

# LATAS DE ALUMÍNIO E SUA INTERAÇÃO COM ALIMENTOS E BEBIDAS

*Beatriz M. Curtio Soares*

O alumínio é um material ideal para o acondicionamento de produtos alimentícios e não alimentícios por ser leve, resistente e excelente barreira à radiação luminosa e aos gases. As embalagens são fundamentais na proteção dos alimentos durante toda sua vida útil, garantindo que todo o esforço dedicado no processamento de um alimento será mantido até o consumidor, resultando num produto adequado ao consumo.

O consumo de latas de alumínio para acondicionamento de bebidas no Brasil tem superado a marca de 20 bilhões de unidades nos últimos 5 anos (ASSOCIAÇÃO..., 2018). Esse tipo de embalagem apresenta uma tendência de crescimento estimulado pela facilidade de manipulação, consumo e reciclagem do material, minimizando os impactos ambientais da sua produção. Em 2016 a taxa de reciclagem de latas de alumínio no Brasil foi de 97,7%, maior índice registrado no mundo (ASSOCIAÇÃO..., 2018).

Apesar das grandes vantagens que esse tipo de embalagem apresenta, o setor ainda se depara com um grande problema: a corrosão. Ela se desenvolve nas latas de alumínio, em geral, quando a temperatura de exposição das embalagens é mais elevada, isto é, principalmente no período do verão, e se desenvolve na forma de pites, onde a corrosão tem seu trajeto traçado na direção da espessura da embalagem, resultando na perfuração da lata e perda do produto acondicionado. Esse problema também é observado poucos dias (15 a 20 dias) após o envase da bebida, ocorrendo muitas vezes ainda na expedição da indústria envasadora, sendo raramente observado pelo consumidor.

A busca pelo entendimento e solução desta problemática é fortemente motivada quando se considera a situação do abastecimento de água e a crise econômica vividos pelo nosso país, e contextualizando o impacto ambiental (consumo de materiais para produção da embalagem e de água para produção da bebida, que é cerca de 30% superior ao volume final de bebida) e o impacto econômico das perdas ocasionadas pelo processo de corrosão, que são enormes. Outro agravante é o desperdício de alimentos e bebidas.

Na literatura não são encontradas informações sobre esse problema em embalagens de alumínio. Por isso, é de extrema importância o estudo desse problema para melhor compreensão dos processos envolvidos, oferecendo à sociedade meios de minimizar as perdas mencionadas, com embasamento científico.

## Interação Embalagem X Alimento

Ao longo da estocagem de um produto ocorrem reações resultantes da interação entre o alimento (ou bebida) e o material que o acondiciona. Em materiais poliméricos são observados fenômenos como a migração de substâncias provenientes do polímero e a permeabilidade, principalmente de gases e umidade, entre o ambiente interno e externo. Em embalagens metálicas observa-se o fenômeno da corrosão, resultante da interação do meio com o material metálico, além do fenômeno de migração quando o metal é revestido com um polímero (verniz).

Alimentos e bebidas são matrizes complexas, contendo uma diversidade de compostos naturais ou não, adicionados intencionalmente ao produto. Sabe-se que alguns destes compostos, tais como os pigmentos, possuem ação despolarizante, e assim aceleram o processo de corrosão dos metais (DANTAS et al., 1999). No entanto, há carência de trabalhos sobre a interação dessas substâncias com o alumínio.

Na prática verifica-se que os refrigerantes que apresentam maior incidência de corrosão são os de uva e água tônica. A maioria dos alimentos e bebidas apresentam em sua composição o ácido cítrico (SOARES et al., 2016), adicionado intencionalmente como acidulante. Assim, torna-se essencial conduzir estudos de corrosão envolvendo a presença desse ácido.

A presença de agentes oxidantes no produto acondicionado é um dos fatores que contribuem para a dissolução metálica em latas de alimento, sendo incluídas nessa classe substâncias como as antocianinas (pigmentos), o ferro e o cobre (PERRING, L; BASIC-DVORZAK, M., 2002).

