

# SISTEMAS DE PROTECÇÃO EXTERIOR PARA EMBALAGENS METÁLICAS NA INDÚSTRIA CONSERVEIRA

Artigo submetido em Março de 2009 e aceite em Maio de 2011

A. R. Resende<sup>1</sup>, C. Teles<sup>1</sup>, J.C.M. Bordado<sup>2</sup> e J.C.S. Fernandes<sup>1\*</sup>

## Resumo

Este trabalho apresenta os resultados da avaliação de diferentes revestimentos anticorrosivos que são actualmente aplicados em latas de conserva de peixe. Identificaram-se e caracterizaram-se os processos pelos quais se dá a degradação dos revestimentos e a corrosão do substrato metálico quando expostos a soluções aquosas de cloreto de sódio, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância electroquímica (EIE) e ensaios de nevoeiro salino. Para o estudo do efeito da deformação mecânica na protecção anticorrosiva, desenvolveram-se células que permitiram a realização de medidas electroquímicas em regiões particulares de uma amostra estampada.

Os resultados mostraram que a deformação provocou níveis distintos de degradação inicial nas diferentes zonas das amostras em estudo. Contudo, a velocidade da degradação em imersão não foi afectada significativamente pela deformação.

**Palavras-chave:** Alumínio, Folha-de-Flandres, Corrosão, Espectroscopia de Impedância Electroquímica, Nevoeiro Salino

## SYSTEMS OF EXTERNAL PROTECTION FOR METALLIC PACKAGING IN THE PRESERVED FOOD INDUSTRY

### Abstract

This work is focused on different anticorrosive coatings currently used in cans for fish preserves. The processes leading to the degradation of coatings and to the corrosion of the metallic substrate when exposed to sodium chloride aqueous solutions were identified and characterized, using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and salt spray tests. In order to study the effect of a mechanical deformation in the anticorrosive protection, special cells were developed, allowing to make electrochemical measurements in specific zones of a swaged sample.

The results showed that the deformation caused different levels of initial degradation in the different zones of the samples under study. However, when in immersion the degradation rate was not significantly affected by the deformation.

**Keywords:** Aluminium, Tinplate, Corrosion, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Salt Spray Tests

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de folhas metálicas para a produção de embalagens surgiu de experimentações rudimentares realizadas no século XVIII. Foi o francês Nicolas Appert o primeiro a constatar, em 1790, que alimentos

aquecidos e acondicionados em embalagens devidamente seladas podiam ser guardados por mais tempo, livres da acção de certos tipos de bactérias. O método foi cientificamente comprovado mais de 70 anos depois

pelo pesquisador Louis Pasteur, que baptizou o processo de pasteurização. Desde então, as embalagens de aço e posteriormente também de alumínio são utilizadas para acondicionar, proteger e conservar os mais diferentes produtos.

<sup>1</sup>Crown Cork & Seal, Sítio das Cardeiras – Apartada 4, Alcochete, Portugal.

<sup>2</sup>DEQB, Instituto Superior Técnico, Univ. Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais, Lisboa, Portugal.

<sup>3</sup>DEQB/ICEMS, Instituto Superior Técnico, Univ. Técnica de Lisboa, Av. Rovisco Pais, Lisboa, Portugal.

\*A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: joaosalvador@ist.utl.pt

As características exclusivas oferecidas por estes metais tornaram este tipo de embalagem insubstituível na composição da imagem e da qualidade de muitos dos mais renomados e conhecidos produtos que fazem parte do nosso quotidiano.

A folha-de-flandres é o substrato metálico mais utilizado no fabrico de embalagens metálicas para a indústria alimentar. Consiste numa folha de aço com baixo teor de carbono revestida, em ambas as faces, por estanho comercialmente puro (com uma percentagem de estanho superior a 99,85%, sem que o teor de chumbo exceda 0,01%). A folha-de-flandres combina num só material a resistência mecânica e a capacidade de deformação do aço, com a resistência à corrosão, a soldabilidade e boa aparência do estanho. Pode optar-se pela aplicação de um revestimento uniforme dos dois lados ou por um revestimento diferencial. Neste caso, um dos lados recebe um revestimento mais espesso do que o outro, em função da resistência à corrosão necessária em cada lado. No caso de existir uma falha na camada de verniz normalmente aplicada sobre a folha-de-flandres, o estanho irá funcionar como uma barreira extra entre o aço e os produtos em contacto, funcionando também como ânodo sacrificial. Desta forma, o estanho vai corroer-se preferencialmente, protegendo o substrato de aço [1].

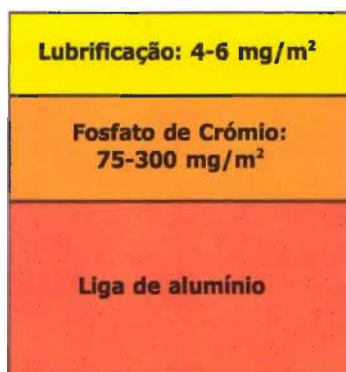
No processo de fabricação, a folha de aço com revestimento electrolítico de estanho é submetida a um aquecimento controlado conhecido por "fusão", que proporciona a formação de uma camada intermédia de liga entre o aço e o estanho (liga FeSn<sub>2</sub>) – é esta etapa que confere à folha-de-flandres o brilho característico que a destaca entre os materiais para embalagem. A superfície do produto aço base / liga FeSn<sub>2</sub> / estanho livre, é ainda sujeita a um tratamento de conversão com crómio, normalmente designado por "filme de passivação", cujas principais funções são aumentar a resistência à corrosão atmosférica e à sulfuração (protegendo

o aço de possíveis descontinuidades da camada de estanho) e favorecer a aderência de revestimentos orgânicos, eventualmente necessários.

Sobre o "filme de passivação" é aplicada uma fina camada de óleo, a qual é útil no manuseio e também na prevenção contra a corrosão. A lubrificação utilizada, usualmente DOS (*dioctyl sebacate*), é compatível com os produtos alimentares, pelo que esta não é retirada antes da utilização do metal para o seu fim (Esquema 1).



