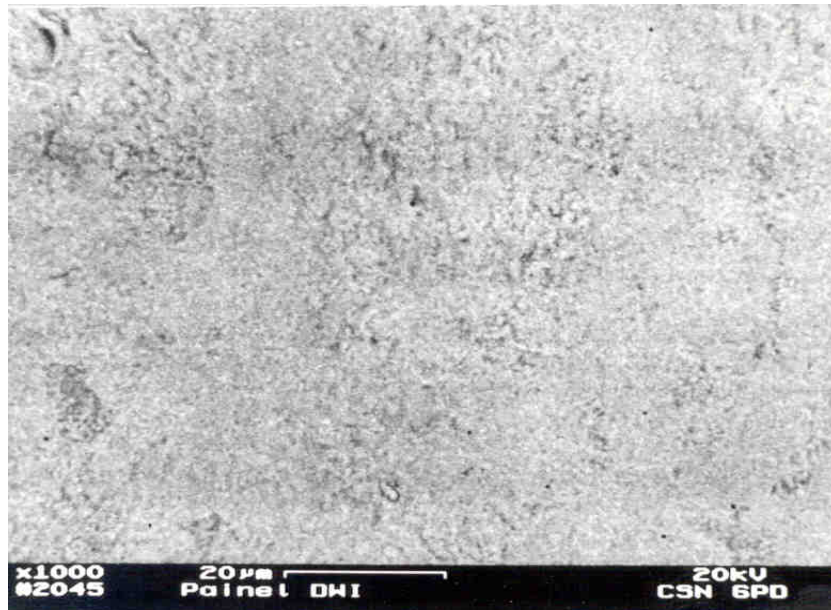


Figura 4.1. Micrografia da Folha-de-Flandres Antes do Estiramento Mecânico (Imagem de Elétrons Retroespalhados com Aumento de 1000X).

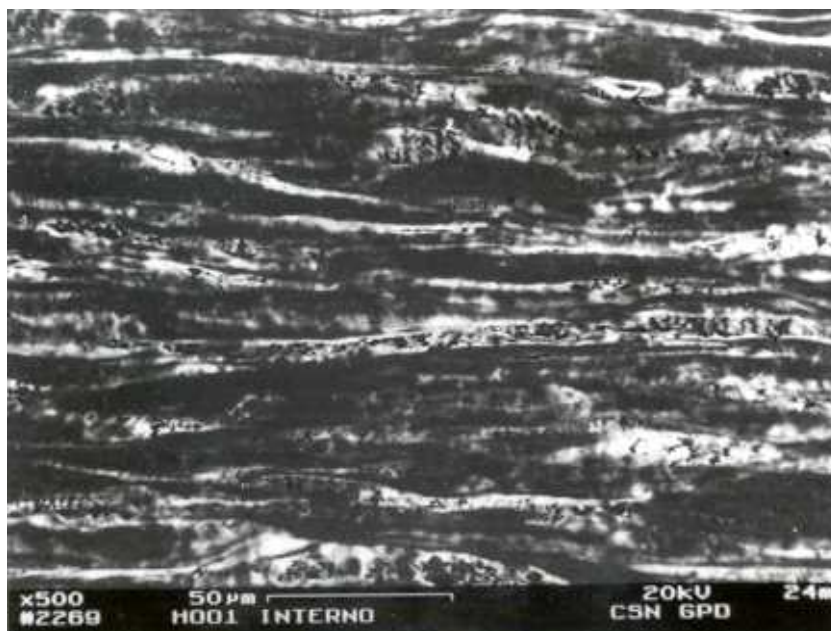


Figura 4.2. Micrografia da Parte Interna da Lata DWI (Imagem de Elétrons Retroespalhados com Aumento de 500X).

4.2. Resultados dos Experimentos da Estocagem das Latas em Posição Normal à Temperatura de 37°C por Seis Meses

4.2.1. Medidas de Impedância Eletroquímica

Os resultados das medidas de impedância são apresentados sob a forma de diagrama de Nyquist. Os parâmetros extraídos desses diagramas foram às impedâncias e os ângulos de fase a 10 Hz, 1 Hz e 100 mHz, além do valor de resistência obtido a partir dos arcos capacitivos. Os termos resistivos (R) foram determinados através da interseção desses arcos com o eixo dos reais.

Deve ser destacado que o fato de todos os diagramas terem apresentado apenas um arco capacitivo sugere que os fenômenos associados à película de verniz estejam relaxando em frequências próximas aos fenômenos de transferência de carga desenvolvidos no interior dos poros (NASCIMENTO *et al.*, 1998).

Nas Figuras 4.3 e 4.4 são apresentados os diagramas de impedância típicos obtidos para as latas 1 e 2 para tempos de estocagem zero e 180 dias, onde foram evidenciados sempre um único arco capacitivo, na região de baixas frequências. Para algumas amostras verificou-se uma diminuição da impedância com o tempo de estocagem, como era esperado. Entretanto para outras amostras isso não foi verificado de forma clara, o que pode estar relacionada à heterogeneidade do material. Foi observado que houve amostras do mesmo tipo de lata e nas mesmas condições experimentais, apresentando diagramas com valores de impedância diferentes daqueles exibidos na Figuras 4.3 e 4.4, o que mais uma vez evidencia a heterogeneidade intrínseca das amostras. Essa heterogeneidade tem sido destacada por outros autores e se manifesta de forma muito forte nas medidas de impedância devido à elevada sensibilidade da técnica.

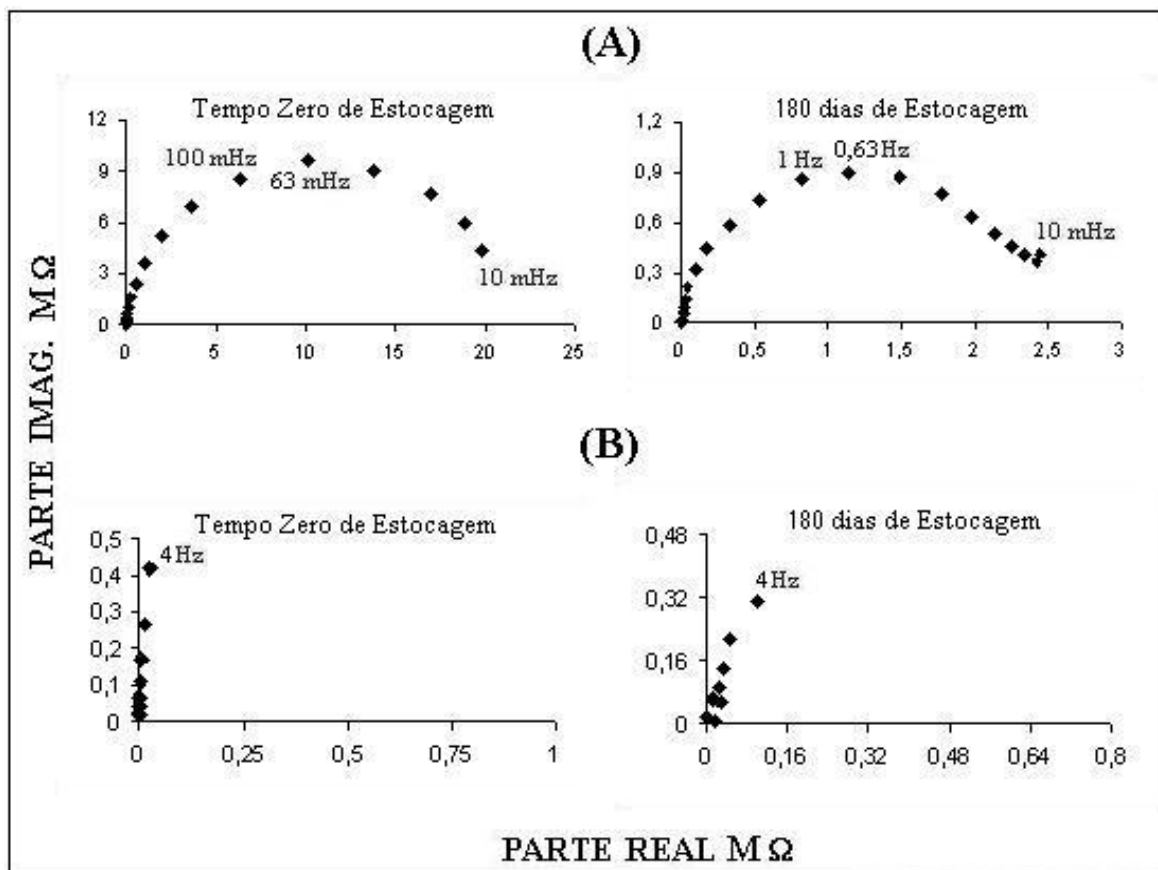


Figura 4.3. Evolução dos Diagramas de Impedância do Modelo de Lata 1, Apresentando os Diagramas do Tempo Zero e 180 Dias de Estocagem. (A) Diagramas de Impedância em Baixas Frequências; (B) Diagramas de Impedância em Altas Frequências.

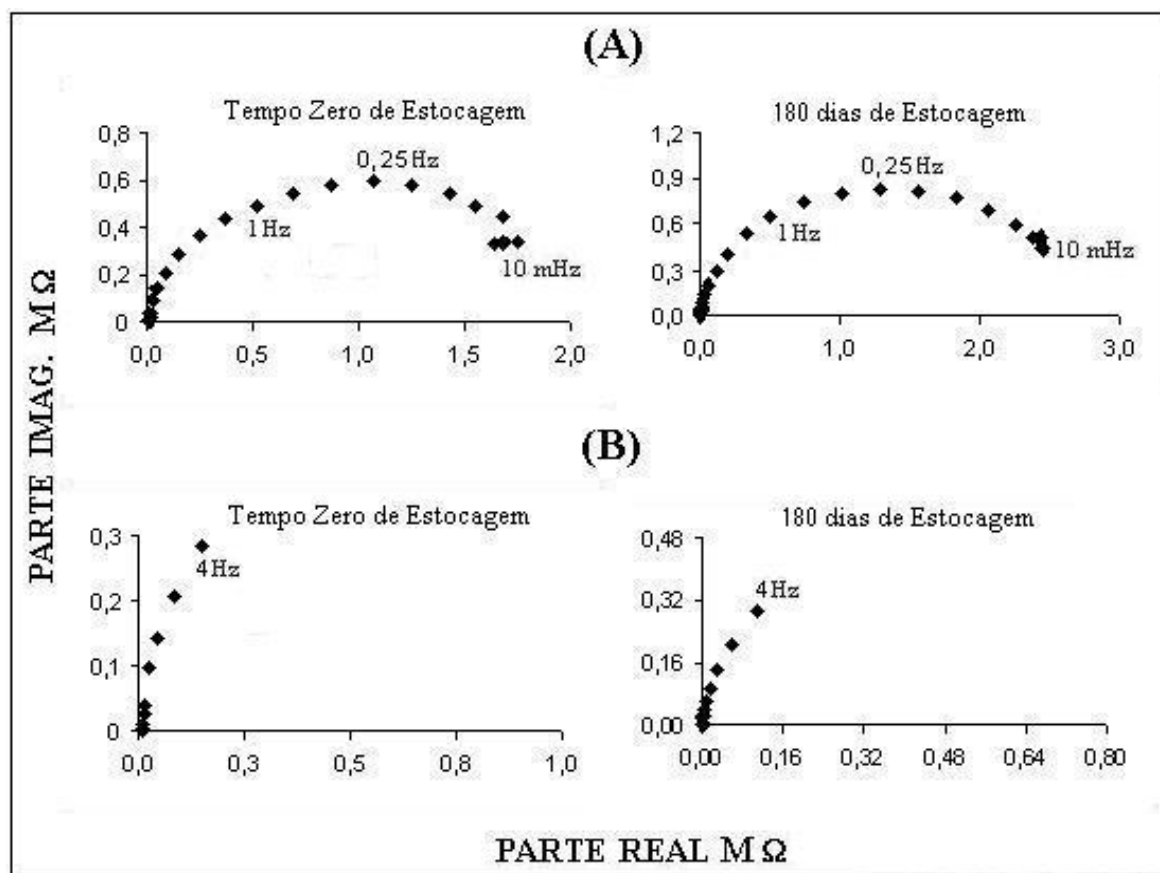


Figura 4.4. Evolução dos Diagramas de Impedância do Modelo de Lata 2, Apresentando os Diagramas do Tempo Zero e 180 Dias de Estocagem. (A) Diagramas de Impedância em Baixas Frequências; (B) Diagramas de Impedância em Altas Frequências.

Nas Figuras 4.5 e 4.6 são apresentados os diagramas de impedância característicos relativos às latas 3 e 4 para tempos de estocagem de zero a 180 dias. A comparação dos resultados relativos as latas 1 e 2 com os resultados das latas 3 e 4 permite afirmar que, em geral, os valores de impedância obtidos para as latas 3 e 4, foram bastante superiores àqueles correspondentes às latas 1 e 2. Esses resultados sugerem, a princípio, um melhor desempenho das embalagens 3 e 4. Mais uma vez foram evidenciados diagramas com apenas um arco capacitivo, na região de baixas frequências, sendo que algumas amostras apresentaram um comportamento puramente capacitivo em toda faixa de frequência analisada, indicando um elevado comportamento dielétrico. As amostras analisadas dentro do grupo de latas 3 e 4 também apresentaram um certo grau de dispersão, associado mais uma vez à heterogeneidade do material.

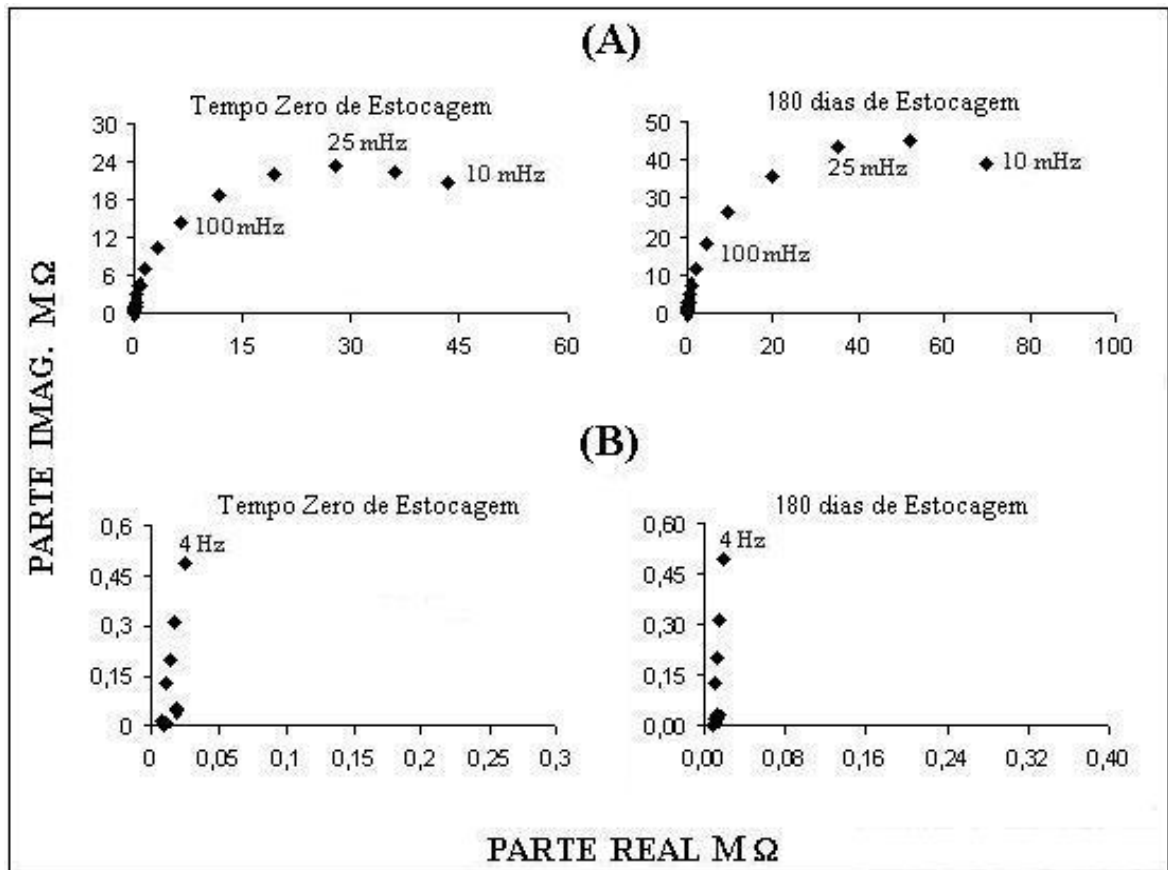


Figura 4.5. Evolução dos Diagramas de Impedância do Modelo de Lata 3, Apresentando os Diagramas do Tempo Zero e 180 Dias de Estocagem. (A) Diagramas de Impedância em Baixas Frequências; (B) Diagramas de Impedância em Altas Frequências.

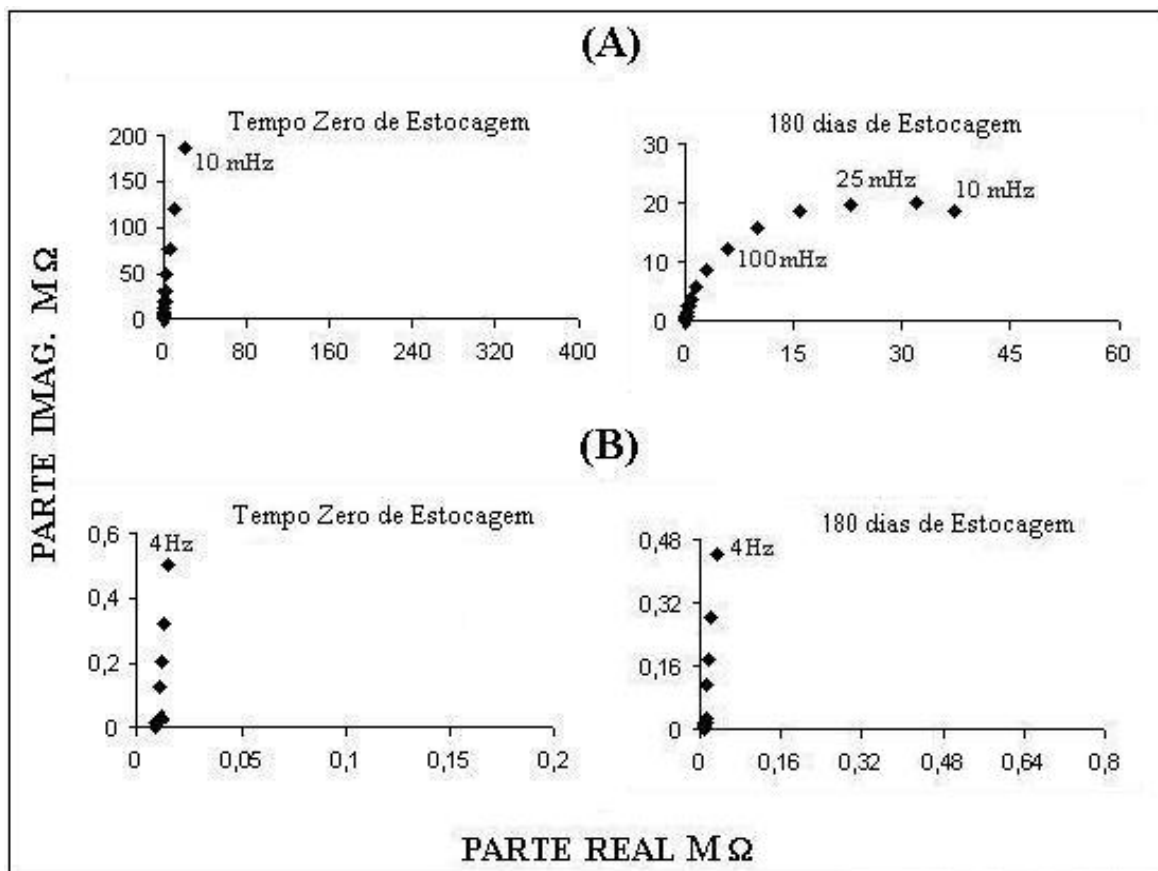


Figura 4.6. Evolução dos Diagramas de Impedância do Modelo de Lata 4, Apresentando os Diagramas do Tempo Zero e 180 Dias de Estocagem. (A) Diagramas de Impedância em Baixas Frequências; (B) Diagramas de Impedância em Altas Frequências.

4.2.2. Parâmetros Extraídos dos Diagramas de Nyquist em Função do Período de Estocagem

Em todos os quatro modelos de latas, para melhor explorar os resultados, a impedância e o ângulo de fase na frequência de 10 Hz, 1 Hz e 100 mHz, e os parâmetros de resistência obtidos do arco a baixas frequências foram registrados em função do período de estocagem.

4.2.2.1. Impedância e Ângulo de Fase na Frequência de 10 Hz

Na Figura 4.7 é apresentado um histograma registrando os valores de impedância (Ω) na frequência de 10 Hz em função do período de estocagem (3 amostras para cada tipo de lata).

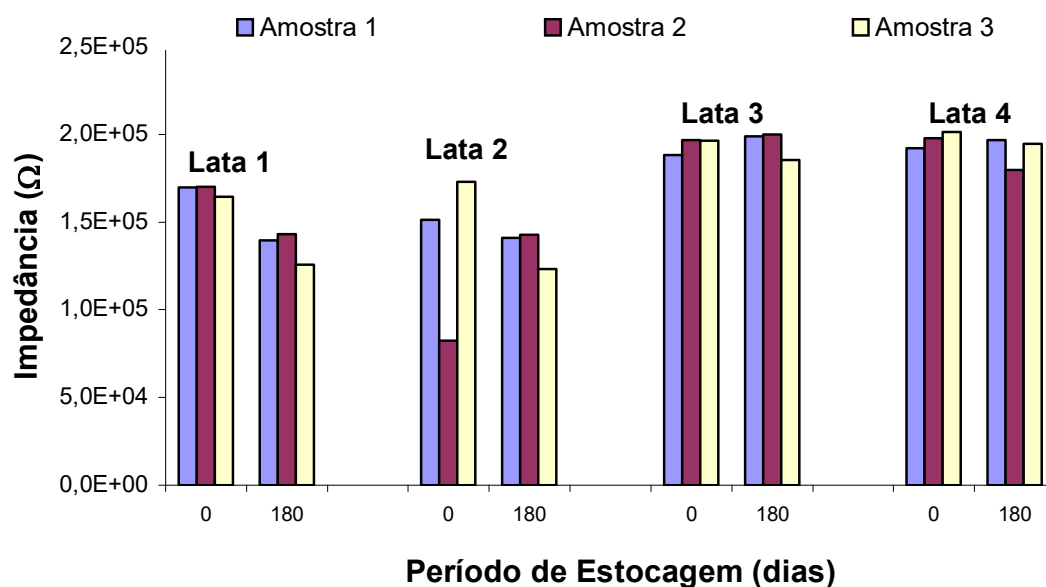


Figura 4.7. Evolução dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 10 Hz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.

Na Figura 4.8 é apresentado um gráfico registrando a média dos valores de impedância na frequência de 10 Hz em função do período de estocagem.