Pigmentos são sensíveis à luz, e as embalagens metálicas proporcionam adequada proteção a este requisito. Para produtos de frutas contendo pigmentos antocianínicos é necessário o acondicionamento em embalagens metálicas totalmente revestidas, pois o contato com metais como o ferro e o estanho resultam na descoloração do produto (OLDRING e NEHRING, 2007).

As antocianinas são mais afetadas por fatores tais como pH, temperatura e concentração de oxigênio, no entanto, a formação de complexo com metais, tais como Fe, Sn e Al podem não apresentar efeito benéfico na manutenção da cor do pigmento (DAMODARAN et al., 2010). As antocianinas podem formar produtos insolúveis na presença de cátions metálicos. O complexo ácido tanino-antocianina foi estudado na presença de  $\text{Cu}^{++}(\text{CuCl}_2)$ , tendo sido verificado que a presença de metais pode alterar o padrão espectral de cor das antocianinas (LOPES et al., 2007).

A ação de íons catalisadores, bem como de agentes oxidantes, já foi bastante explorada para latas de aço; no entanto, os estudos não avaliam as latas de alumínio, que são uma embalagem mais nova e presente em grande proporção no mercado brasileiro de embalagens para bebidas.

O quinino é um alcaloide de gosto amargo, usado como aditivo em refrigerantes, que propicia o estímulo refrescante da bebida. O cloridrato de quinino (IV) apresenta limiar de detecção em torno de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  (DAMODARAN et al., 2010). Em estudo com aço de baixo teor de carbono verificou-se que o quinino apresentou efeito inibidor na corrosão do metal (AWAD, 2006). No entanto, é necessário destacar que tais estudos foram conduzidos com materiais ferrosos, com estrutura e mecanismo de corrosão bem diferentes dos que ocorrem com o alumínio.

Concentrações de cloreto e cobre em seis tipos de refrigerantes do mercado brasileiro foram avaliados por Soares et al. (2016). Neste trabalho verificou-se que a maioria das bebidas apresentaram concentração de cloretos entre  $100$  e  $150 \text{ mg kg}^{-1}$ , enquanto que a concentração de cobre foi confirmada em refrigerante de laranja e de uva em concentração de  $18$  e  $225 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente. Esses dados servem como base para o planejamento de estudos futuros, no que diz respeito à definição das concentrações dos íons de interesse.

Íons de elementos oxidantes, como cloreto, cobre e ferro, são extremamente agressivos. Mesmo as ligas mais resistentes podem sofrer corrosão por pites através de compostos como  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$ . Os cloretos de cobre e de ferro não necessitam da presença de oxigênio para promover o ataque à superfície da folha, pois seus cátions podem ser catodicamente reduzidos (FONTANA, 1986).

## Fatores que influenciam a corrosão do alumínio

O pH do meio é um importante fator a ser considerado na corrosão do alumínio. A estabilidade da camada de óxido, formada naturalmente na superfície metálica resultante da combinação do alumínio com o oxigênio atmosférico ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), ocorre na faixa de pH de 4 a 9. Em meios ácidos ou alcalinos observa-se a solubilidade dessa camada, que atua como uma proteção natural ao alumínio metálico.

Além da influência sobre a camada de óxido de alumínio, é importante destacar que o pH do meio aquoso exerce influência sobre o potencial de incorporação de íons cloreto na camada de óxido, resultando na quebra local de passivação desta camada, permitindo assim a evolução da corrosão do metal.

Embora haja menção na literatura de que os ácidos carboxílicos possam ser vistos como inibidores de corrosão, em função da baixa corrente de corrosão observada em pH ácido (MÜLLER, 2004), o trabalho de Mayouf (2008) demonstrou que a presença de íons cloreto em meio contendo ácido carboxílico eleva substancialmente a corrente de corrosão do alumínio em baixo pH, refletindo assim o importante papel dos íons cloreto no processo de iniciação do pite, descrito por McCafferty (1995).