Esquema 1 - Estrutura típica da folha-de-flandres usada em embalagens para a indústria alimentar.



Esquema 2 - Estrutura típica do alumínio usado em embalagens para a indústria alimentar.

O alumínio é um material não ferroso, muito leve, fácil de transformar e com boa resistência à oxidação atmosférica. É utilizado nas mais variadas formas, desde embalagens rígidas (latas), embalagens semi-rígidas (formas e bandejas), embalagens flexíveis (sacos e outras embalagens) e folha

de alumínio para acondicionamento culinário.

Na indústria das embalagens alimentares o alumínio não é usado no seu estado puro, mas sob a forma de ligas, combinado com elementos como Mn, Mg, Si ou Cu, entre outros, que melhoram as suas propriedades mecânicas. As ligas de alumínio mais usadas nesta indústria correspondem às séries 3000 e 5000, essencialmente compostas por alumínio, manganês e magnésio.

À semelhança do que acontece com a folha-de-flandres, o alumínio recebe normalmente um tratamento de passivação com fosfato de crómio. Também a lubrificação utilizada é idêntica à referida para a folha-de-flandres, ou seja, DOS - *dioctyl sebacate* (Esquema 2).

O alumínio apresenta algumas vantagens em relação à folha-de-flandres: mais leve, aspecto mais higiénico e atraente, mais moldável e dúctil, menos sujeito à oxidação atmosférica e à sulfuração. Por outro lado é mais caro, não permite ser soldado, não é magnético, é mais facilmente riscável e apresenta menor resistência mecânica.

A aplicação de verniz em embalagens metálicas para a indústria alimentar tem como função essencial proteger o metal da corrosão, quer externa quer internamente. Os vernizes aplicados devem resistir à deformação mecânica e aos tratamentos térmicos e não devem apresentar qualquer risco de toxicidade ou transmitir qualquer gosto ou sabor ao produto. Os vernizes são também essenciais para o metal adquirir propriedades mecânicas que facilitam o processo de transformação em latas, para criar uma superfície na qual qualquer borracha adira de forma eficiente e para conseguir objectivos estéticos e comerciais entre outros.

Os revestimentos, vernizes ou tintas, são aplicados com o objectivo de actuar como uma barreira entre o substrato metálico e o meio exterior (para além também do importante efeito estético que actualmente lhes está associado e de todos os outros factores já referidos) e podem ser vistos como a combina-

ção de uma barreira física, um inibidor químico e uma resistência eléctrica.

Em termos electroquímicos, o esquema de protecção promove: **a)** uma resistência de polarização devido à alta resistência eléctrica do sistema; **b)** uma polarização catódica devido à reduzida presença de oxigénio junto do metal; **c)** uma polarização por concentração da reacção anódica, devido à restrição da migração através do revestimento dos catiões metálicos que se formam por dissolução do metal. Genericamente, os principais factores para a acção anticorrosiva de um verniz e/ou tinta são as suas propriedades barreira, a aderência ao substrato e a resistência mecânica e química [2].

A degradação, quer de um verniz quer de uma tinta, deve-se à falha de um ou vários dos seus mecanismos de protecção e pode ocorrer por vários processos em simultâneo: penetração de água ou vapor de água, oxigénio e iões através do revestimento, por acção da radiação ultravioleta com destruição de cadeias do polímero, perda de cor e brilho, perda de aderência com empolamentos e delaminação, ataque de agentes químicos (solventes, ácidos, bases), agressões mecânicas, dilatações e contracções quer do sistema protector quer do substrato metálico devido às condições térmicas do meio e corrosão do substrato metálico, entre outras [3].

Há vários tipos de corrosão que podem ocorrer na interface metal – revestimento que conduzem ao surgimento de empolamentos, de delaminação anódica, de corrosão filiforme e de delaminação catódica.

A corrosão por picadas é característica das embalagens de alumínio. Este tipo de corrosão pode ser difícil de detectar, mas traduz-se frequentemente num severo ataque localizado que pode, inclusivamente, levar à perfuração do metal, pelo que é considerado uma das formas mais destrutivas de corrosão. A detecção de uma picada é normalmente difícil devido às suas reduzidas dimensões e ao facto de que muitas vezes se encontra coberta por produtos de corrosão. Este tipo de corrosão é

auto-catalítico: a rápida dissolução do metal dentro das picadas e a sua posterior hidrólise produzem uma elevada acidez e um excesso de cargas positivas nessa zona, promovendo a migração, a partir do exterior, de aniões e, em particular, de iões cloreto, de forma a restaurar a electroneutralidade. Desta forma, passa a existir dentro da picada uma elevada concentração de cloreto que, aliada à elevada acidez do meio, estimulam ainda mais a dissolução metálica, acelerando assim, de uma forma contínua, o processo de corrosão.

A protecção externa das embalagens de alumínio não deve, portanto, ser subestimada, já que a presença de um processo corrosivo poderá ter severas consequências, mesmo que o aspecto estético não seja afectado.

No caso da folha-de-flandres, o estanho funciona como um ânodo sacrificial, i.e., no caso de haver exposição a um ambiente corrosivo será este o primeiro metal a ser atacado, protegendo o aço. Mesmo que o processo corrosivo avance até ao consumo do estanho, deixando o aço desprotegido, este pasará a corroer-se uniformemente, ao contrário do que acontece no alumínio. Assim, no que respeita aos efeitos da corrosão, a desvantagem da folha-de-flandres face ao alumínio é fundamentalmente de ordem estética, já que os produtos de corrosão do estanho e do aço são óxidos com cores escuras e, portanto, bastante visíveis [4].