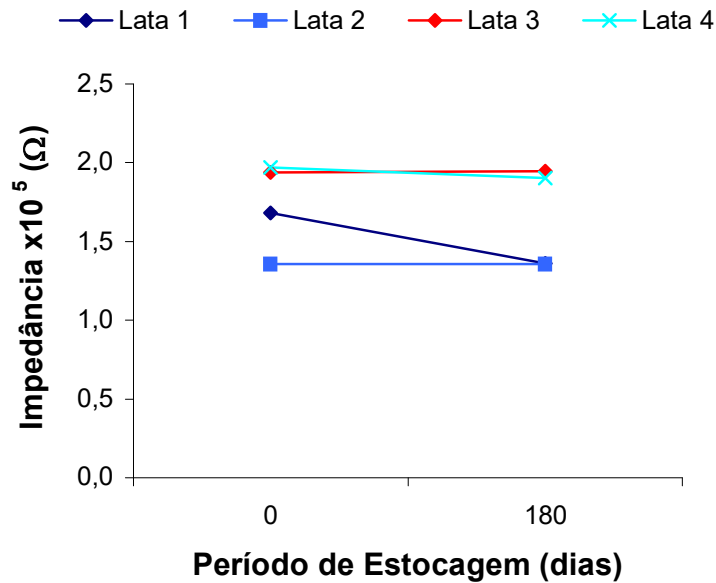


Figura 4.8. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 10 Hz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.

Verifica-se no histograma apresentado na Figura 4.7, um melhor comportamento do modelo de lata 3 e 4, em relação à lata 1 e 2. No caso das latas 3 e 4, os valores de impedância, permaneceram quase constantes durante os 180 dias de estocagem em aproximadamente $2,0 \times 10^5 \Omega$, enquanto que, para as latas 1 e 2 os valores apresentaram uma maior variação oscilando entre $8,0 \times 10^4 \Omega$ e $1,7 \times 10^5 \Omega$. A fim de tornar mais clara a visualização dos resultados, construiu-se um gráfico mostrando a média das amostras em função do período de estocagem. No gráfico apresentado na Figura 4.8, verifica-se para o caso das latas 3 e 4, que o valor médio de impedância, permaneceu constante em aproximadamente $2,0 \times 10^5 \Omega$ durante os 180 dias de estocagem. Para a lata 1 o valor médio de impedância caiu de $1,75 \times 10^5 \Omega$ obtido nas medidas iniciais, para $1,3 \times 10^5 \Omega$ obtido nas medidas com 180 dias de estocagem. No caso, da lata 2 o valor médio de impedância permaneceu constante durante os 180 dias de estocagem em aproximadamente $1,3 \times 10^5 \Omega$.

Na Figura 4.9 é apresentado um histograma registrando os valores do ângulo de fase ($^{\circ}$), na frequência de 10 Hz em função do período de estocagem.

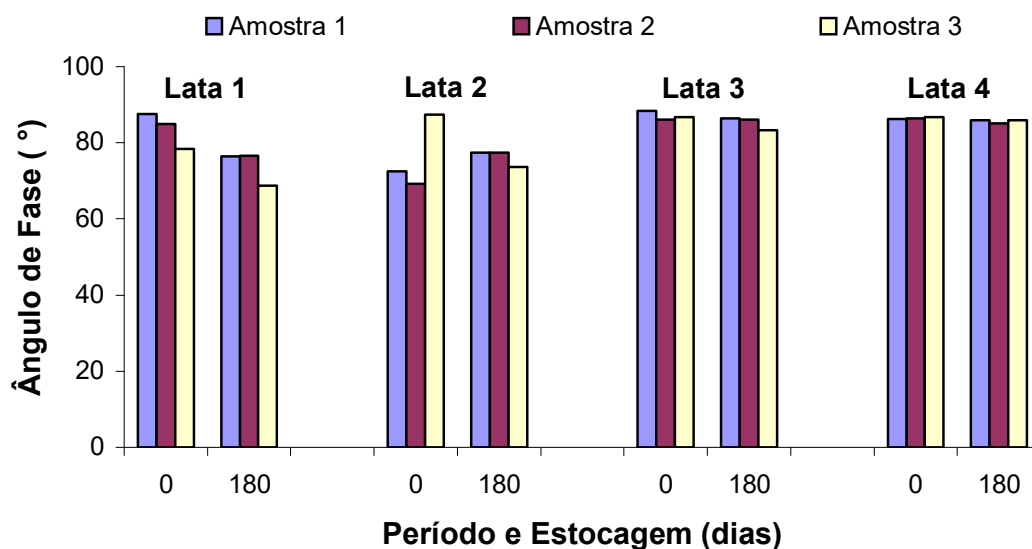


Figura 4.9. Evolução dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 10 Hz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C .

Novamente observa-se no histograma apresentado na Figura 4.9, um melhor comportamento das latas 3 e 4, em relação às latas 1 e 2. No caso das latas 3 e 4, os valores do ângulo de fase, permaneceram constantes em aproximadamente 86° durante os 180 dias de estocagem. No caso das latas 1 e 2, os ângulos de fase se apresentaram um pouco mais dispersos em níveis ligeiramente inferiores.

Na Figura 4.10 é apresentado um gráfico registrando a média dos valores do ângulo de fase ($^{\circ}$) na frequência de 10 Hz em função do período de estocagem.

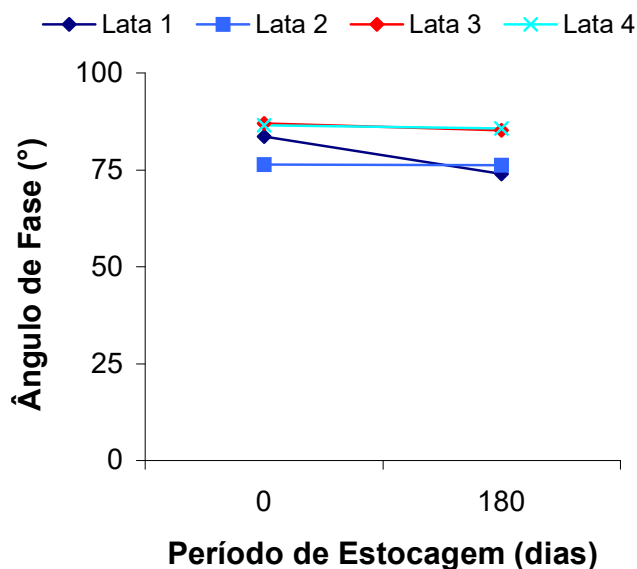


Figura 4.10. Evolução da Média dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 10 Hz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C .

Examinando o gráfico apresentado na Figura 4.10, como já era esperado, nota-se para as latas 3 e 4, que os valores médios do ângulo de fase na frequência de 10 Hz, permaneceram constantes em torno de 86° durante os 180 dias de estocagem. Para o caso da lata 1 verifica-se uma queda no valor médio do ângulo de fase nesse período, de $83,64^{\circ}$ para $73,94^{\circ}$, enquanto que, para a lata 2, observa-se que o valor médio do ângulo de fase conservou-se constante em 76° .

4.2.2.2. Impedância e Ângulo de Fase na Frequência de 1 Hz

Na Figura 4.11 é apresentado um histograma registrando os valores de impedância (Ω) na frequência de 1 Hz em função do período de estocagem, e na Figura 4.12 esses resultados são exibidos sob a forma de valores médios.

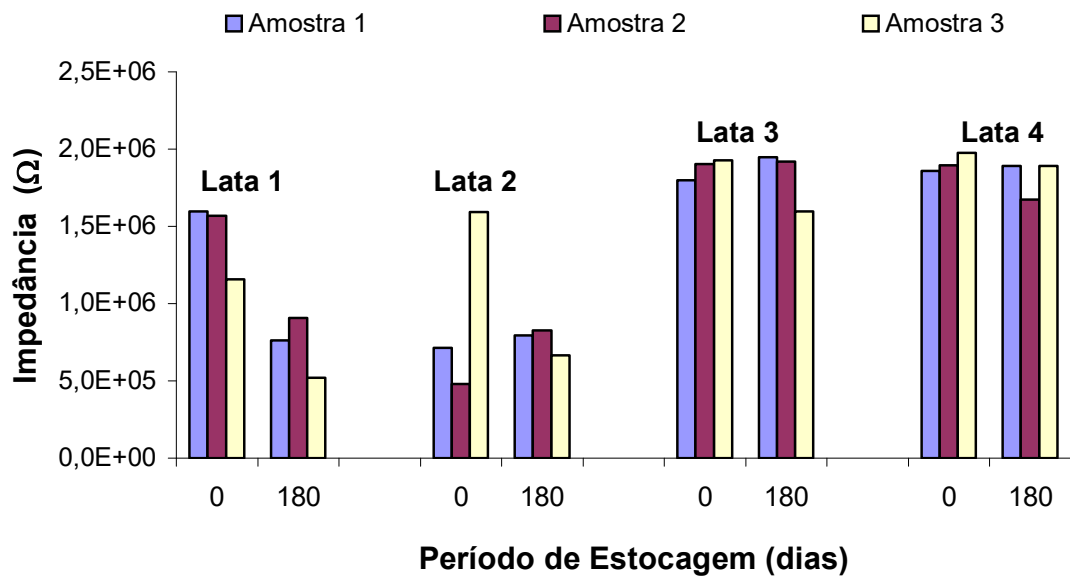


Figura 4.11. Evolução dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 1 Hz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.

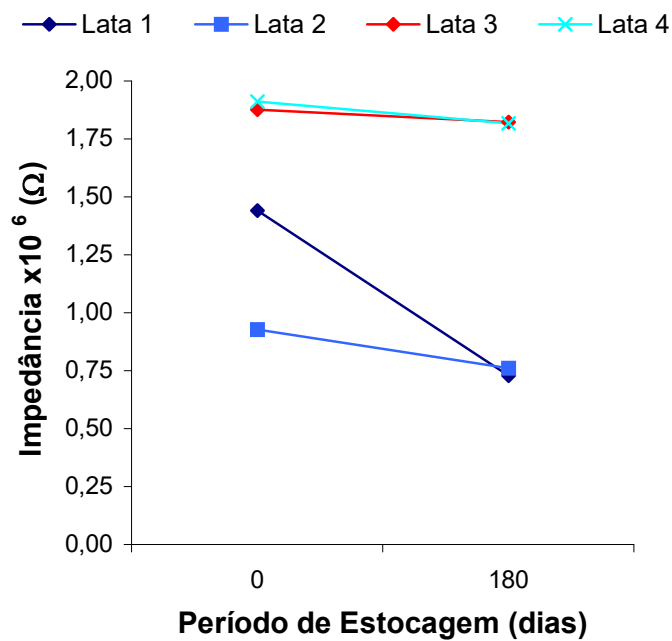


Figura 4.12. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 1 Hz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.

A análise da Figura 4.11, mostra uma maior dispersão para os resultados relativos às amostras de latas tipo 1 e 2, que apresentaram os valores de impedância a níveis inferiores às amostras de latas 3 e 4. De fato, para as latas tipo 3 e 4, os valores de impedância, permaneceram próximos a $2,0 \times 10^6 \Omega$ durante os 180 dias de estocagem, enquanto que, para as latas tipo 1 e 2, o maior valor de impedância encontrado foi da ordem de $1,5 \times 10^6 \Omega$ nas amostras correspondentes às medidas iniciais. Para esses tipos de latas após 180 dias de estocagem, todas as amostras apresentaram valores de impedância inferiores a $1,0 \times 10^6 \Omega$. Isto pode ser mais facilmente observado na Figura 4.12, onde os resultados apresentados sob a forma de valores médios mostram claramente o melhor desempenho das embalagens tipos 3 e 4.

Na Figura 4.13 é apresentado um histograma registrando os valores do ângulo de fase ($^\circ$) na frequência de 1Hz em função do período de estocagem.

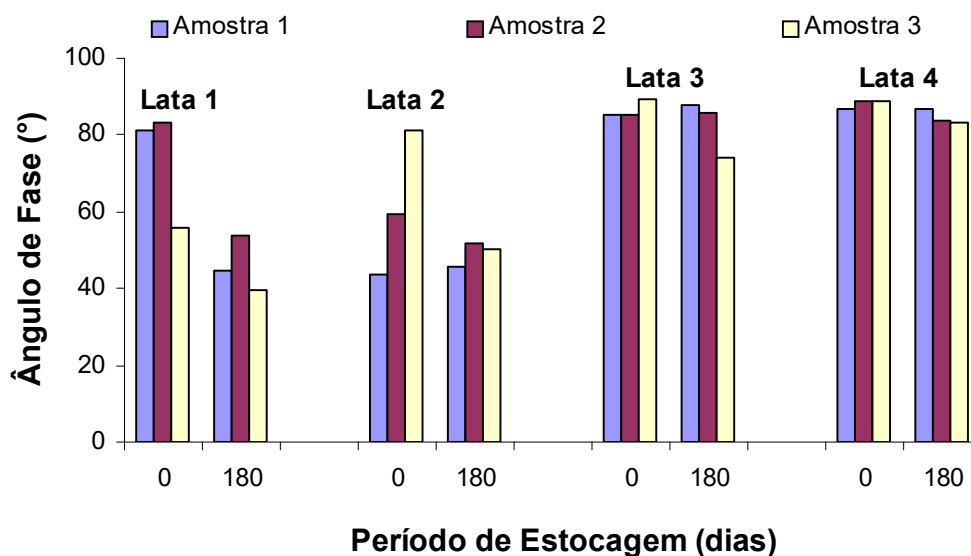


Figura 4.13. Evolução dos Valores do Ângulo de Fase ($^\circ$) na Frequência de 1 Hz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C .

Examinando o histograma apresentado na Figura 4.13, novamente observa-se um melhor comportamento das latas 3 e 4, que apresentaram, ângulos de fase sempre superiores aos correspondentes às latas 1 e 2. Com efeito, para o tempo zero de estocagem todas as amostras relativas às latas 3 e 4 exibiram ângulos de fase superiores a 80° . Para as latas do tipo 1 e 2 apenas três amostras atingiram esse patamar, sendo que para as outras amostras esse parâmetro foi inferior a 60° . Após 180 dias de estocagem o melhor desempenho das latas tipos 3 e 4 ficaram ainda mais evidentes, visto que todos as amostras apresentaram ângulos de fase superiores a 75° . Para esse mesmo período todas as amostras de latas 1 e 2 forneceram ângulos de fase inferiores a 60° .

Na Figura 4.14 é apresentado um gráfico registrando a média dos valores do ângulo de fase ($^\circ$) na frequência de 1 Hz em função do período de estocagem.

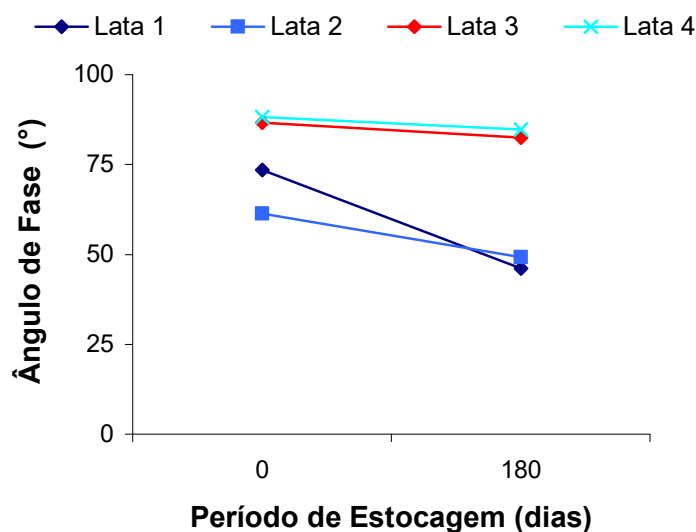


Figura 4.14. Evolução da Média dos Valores do Ângulo de Fase ($^\circ$) na Frequência de 1 Hz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C .

O melhor desempenho das latas tipos 3 e 4, pode também ser visualizado através dos valores médios de ângulos de fase apresentados na Figura 4.14. Esse gráfico evidencia uma suave queda para as latas 3 e 4 em função do tempo de estocagem (86° para 83° e 88°

para 85° respectivamente). Para as latas 1 e 2 essa queda foi muito mais acentuada (73° para 46° e 61° para 49° respectivamente).

4.2.2.3. Impedância e Ângulo de Fase na Frequência de 100 mHz

Na Figura 4.15 é apresentado um histograma registrando os valores de impedância (Ω) na frequência de 100 mHz em função do período de estocagem.

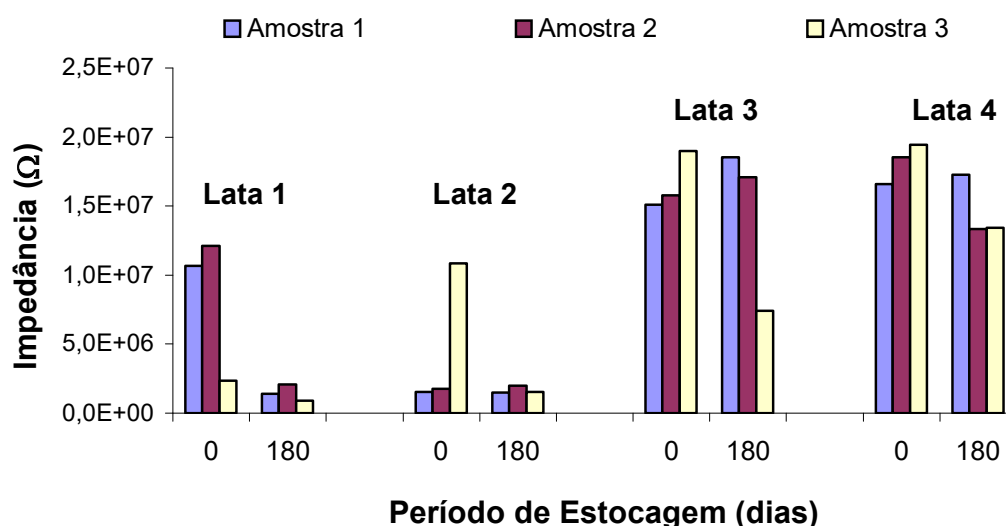


Figura 4.15. Evolução dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 100 mHz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.

Examinando o histograma apresentado na Figura 4.15, observa-se que, mais uma vez ficou evidenciado o melhor desempenho das latas 3 e 4 comparativamente às latas 1 e 2, caracterizado pelos maiores valores de impedância a 100 mHz. De fato, todas as seis amostras correspondentes às latas 3 e 4 apresentaram níveis de impedância superiores a $1,5 \times 10^7 \Omega$ no início da estocagem. Nesse mesmo período, apenas três amostras pertencentes às latas 1 e 2 exibiram valores de impedância superiores $1,0 \times 10^7 \Omega$. Após 180

dias de estocagem apenas uma amostra da lata 3 apresentou valor de impedância inferior a $1,0 \times 10^7 \Omega$ enquanto que para as latas tipo 4 todas as amostras acusaram valores superiores a $1,0 \times 10^7 \Omega$. Para as amostras de latas tipo 1 e 2 todos os valores de impedância a 100 mHz foram inferiores a $2,5 \times 10^6 \Omega$.

Na Figura 4.16 é apresentado um gráfico registrando a média dos valores de impedância na frequência de 100 mHz em função do período de estocagem, onde fica mais uma vez evidenciado o melhor comportamento das latas 3 e 4.

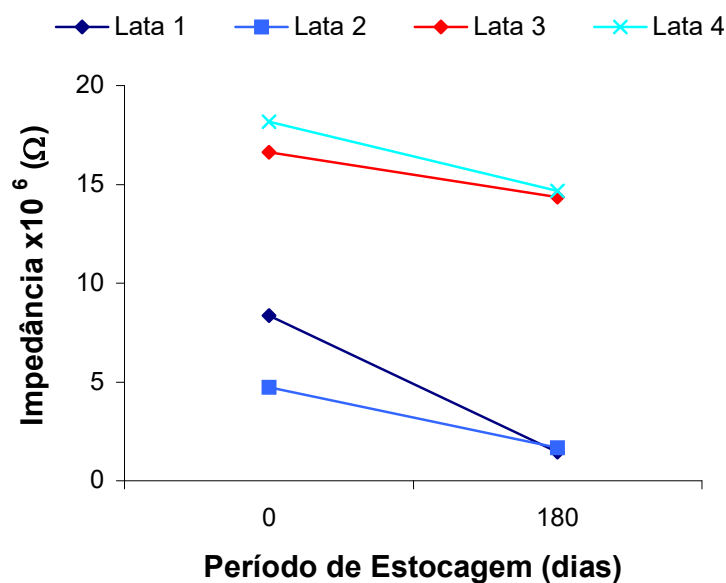


Figura 4.16. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 100 mHz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C .

Na Figura 4.17 é apresentado um histograma registrando os valores do ângulo de fase ($^\circ$) na frequência de 100 mHz em função do período de estocagem.

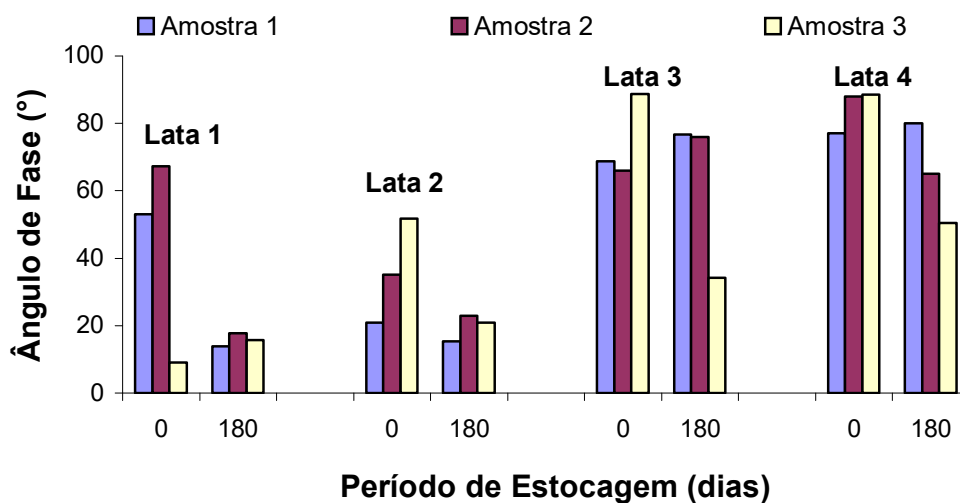


Figura 4.17. Evolução dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 100 mHz, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C .

Analisando o histograma apresentado na Figura 4.17, verifica-se que também na frequência de 100 mHz que os valores de ângulo de fase se mostraram mais elevados para as amostras de latas 3 e 4. Essa característica já evidenciada no início de estocagem ficou ainda mais evidente após 180 dias de prateleira. Nessa situação, toda as seis amostras das latas 1 e 2 apresentaram ângulos de fase inferiores a 25° , enquanto que para as latas 3 e 4 apenas duas amostras exibiram esses ângulos a níveis inferiores a 60° .

Na Figura 4.18. é apresentado um gráfico registrando a média dos valores do ângulo de fase ($^{\circ}$) na frequência de 100 mHz em função do período de estocagem.