A situação descrita acima pode ser aproximada para aquela vivida na indústria de alimentos e bebidas, quando se tem com muita frequência um meio de baixo pH (no caso de bebidas não alcoólicas geralmente inferior a 4,5) com a presença de cloretos. A presença de cloretos é comum em alimentos processados em função do uso de seus sais no processamento de tais produtos. No caso de bebidas como refrigerantes e sucos, a maior contribuição vem da água de processo utilizada na sua fabricação. Por serem nutrientes essenciais, bebidas esportivas também podem conter cloreto de potássio e cloreto de magnésio como eletrólito.

Tem-se conhecimento de que ocorre solubilização da camada de óxido de alumínio em pH inferior a 4,5, resultando na perda da passivação natural desse metal. No entanto, dados da literatura (MAYOUF et al., 2008) demonstram que menores valores de pH resultam em maior taxa de corrosão. Por este motivo, é muito importante que os estudos sejam desenvolvidos em meios com pH fixo, evitando dessa forma que a variação de pH influencie os resultados obtidos na exposição do metal ao meio aquoso ácido. Assim, torna-se de supra importância conduzir os estudos de corrosão em pH similar ao dos alimentos que são acondicionados em latas de alumínio, obtendo-se, desta forma, resultados representativos e com maior potencial de aplicação de solução à problemática enfrentada.

## Consequências da corrosão

Uma das consequências do processo de corrosão de embalagens de alumínio, em casos severos, é a perfuração do material, que ocorre principalmente pelo desenvolvimento do mecanismo de corrosão pontual, resultando em pites, já mencionados anteriormente, e na perda do produto. Quando este tipo de corrosão, definida como primária, ocorre, o resultado é o vazamento do produto, levando à exposição dele às demais embalagens estocadas ao redor.

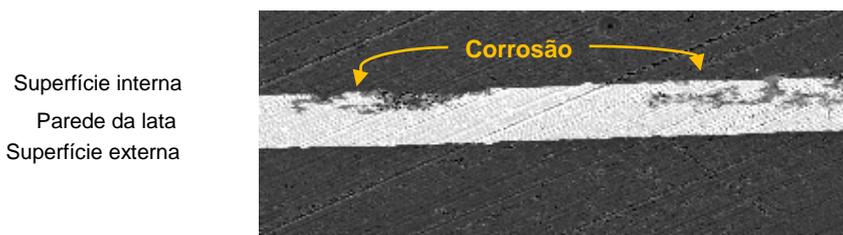
Com o contato prolongado e exposição ao ar ambiente, pode ocorrer a corrosão secundária das embalagens de alumínio adjacentes à que apresentou o problema de perfuração inicial, iniciando-se na face externa em direção à face interna das latas. Isso ocorre, pois a face externa das latas não recebe o mesmo tipo de proteção (verniz) contra a interação com produtos ácidos, como ocorre com a face interna do material, principalmente a parte inferior da embalagem, que é a região de apoio com a superfície molhada pelo líquido vazado da lata com problema. Neste momento, dado à fragilidade da superfície externa ao meio de baixo pH, e, conseqüentemente, altamente corrosivo como as bebidas, inicia-se a perfuração das latas, um processo que evolui rapidamente levando à perda de todo um palete e resultando em grandes perdas financeiras aos produtores da bebida e da embalagem.

## Trabalhos desenvolvidos no CETEA

A corrosão de latas de alumínio contendo cloreto e cobre em meio acidificado com ácido cítrico foi estudada pela equipe do CETEA (SOARES, 2013). Neste estudo verificou-se a perfuração das latas a partir de 12 dias de estocagem, sendo que ao final do período de estocagem de 6 meses a 35°C foi observada perda de 30% das latas avaliadas em decorrência da perfuração da embalagem. Embora em baixíssimo valor ( $\leq 0,6$  mA/lata), a exposição metálica (ou porosidade do envernizamento interno) foi confirmada em 30% das latas testadas em ensaio de caracterização da embalagem, realizado anteriormente ao início do estudo. Como a perda de latas foi acentuada no início da estocagem (12 a 120 dias), atribuiu-se o ocorrido à qualidade do envernizamento interno das latas e a consequente interação metal-bebida.