As latas são fabricadas após pintura e envernizamento de chapas metálicas, através de um processo de estampagem. A estampagem pode ser definida como um conjunto de operações que permitem a obtenção de uma peça a partir de uma chapa plana mantendo a sua espessura sensivelmente constante. Estas operações têm lugar geralmente em prensas mecânicas ou hidráulicas. Estas prensas são compostas por um punção e por uma matriz que definem, respectivamente, os contornos interior e exterior de uma peça. A maioria dos testes efectuados para avaliar esquemas de pintura ou para estudar a degradação de revestimentos orgânicos é feita através de painéis planos. Contu-

do, neste tipo de produto, é necessário testar também amostras com deformação que simulem a sua aplicação real [5-6]. A compreensão da forma como a deformação afecta o desempenho de um esquema de protecção é essencial para a estimativa da vida útil dos objectos produzidos e prevenir a sua falência antecipada, quer estética, quer funcional.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Amostras

Os testes foram efectuados em latas produzidas, por estampagem, a partir de folha-de-flandres ou de liga de alumínio.

As amostras em folha-de-flandres têm a composição referida na Tabela 1 e possuem uma estanhagem diferencial de 5,6/2,8, sendo a face interior da lata a mais rica em estanho (5,6 g/m<sup>2</sup>). A espessura é de 0,18 mm, a tempera utilizada é a T3 (TS275), o tipo de passivação o 311 (tratamento convencional) e o tratamento térmico (recozimento) foi efectuado em contínuo. A folha-de-flandres foi fornecida pela Arcelor, já com todas as características acima referidas e com lubrificação DOS.

As amostras em alumínio utilizaram a liga 3104, cujos principais elementos de liga são Si, Fe, Mg e Mn, com tempera H26 e uma espessura de 0,21 mm, sendo fornecidas pela EVAL já cobertas com lubrificante DOS (*dioctyl sebacate*).

Como referido na introdução, as chapas metálicas foram previamente revestidas com diferentes tipos de vernizes, antes da produção, por estampagem, dos cinco tipos de embalagens metálicas estudadas, de acordo com a Tabela 2 e a Tabela 3.

### 2.2. Medidas de espectroscopia de impedância electroquímica (EIE)

As medidas de impedância foram realizadas utilizando um Gamry FAS1 Femtostat acoplado a uma placa controladora PC4 e ligado a um multiplexer Gamry ECM8. A aquisição de dados e o controlo do sistema utilizaram o software EIS300 da

Tabela 1 – Composição do aço utilizado na folha-de-flandres.

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Sn	As	Cr	Mo	N	Al	Outros
% max. (em peso)	0,12	0,30 a 0,50	0,02	0,02	0,03	0,08	0,08	0,02	0,01	0,08	0,02	0,08	0,02 a 0,08	0,02

Tabela 2 – Caracterização do esquema de protecção exterior das amostras de alumínio.

Código	Verniz Fixação	Tinta Base (Branca)	Verniz Acabamento	Espessura Média Total do Filme Seco
A	---	---	Tipo: Poliéster Referência: 1 Carga padrão (g/m <sup>2</sup> ): 5 ± 0,5 Carga aplicada: 5,5 g/m <sup>2</sup>	7,1 µm (zonas c/tinta) 4,5 µm (zonas s/ tinta)
B	---	Tipo: Poliéster Referência: 2 Carga padrão (g/m <sup>2</sup> ): 14 ± 1 Carga aplicada: 15,6 g/m <sup>2</sup>	Tipo: Poliéster Referência: 3 Carga padrão (g/m <sup>2</sup> ): 7 ± 0,5 Carga aplicada: 6 g/m <sup>2</sup>	10,2 µm
E	---	Tipo: Poliéster Referência: 7 Carga padrão (g/m <sup>2</sup> ): 14 ± 1 Carga aplicada: 15,6 g/m <sup>2</sup>	Tipo: Poliéster Referência: 3 Carga padrão (g/m <sup>2</sup> ): 7 ± 0,5 Carga aplicada: 6 g/m <sup>2</sup>	14 µm

Tabela 3 – Caracterização do sistema de protecção exterior das amostras de folha-de-flandres.

Código	Verniz Fixação	Tinta Base (Branca)	Verniz Acabamento	Espessura Média Total do Filme Seco
C	Tipo: Poliéster Referência: 4 Carga padrão (g/m <sup>2</sup> ): 2,5 ± 0,5 Carga aplicada: 2,0 g/m <sup>2</sup>	---	Tipo: Acrílico Referência: 6 Carga padrão (g/m <sup>2</sup> ): 7 ± 0,5 Carga aplicada: 7,2 g/m <sup>2</sup>	12 µm
D	---	Tipo: Poliéster Referência: 5 Carga padrão (g/m <sup>2</sup> ): 15 ± 1 Carga aplicada: 14,5 g/m <sup>2</sup>	Tipo: Acrílico Referência: 6 Carga padrão (g/m <sup>2</sup> ): 7 ± 0,5 Carga aplicada: 6,9 g/m <sup>2</sup>	15,8 µm

Gamry. Os ensaios foram realizados com as células electroquímicas dentro de uma gaiola de Faraday.

Utilizaram-se células de 3 eléctrodos: como referência utilizou-se um eléctrodo de calomelanos saturado (Hg | Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, KCl<sub>sat</sub>); como contra eléctrodo utilizou-se um eléctrodo de platina na forma de fio enrolado e o eléctrodo de trabalho

consistiu numa área exposta das amostras em estudo. Esta área variou conforme o tipo de célula usada. Para superfícies planas colaram-se tubos de polimetacrilato de metilo (PMMA) na superfície da amostra, usando cola epoxidica Araldite de secagem rápida. Estes tubos, além de delimitarem a área de trabalho, também serviram

de reservatório para a solução de ensaio (Figura 1a). Foram também desenvolvidas células que permitiram a medição da resposta em superfícies curvas seleccionadas da amostra (Figura 1b). Ao todo, a amostra deformada (lata) foi estudada em 4 regiões diferentes (Figura 1 e Figura 2): topo (1), lado (2), esquina (3) e na curva do topo (4).

O meio de ensaio usado neste trabalho foi a solução aquosa de cloreto de sódio preparada com água Millipore e NaCl da Panreac Química SA. A concentração utilizada foi de 0,03 % (m/m).