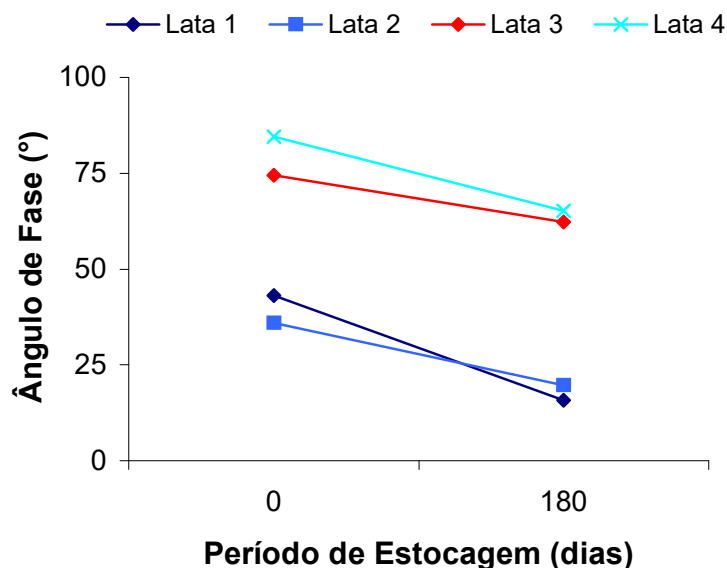


Figura 4.18. Evolução da Média dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 100 mHz, de Três amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C .

A evolução da média dos valores de ângulo de fase na frequência de 100 mHz (Figura 4.18), apresenta claramente o melhor desempenho das amostras correspondentes às latas 3 e 4. No início da estocagem essas amostras apresentaram valores médios superiores a 75° e após 180 dias de estocagem as médias dos ângulos de fase ainda eram superiores a 60° . Por outro lado, para as amostras de latas 1 e 2 as médias dos ângulos de fase já eram inferiores a 50° no início da estocagem, e atingiram níveis próximos a 25° após os 180 dias de prateleira.

4.2.2.4. Resistência dos Arcos em Frequências Baixas

Na Figura 4.19 é apresentado um histograma registrando os valores de resistência (Ω) extraídos dos arcos capacitivos, através da extrapolação em direção à região de baixas frequências. Essa extrapolação foi sempre possível para as latas 1 e 2, enquanto que para as latas 3 e 4 houve amostras com um comportamento altamente capacitivo, não permitindo a

obtenção dos termos resistivos (R) com precisão. Nesses casos, se a extrapolação fosse possível, seriam obtidas resistências extremamente elevadas. A Figura 4.19 exemplifica esta situação, onde foram representados valores de resistência superiores a $1,0 \times 10^{+8} \Omega$ para as latas 3 e 4. Estes resultados permitem afirmar que as latas 3 e 4 apresentam um melhor desempenho quando comparadas às latas 1 e 2.

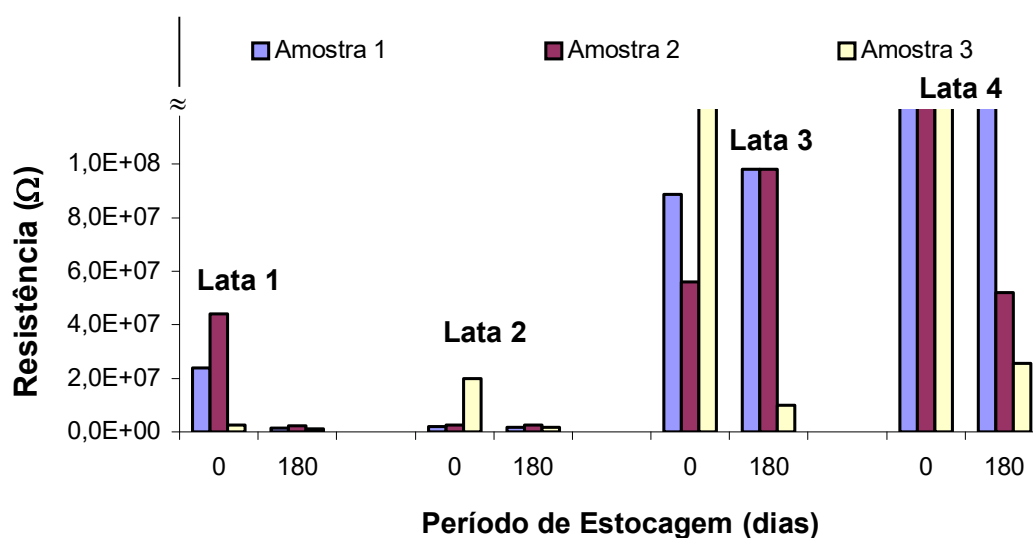


Figura 4.19. Evolução dos Valores de Resistência (Ω) Extraídos do Arco de Baixa Freqüência, de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.

Os valores de capacitância para este grupo de latas não foram utilizados como um parâmetro de comparação, pois a dificuldade em extrapolar um arco altamente capacitivo (latas 3 e 4) não permite obter os valores de resistência. Isto impossibilitou o cálculo da capacitância conforme a expressão:

$$C = \frac{1}{R \cdot \omega \max} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot f \max} \quad (1)$$

4.2.3. Análise de Ferro Dissolvido (Migrado) Para o Refrigerante

Na Figura 4.20 é apresentado um histograma registrando os valores de ferro dissolvido (ppm), em função do período de estocagem para os diferentes tipos de latas.

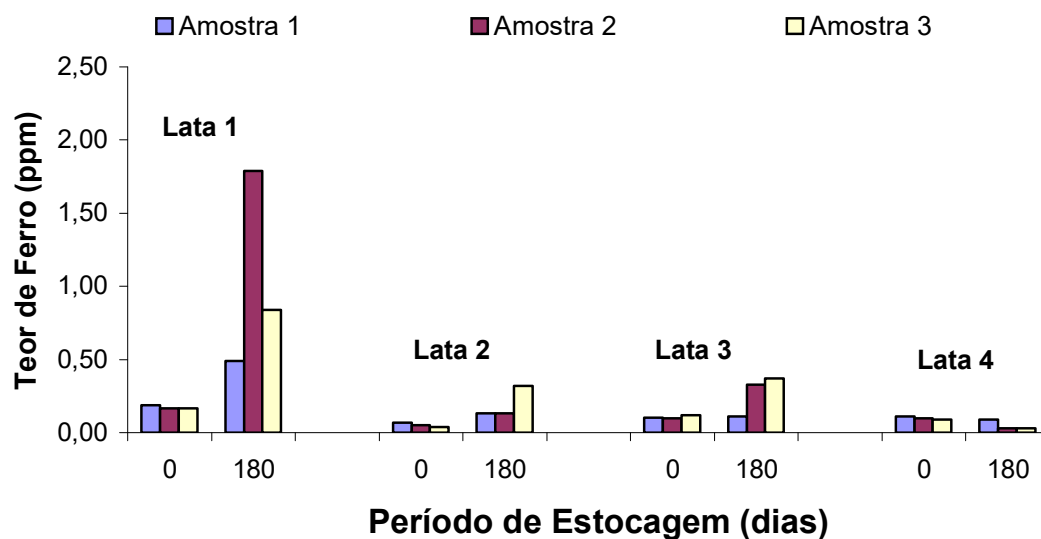


Figura 4.20. Evolução dos Valores de Ferro Dissolvido (ppm), de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.

Na Figura 4.21 é apresentado um gráfico registrando a média dos valores do teor de ferro (ppm) dissolvido para o refrigerante.

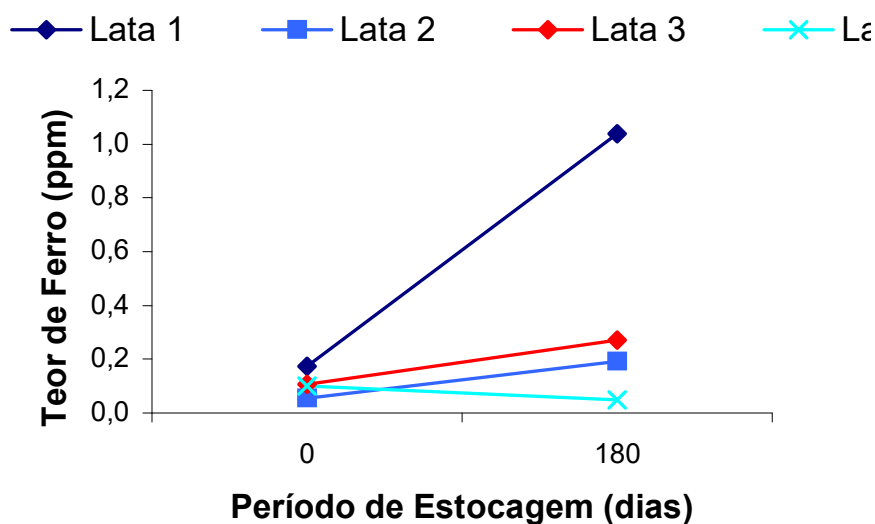


Figura 4.21. Evolução da Média dos Valores de Teor de Ferro (ppm), de Três Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem a 37°C.

A análise da Figura 4.20, mostra que a lata 1 foi a que apresentou a maior migração de ferro. No tempo zero de estocagem esses valores eram da ordem de 0,20 a 0,25 ppm. Após os 180 dias de prateleira esses valores apresentaram um significativo aumento (0,50; 0,85 e 1,8 ppm para as 3 amostras analisadas). As latas 2 e 3 apresentaram um ligeiro incremento nos teores de ferro, com valores abaixo de 0,4 ppm após os 180 dias de estocagem. A menor migração de ferro foi observada para as amostras da lata 4, com níveis sempre inferiores a 0,15 ppm no período de estudo. Esses resultados podem também ser visualizados, sob a forma de médias no gráfico da Figura 4.21. Observa-se durante o período de estocagem.

A comparação entre esses resultados de migração de ferro e aqueles obtidos nas medidas de impedância fornece informações interessantes. Com efeito, as medidas de impedância das latas na posição normal sempre acusaram um melhor desempenho das latas 3 e 4, evidenciando as melhores características do verniz interno (verniz 2) utilizado nessas latas, comparativamente àquele verniz (verniz 1) aplicado nas latas 1 e 2. O fato das

amostras relativas à lata 4 ter apresentado níveis de ferro migrado inferiores às amostras da lata 3 deve estar relacionado ao efeito do vedante utilizado na recravação. Para a lata 4, produzidas com o vedante 2 na posição “high on shoulder”, a proteção do aço na região de recravação se mostrou mais efetiva, minimizando a migração de ferro para o refrigerante. Nesse ponto deve ser realçado que mesmo estando as latas na posição normal, o refrigerante acaba entrando em contato com a região de recravação, sobretudo durante o transporte e manuseio.

O efeito do sistema de recravação sobre a migração de ferro fica ainda mais evidente através da comparação entre as latas 1 e 2. Nesse caso, apesar dessas latas terem sido produzidas com o mesmo verniz interno, os valores de ferro migrado foram muito mais elevados para a lata 1 (vedante 1 na posição “low on shoulder”) comparativamente à lata 2 (vedante 2 na posição “high on shoulder”). As medidas de impedância não detectaram essa diferença, pois nos ensaios com as latas na posição normal, o objetivo das medidas era avaliar o verniz interno, já que o eletrólito utilizado não entrou em contato com a região de recravação.

Finalmente deve ser destacado a comparação entre as latas 1 e 3 (ambas produzidas com o vedante 1 na posição “low on shoulder”). Nesse caso como explicar a diferença nos teores de ferro migrado? Aqui são possíveis duas hipóteses: a primeira está relacionada as características intrínsecas dos vernizes utilizados. Visto que as medidas de impedância mostraram uma maior eficiência para o verniz utilizado na lata 3 em relação à lata 1, podemos imaginar que esse verniz, possa ter suportado melhor as deformações sofridas durante o processo de recravação, gerando menores áreas de ferro exposto. Uma segunda hipótese estaria relacionada a uma interação diferenciada entre o vedante 1 e os dois vernizes utilizados. Nesse caso, uma maior aderência desse vedante sobre o verniz utilizado na lata 3 impediria o seu arraste para o flange da lata durante a recravação, o que poderia ocorrer para o caso da lata 1.

Foi observado para a lata 1 nas Figuras 4.20 e 4.21, um significativo aumento nos valores de teor de ferro nas medidas com 180 dias de estocagem (0,50; 0,85 e 1,8 ppm para as 3 amostras analisadas), quando comparado com as medidas iniciais em torno de 0,2 a 0,25 ppm. A princípio, essa observação causa uma certa surpresa, visto que nas latas na posição normal, se esperaria uma migração de ferro próxima ou ligeiramente maior, devido à estocagem das latas na posição normal não ocorrendo o contato contínuo do refrigerante com a região de recavação (região mais susceptível à migração de ferro). Uma consideração que pode contribuir para explicar este fato, é a possibilidade do refrigerante evaporar e condensar durante os 180 dias de estocagem das latas na posição normal a 37°C, permitindo um contato com a região de recavação. Visto que as medidas de impedância mostraram uma menor eficiência para o verniz 1, e as medidas de migração de ferro mostraram um pior desempenho para o vedante na posição “low on shoulder”, ambos utilizados na lata 1. O contato do refrigerante com a região de recavação torna-se mais crítico para a lata 1, quando comparado com as latas 2, 3 e 4.

As medidas de impedância eletroquímica realizadas nas latas na posição normal de estocagem permitiram obter informações importantes dos vernizes aplicados internamente, e que não poderiam ser obtidas de forma clara apenas pela análise de ferro migrado. Portanto, deve ser destacado que a utilização da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica possibilitou um melhor entendimento dos resultados da análise de ferro migrado.

O valor de potencial de corrosão (E_{cor}), calculado a partir do eletrodo de calomelano para os quatro tipos de latas estocadas na posição normal, registrou durante todo o período de estocagem valores próximos de -550 mV.

A análise global de todos esses resultados para as latas estocadas na posição normal mostrou que os valores de impedância e ângulos de fase a 10 Hz, 1 Hz e 100 mHz podem perfeitamente ser utilizados para avaliar a característica protetora do verniz aplicado internamente nas embalagens.

4.2.4 Análise Microscópica

Devemos destacar que para todos os modelos de latas armazenadas na posição normal de estocagem a 37° C, durante os 180 dias de estudo, não foi observada nenhuma diferença quanto ao aspecto visual interno. A análise microscópica também não acusou pontos de corrosão nos corpos das latas.

Na região de semicorte da tampa de alumínio, que é uma região crítica, devido o acúmulo de tensões provocadas pela deformação mecânica, também não foi evidenciado qualquer tipo de ataque durante todo o período de estocagem das latas, conforme apresentado nas Figuras 4.22 e 4.23.

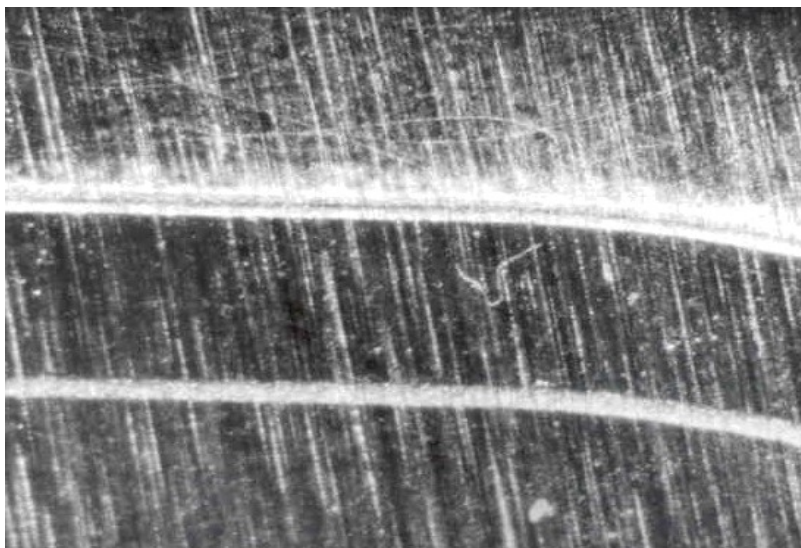


Figura 4.22. Fotografia da Região de Semicorte da Tampa de Alumínio no Tempo Zero de Estocagem. Estéreo Microscópio (aumento de 8x).

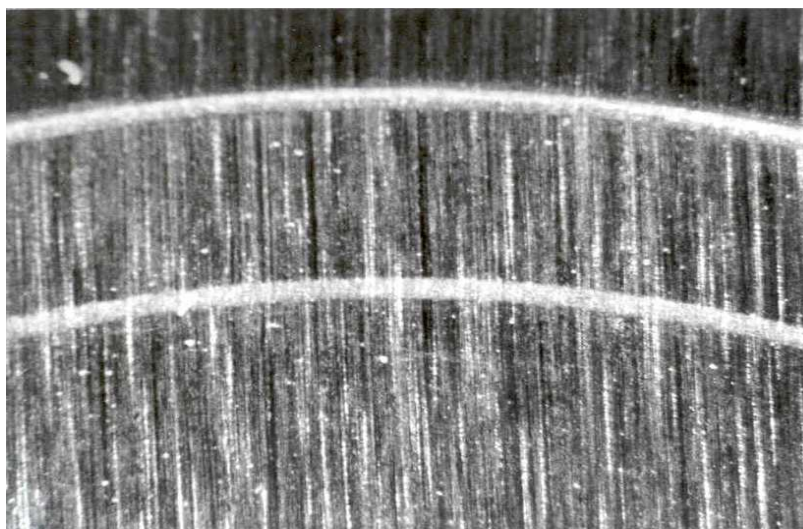


Figura 4.23. Fotografia da Região de Semicorte da Tampa de Alumínio após 180 Dias de Estocagem. Estéreo Microscópio (aumento de 12,5x).

4.3. Resultados dos Experimentos da Estocagem das Latas em Posição Invertida (2 Meses a 37 °C e 2 Meses a Temperatura Ambiente)

4.3.1. Medidas de Impedância Eletroquímica

Do mesmo modo que nos resultados relativos às latas estocadas na posição normal, aqui também se utilizou a representação de Nyquist. Além dos valores de impedância e ângulos de fase a 10 Hz, 1 Hz e 100 mHz foram ainda obtidos os valores de resistência e capacitância, a partir dos arcos capacitivos evidenciados a altas frequências (latas tipo 1 até 60 dias de estocagem) e frequências intermediárias (latas tipo 1 após os 60 dias de estocagem e lata tipo 2, 3 e 4 durante todo o período de estocagem).

Vale a pena ser destacado que no trabalho as medidas de impedância foram realizadas visando à obtenção de parâmetros que pudessem ser utilizados na avaliação das amostras de uma forma prática. Assim, não se teve como objetivo a criação de modelos para explicar o significado físico desses parâmetros, o que envolveria uma abordagem bem mais profunda, face à complexidade dos sistemas avaliados.

Na Figura 4.24 são apresentados os diagramas de impedância em função do período de estocagem da lata 1.

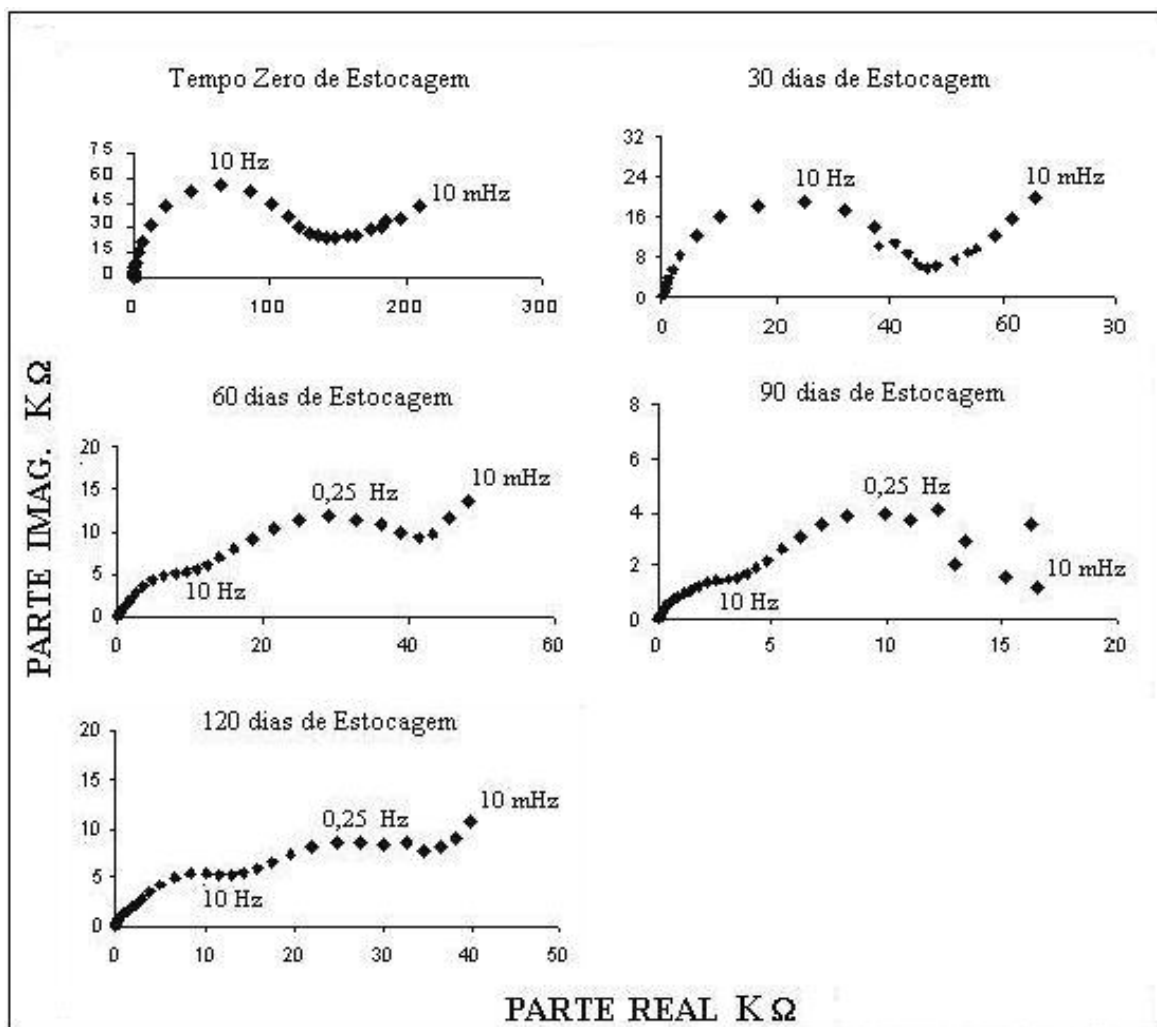


Figura 4.24. Evolução dos Diagramas de Impedância de Amostras da Lata 1 no Período de Estocagem de 120 Dias.

A seqüência de diagramas apresentada na Figura 4.24 corresponde a uma evolução típica para amostras da lata 1. Nesses diagramas, foi observado que até os 30 dias de estocagem um único arco capacitivo a alta freqüência se formou, enquanto que para períodos de estocagem mais prolongados, em torno de 60 dias, ocorre o aparecimento de um outro arco capacitivo em freqüências intermediárias. No final dos arcos capacitivos obtidos durante o período de estocagem, observa-se uma linha reta em baixas freqüências.

A linha reta observada pode ser uma evidência da ocorrência de uma reação controlada somente por difusão, e a impedância neste caso é a impedância de Warburg (BRETT *et al.*, 1996).

Na Figura 4.25 são apresentados os diagramas de impedância em função do período de estocagem da lata 2.

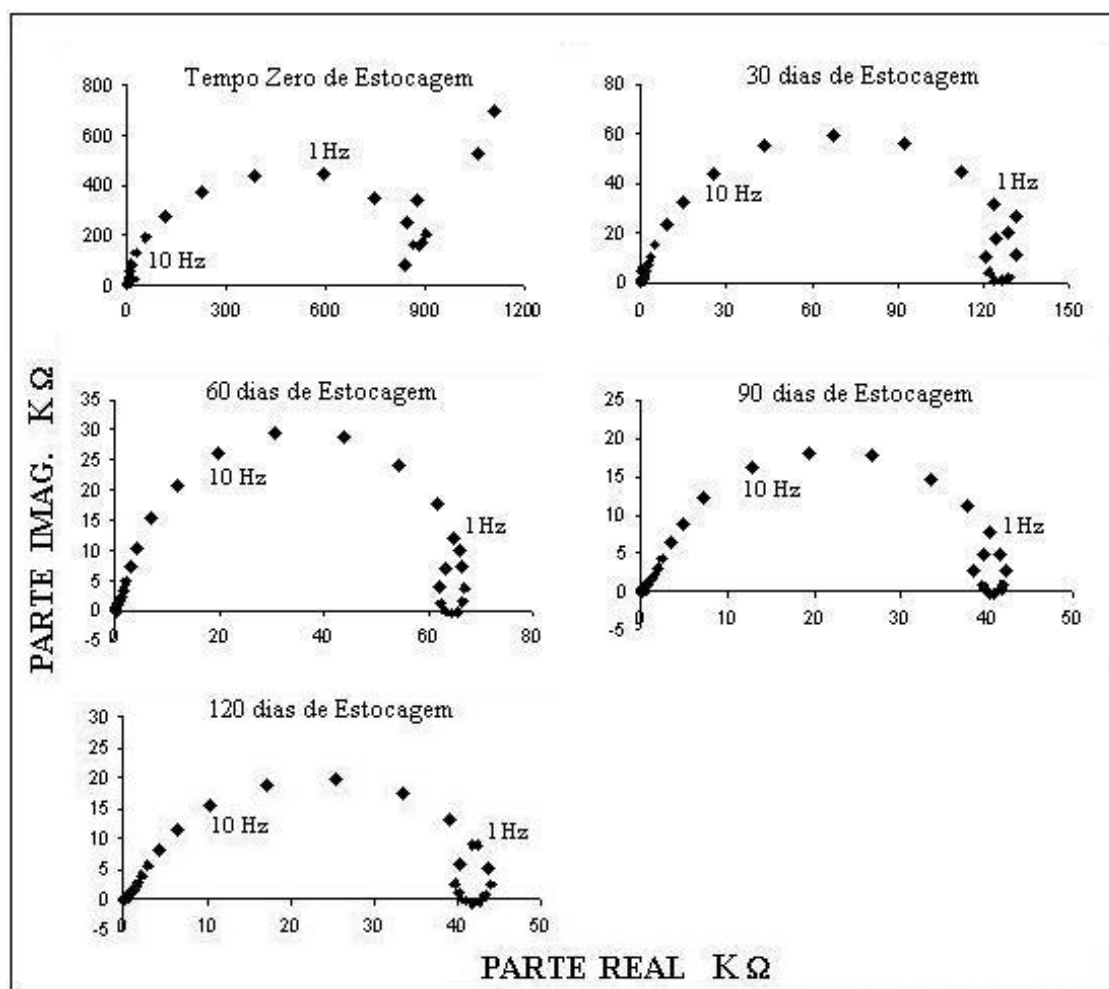


Figura 4.25. Evolução dos Diagramas de Impedância de Amostras da Lata 2 no Período de Estocagem de 120 Dias.

Na Figura 4.25, verifica-se um significativo decaimento nos valores de impedância após 30 e 60 dias de estocagem, comparativamente ao período inicial, o que coincidiu com o aparecimento dos pontos de corrosão na região de semicorte das tampas de alumínio. A partir daí os valores de impedância se mantiveram praticamente constantes. Cabe lembrar que nos dois primeiros meses, as latas estavam estocadas a 37°C, enquanto que nos dois últimos meses as latas permaneceram à temperatura ambiente. Para o caso da lata 2 não foi evidenciada de forma clara a presença de um arco capacitivo a altas frequências.

Na Figura 4.26 são apresentados os diagramas de impedância em função do período de estocagem da lata 3.

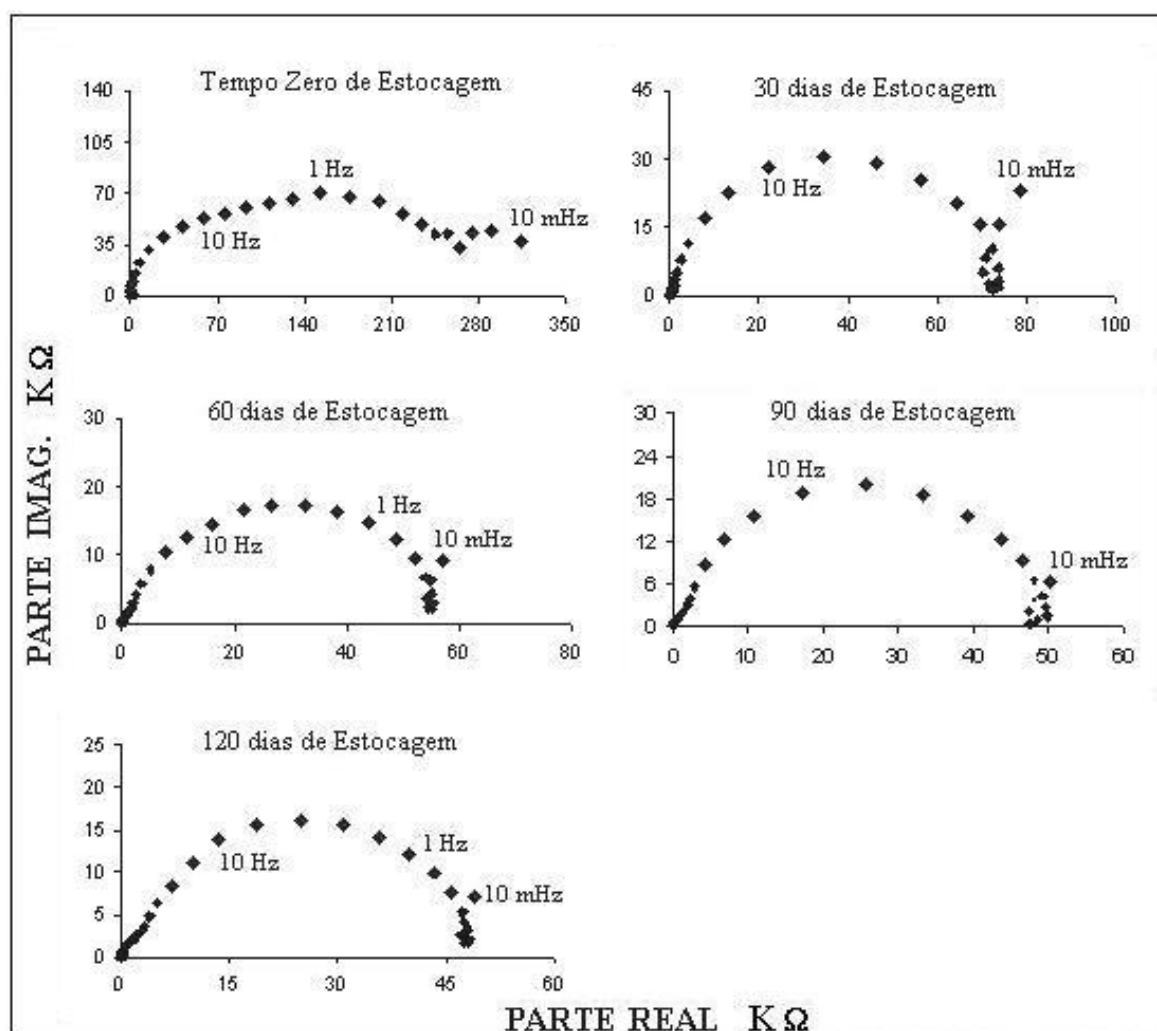


Figura 4.26. Evolução dos Diagramas de Impedância de Amostras da Lata 3 no Período de Estocagem de 120 Dias.

Examinando os diagramas obtidos para a lata 3 apresentados na Figura 4.26, verifica-se para períodos iniciais de estocagem um único arco capacitivo, evidenciado a frequência intermediária (1 Hz). Após 30 dias de prateleira foi observado a existência de um arco indutivo a baixa frequências, além do arco capacitivo já descrito. Nesse período os valores de impedância já apresentaram um significativo decaimento, sendo observado o início de ataque corrosivo na região de semicorte das tampas de alumínio. A partir desse ponto os diagramas de impedância não apresentaram variações qualitativas.

Na Figura 4.27 são apresentados os diagramas de impedância em função do período de estocagem da lata 4.

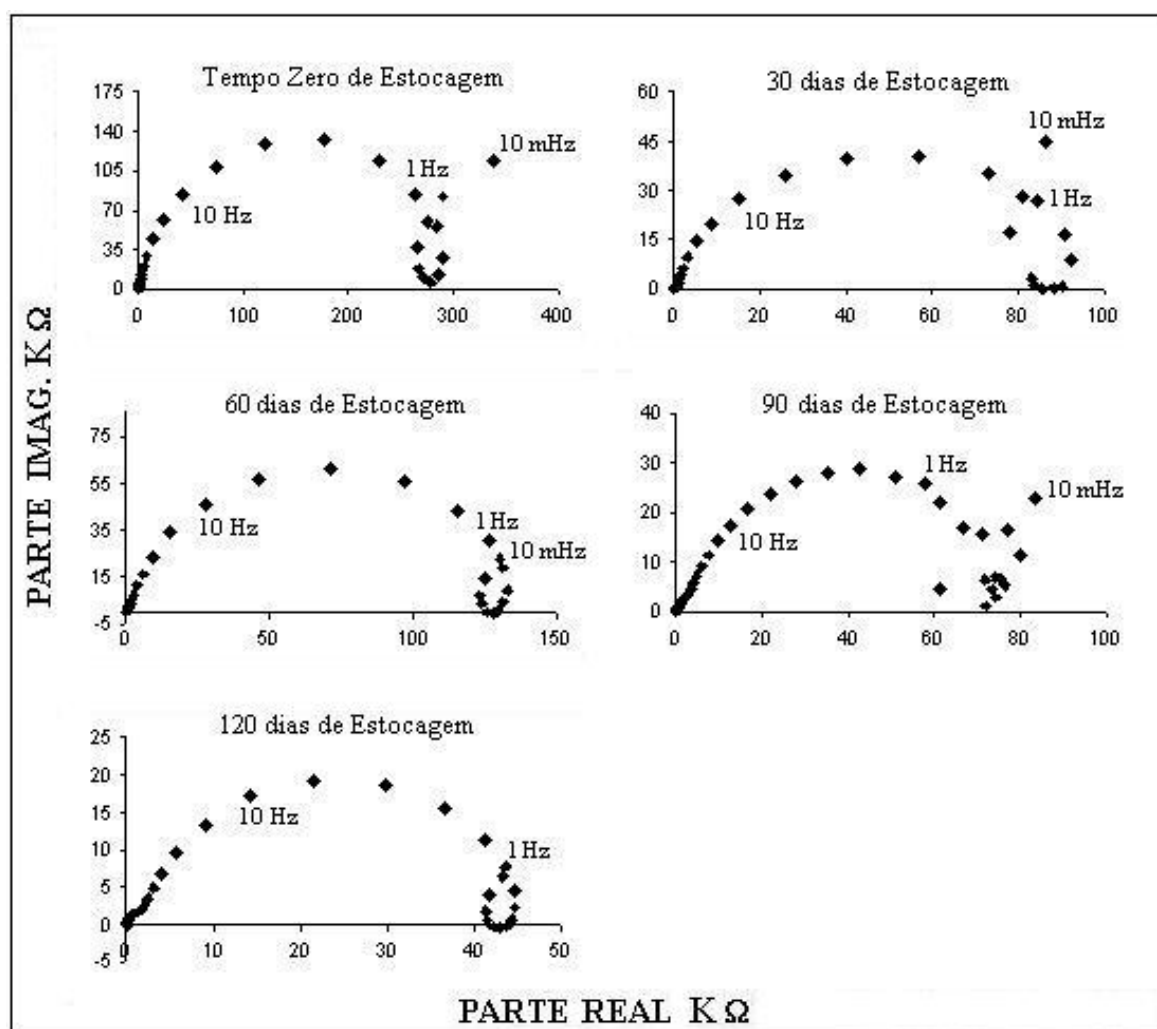


Figura 4.27. Evolução dos Diagramas de Impedância de Amostras da Lata 4 Durante o Período de Estocagem de 120 Dias.

Para os diagramas obtidos para a lata 4 mostrados na Figura 4.27, verifica-se que durante os 120 dias de estocagem aparece na maioria das amostras um único arco capacitivo em frequências intermediárias e ainda um arco indutivo na região de baixas frequências. Do mesmo modo que nos casos anteriores, verificou-se uma significativa queda nos valores de impedância nos primeiros 30 dias de estocagem e o início da corrosão das tampas de alumínio na região de semicorte. Não foi detectada a presença de um arco capacitivo na região de altas frequências até os 90 dias de estocagem. Para 120 dias de prateleira esse arco a altas frequências se manifestou, de forma muito sutil. Nesse período os valores de impedância se mostraram ainda menores.

4.3.2. Parâmetros Extraídos dos Diagramas de Nyquist em Função do Período de Estocagem

Conforme pode ser observado os diagramas apresentados nas Figuras 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27 apresentaram características bem mais complexas do que aquelas correspondentes às latas estocadas na posição normal (Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6). Isso se deve ao fato de que nas latas estocadas na posição invertida, estão sendo avaliados em conjunto o corpo da embalagem, a tampa de alumínio e a região de recravação.

Os parâmetros extraídos dos diagramas de impedância para a avaliação comparativa dos resultados foram à impedância e o ângulo de fase nas frequências de 10 Hz, 1 Hz e 100 mHz. Além disso, foram também obtidos os valores de resistência e capacitância, obtidos a partir dos arcos capacitivos evidenciados a frequências intermediárias (arco presente no diagrama de impedância de todas as latas). As resistências (R) foram obtidas a partir da interseção desses arcos com o eixo dos reais e as capacitâncias (C) foram calculadas pela expressão (1).

Devido à heterogeneidade das amostras, os resultados para cada tipo de lata devem ser analisados de uma forma global, sob o ponto de vista de tendências. Para facilitar essa visualização, os resultados foram também apresentados sob a forma de valores médios, apesar do grande desvio verificado.

4.3.2.1. Impedância e Ângulo de Fase na Frequência de 10 Hz

Na Figura 4.28 é apresentado um histograma registrando os valores da impedância na frequência de 10 Hz em função do período de estocagem (5 amostras de cada tipo de lata).

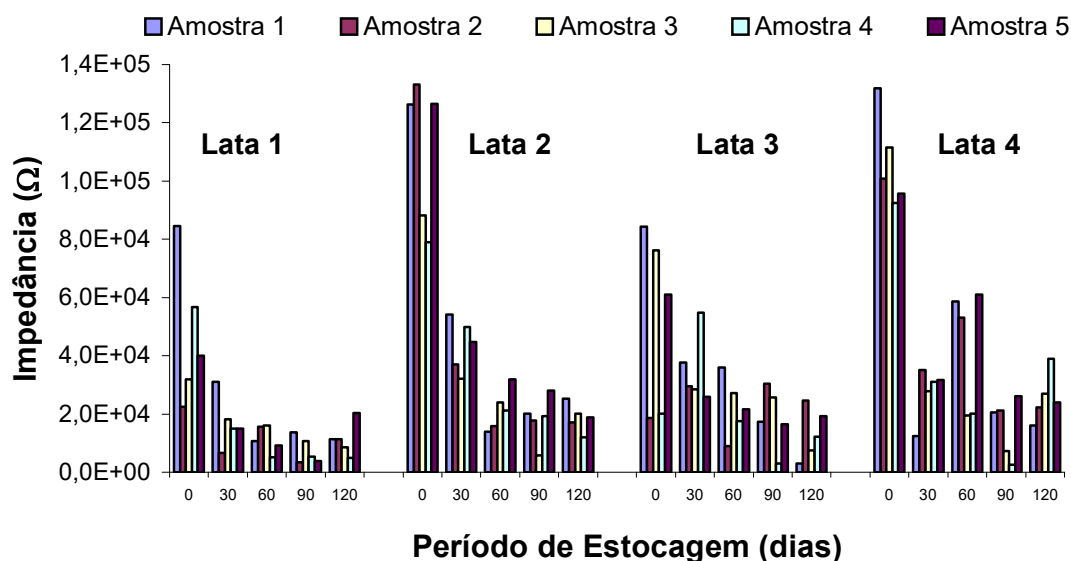


Figura 4.28. Evolução dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 10 Hz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Verificando o histograma apresentado na Figura 4.28, observa-se, no geral em todos os modelos de latas, uma queda mais acentuada nos valores de impedância durante os primeiros 30 dias de estocagem, enquanto que, para os últimos 60 dias observa-se um suave decaimento nos valores de impedância. No caso da lata 4, esse progressivo decaimento durante os 120 dias de estocagem, não ficou tão evidente ocorrendo uma significativa oscilação nos valores de impedância durante os últimos 90 dias de prateleira.

Na Figura 4.29 é apresentado um gráfico registrando a média dos valores de impedância na frequência de 10 Hz em função do período de estocagem e na Figura 4.30 é apresentado um gráfico registrando o desvio padrão desses valores.

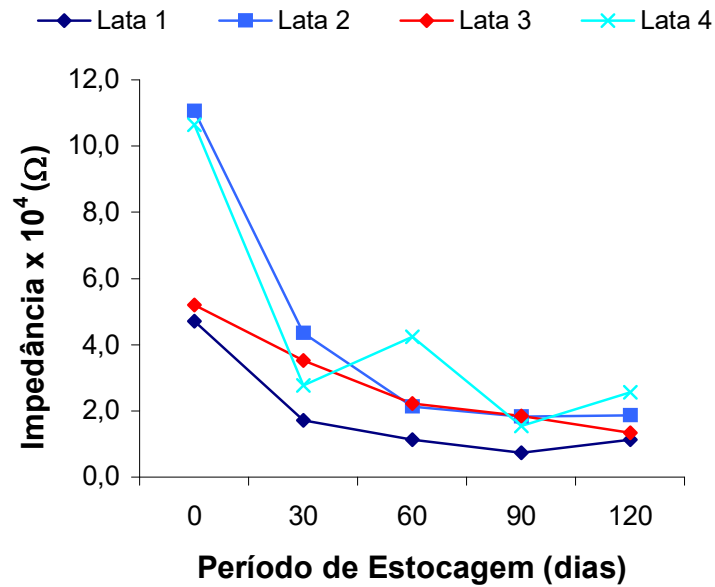


Figura 4.29. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 10 Hz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

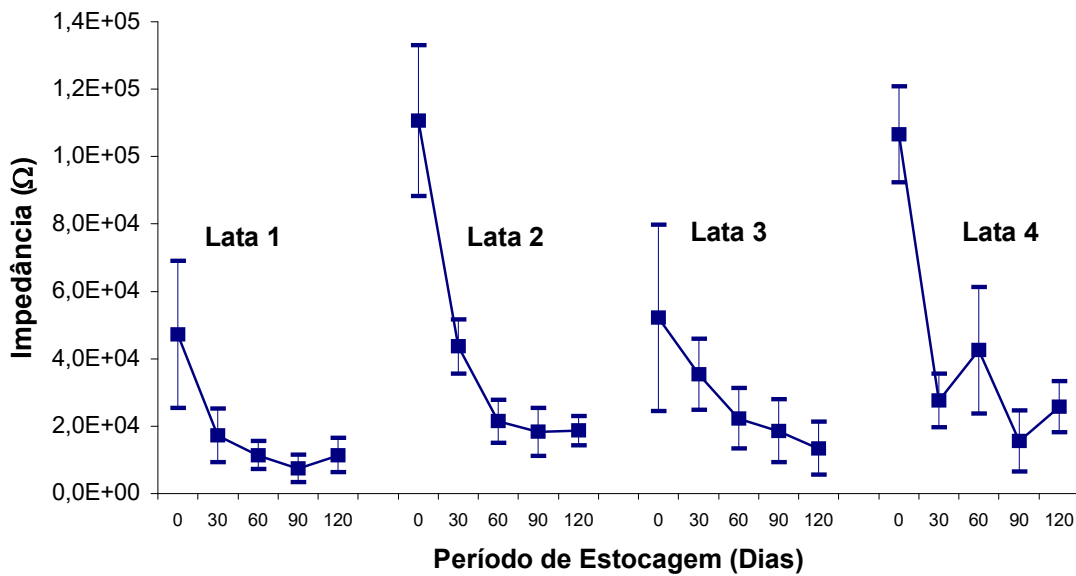


Figura 4.30. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 10 Hz com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Analisando o gráfico apresentado na Figura 4.29 e 4.30, observa-se que as latas 2 e 4 apresentaram os maiores valores iniciais de impedância (próximos de $11,0 \times 10^4 \Omega$) e também o maior decaimento nos primeiros 30 dias de estocagem. Para a lata 3 verificou-se um valor médio inicial inferior (da ordem de $5,50 \times 10^4 \Omega$) havendo, entretanto um decaimento mais suave nesse parâmetro em função do tempo. De fato, a partir de 60 dias de prateleira os valores de impedância para a lata 3 apresentaram-se muito próximos àqueles obtidos para a lata 2. Em todo o período de estudo os resultados correspondentes à lata 1 acusaram os menores valores de impedância.

Na Figura 4.31 é apresentado um histograma registrando os valores do ângulo de fase na frequência de 10 Hz em função do período de estocagem e na Figura 4.32 é apresentado um gráfico registrando a média dos valores desses valores.

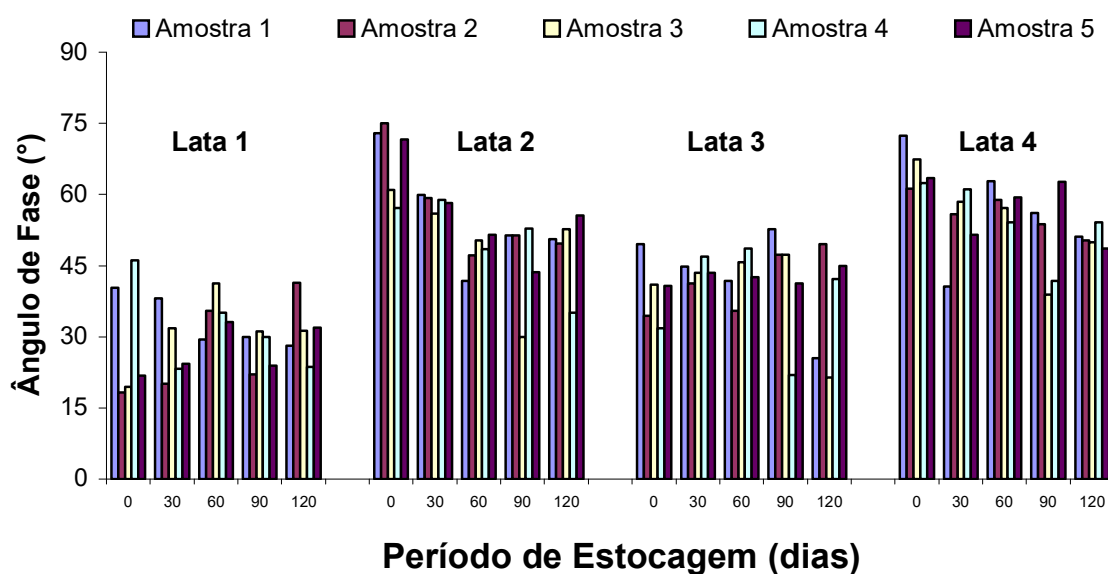


Figura 4.31. Evolução dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 10 Hz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Examinando o histograma apresentado na Figura 4.31, verifica-se que os maiores valores de ângulo de fase, foram registrados para os modelos de latas 2 e 4, quando comparados com os modelos de latas 1 e 3.