As medições foram realizadas ao longo do período de exposição, ao potencial de circuito aberto, com uma perturbação sinusoidal de potencial de valor eficaz de 10 mV, numa gama de frequências geralmente entre 100 kHz e 0,01 Hz, com 7 pontos por década distribuídos logaritmicamente.



Figura 1 - Tipos de células utilizadas para os estudos de impedância.

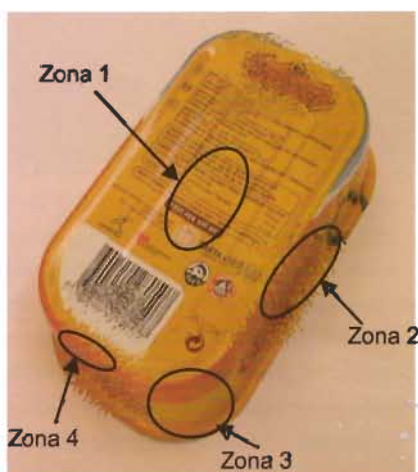


Figura 2 - Ilustração das 4 zonas estudadas em cada amostra.

### 2.3. Testes acelerados de corrosão em câmara de nevoeiro salino

Os testes acelerados de nevoeiro salino foram efectuados numa câmara Ascott cc120t. Devido à necessidade de se obterem resultados num breve intervalo de tempo, os testes não foram realizados de acordo com a norma ASTM B117 [7], mas sob condições muito mais agressivas. Para tal, utilizou-se o teste de resistência ao nevoeiro salino cupro-acético (CASS - Copper Accelerated Acetic Acid Salt Spray (Fog) Test), de acordo com a norma ASTM B368 [8]. As latas e amostras planas foram colocadas na câmara, onde foi vaporizada uma solução de 5 % de NaCl e 0,25 g/l de  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , cujo pH foi acertado no intervalo 3,1 - 3,3 através da adição de ácido acético. O interior da câmara foi mantido a uma temperatura de  $(49^\circ \pm 1)^\circ\text{C}$  e o ensaio teve a duração de quatro dias.

## 3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Após os diversos ensaios de corrosão, as amostras estampadas apresentam regiões com diferentes estados de degradação. Essas diferenças são consequência da desigual distribuição de deformação do metal e, por consequência, do filme protector, devido ao processo de estampagem. A impedância da amostra estampada depende da resposta de cada uma das regiões que a compõem, tornando-se importante separar a contribuição de cada região e identificar as regiões que mais contribuem para degradação da amostra. Como já referido, foram estudados dois tipos de substratos num total de cinco amostras e, dentro de cada amostra, estudaram-se quatro zonas distintas. Os esquemas de protecção eram também distintos entre amostras. A apresentação, neste trabalho, de todos os resultados de espectroscopia de impedância electroquímica (EIE) obtidos para as várias zonas de todos os diferentes tipos de amostras seria demasiado extensa. Assim, a título de exemplo, apresentam-se em seguida

os resultados de EIE obtidos para uma única zona de uma amostra, efectuando-se em seguida a análise dos resultados, já tratados, obtidos nas diferentes condições. Para essa análise optou-se por uma abordagem semelhante à adoptada por Mansfeld e Kendig [9], focando a análise na variação com o tempo dos valores de impedância ( $|Z|$ ) obtidos a uma frequência fixa (na zona das baixas frequências, normalmente a 0,1286 Hz) e apenas para as zonas mais significativas de cada uma das amostras.

### 3.1. Estudo electroquímico de uma zona de uma amostra

Nas Figura 3 e Figura 4 são apresentados os espectros de impedância electroquímica obtidos para a amostra do tipo D. Os resultados referem-se apenas à zona 1 da amostra (topo).

O comportamento da amostra, tal como se mostra na Figura 3 e na Figura 4, pode ser interpretado da forma que se segue. Até um dia de imersão observa-se uma resposta puramente capacitiva, indicando que o verniz está praticamente intacto, *i.e.*, que protege completamente a amostra (aliás, devido à elevada impedância destas amostras, não foi possível prolongar estes ensaios até ao limite inferior das frequências). Para maiores tempos de imersão começa a notar-se nos diagramas uma segunda constante de tempo, indicando o início da degradação do verniz, com exposição do metal que começa a corroer-se.

O ajuste dos espectros experimentais a circuitos equivalentes vem confirmar esta ideia. De facto, os resultados obtidos até 1 dia de imersão podem ser ajustados a um circuito com apenas uma associação em paralelo RC (Figura 5a), relacionada com as propriedades do verniz intacto, enquanto para os restantes tempos foi já necessário utilizar um circuito mais complexo (Figura 5b) que considera já a ocorrência de um processo de corrosão em algumas zonas onde, devido à deterioração do verniz, o metal ficou exposto à solução.

### 3.2. Estudo localizado da degradação das amostras estampadas

#### 3.2.1 Folha-de-flandres

##### 3.2.1.1 Amostras do tipo D

Comparando a zona 1 e a zona 2, verifica-se que as impedâncias medidas, à mesma frequência, nas duas zonas são bem distintas (Figura 6), apresentando a zona 1 uma consideravelmente menor impedância do que a zona 2. Em ambas as zonas o metal sofre pouca ou nenhuma deformação/estiramento, sendo essencialmente dobrado/moldado.

Na zona 2 verifica-se uma elevada resistência da camada protectora, apresentando um valor elevado e sensivelmente constante de impedância ao longo dos vários dias em que decorreu o estudo ( $1 \times 10^9$  ohm.cm<sup>2</sup>), indicando a manutenção das propriedades barreira do esquema de protecção (verniz/tinta). Pelo contrário, na zona 1, o valor de impedância inicial é logo inferior e diminui com o decorrer do ensaio, o que indicia uma gradual degradação do sistema verniz/tinta.