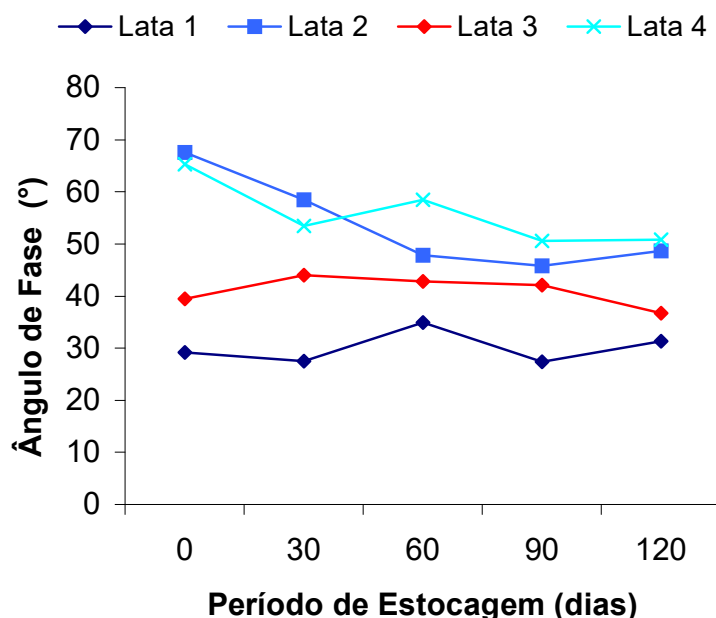


Figura 4.32. Evolução da Média dos Valores do Ângulo de Fase (°) na Frequência de 10 Hz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Buscando uma melhor interpretação dos resultados construiu-se um gráfico conforme mostra a Figura 4.32. Nesse gráfico observa-se que os maiores valores médios de ângulo de fase foram registrados para os modelos de latas 2 e 4, com uma queda progressiva nestes valores durante os 120 dias de estocagem, variando de 67,5° para 48,7° e de 65,3° para 50,8°, respectivamente. Para o caso das latas 1 e 3 os ângulos de fase se mantiveram praticamente constantes (próximos a 30° e 40° respectivamente) durante o período de estudo.

Na Figura 4.33 é apresentado um gráfico registrando os valores médios de ângulo de fase na frequência de 10 Hz com desvio padrão, em função do período de estocagem.

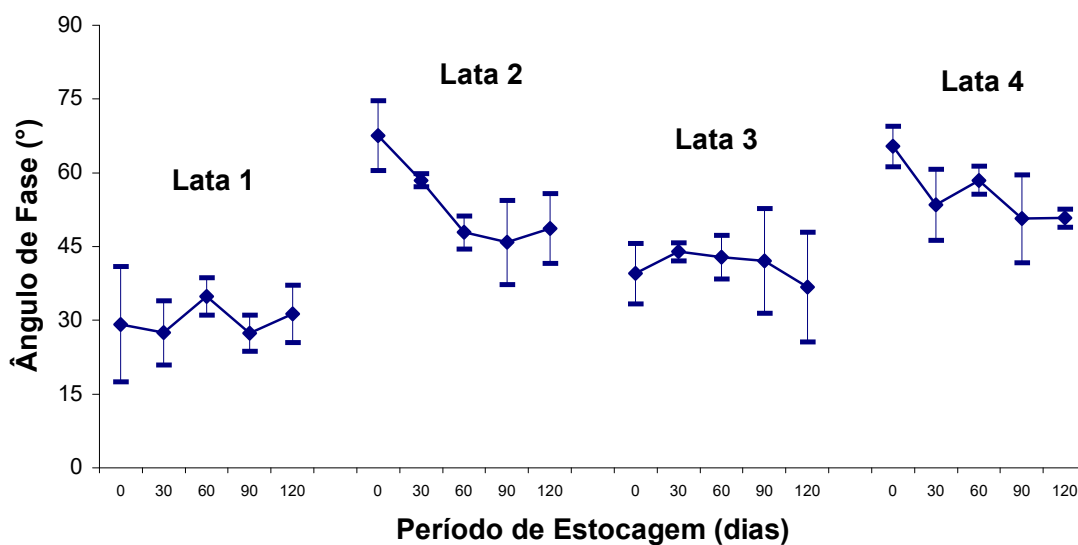


Figura 4.33. Evolução da Média dos Valores do Ângulo de Fase (°) na Frequência de 10 Hz com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Examinando o gráfico apresentado na Figura 4.33, verifica-se novamente que os maiores valores de ângulo de fase, foram registrados para os modelos de latas 2 e 4, quando comparados com os modelos de latas 1 e 3.

4.3.2.2. Impedância e Ângulo de Fase na Frequência de 1 Hz

Na Figura 4.34 é apresentado um histograma registrando os valores da impedância na frequência de 1 Hz em função do período de estocagem.

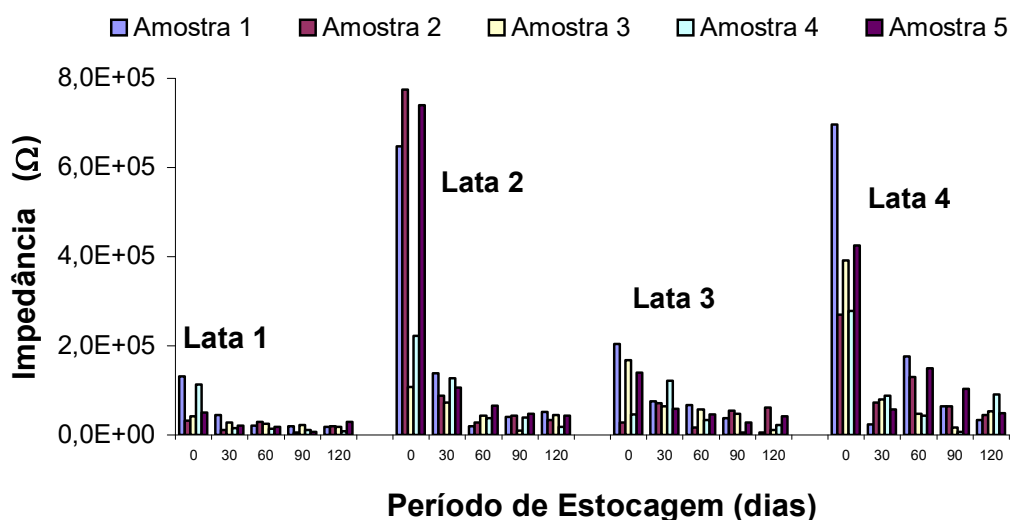


Figura 4.34. Evolução dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 1 Hz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Analisando o histograma apresentado na Figura 4.34, observa-se, mais uma vez para todos os tipos de latas, uma queda mais acentuada nos valores de impedância durante os primeiros 30 dias de estocagem. Essa queda se mostrou muito mais nítida para as latas do tipo 2 e 4, cujos valores iniciais de impedância foram muito mais elevados do que aqueles obtidos nas latas 1 e 3.

Buscando uma melhor visualização dos resultados, construiu-se um gráfico mostrando a média das cinco amostras de cada modelo de lata, em função do período de estocagem, conforme apresentado na Figura 4.35 e na Figura 4.36 construiu-se um gráfico com o desvio padrão desses valores.

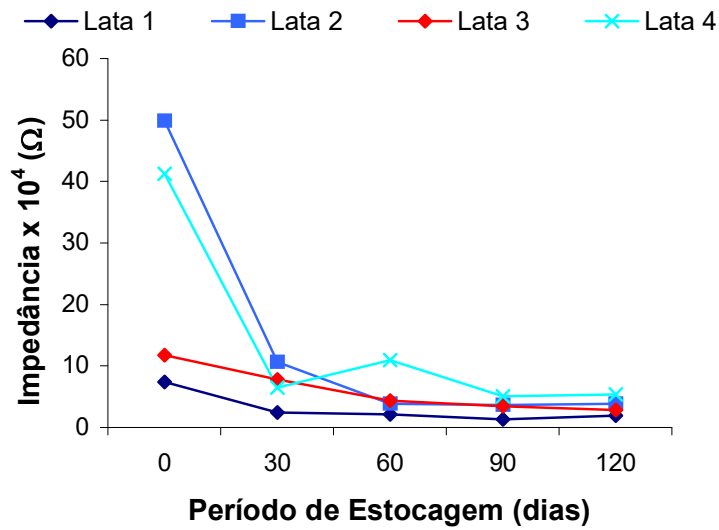


Figura 4.35. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 1 Hz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

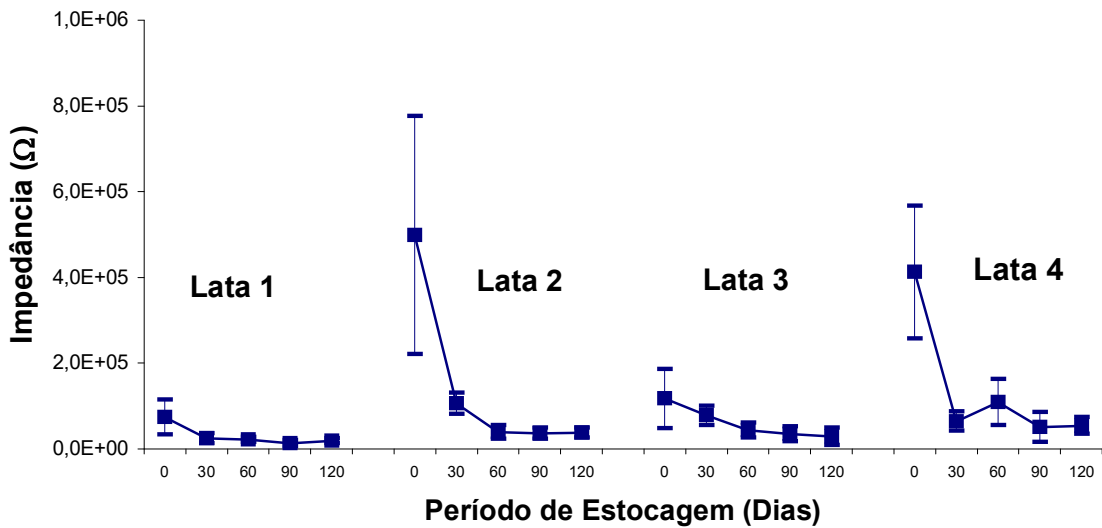


Figura 4.36. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 1 Hz com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Analisando os gráficos 4.35, observa-se para o caso das latas 2 e 4 (latas que apresentaram os maiores valores médios de impedância durante o período de estocagem) uma queda nos valores médios durante os primeiros 30 dias de estocagem, de $49,8 \times 10^4 \Omega$ para $10,6 \times 10^4 \Omega$ e de $41,2 \times 10^4 \Omega$ para $5,4 \times 10^4 \Omega$, respectivamente. No caso da lata 3 observa-se uma queda progressiva durante os 120 dias de estocagem nos valores médios de impedância de $11,7 \times 10^4 \Omega$ até $2,8 \times 10^4 \Omega$. Para o caso da lata 1, que registrou ao longo de todo período de estocagem os menores valores médios de impedância, observa-se uma queda de $7,38 \times 10^4 \Omega$ para $1,89 \times 10^4 \Omega$. Essa mesma análise pode ser observada através da Figura 4.36.

Na Figura 4.37 é apresentado um histograma registrando os valores do ângulo de fase na frequência de 1 Hz em função do período de estocagem e na Figura 4.38 é apresentado um gráfico registrando as médias desses valores.

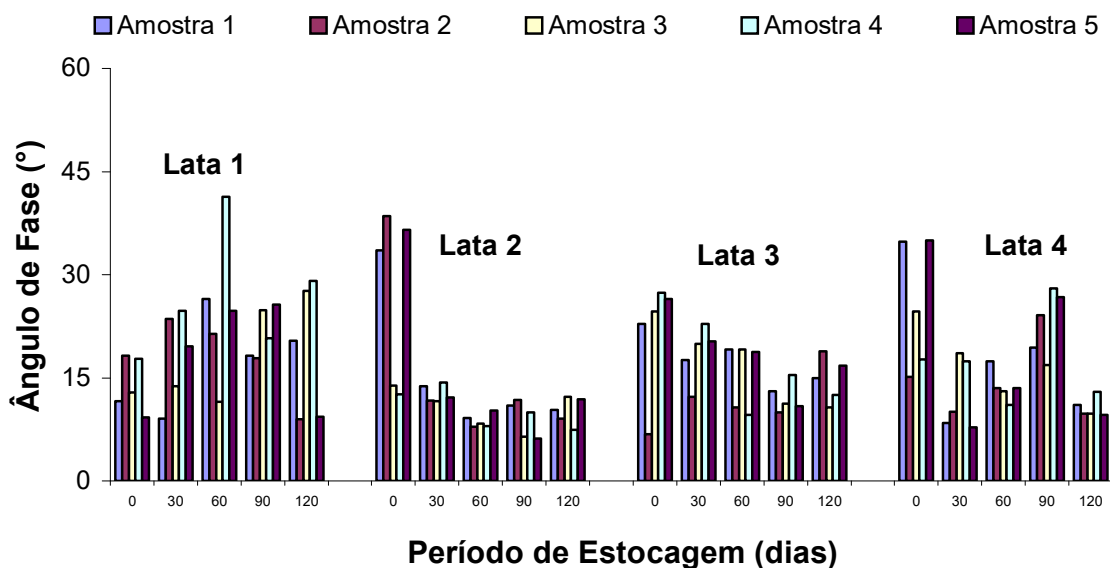


Figura 4.37. Evolução dos Valores do Ângulo de Fase ($^{\circ}$) na Frequência de 1 Hz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

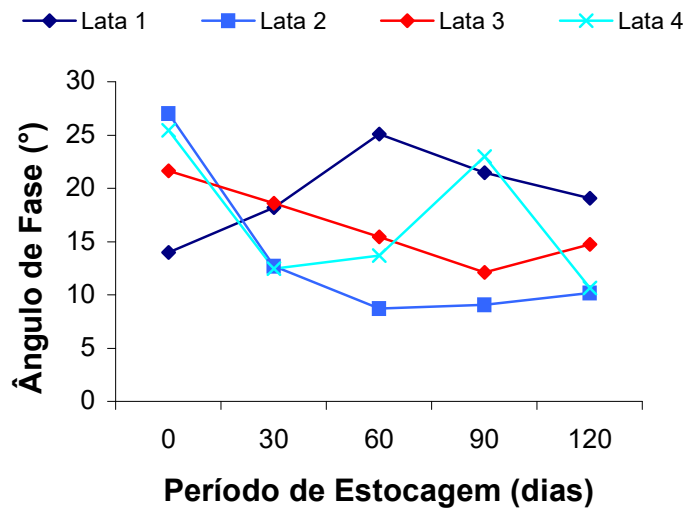


Figura 4.38. Evolução da Média dos Valores do Ângulo de Fase (°) na Frequência de 1 Hz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Na Figura 4.39 é apresentado um gráfico registrando o desvio padrão dos valores médios do ângulo de fase na frequência de 1 Hz, em função do período de estocagem.

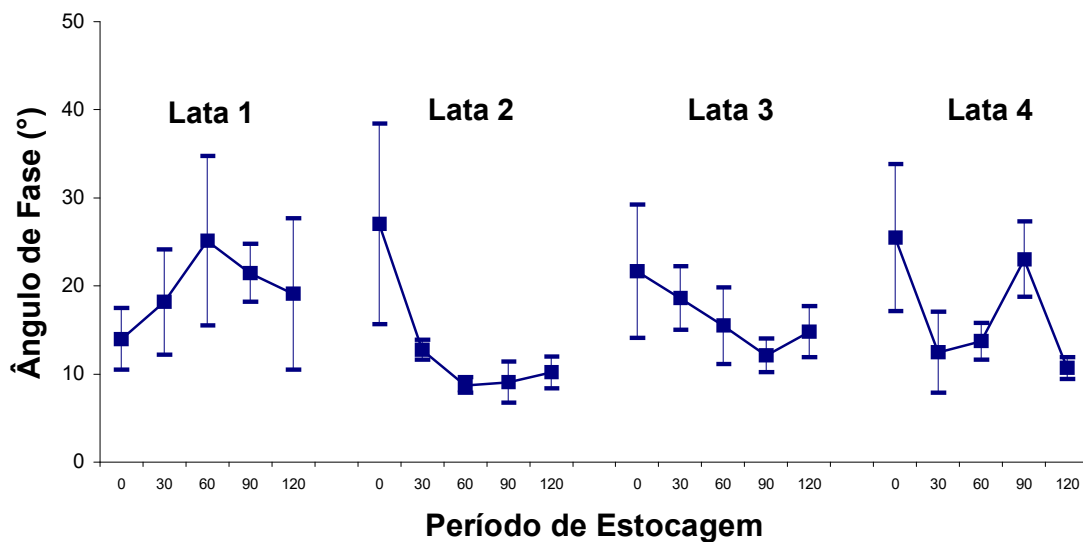


Figura 4.39. Evolução da Média dos Valores do Ângulo de Fase (°) na Frequência de 1 Hz com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

A análise do histograma da Figura 4.37 indica uma maior dispersão dos resultados, comparativamente à Figura 4.31, não havendo uma tendência clara de comportamento dos ângulos de fase a 1 Hz, o que dificultou a classificação das amostras. Essa característica pode ser mais facilmente visualizada através da Figura 4.38, onde são registrados os valores médios de ângulo de fase em função do tempo de estocagem e os valores.

A análise do gráfico apresentado na Figura 4.39 evidencia um comportamento semelhante ao descrito nas Figuras 4.37 e 4.38.

4.3.2.3. Impedância e Ângulo de Fase na Frequência de 100 mHz

Na Figura 4.40 é apresentado um histograma registrando os valores da impedância na frequência de 100 mHz em função do período de estocagem.

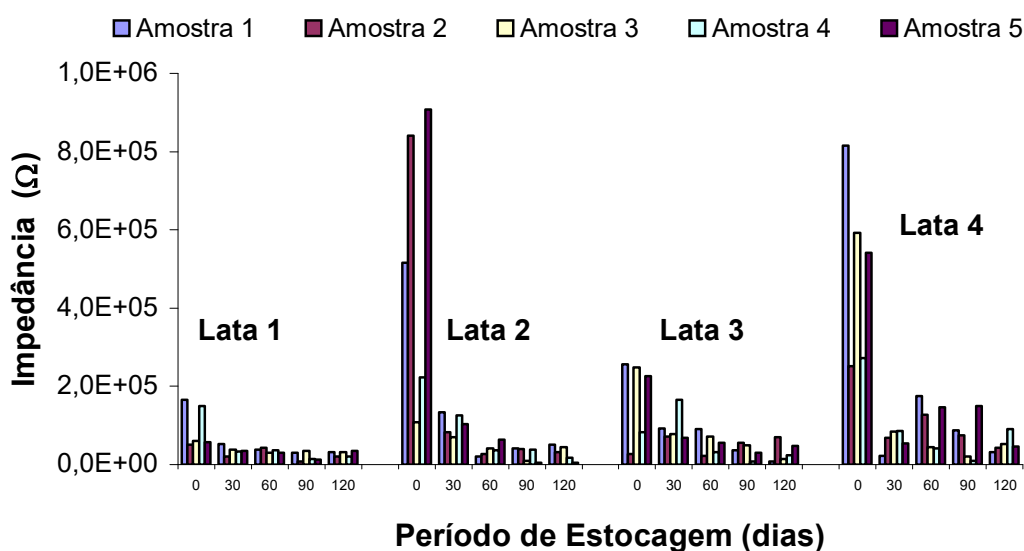


Figura 4.40. Evolução dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 100 mHz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Examinando o histograma apresentado na Figura 4.40, observa-se, no geral em todos os modelos de latas, o que já havia sido destacado nas medidas de impedância a 10 Hz e 1 Hz. No caso da lata 4, ao invés de ocorrer um progressivo decaimento durante os 120 dias de estocagem, ocorreu uma variação nos valores de impedância, durante os últimos 90 dias de estocagem sempre abaixo de $2,0 \times 10^5 \Omega$. Também na frequência de 100 mHz os valores iniciais de impedância foram maiores para as amostras das latas 2 e 4.

Na Figura 4.41 é apresentado um gráfico registrando a média dos valores de impedância na frequência de 100 mHz em função do período de estocagem, onde se verifica um comportamento qualitativamente semelhante ao gráfico apresentado na Figura 4.35 (média dos valores de impedância a 1Hz).

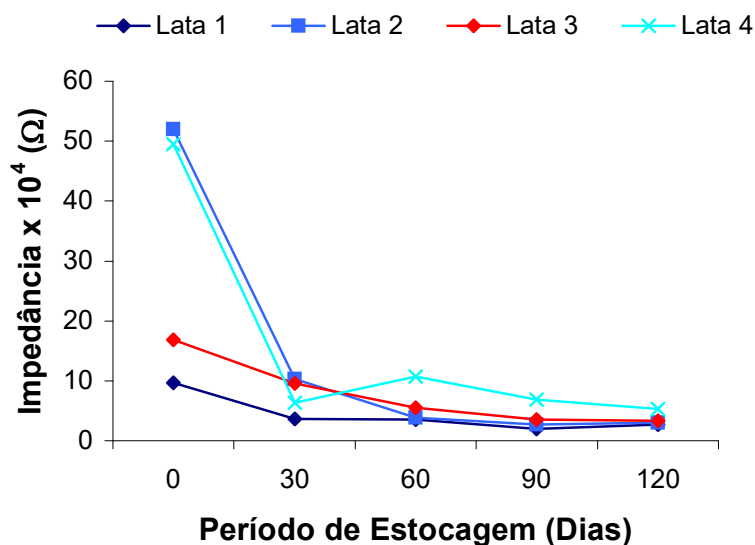


Figura 4.41. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 100 mHz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Na Figura 4.42 é apresentado um gráfico registrando o desvio padrão dos valores médios de impedância na frequência de 100 mHz, em função do período de estocagem.

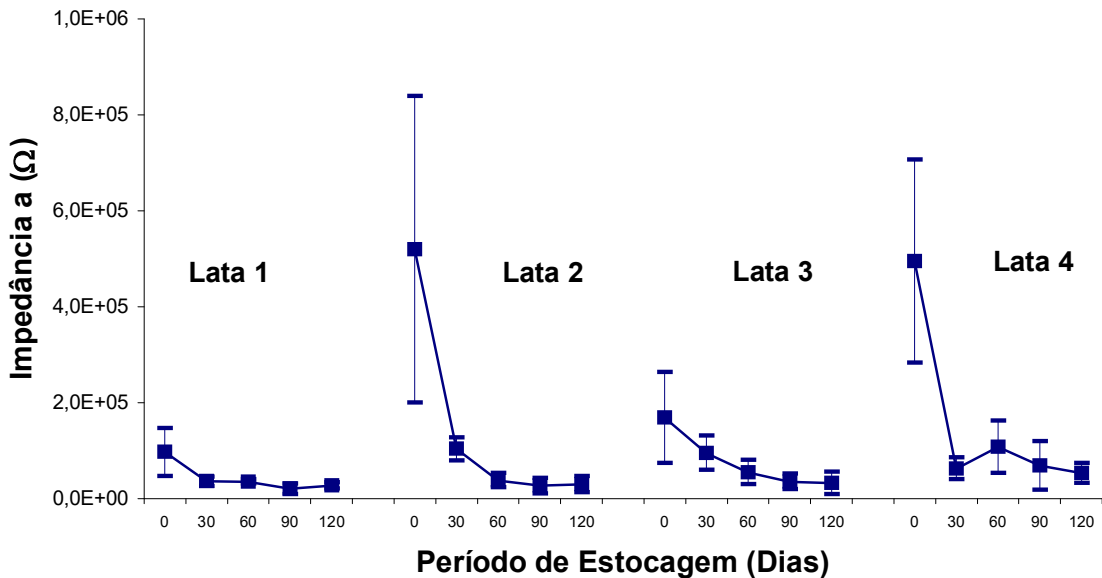


Figura 4.42. Evolução da Média dos Valores de Impedância (Ω) na Frequência de 100 mHz com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Analisando o gráfico apresentado na Figura 4.42, verifica-se um comportamento qualitativamente semelhante ao gráfico apresentado na Figura 4.36 (valores médios de impedância na frequência de 1 Hz com desvio padrão).

Na Figura 4.43 é apresentado um histograma registrando os valores do ângulo de fase na frequência de 100 mHz em função do período de estocagem, e na Figura 4.44 são ilustrados esses valores sob a forma de médias.

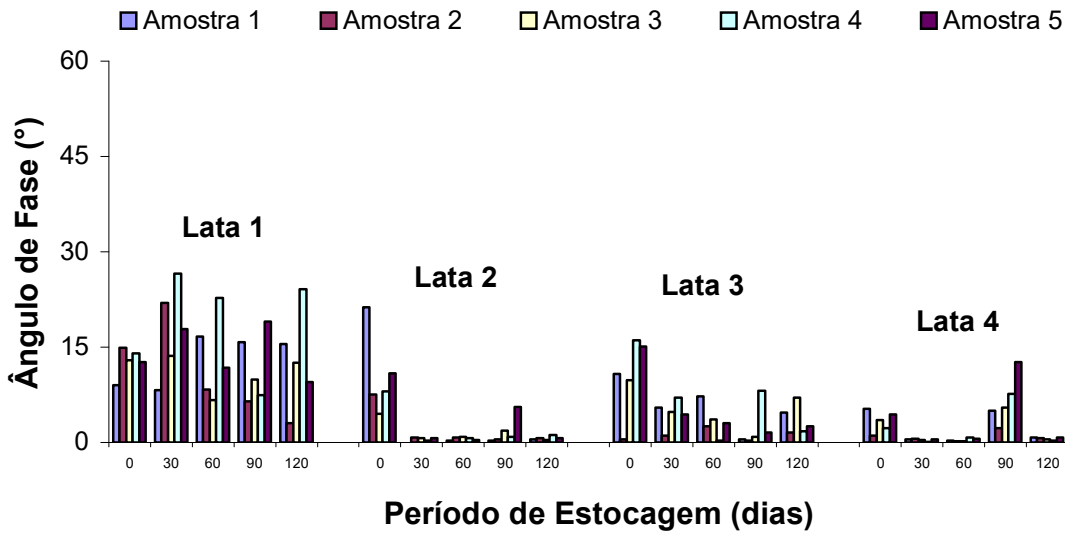


Figura 4.43. Evolução dos Valores do Ângulo de Fase (°) na Frequência de 100 mHz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

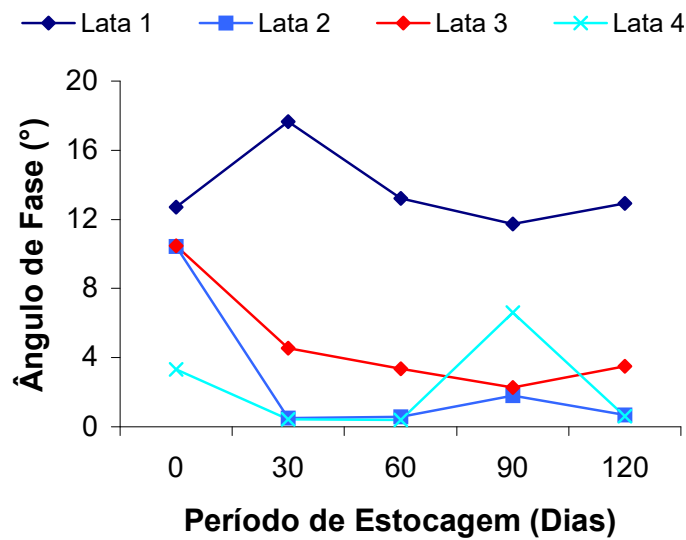


Figura 4.44. Evolução da Média dos Valores do Ângulo de Fase (°) na Frequência de 100 mHz, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Ao contrário do que foi observado no histograma apresentado na Figura 4.30 (ângulos de fase na frequência de 10 Hz) a evolução dos ângulos de fase a 100 mHz foi totalmente diferente. Aqui os maiores valores de ângulo de fase foram obtidos para a lata 1. A lata 3 apresentou um comportamento intermediário, enquanto que as latas 2 e 4 apresentaram os menores valores para o ângulo de fase durante o período de trabalho.

Verifica-se no gráfico apresentado na Figura 4.44, que os valores médios de ângulo de fase para a lata 1 foram sempre superiores a 12° . Para o caso da lata 3 esse parâmetro situou-se próximo a 10° no início do estudo, alcançando níveis próximos a 4° após 120 dias de estocagem. As latas 2 e 4 apresentaram valores de ângulo de fase muito próximos de 0° a partir dos 30 dias de estocagem. O fato da lata 1 ter apresentado os maiores valores de ângulo de fase a 100 mHz está relacionado à evolução diferenciada dos diagramas de impedância desse tipo de embalagem em relação às latas 2, 3 e 4 (Figuras 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27).

Na Figura 4.45 é apresentado um gráfico registrando o desvio padrão dos valores médios de ângulo de fase na frequência de 100 mHz, em função do período de estocagem. A análise desse gráfico indica um comportamento semelhante ao descrito na Figuras 4.44.

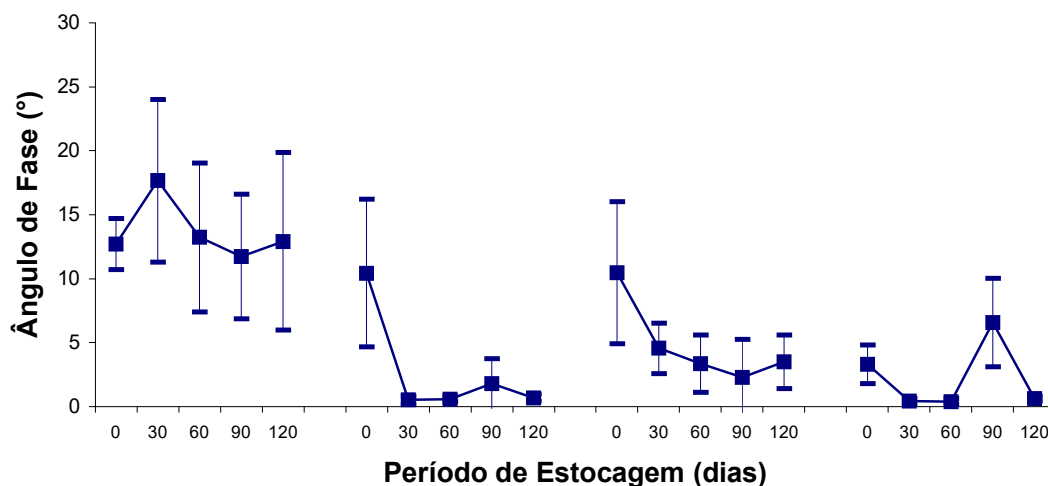


Figura 4.45. Evolução da Média dos Valores de Ângulo de Fase ($^\circ$) na Frequência de 100 mHz com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

4.3.2.4. Resistência do Arco a Frequências Intermediárias

Na Figura 4.46 é apresentado um histograma registrando os valores de resistência (Ω) extraídos do arco a frequências intermediárias, em função do período de estocagem. Para o caso das latas tipo 1 não há arcos a frequências intermediárias para os primeiros períodos de estocagem (60 dias); neste caso os valores de resistência se referem ao arco a altas frequências.

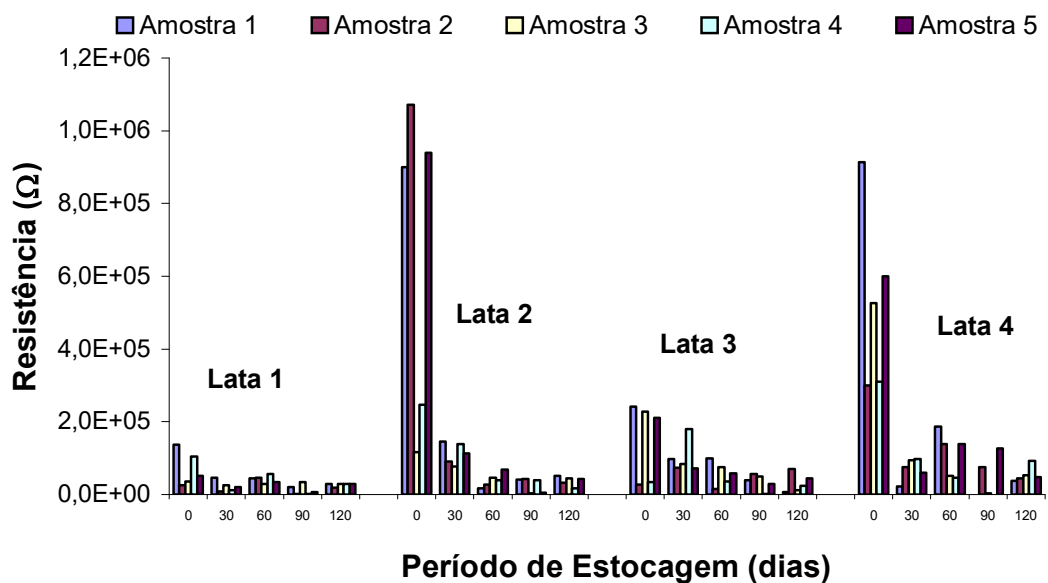


Figura 4.46. Evolução dos Valores de Resistência (Ω), de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Examinando o histograma apresentado na Figura 4.46, verifica-se nos modelos de latas 1 e 3, uma constante queda nos valores de resistência durante os 120 dias de estocagem. No caso das latas 2 e 4, observa-se um acentuado decaimento nos valores de resistência nas medidas com 30 dias de estocagem.

Na Figura 4.47 é apresentado um gráfico registrando as médias dessas resistências. A análise desse gráfico indica um comportamento semelhante ao descrito nas Figuras 4.35 (evolução da média dos valores de impedância a 1 Hz) e 4.41 (evolução da média dos valores de impedância a 100 mHz).

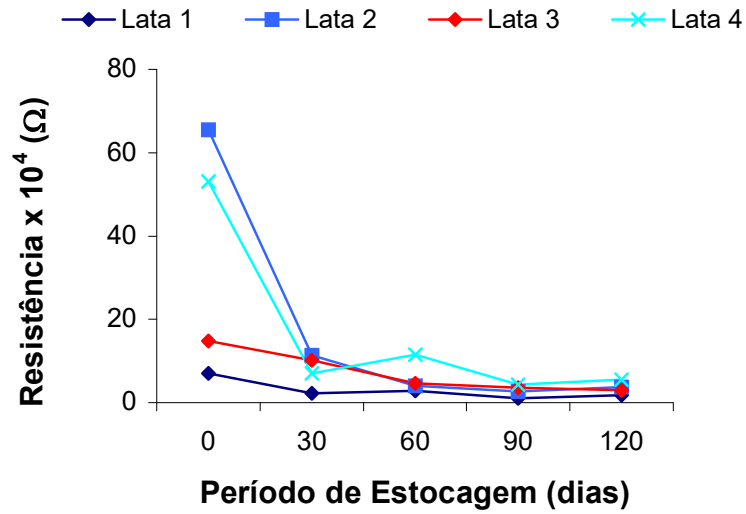


Figura 4.47. Evolução da Média dos Valores de Resistência (Ω), de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Na Figura 4.48 é apresentado um gráfico registrando o desvio padrão dos valores de resistência.

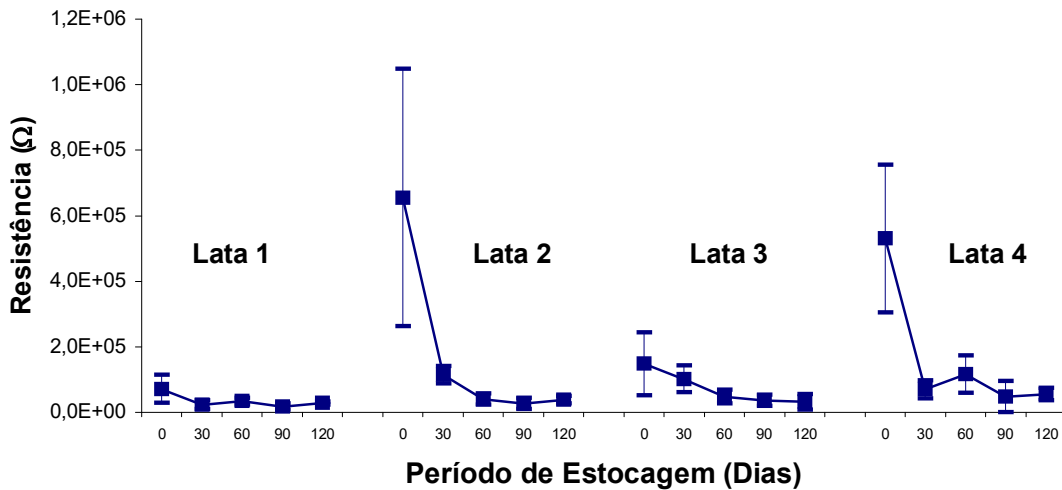


Figura 4.48. Evolução dos Valores de Resistência (Ω) com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Examinando o gráfico apresentado na Figura 4.48, observa-se um comportamento semelhante ao descrito nas Figuras 4.36 (evolução da média dos valores de impedância a 1 Hz com desvio padrão) e 4.42 (evolução da média dos valores de impedância a 100 mHz com desvio padrão).

4.3.2.5. Capacitância do Arco a Frequências Intermediárias.

Na Figura 4.49 é apresentado um histograma registrando os valores de capacitância (F), em função do período de estocagem. Para o caso das latas tipo 1 não há arcos a frequências intermediárias para os primeiros períodos de estocagem (60 dias); neste caso os valores de capacitância se referem ao arco a altas frequências. Na Figura 4.50 esses resultados são apresentados como valores médios.

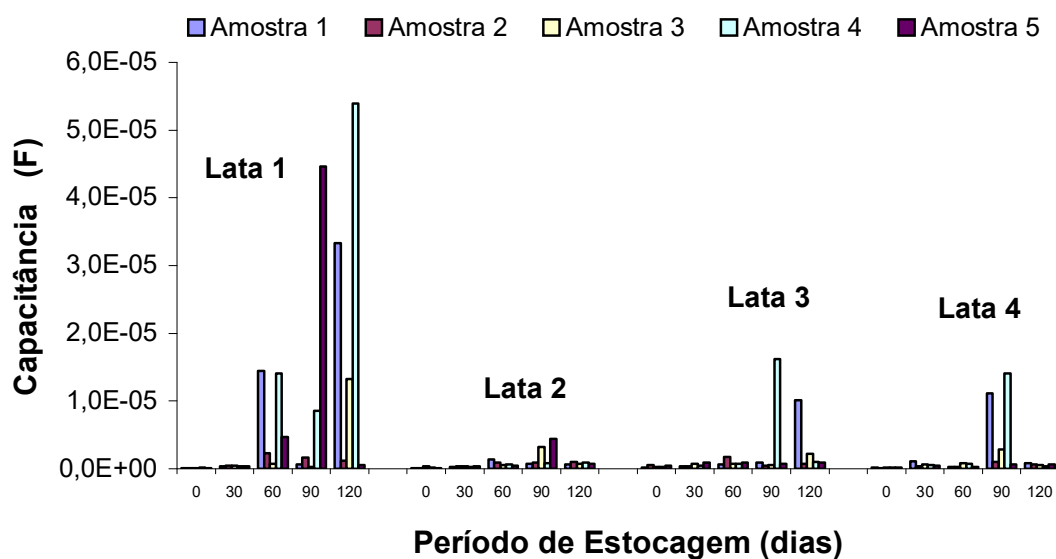


Figura 4.49. Evolução dos Valores de Capacitância (F), de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

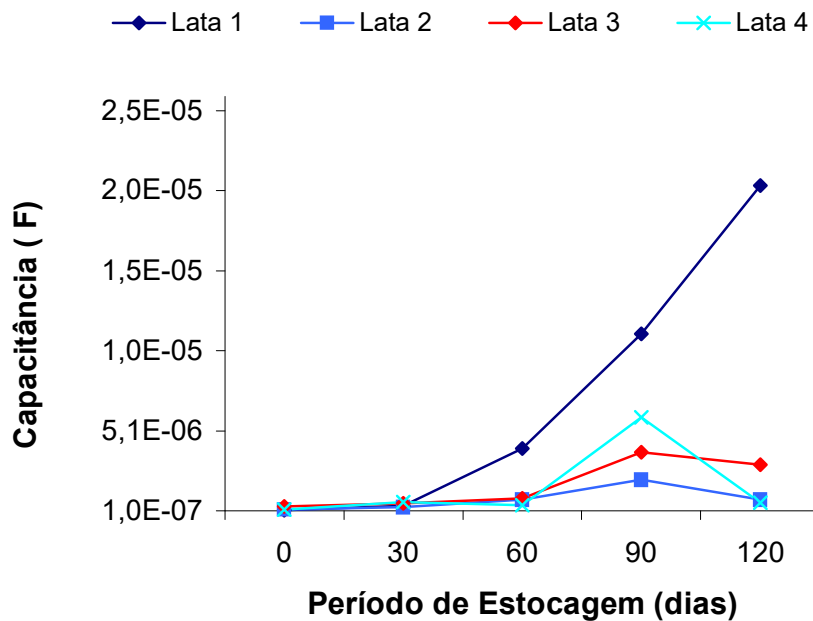


Figura 4.50. Evolução da Média dos Valores de Capacitância (F), de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Verifica-se para o tempo zero de estocagem valores médios de capacitância para os quatro tipos de latas entre $1,2 \times 10^{-7}$ F e $3,7 \times 10^{-7}$ F. Para maiores períodos foi observado um progressivo crescimento desse parâmetro para o caso da lata 1, sobretudo após 30 dias de prateleira. Ao final de 120 dias esse termo capacitivo já alcançava $2,0 \times 10^{-5}$ F. Para as outras latas o aumento de capacitância se manifestou de forma muito suave. De fato, após 120 dias as latas 2, 3 e 4 apresentaram valores médios de capacitância de $7,9 \times 10^{-7}$ F, $3,0 \times 10^{-6}$ F, e $5,9 \times 10^{-7}$ F, respectivamente.

Na Figura 4.51 é apresentado um gráfico registrando o desvio padrão dos valores médios de capacitância (F), em função do período de estocagem.

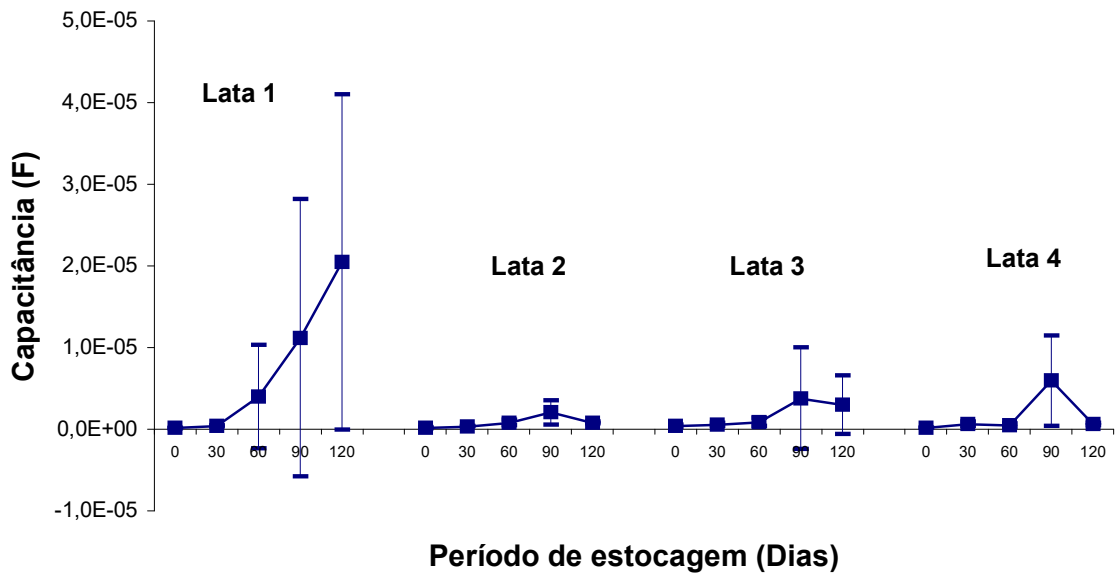


Figura 4.51. Evolução dos Valores Médios de Capacitância (F) com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Examinando o gráfico apresentado na Figura 4.51, verifica-se para a lata 1 a partir dos 60 dias de estocagem um maior desvio padrão quando comparado com as latas tipo 2, 3 e 4, isso evidencia uma maior dispersão nos valores de capacitância para o modelo de lata 1. Para os modelos de latas o desvio padrão se manifestou praticamente durante todo o período de estocagem de forma muito suave.

4.3.3. Análise de Ferro Dissolvido para o Refrigerante

Na Figura 4.52 é apresentado um histograma registrando a concentração de ferro migrado para o refrigerante em função do período de estocagem.