Uma outra forma de tratar e apresentar os resultados corresponde ao uso do factor de deterioração desenvolvido por Mansfeld e Kendig [9]:

$$D = \log(Z_0/Z_t)_f$$

em que  $Z_0$  e  $Z_t$  são os módulos da impedância obtidos, no início da imersão e para um determinado tempo  $t$ , respectivamente, a uma frequência fixa  $f$  (normalmente obtida às baixas frequências e que, neste trabalho, foi normalmente de 0,1286 Hz). Note-se que  $D$  varia entre 0 (no caso em que  $Z_0 = Z_t$ , ou seja, no instante inicial) e infinito, no caso de uma degradação completa da amostra. Uma das vantagens deste tipo de apresentação prende-se com a dificuldade em determinar com exactidão a área exposta da amostra, especialmente no caso das células correspondentes a zonas dobradas (zona 3 ou zona 4, por exemplo). Assim, ao optar-se por uma razão entre valores obtidos na mesma zona a diferen-

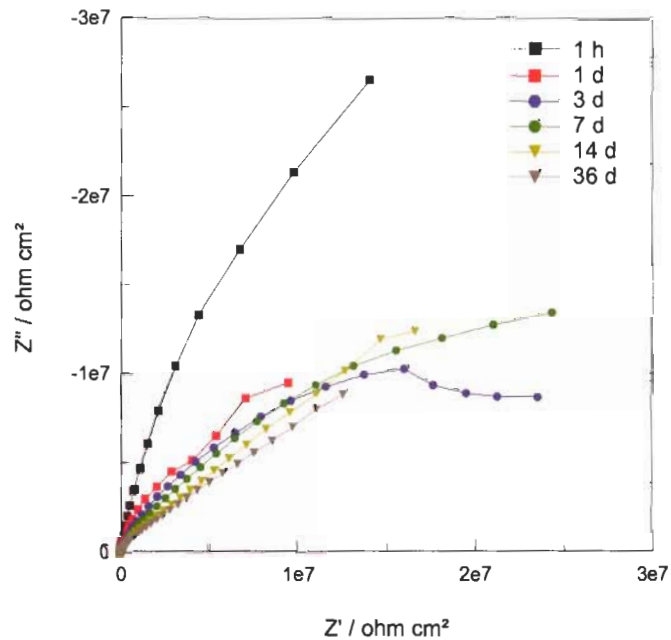


Figura 3 - Diagrama de Nyquist para uma amostra do tipo D (zona 1).

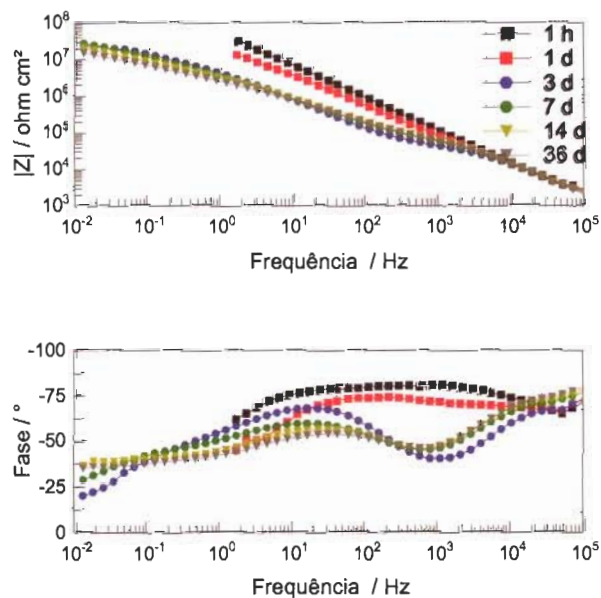


Figura 4 - Diagramas de Bode para uma amostra do tipo D (zona 1).

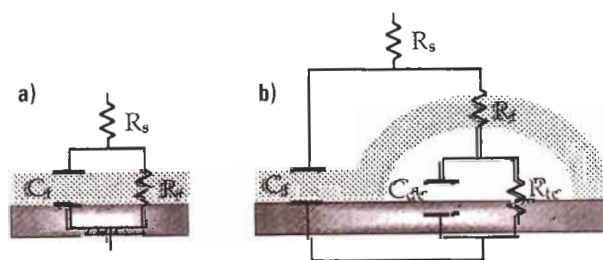


Figura 5 - Circuitos eléctricos equivalentes usados no ajuste numérico dos resultados.

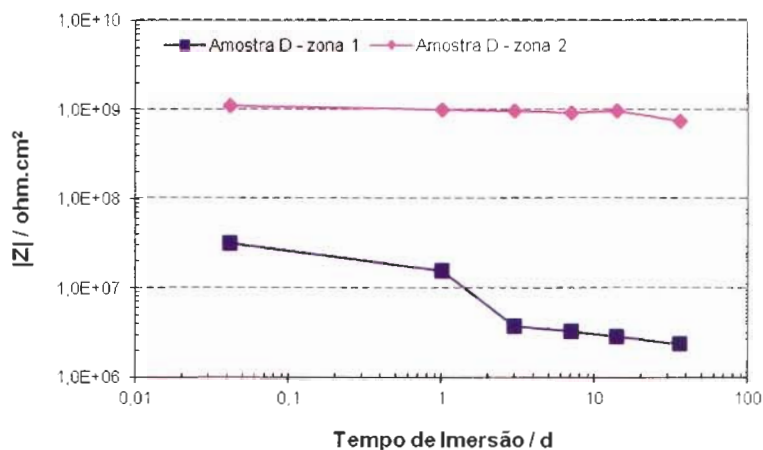


Figura 6 - Variação com o tempo dos valores de impedância a uma frequência fixa ( $f=1,286$  Hz) para a amostra D.

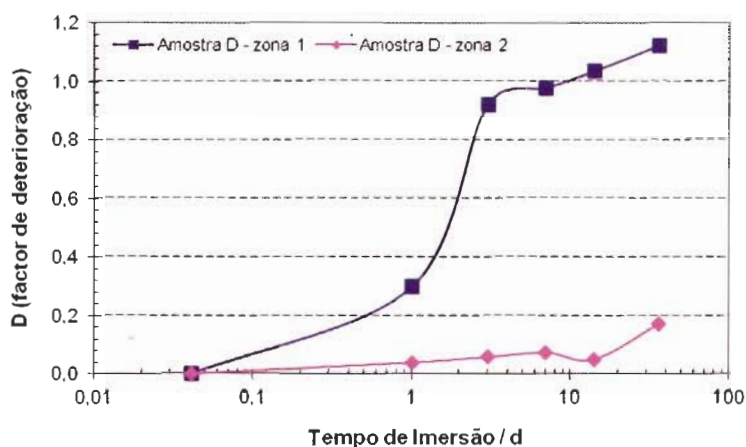


Figura 7 - Evolução com o tempo dos factores de deterioração para a amostra D.

tes tempos, eventuais erros na determinação da área são cancelados, permitindo a comparação entre diferentes zonas ou tipos de amostras.