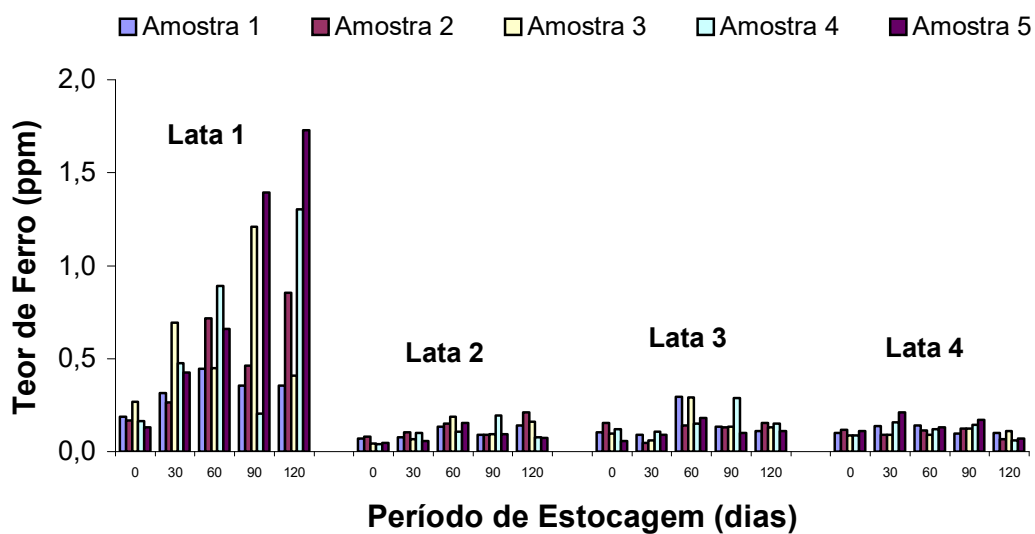


Figura 4.52. Evolução dos Valores de Ferro Dissolvido (ppm), de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

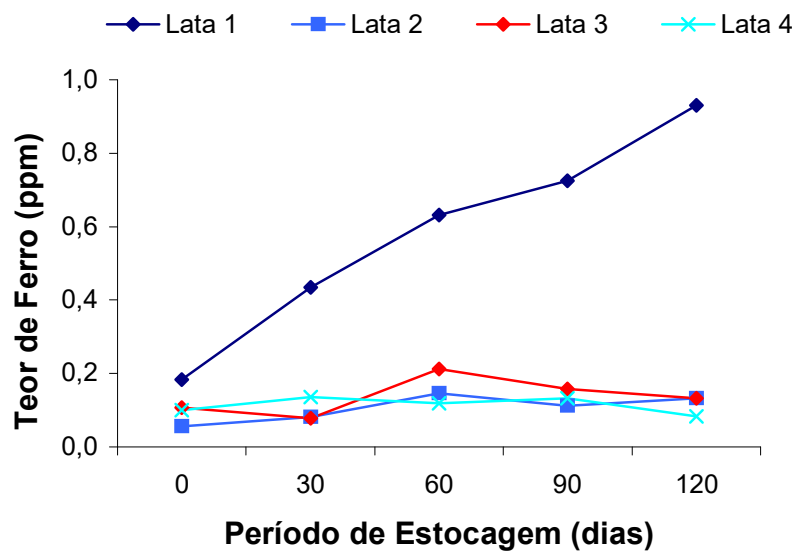


Figura 4.53. Evolução da Média dos Valores de Teor de Ferro (ppm), de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

A análise da Figura 4.52, mostra claramente a maior cinética de crescimento das concentrações de ferro para o caso da lata 1 comparativamente às demais. Verifica-se ainda uma relativa dispersão dos resultados, característica também observada em todos os resultados de impedância descritos anteriormente. Assim, fica evidenciado que essa dispersão é inerente à heterogeneidade das amostras e que a técnica de impedância possui sensibilidade suficiente para detectá-la.

Na Figura 4.53 as concentrações de ferro são expressas sob a forma de médias, onde se observa para lata 1 um crescimento de 0,18 ppm (tempo zero) para 0,93 ppm (120 dias). Já para as latas 2, 3 e 4 os teores de ferro apresentaram apenas pequenas oscilações, situando-se entre 0,05 ppm e 0,13 ppm. Esses resultados indicam para as latas 2, 3 e 4 desempenhos muito semelhantes, e para a lata 1 um comportamento inadequado, com o alcance de teores de ferro já considerados indesejáveis.

Na Figura 4.54 é apresentado um gráfico registrando o desvio padrão da concentração de ferro migrado para o refrigerante em função do período de estocagem. A análise desse gráfico indica um comportamento semelhante ao descrito na Figuras 4.52.

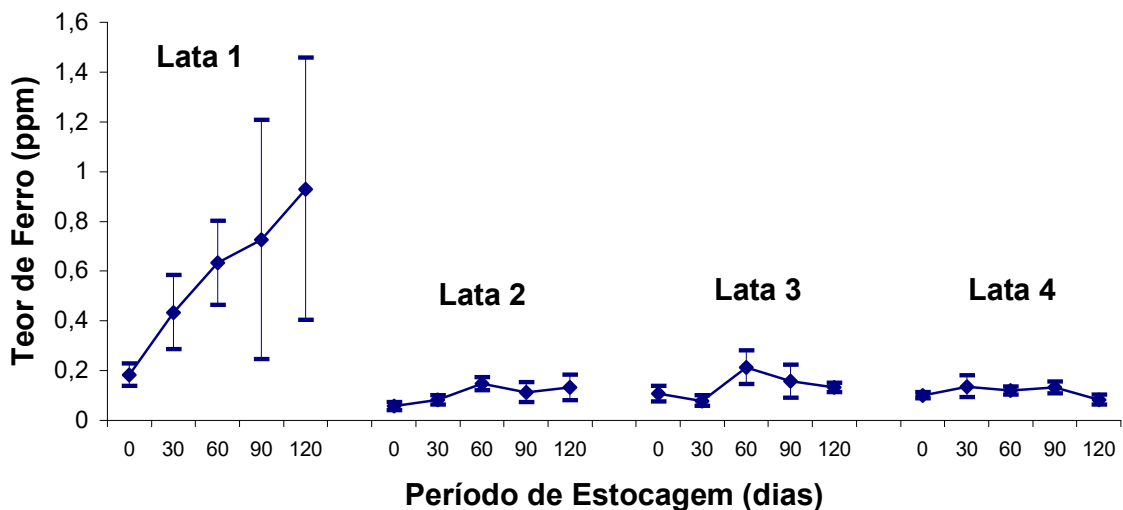


Figura 4.54. Evolução dos Valores de Teor de Ferro (ppm) com Desvio Padrão, de Cinco Amostras de cada Modelo de Lata, em Função do Período de Estocagem.

Comparando os resultados da migração de ferro das latas estocadas na posição invertida (Figuras 4.52 e 4.53) com aqueles obtidos nas latas estocadas na posição normal (Figuras 4.20 e 4.21) verificamos um comportamento relativo semelhante. Em ambas situações a lata 1 apresentou o pior desempenho, enquanto que as latas 2, 3 e 4 exibiram um comportamento desejado. Deve também ser destacado que a ordem de grandeza das concentrações de ferro medidas foi à mesma. Essa constatação causa, a princípio, uma certa surpresa, visto que nas latas em posição invertida se esperaria uma migração de ferro significativamente maior, devido ao contato contínuo do refrigerante com a região de recavação (região mais susceptível à migração de ferro). A seguir são feitas duas considerações que podem contribuir para explicar este fato:

- a) Possibilidade do refrigerante envasado nas latas estocadas na posição normal ter tido um contato contínuo com a região de recavação, do mesmo modo que as latas estocadas na posição invertida;
- b) Condições mais severas de estocagem das latas na posição normal (180 dias a 37°C) comparativamente as latas estocadas na posição invertida (60 dias a 37°C e 60 dias à temperatura ambiente)

Deve ser realçado que essa semelhança de resultados entre as latas estocadas na posição normal e na posição invertida também foi observada em trabalho realizado por DOLFING *et al.*, (1997).

Comparando os resultados dos diagramas de impedância com os resultados de migração de ferro para as latas estocadas na posição invertida, podemos verificar que as medidas do módulo da impedância a 10 Hz, 1 Hz e 100 mHz podem ser utilizadas para avaliar o comportamento das embalagens. A extrapolação do arco capacitivo, em direção ao eixo dos reais, também pode ser utilizada nessa avaliação, fornecendo termos resistivos (R). Os valores do módulo da impedância a 10 Hz (Figuras 4.28 e 4.29) se mostrou ao longo de todo o período de estocagem coerentes com o comportamento das amostras em termos de migração de ferro. Por outro lado, os valores do módulo da impedância a 1 Hz e 100 mHz,

assim como o termo resistivo (R), se mostraram mais efetivos na previsão da migração de ferro quando medidas nos períodos iniciais de estocagem (0 e 30 dias).

Esse fato pode estar relacionado ao início de ataque corrosivo na região de semicorte das tampas de alumínio, a partir dos 30 dias de estocagem. Visto que as medidas de impedância avaliam o sistema como um todo (o corpo da embalagem, região de recravação e tampa), a oxidação da tampa pode ter, de certa forma, nivelado os diagramas de impedância obtidos para tempos de estocagem mais prolongados. Isso pode ter se refletido principalmente na região de frequências menores (abaixo de 1 Hz), onde, em geral, são manifestados os fenômenos de transferência de carga. Já para a região de alta frequência (10 Hz), onde em geral são manifestados os fenômenos relativos aos revestimentos orgânicos, a oxidação da tampa de alumínio não exerceria uma grande influência. Vale lembrar que a corrosão da tampa de alumínio não contribuiu de forma significativa na migração de ferro para o refrigerante.

O parâmetro ângulo de fase a 10 Hz (Figuras 4.31, 4.32 e 4.33) também se apresentou como capaz de prever o desempenho das embalagens possibilitando uma boa diferenciação entre as latas do tipo 1 e as latas dos tipos 2, 3 e 4 em todo o período de estocagem. Já os ângulos de fase a 1 Hz e 100 mHz não permitiram essa classificação.

A comparação dos gráficos das Figuras 4.49, 4.50 e 4.51 com os gráficos das Figuras 4.52, 4.53 e 4.54 mostra que a evolução da capacitância em função do tempo apresentou coerência com a evolução de migração de ferro nas latas. O pior comportamento da lata 1 em termos de migração de ferro pode ser percebido nas medidas de capacitância a partir dos 30 dias de prateleira. No período inicial de estocagem esse parâmetro não conseguiu diferenciar as amostras.

Do mesmo modo que foi observado para as latas estocadas na posição normal, o efeito da combinação verniz/ vedante também foi evidenciado nas latas estocadas na posição invertida. Quando comparamos as latas tipos 1 (verniz 1 / vedante 1 na posição “low on shoulder”) e 2 (verniz 1 / vedante 2 na posição “high on shoulder”) podemos associar o

melhor desempenho da lata 2 ao efeito da maior proteção conferida pelo vedante da recravação nesse caso. Por outro lado a comparação entre os resultados obtidos nas latas tipo 1 (verniz 1 / vedante1 na posição “low on shoulder”) e 3 (verniz 2 / vedante1 na posição “low on shoulder”) segue o mesmo raciocínio adotado na discussão das latas estocadas na posição normal: diferenças nas características protetoras dos vernizes 1 e 2 e interação diferenciada entre esses dois vernizes e o vedante.

Nas latas estocadas na posição invertida não foi verificada diferença significativa entre as latas 3 (verniz 1 / vedante 1 na posição “low on shoulder”) e 4 (verniz 1 / vedante 2 na posição “high on shoulder”), tanto em termos de medidas de impedância quanto na migração de ferro. Esse comportamento observado foi diferente daquele verificado para as latas estocadas na posição normal, onde a lata do tipo 3 acusou uma migração de ferro ligeiramente superior. Uma possível explicação para essa observação pode estar relacionada às condições de estocagem mais severas para as latas na posição normal, em termos de tempo e temperatura.

O valor de potencial de corrosão (E_{cor}), calculado com auxílio do eletrodo de calomelano para os quatro tipos de latas estocadas na posição invertida, registrou durante todo o período de estocagem valores próximos de -760 mV. Comparando o valor registrado para o potencial de corrosão das latas estocadas na posição normal ($E_{cor} = -550$ mV) com o valor obtido para as latas estocadas na posição invertida ($E_{cor} = -760$ mV), observa-se que ocorreu uma diminuição no potencial de corrosão. Isso sugere a princípio que caso se tenha formado algum par galvânico, o alumínio (Al) por ser mais eletronegativo que o ferro (Fe) e o estanho (Sn), diminuiu o potencial de corrosão e se comportou como anodo. De acordo com CATALÁ *apud* DANTAS *et al.*, (1999) devido à sua eletronegatividade, a corrosão do alumínio se desenvolve facilmente em contato com metais eletropositivos, tais como estanho e ferro (elementos presentes na folha-de-flandres). A presença de ferro reduz a resistência à corrosão e é comumente o principal causador de problemas de perfuração nas ligas de alumínio, outro fator que pode acelerar e favorecer a corrosão do alumínio, causando o rompimento da película de passivação, é a natureza do eletrólito fortemente ácida.

4.3.4. Análise Microscópica das Latas

Antes de mencionar os resultados obtidos para o aspecto interno das latas, ressalta-se que a estocagem das latas na posição invertida serviram somente para aprofundar os estudos na região de recravação, não correspondendo à condição real de armazenamento das mesmas (posição normal ou em pé).

Conforme já comentado, praticamente todas as embalagens apresentaram pontos de corrosão na região de semicorte da tampa de alumínio a partir dos 30 dias de estocagem. Isso indica uma certa vulnerabilidade do verniz da tampa nessa região, certamente devido ao processo de deformação mecânica introduzido na produção do semicorte. Por outro lado, os corpos das latas não apresentaram sinais de ataque mesmo após 120 dias de estocagem.

Devido à ocorrência desses pontos de corrosão, a partir de 30 dias de estocagem foi evidenciado em algumas amostras de latas o rompimento espontâneo da escotilha da tampa, com conseqüente vazamento do refrigerante. Com efeito, o nosso trabalho sofreu perdas periódicas de amostras, dos quatro modelos de latas.

Na Figura 4.55 é apresentada uma fotografia do rompimento da escotilha da tampa de alumínio.



Figura 4.55. Fotografia Ilustrativa da Lata DWI com a Região de Semicorte da Tampa de Alumínio Rompida.

Nas Figuras 4.56, 4.57 e 4.58 é apresentado o processo corrosivo na região de semicorte da tampa de alumínio.

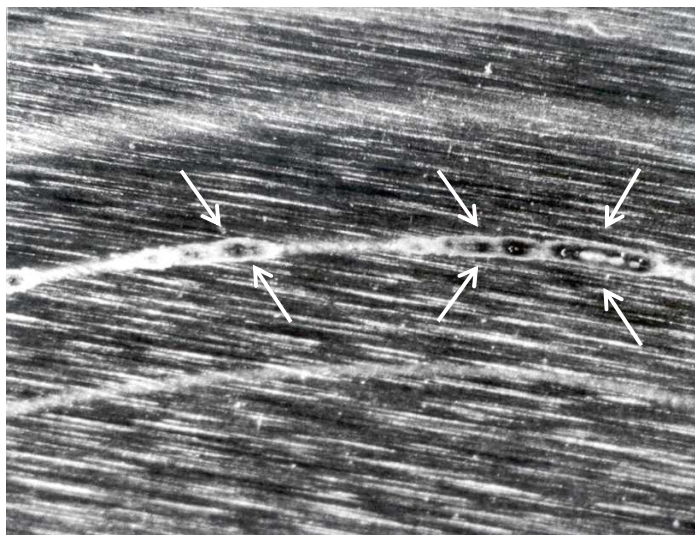


Figura 4.56. Micrografia do Processo Corrosivo Localizado na Região de Semicorte da Tampa de Alumínio. Estéreo Microscópio (aumento de 8x)

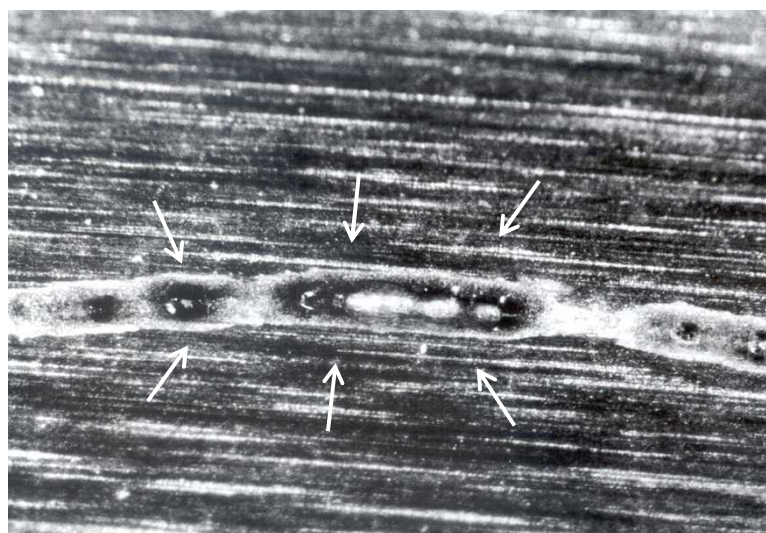


Figura 4.57. Micrografia do Processo Corrosivo Localizado na Região de Semicorte da Tampa de Alumínio. Estéreo Microscópio (aumento de 20x).

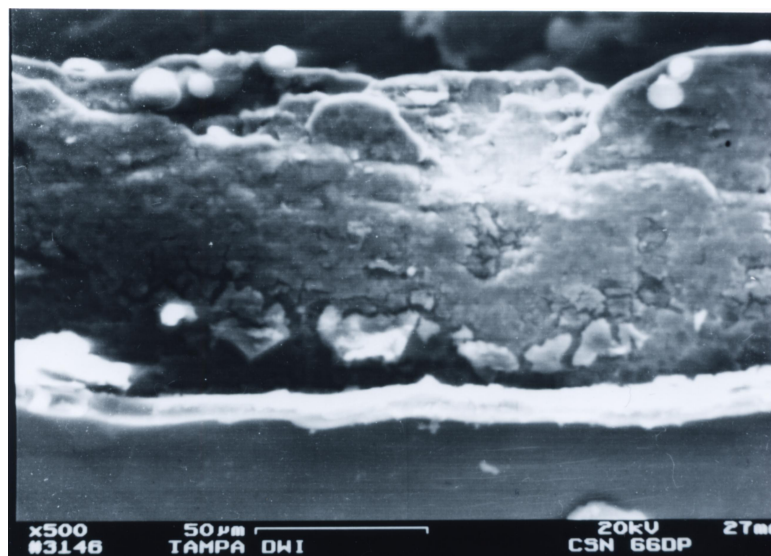


Figura 4.58. Micrografia do Processo Corrosivo Localizado na Região de Semicorte da Tampa de Alumínio. MEV (aumento 500x).

Na Figura 4.59 é apresentado o espectro da microanálise EDS, do processo corrosivo na região de semicorte da tampa de alumínio.

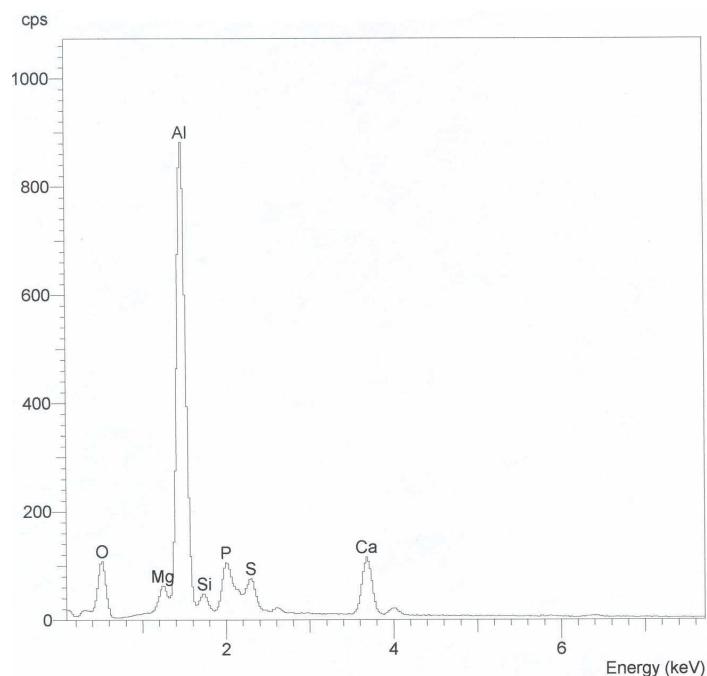


Figura 4.59. Espectro da Microanálise EDS, do Processo Corrosivo Localizado na Região de Semicorte da Tampa de Alumínio.

Essa microanálise EDS, revelou a presença dos elementos: fósforo (P), enxofre (S), magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), cálcio (Ca) e oxigênio (O) na região do ataque corrosivo. A presença de alumínio, magnésio e silício são resultantes da liga 5182-H481, utilizada na confecção das tampas. As ligas Al-Mg contêm de 4 a 5 % de magnésio e 0,2 % de silício. De acordo com CATALÁ *apud* DANTAS *et al.*, (1999) entre os elementos ligantes, o magnésio é o elemento mais benéfico às propriedades mecânicas do alumínio, sendo também favorável o seu efeito na resistência à corrosão. Do mesmo modo, dependendo da localização do silício na microestrutura da liga, ocorre uma ligeiramente redução da resistência à corrosão. A presença de fósforo, enxofre e cálcio podem ser resultado da composição do refrigerante. O fósforo é considerado agressivo ao alumínio, sobretudo em valores de pH muito ácidos.

Assim sendo, estudando o caso detalhadamente pode-se verificar que vários fatores poderiam atuar simultaneamente, causando o processo corrosivo na região de semicorte da tampa:

- Tensões residuais;
- Pressões internas existentes no interior das embalagens;
- Susceptibilidade da liga à corrosão;
- Estocagem das latas na posição invertida, permitindo contínuo contato do refrigerante com a região de semicorte da tampa de alumínio;
- Comprometimento da integridade do verniz interno da tampa na região de semicorte.
- A possibilidade de formação de um par galvânico entre o alumínio e a folha-de-flandres (estanho e ferro), onde o alumínio por ser mais eletronegativo se comporta como anodo.

4.4. Medidas de Impedância Eletroquímica para Avaliar a Interação Vedante / Folha-de-Flandres

Na Figura 4.60 é apresentado os diagrama de impedância típico do vedante 1.

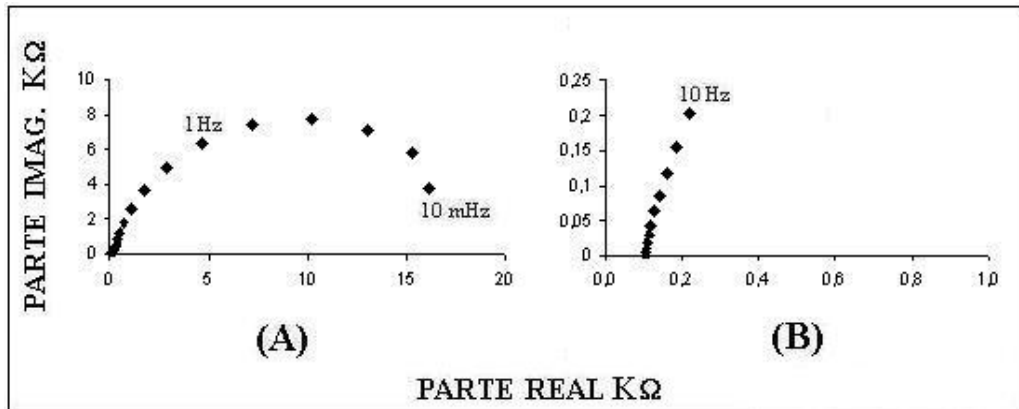


Figura 4.60. Diagrama de Impedância de uma Amostra do Vedante 1. (A) Diagrama de Impedância em Baixas Frequências (B) Diagrama de Impedância em Altas Frequências

Observa-se na Figura 4.60, o registro de um único arco capacitivo a baixas frequências, para todas as amostras. Os valores de resistência foram da ordem de 17 KΩ e os valores de capacitância da ordem de $2,0 \times 10^{-4}$ F. A formação do arco em altas frequências não foi evidenciada em nenhuma amostra utilizando o vedante 1.

Na Figura 4.61 é apresentado uma diagrama de impedância típico do vedante 2.

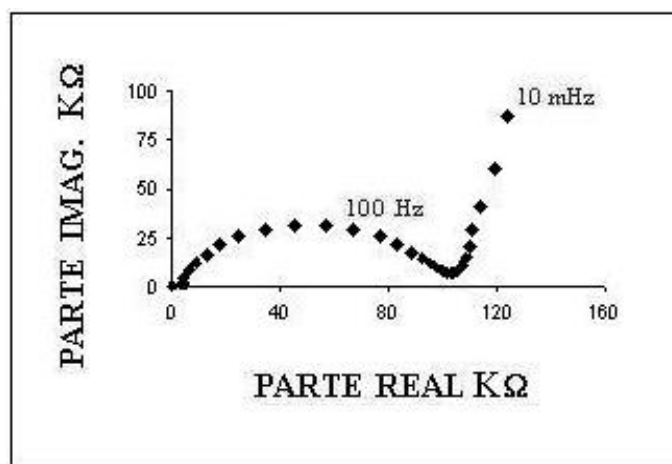


Figura 4.61. Diagrama de Impedância de uma Amostra do Vedante 2.

Na Figura 4.61, verifica-se nos períodos iniciais de ensaio para todas as amostras um único arco capacitivo, com valores de resistência em torno de 100 K Ω e valores de capacitância da ordem de 8,0x10⁻⁹ F.

Na Tabela 4.1, são apresentados os valores de resistência e capacitância obtidos para as amostras do vedante 1 e vedante 2.

Tabela 4.1. Valores de Resistência e Capacitância dos Dois Diferentes Vedantes Aplicados na Superfície da Folha-de-Flandres.

VEDANTE	RESISTÊNCIA (K Ω)	CAPACITÂNCIA (F)
1	17	2,0x10 ⁻⁴
2	100	8,0x10 ⁻⁹

Observa-se na Tabela 4.1, menores valores de resistência e maiores valores de capacitância para o vedante 1, o que evidencia uma maior porosidade desse vedante comparativamente ao vedante 2. Associando esses resultados àqueles obtidos nos ensaios de estocagem das latas, podemos verificar que o vedante 2 possibilitou um bom desempenho das embalagens não somente por ter sido aplicado na posição “high on shoulder”, mas também pela suas propriedades intrínsecas.

4.5. Verificação da Potencialidade dos Parâmetros Extraídos dos Diagramas de Impedância na Previsão da Migração de Ferro

Os resultados discutidos anteriormente mostraram a coerência entre a evolução de alguns parâmetros extraídos das medidas de impedância e a migração de ferro durante a estocagem das embalagens. Aqui procurou-se verificar a possibilidade de utilizar alguns desses parâmetros para prever quantitativamente a migração de ferro nas latas estocadas na posição invertida. Após uma análise preliminar verificou-se que os parâmetros que se mostraram mais adequados para essa abordagem foram: módulo de impedância e ângulo de fase a 10 Hz e 1 Hz.

Como critério para os limites de migração de ferro foram estabelecidas as concentrações de 0,25 ppm e 0,5 ppm. Os valores de impedância e ângulo de fase tomados como referência foram $1,0 \times 10^4 \Omega$ e 30° (frequência de 10 Hz) e $2,0 \times 10^4 \Omega$ e 10° (frequência de 1 Hz).

As Tabelas 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 apresentam os resultados dessa análise para o caso da concentração limite de ferro de 0,25 ppm.

TABELA 4.2. Utilização de Ângulo de Fase a 10 Hz na Previsão da Migração de Ferro.

DADOS	$\phi \geq 30^\circ$ e $Fe \leq 0,25$ ppm	$\phi \geq 30^\circ$ e $Fe > 0,25$ ppm
nº de Latas	73	14
(%)	83,9 %	16,1 %

TABELA 4.3. Utilização de Módulo de Impedância a 10 Hz na Previsão da Migração de Ferro.

DADOS	$Z \geq 1,0 \times 10^4 \Omega$ e $Fe \leq 0,25$ ppm	$Z \geq 1,0 \times 10^4 \Omega$ e $Fe > 0,25$ ppm
nº de Latas	70	16
(%)	81,4 %	18,6 %

TABELA 4.4. Utilização de Ângulo de Fase a 1 Hz na Previsão da Migração de Ferro.

DADOS	$\phi \geq 10^\circ$ e $Fe \leq 0,25$ ppm	$\phi \geq 10^\circ$ e $Fe > 0,25$ ppm
nº de Latas	65	20
(%)	76,5 %	23,5 %

TABELA 4.5. Utilização de Módulo de Impedância a 1 Hz na Previsão da Migração de Ferro.

DADOS	$Z \geq 2,0 \times 10^4 \Omega$ e $Fe \leq 0,25$ ppm	$Z \geq 2,0 \times 10^4 \Omega$ e $Fe > 0,25$ ppm
nº de Latas	69	15
(%)	82,14 %	17,8 %

Analisando as Tabelas 4.2 e 4.3, verifica-se na frequência de 10 Hz que 83,9 % das latas apresentaram ângulo de fase maior que 30° e teores de ferro menores que 0,25 ppm, do mesmo modo na frequência de 10 Hz, 81,4 % das latas apresentaram valores do módulo da impedância maiores que $1,0 \times 10^4 \Omega$ e teores de ferro menores que 0,25 ppm. Observa-se na frequência de 1 Hz (Tabelas 4.4 e 4.5), que 76,5 % das latas apresentaram ângulo de fase maior que 10° e teores de ferro menores que 0,25 ppm, e da mesma maneira na frequência de 1 Hz, 82,14 % apresentaram valores do módulo de impedância maiores que $2,0 \times 10^4 \Omega$ e teores de ferro menores que 0,25 ppm.

As Tabelas 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam os resultados dessa análise para o caso da concentração limite de ferro de 0,5 ppm.

TABELA 4.6. Utilização de Ângulo de Fase a 10 Hz na Previsão da Migração de Ferro.

DADOS	$\phi \geq 30^\circ$ e $Fe \leq 0,5$ ppm	$\phi \geq 30^\circ$ e $Fe > 0,5$ ppm
nº de Latas	80	7
(%)	92 %	8 %

TABELA 4.7. Utilização de Módulo de Impedância a 10 Hz na Previsão da Migração de Ferro.

DADOS	$Z \geq 1,0 \times 10^4 \Omega$ e $Fe \leq 0,5$ ppm	$Z \geq 1,0 \times 10^4 \Omega$ e $Fe > 0,5$ ppm
n° de Latas	81	5
(%)	94 %	6 %

TABELA 4.8. Utilização de Ângulo de Fase a 1 Hz na Previsão da Migração de Ferro.

DADOS	$\phi \geq 10^\circ$ e $Fe \leq 0,5$ ppm	$\phi \geq 10^\circ$ e $Fe > 0,5$ ppm
n° de Latas	78	20
(%)	79,6 %	20,4 %

TABELA 4.9. Utilização de Módulo de Impedância a 1 Hz na Previsão da Migração de Ferro.

DADOS	$Z \geq 2,0 \times 10^4 \Omega$ e $Fe \leq 0,5$ ppm	$Z \geq 2,0 \times 10^4 \Omega$ e $Fe > 0,5$ ppm
n° de Latas	80	6
(%)	93 %	7 %

Analisando as Tabelas 4.6 e 4.7, observa-se na frequência de 10 Hz que 92,0 % das latas apresentaram ângulo de fase maior que 30° e teores de ferro menores que 0,5 ppm, e da mesma maneira, na frequência de 10 Hz, 94,0 % das latas apresentaram valores do módulo da impedância maior que $1,0 \times 10^4 \Omega$ e teores de ferro menores que 0,5 ppm. Verifica-se na frequência de 1 Hz (Tabelas 4.8 e 4.9), que 79,6 % das latas apresentaram ângulo de fase maior que 10° e teores de ferro menores que 0,5 ppm, e do mesmo modo na frequência de 1 Hz, 93,0 % apresentaram valores do módulo da impedância maiores que $2,0 \times 10^4 \Omega$ e teores de ferro menores que 0,5 ppm.

Os resultados obtidos mostraram a potencialidade de alguns parâmetros na previsão do desempenho da lata DWI de aço. Os parâmetros mais adequados para serem utilizados para a previsão da migração de ferro das latas estocadas na posição invertida foram o módulo de impedância e ângulo de fase na frequência de 10 Hz e módulo de impedância na frequência de 1 Hz. O ângulo de fase na frequência de 1 Hz não foi tão eficaz para prever a migração de ferro quando comparado com os outros três parâmetros citados.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusões

- O estiramento da folha-de-flandres utilizada na fabricação de latas DWI causa uma distribuição de estanho do revestimento, criando áreas de ferro exposto. Devido a isso há a necessidade da aplicação do verniz.
- A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), pode perfeitamente ser utilizada para classificar vernizes aplicados internamente em latas de aço fabricadas pelo processo DWI. Esta técnica é muito sensível a qualquer variação na superfície interna da lata, sendo necessário à utilização de um grande número de amostras para obter resultados significativos.
- Dentro das condições ensaiadas através da técnica de impedância eletroquímica foi possível detectar um maior efeito protetor do vedante com menor teor de sólidos (vedante 2), quando aplicado em painéis metálicos.
- As latas com vedante colocado na posição “high on shoulder” apresentam menor teor de ferro quando comparado com o vedante colocado na posição “low on shoulder”.
- A utilização da técnica de impedância eletroquímica permitiu verificar o efeito “isolado” do verniz interno e do vedante, possibilitando um melhor entendimento dos resultados obtidos da análise de migração de ferro para o refrigerante.

- A região de semicorte da tampa é uma região mais crítica quando em contato permanente com o refrigerante

A partir dos ensaios com as latas estocadas na posição normal pode-se afirmar que:

- O verniz 2 (fornecedor II) apresentou o melhor comportamento nas medidas de impedância eletroquímica (maior efeito barreira), quando comparado ao verniz 1 (fornecedor I).
- A combinação verniz 1/vedante 1 na posição “low on shoulder” (lata tipo 1) apresentou o pior desempenho na análise de ferro migrado (valor médio após 180 dias de estocagem a 37°C, superior a 1,0 ppm).
- As outras combinações verniz / vedante (latas tipo 2, 3 e 4) apresentaram desempenho satisfatório na análise de ferro migrado (níveis inferiores a 0,4 ppm após 180 dias de estocagem a 37°C).

A partir dos ensaios com as latas estocadas na posição invertida pode-se afirmar que:

- A combinação verniz 1/ vedante 1 na posição “low on shoulder” (lata tipo 1) apresentou o pior desempenho nas medidas de impedância e na análise de ferro migrado (valor médio após 120 dias de estocagem de 0,93 ppm).
- As outras combinações de verniz/vedante (latas tipos 2, 3 e 4) apresentaram desempenho satisfatório tanto nas medidas de impedância quanto na análise da migração de ferro (médias inferiores a 0,15 ppm após 120 dias de estocagem).
- A técnica de impedância eletroquímica mostrou-se com potencialidade para classificar o desempenho das embalagens DWI de aço. Os parâmetros mais adequados para serem utilizados foram o módulo da impedância e o ângulo de fase a 10 Hz e módulo de impedância a 1 Hz.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Estudo via a Técnica de Microscopia de Força Atômica para verificação do desempenho do verniz. Este estudo pode envolver uma avaliação *in situ* e uma avaliação por período de estocagem das latas.

- Avaliação da migração de ferro usando o mesmo procedimento experimental adotado neste trabalho em latas DWI quando em presença de soluções diferentes (por exemplo: soda limonada, sucos e cerveja).

- Avaliação do desempenho dos vernizes aplicados internamente em latas DWI de alumínio.

- Avaliação da viabilidade de construção de um equipamento simples para medida de impedância a uma única frequência (por exemplo 100 mHz para latas na posição normal), para avaliar o envernizamento interno em substituição ao teste de polarização a 6,3 mV (muito agressivo). Este estudo consiste na construção do equipamento, instalação na fábrica de latas e monitoramento por um período, comparando as medidas de impedância com o teste de polarização a 6,3 mV.

- Avaliação da viabilidade de construção de um equipamento simples para medida de impedância a uma única frequência (por exemplo 10 Hz para latas na posição invertida), para avaliar as latas após o processo de recravação da tampa e envase do produto. Este estudo consiste na construção do equipamento e monitoramento das medidas de impedância com as latas na posição invertida durante um período de tempo.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFIA

ALEXANDER, B. B. Tinplate Packaging - Manufacture, use and recycling. Verlag Moderne Industrie, Landsberg/Lech, pp.70, 2000.

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

APPLICATION NOTE AC-2: Evaluation of organic coating by electrochemical impedance measurements. EG&G. Princeton Applied Research, pp.1, [s.d].

APPLICATION NOTE AC-3: Electrochemical impedance measurements: instrumentation and techniques. EG&G. Princeton Applied Research, pp. 15, [s.d].

ARMSTRONG, R. D. e WRIGHT, J. D. Polymer protective coatings – The distinction between coatings porosity and wetted metal area. Electrochemical Acta, Great Britain, vol. 38, no. 14, pp. 1799-1801, 1993.

ARMSTRONG, R. D.; WRIGHT, J. D. e HANDYSIDE, T. M. Impedance studies into the corrosion protective performance of a commercial epoxy acrylic coating formed upon tin plated steel. Journal of Applied Electrochemistry, vol. 22, pp. 795-800, 1992.

ARMSTRONG, R. D. e WRIGHT, J. D. Impedance studies of poly ethylmethacrylate coatings formed upon tin-free steel. Corrosion Science, vol.33, no.10, pp. 1529-1539, 1992.

- BASTIDAS, S. M.; Feliu, S. e Morcillo, M. El método de la impedancia faradaica para el estudio de la corrosión - Fundamentos Teóricos, Rev.Metal. Madrid, vol.22, no.2, pp. 121-129, 1986.
- BASTIDAS, J. M.; CABAÑES, J.M. e CATALÁ, R. Evaluation of prolonged exposure of lacquered tinplate cans to a citrate buffer solution using electrochemical techniques. Progress in Organic Coatings, vol.30, pp. 9-14, August 1995.
- BRETT, A.M.O. e BRETT, C.M.A. Eletroquímica, princípios, métodos e aplicações. Oxford University, New York, pp.471,1996.
- BRITTON, S.C., Tin versus corrosion, International Tin Research Institute - ITRI, London, pp.107, 1975.
- BUGNARD, C.; TRICHIES, N.; JUNGES, P. e SEURIN, P. Electrochemical impedance spectroscopy study of the protective properties of the organic coatings o packaging steels: the effect of can forming. SOLLAC, Paper 32, pp.302-308, [s.d].
- CATALÁ, R.; CABAÑES, J.M. e BASTIDAS, J. M. An impedance study on the corrosion properties of lacquered tinplate cans in contact with tuna and mussels in pickled sauce. Corrosion Science, vol. 40, no. 9, pp. 1455-1467, 1998.
- CATALÁ, R.; ORTIZ, E. e CABAÑES, M. J. M. Effect of passivation treatments on the characteristics of lacquered tinplate. Proc. 8th World Conference on Packaging, pp. 400-412, Brazil, 1993.
- COMPANHIA METALIC NORDESTE. O processo de dupla recavação para latas de duas peças em aço para bebidas. Schmalbach-Lubeca, Continental Can Europe, pp. 69, [s.d].
- COMPANHIA SIDERÚRGICA NACIONAL. Folhas metálicas. Catálogo de Produtos, pp. 24, [s.d].

- DANTAS, S.T.; GATTI, J.A.B.; ANJOS, V.D.A. e SEGANTINI, E. Avaliação da qualidade de embalagens metálicas: Aço e Alumínio. CETEA/ITAL, Campinas, [s.d.], pp. 313, 1996.
- DANTAS, S.T.; GATTI, J.A.B.; ANJOS, V.D.A. e SEGANTINI, E. Embalagens metálicas e a sua interação com alimentos e bebidas. CETEA/ITAL, Campinas, pp.232, 1999.
- 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.
- 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).
- FELIU, S.; GALVÁN, J.C. e MORCILLO, M. The charge transfer reaction in Nyquist diagrams of painted steel. Corrosion Science, vol. 30, no. 10, pp. 989-998, Oct. 1990.
- GONZÁLEZ, S.; MIRZA ROSCA, I.C. e SOUTO, R.M. Investigation of the corrosion resistance characteristics of pigments in alkyd coatings on Steel, Elsevier Science. Spain, no. 43, pp. 282-285, 2001.
- GRANDLE, J. A. e TAYLOR, S. R. Electrochemical impedance spectroscopy of coated aluminum beverage containers: Part 1- Determination of an parameter for large sample evaluation. Corrosion Science, vol. 50, no. 10, pp.792-803, Oct. 1994.c
- HARRISON W. e LANDRIAULT F. W. Electrochemical aspects of tinfoil corrosion. Proc.11th International Tinplate Conference, London, [s.d.], pp. 278-285, 1990.

- HOLLAENDER, J.; LUDWIG, E. e HILLEBRAND, S. Assessing protective layers on metal packaging material by electrochemical impedance spectroscopy. Proc. 5th International Tinsplate Conference, England, no. 25, pp. 300- 315, Oct. 1992.
- HOLLANDER, 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, pp. 17, 1995, (Seminário).
- HOLLANDER, J. Impedance test routines for beverage cans. IV International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy. Rio de Janeiro, pp. 194-197, 1998.
- ICHIBA, M.; IWASA, H. e WATANABE, T. A study of lacquered can materials by electrochemical impedance spectroscopy. Proc. 5th International Tinsplate Conference, England, no. 24, pp. 288- 299, Oct. 1992.
- JUNGLES, P.; BILLEN, L.; GUYON, M. L. e SEURIN, P. Using electrochemical impedance spectroscopy to study lacquered tinsplate. Proc. 2nd North American Tinsplate Conference, Illinois, United States of American, pp.11, 1990.
- JUNGLES, P.; PENNERA, G.; BILLEN, L.; DARRE, J. M. e BIRCK, J. C. Corrosion behavior of green bean cans in relation to the characteristics of lacquered tinsplate. Proc. 5th International Tinsplate Conference, England, no. 37, pp. 425- 435, Oct. 1992.
- KENDIG, M. e SCULLY, J. Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals. Corrosion, vol. 46, no. 1, pp. 22-29, Jan. 1990.
- MANSFELD, F. Comments. Journal Electrochemical Society, vol. 140, no. 6, pp. 1825, Jun. 1993.

MASSINI, R.; MONTANARI, A. e MILANESE, G. Improvements in electrochemical techniques for evaluating the corrosion behavior of tinplate. Proc. 3rd International Tinplate Conference, paper 42, pp. 481-492, London, 1984.

MCCLUNEY, S. A.; POPOVA, S. N.; POPOV, B. N. e WHITE, R. E. Comparing electrochemical impedance spectroscopy methods for estimating the degree of determination of organic coatings on steel. Journal Electrochemical Society, vol. 139, no. 6, pp.1556-1560, Jun. 1992.

MONTANARI, A.; MILANESE, G. e CASSARÀ, A. Corrosion problems of tinplate for antichore packs, Proc. 5th International Tinplate Conference, International Tin Research Institute, London, paper, no. 18, pp. 26, 1992.

MONTANARI, A.; PEZZANI, A.; CASSARÀ, A.; QUARANTA, A. e LUPI, R. Quality of organic coatings for food cans: evaluation techniques and prospects of improvement. Progress in Organic Coatings, vol.29, pp. 159-165, February 1996.

NASCIMENTO, G.G.; MATTOS, O. R.; SANTOS, J.L.C. e MARGARIT, I.C.P. Impedance measurements on lacquered tinplate: fitting with equivalent circuits. Journal of Applied Electrochemistry, vol. 29, pp.382-392, June 1998.

NASCIMENTO, G.G.; SANTOS, J.L.C; MARGARIT, I.C.P e MATTOS, O. R. Lacquered tinplate: corrosion resistance in the function of lacquering conditions. Electrochemical Acta, vol. 41, no. 7/8, pp.1099-1102, 1996.

NASCIMENTO, G.G. Folhas de Flandres envernizadas: avaliação da resistência à corrosão utilizando a técnica de impedância eletroquímica. Rio de Janeiro, pp. 101, 1996. (Tese apresentada a UFRJ, para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais).

OGATA, H.; KIKUCHI, T.; MORITO, N. e ISHIDA, T. Morphological investigation of a tin-plated surface with an atomic force microscope. Proc. 5th International Tinplate Conference, International Tin Research Institute, London, paper, no. 26, pp. 1-12, 1992.

PADRÃO INTERNO DA COMPANHIA SIDERURGICA NACIONAL, PR 121025, Utilizando analisador de função de transferência para medidas de impedância eletroquímica, pp. 8, 1995.

REZNIK, D. Oxidation of foods in enameled cans and plastic containers. The Canmaker & Canner, West Sussex, no. 6, pp. 32-34, 1993.

SANTOS, J. L. C. e ARAUJO, I. Desenvolvimento de um “esmalte porcelana” para a fabricação de embalagens metálicas para alimentos. IV International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy. Rio de Janeiro, pp. 3, 1998.

SILVA, P.; Produção e características metalúrgicas das folhas de aço: folhas-de-flandres, folhas não revestidas e folhas cromadas. Companhia Siderúrgica Nacional, pp.23, 1981.

TAIT, W. S. e MAIER, M. A. Predicting results from static storage tests on internally coated metal containers using electrochemical impedance spectroscopy data. Journal of coating Technology, vol. 62, no. 781, pp. 41-44, Feb. 1990.

TAYLOR, S. R. Incentives for using local electrochemical impedance methods in the investigation of organic coatings. Progress in Organic Coatings, vol.43, pp. 141-148, April 2001.

TITZ, J.; WAGNER, G. H.; SPAHN, H., EBERT, M.; JUTTNER, K. e LORENZ, W. J. Characterization of organic coatings on metal substrates by electrochemical impedance spectroscopy. Corrosion, vol. 46, no. 3, pp. 221- 229, 1990.

ZUMELZU, E. e CABEZAS, C. Tinsplate functionality characterization by electron microscopy for quality control of tinsplate cans. Proc. X Congresso Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Chile, [s.d.], pp. 1-2, 1993.

ZUMELZU, E. e CABEZAS, C. Observation on the influence of microstructure on electrolytic tinsplate corrosion. Elsevier Science, Chile, no. 34, pp. 143-148, 1995.