No caso presente considerou-se para  $Z_0$  o valor de impedância obtido, à frequência fixa escolhida, ao fim de 1 h de imersão. Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 7.

É possível verificar o que já foi anteriormente referido, ou seja, que a zona 2 não sofre praticamente nenhuma degradação ao longo do tempo de imersão mas que, pelo contrário, a zona 1 sofre uma considerável e exponencial degradação.

A utilização do factor de deterioração é bastante útil para comparar degradações de um mesmo sistema em pontos distintos [9-12]. Contudo, pode apresentar limitações, relacionadas com o pres-

suposto de que no primeiro dia (leitura ao fim de 1 h) o estado das amostras é idêntico e não existe ainda degradação, o que por exemplo neste caso está longe de ser verdade. É possível verificar com base nos valores de impedância apresentados na Figura 6 que, ao fim da primeira hora de imersão, o estado das amostras já era bastante distinto.

A explicação para os diferentes valores de impedância encontrados na zona 1 e na zona 2 pode residir na presença de um carimbo com a palavra "Portugal" que é embutido mecanicamente na zona 1 durante a formação da lata, deformando-a. O tubo de PMMA que delimitou a área em estudo foi colocado exactamente sobre a palavra "Portugal". A superfície onde foi colocado o tubo de PMMA na zona 2 também

não é lisa, existindo uma ondulação que dá à lata maior resistência à compressão. Contudo, neste caso, durante a formação da lata, o metal foi apenas moldado para adquirir a forma pretendida (ondulada), não tendo sido usado qualquer carimbo. Analisando a zona 1 ao microscópio, mesmo antes dos ensaios de impedância, já era notória alguma fragilidade da camada de vernizes e tinta, sendo visíveis por vezes pequenas fissuras no revestimento (Figura 8a). Após os 36 dias em que o amostra D sofreu o teste de impedância, analisou-se de novo a lata ao microscópio verificando-se corrosão na zona 1 (Figura 8b), daí os inferiores valores de impedância obtidos.

No ensaio de nevoeiro salino foram obtidos resultados semelhantes, ou seja, a zona 1 também apresentou corrosão após estar vários dias em contacto com um ambiente fortemente salino e agressivo, ao passo que a zona 2 se manteve intacta.

### 3.2.1.2 Amostras do tipo C

À semelhança das amostras do tipo D, também nestas amostras a zona 1 apresenta um pior comportamento que a zona 2. Os valores de impedância, à mesma frequência, são consideravelmente menores na zona do carimbo. Tal como referido anteriormente, a camada protectora

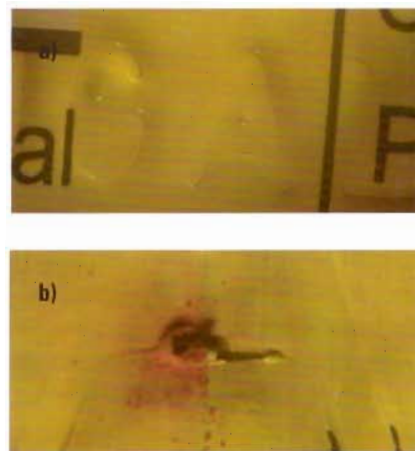


Figura 8 - Zona do carimbo (zona 1) antes (a) e depois (b) da imersão para ensaios de impedância.

nesta zona já apresenta alguma fragilidade mesmo antes dos ensaios.

### 3.2.1.3 Influência do verniz

Com o intuito de avaliar a influência dos esquemas de protecção utilizados nas amostras de folha-de-flandres em estudo, foram comparados os resultados de impedância das amostras C e D, à mesma frequência, ao longo dos vários dias de ensaios. Os resultados encontram-se resumidos na **Figura 9**.

Em termos de impedância, ambas as amostras apresentam um comportamento semelhante, não sendo por isso possível diferenciar os sistemas de protecção externos utilizados em termos de eficácia contra a corrosão. O mesmo aconteceria com a representação dos factores de deterioração. Por outro lado, também para as zonas 3 e

4, cujos resultados não foram inseridos na **Figura 9**, os valores são semelhantes para os dois tipos de amostra, não permitindo a sua diferenciação.

## 3.2.2 Alumínio

### 3.2.2.1 Amostras dos tipos A e E – Comparação entre as zonas 1 e 2

À semelhança do verificado na folha-de-flandres, também para qualquer uma das amostras de alumínio em estudo os valores de impedância são consideravelmente menores na zona do carimbo (zona 1), como se mostra na **Figura 10**, relativa a amostras dos tipos A e E.

Os valores iniciais de impedância da amostra A são consideravelmente inferiores aos verificados na amostra E e B (apesar de os valores desta amostra

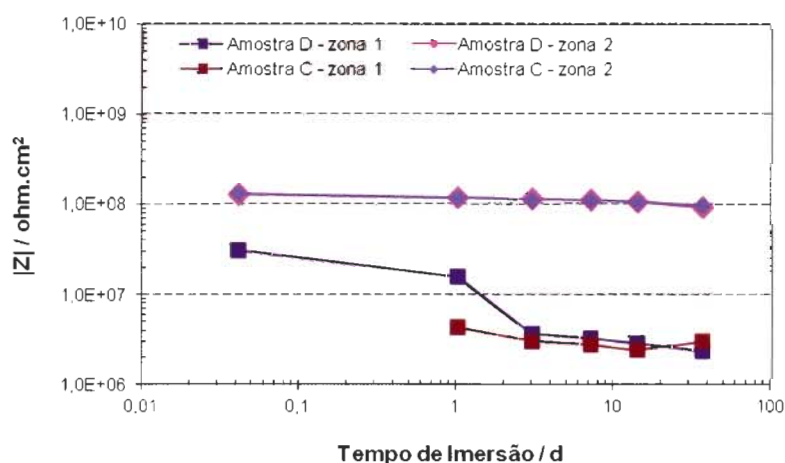
não estarem representados). As latas do Tipo A apresentaram, logo desde o início, uma baixa resistência do filme protector, sendo também detectados sinais de actividade electroquímica no substrato desde as primeiras horas de imersão. Os resultados obtidos no nevoeiro salino reconfirmam a fragilidade do sistema externo utilizado na amostra A, permitindo seriar as diferentes amostras quanto à sua crescente resistência à corrosão, na forma  $A < B < E$ .

Esta seriação é coerente com as espessuras dos revestimentos, ou seja, uma menor espessura traduz-se num pior comportamento da amostra num ambiente agressivo e corrosivo. A amostra A, onde apenas se aplica uma camada de verniz, apresenta uma espessura de 7,1  $\mu\text{m}$  em zonas com tinta e verniz e uma espessura de 4,5  $\mu\text{m}$  em zonas só com verniz. A amostra B, que possui uma tinta-base e um verniz de cobertura, apresenta uma espessura de 10,2  $\mu\text{m}$  e a amostra E possui uma espessura de 14  $\mu\text{m}$ , devido às características da tinta-base e do verniz de acabamento aplicados (**Tabela 2**).

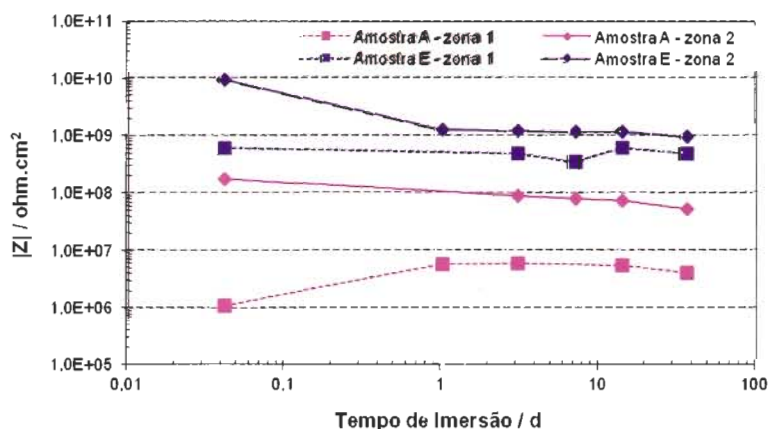
### 3.2.2.2 Amostras dos tipos A, B e E – Comparação entre as zonas 3 e 4

Através de uma análise da variação com o tempo dos valores do módulo da impedância, obtidos a uma frequência fixa, pode concluir-se que, em geral, os valores de impedância são menores na zona 3 do que na zona 4. Por outro lado, para uma mesma zona os valores de impedância aumenta na sequência  $A < B < E$ , o que confirma a superior resistência à corrosão do sistema E.

É de notar que na zona 4 o metal sofre estiramento, sendo deformado plasticamente, enquanto na zona 3 é apenas dobrado (**Figura 2**). Uma vez que as amostras são obtidas a partir de uma chapa plana com revestimento e litografada, não é apenas o substrato que sofre o efeito da deformação mecânica, mas também a matriz polimérica do revestimento protector. Os revestimentos vão sofrer uma deformação, o que, para além de diminuir a sua espessura, pode



**Figura 9** - Valores de impedância obtidos a uma frequência fixa ( $f=1,286$  Hz) ao longo do tempo para as amostras C e D.



**Figura 10** - Variação com o tempo dos valores de impedância a uma frequência fixa ( $f=0,1286$  Hz) para as amostras A e E (zonas 1 e 2 das amostras).



originar o aparecimento de pequenos poros ou fissuras, provocando uma diminuição da capacidade protectora do revestimento. Por esta razão era já esperado que a zona 3 apresentasse um pior comportamento face à corrosão do que a zona 4.

Após o teste acelerado de nevoeiro salino, as amostras do tipo A apresentam corrosão por picadas, quer na base da lata (zona de contacto com os tapetes rolantes), quer nas zonas 3 e 4, o que já era esperado face aos baixos valores de impedância e tendo em conta a elevada agressividade deste teste de nevoeiro salino (Figura 11). A amostra B apresentou apenas uma ligeira corrosão por picadas na zona 4 e duas ou três picadas na zona 3, apresentando, contudo, uma corrosão mais evidente na base da lata. A amostra E superou bem o teste de nevoeiro salino não apresentando quase nenhuns pontos de corrosão.

Mais uma vez se demonstra a inferior capacidade protectora da camada de verniz aplicada na amostra do tipo A e, por oposição, a boa protecção conferida pelo esquema de protecção aplicado na amostra E. Aproximadamente 50 % da área da amostra A apenas foi revestida com verniz, cuja espessura é praticamente metade da usada na amostra B (as restantes áreas da amostra usam também tinta, o que aumenta a espessura total de revestimento). Quanto ao melhor resultado das amostras do tipo E, era já esperado e está justificado pelo uso de uma tinta-base com elevada carga aplicada, e pelas sucessivas camadas de verniz que resultam numa maior espessura total de revestimento.

#### 4. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A espectroscopia de impedância electroquímica provou mais uma vez ser uma técnica adequada aos estudos em metais com diferentes revestimentos, dado que permite identificar e quantificar os diferentes mecanismos responsáveis pela degradação do revestimento e pela corrosão do



Figura 11 - Superfície exterior de uma amostra do tipo A após ensaio de nevoeiro salino e pormenor da corrosão por picadas na zona 4.

substrato. Através desta técnica foi possível estudar o efeito da deformação em latas produzidas por estampagem a partir de chapa previamente pintada e envernizada, tendo-se definido 4 diferentes zonas. O comportamento de cada zona foi caracterizado e os agentes responsáveis pela sua degradação foram identificados. Concluiu-se que a deformação mecânica tem um efeito negativo na eficácia da protecção anticorrosiva, já que degrada as propriedades barreira do revestimento protector.

Os poros e os defeitos que existem num verniz e/ou tinta têm várias origens: regiões com polimerização incompleta, bolhas de gás aprisionadas no revestimento, presença de impurezas, defeitos introduzidos pelo manuseamento do material, entre outras. No caso das amostras sujeitas a deformação mecânica há que acrescentar o desenrolamento e estiramento de cadeias poliméricas e ruptura de ligações químicas, como consequência do processo de estampagem. Estes processos ocorrem preferencialmente junto dos defeitos já existentes e dos pigmentos e cargas, pois estes representam discontinuidades na matriz do polímero. O número e extensão dos defeitos deverão ser tanto maiores quanto maior for a deformação aplicada. A exposição a um meio aquoso aumenta a dimensão dos poros e defeitos através de lixiviação de alguns componentes solúveis na tinta, aumento do volume de tinta, criando

espaços entre as cadeias poliméricas, tensões internas e menor ligação pigmento-polímero.

Das 4 zonas analisadas, a zona 1 é a que apresenta sempre valores inferiores de impedância, sinónimo de uma maior degradação da camada polimérica. Aquando da fabricação das latas, é embutido um carimbo com a palavra PORTUGAL na base da lata. Foi visível ao microscópio que, mesmo antes da imersão dessa zona no meio líquido corrosivo, já era notória a fragilidade e alguma ruptura nos revestimentos aplicados. O uso deste carimbo na indústria conserveira nacional deixou de ser obrigatório, sendo agora facultativo e uma questão estética e de marketing. Assim, os autores sugerem que seja devidamente explicado aos industriais o efeito nefasto que este carimbo pode ter no aparecimento de corrosão, de modo a que, progressivamente, possa deixar de ser usado. A segunda zona que apresentou piores resultados de impedância, em quase todas as amostras estudadas, foi a zona 3. Trata-se dos cantos das latas, zonas que sofrem uma considerável deformação mecânica (estiramento do metal). Uma vez que as amostras são obtidas a partir de uma chapa plana previamente envernizada e litografada, não é apenas o substrato que sofre o efeito da deformação mecânica, mas também

a matriz polimérica do revestimento protector. Os revestimentos vão sofrer uma deformação, o que pode originar o aparecimento de pequenos poros ou fissuras, provocando uma diminuição da capacidade protectora. As restantes duas zonas apresentaram resultados elevados de EIE quando comparados com os anteriormente referidos, com especial realce para a zona 2 (lado da lata). A zona 4, para além de ser uma zona de dobragem, fica exposta aos danos (possíveis) resultantes dos tapetes rolantes, entre o processo de estampagem e a colocação em paletes, que poderão ainda ser agravados nos tapetes rolantes existentes nas conserveiras.

Comparando os resultados obtidos por espectroscopia de impedância electroquímica e por corrosão acelerada em câmara de nevoeiro salino, verifica-se uma correlação entre os resultados obtidos pelos dois métodos. No entanto, as condições em nevoeiro salino provocaram uma degradação e corrosão da película mais rápida e intensa, o que provavelmente se deve à temperatura de ensaio e maior agressividade da solução usada. De lembrar que as amostras estiveram apenas 4 dias no ensaio de nevoeiro salino enquanto que a imersão para ensaios de EIE durou 36 dias. Um aspecto que merece destaque é o facto de o método electroquímico ser

mais sensível e permitir quantificar as diferenças encontradas para os diversos sistemas de vernizes, tanto na resistência da película como no processo de corrosão, o que não é possível no nevoeiro salino visto que este permite apenas obter a posição relativa das amostras numa escala qualitativa de valores. Das várias amostras estudadas, as que possuíam um esquema composto por tinta-base e verniz de acabamento apresentaram sempre melhores resultados, já que nesses casos é necessário aplicar uma maior espessura de verniz para que a tinta-base adquirira a tonalidade branca desejada pela indústria conserveira. Mais uma vez se provou a relação entre a espessura do revestimento e a resistência a ambientes corrosivos. Por isso mesmo, as latas do tipo A foram as que apresentam piores resultados.

## REFERÊNCIAS

- [1] T. A. Turner (Canmaking – The Technology of Metal Protection and Decoration), Chapman & Hall, Wantage (1998).
- [2] H. Leidheiser, Jr., *Corrosion: The Journal of Science and Engineering*, 7, 38 (1982).
- [3] G. W. Walter., *Corros. Sci.*, 1, 26, (1986).
- [4] M. G. Fontana (Corrosion Engineer-

ing), 3<sup>rd</sup> edition, McGraw Hill International editions, New York (1988).

- [5] A. C. Bastos and A. M. P. Simões, *Prog. Org. Coat.*, 46, 220 (2003).
- [6] A. Bergo and L. Fedrizzi, *Prog. Org. Coat.*, 52, 328 (2005).
- [7] ASTM B117-07 (Standard Practice of Operating Salt Spray (Fog) Apparatus), ASTM, PA, USA (2007).
- [8] ASTM B368 - 09 (Standard Test Method for Copper Accelerated Acetic Acid Salt Spray (Fog) Testing (Cass Test), ASTM, PA, USA (2009).
- [9] F. Mansfeld and M. W. Kendig, *J. Electrochem. Soc.*, 4, 135 (1988).
- [10] J. C. S. Fernandes (Espectroscopia de Impedância Electroquímica), IST, Lisboa (2000).
- [11] G.W. Walter, *Corros. Sci.*, 9, 26 (1986).
- [12] F. Mansfeld and C. H. Tsai, *Corrosion.*, 12, 47 (1991).

**“Corrosão e Protecção de Materiais”  
conta com o apoio da**

**FCT** Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

através do seu programa **FACC/2010**

**Apoio do programa operacional *Ciência, Tecnologia e Inovação*  
do quadro comunitário de apoio III**