No entanto, em projetos desenvolvidos no CETEA em parceria com a indústria de embalagem, muitas vezes foi observado o desenvolvimento de corrosão em latas sem defeito no envernizamento, o que leva à hipótese da permeabilidade do envernizamento às substâncias, principalmente frente aos íons catalisadores de corrosão, através da película polimérica.

Na Figura 1 é apresentado o problema de corrosão por pite em lata de alumínio, observado após 30 dias de contato à temperatura de 35°C com solução ácida contendo cloreto ( $250 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e cobre ( $25 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ) (SOARES, 2013). A imagem foi obtida da face interna da lata por microscopia eletrônica de varredura e ilustra a parede de uma lata de alumínio (placa em tonalidade cinza claro) com pontos de corrosão na face interna que caminham em direção à face externa.



**FIGURA 1.** Exemplo da ocorrência de corrosão localizada em latas de alumínio. Vista da seção transversal da espessura da parede da lata (região plana clara) e caminho da corrosão (tonalidade cinza escuro).

Atualmente, mais um projeto vem sendo desenvolvido no CETEA com o apoio financeiro da FAPESP (2015/25796-8), sob responsabilidade da Pesquisadora Beatriz Soares. Neste estudo está sendo investigada a influência de íons de ferro e de compostos orgânicos (antocianina, quinino, taurina e cafeína), bem como a influência da condição de envernizamento interno das latas no processo de corrosão.

## Referências:

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS FABRICANTES DE LATAS DE ALUMÍNIO. **Brasil:** vendas de latas de alumínio para bebidas e taxa de crescimento anual – 1990 a 2016. Brasília, [s.d.]. Disponível em: <<http://www.abralatas.org.br/grafico/brasil-vendas-de-latas-para-bebidas-e-taxa-de-crescimento-anual-1990-a-2013>>. Acesso em: 05 mar. 2018.

AWAD, M.I. Eco friendly corrosion inhibitors: Inhibitive action of quinine for corrosion of low carbon steel in 1 M HCl. **Journal of Applied Electrochemistry**. 2006, 36, n. 10, 1163-1168.

DANTAS, S. T.; GATTI, J. A. B.; SARON, E. S.; **Embalagens metálicas e sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: CETEA/ITAL, 1999.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre, RS: Artmed, 2010. 900 p.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3<sup>rd</sup> ed., New York:McGraw-Hill, Inc., 1986, 555p.

LOPES, T. J.; XAVIER, M. F.; QUADRI, M. G. N.; QUADRI, M. B.; Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. **R. Bras. Agrociência**, v.13, n.3, p. 291-297, 2007.

MAYOUF, A. A.; JUHAIMAN, L. A.; SUBAYBANI, A.; Corrosion of aluminum in ascorbic, citric and tartaric acids with and without chloride ions. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 55, n. 2, p. 79-85, 2008.

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

MÜLLER, B. Citric acid as corrosion inhibitor for aluminum pigments, **Corrosion Science**, 46, p. 159, 2004.

OLDRING, P.K.T.; NEHRING, U. **Packaging materials**: 7. metal packaging for foodstuffs. Brussels: ILSI Europe Packaging Materials Task Force, 2007. 44 p. Disponível em: <  
[http://www.ilsis.org/Europe/Publications/R2007Pac\\_Mat.pdf](http://www.ilsis.org/Europe/Publications/R2007Pac_Mat.pdf)>. Acesso em: 23 nov. 2015.

PERRING, L; BASIC-DVORZAK, M. Determination of total tin in canned food using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. 2002. v. 374, n. 2, pp 235-243.

SOARES, B. M. C. **Estudo da resistência à corrosão de ligas de alumínio para embalagem de bebidas carbonatadas**. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP: [s. n.], 199 p., 2013.

SOARES, B. M. C.; ANJOS, C. A. R.; FARIA, T. B.; DANTAS, S. T. Characterization of carbonated beverages associated to corrosion of aluminium packaging. **Packaging Technology and Science**, 29(1), 65-73, 2016.

SOARES, B. M. C.; DANTAS, S. T.; ANJOS, C. A. R. Corrosion of aluminum for beverage packaging in acidic media containing chlorides and copper ions. **J. Food Process Eng.**, 40(6), 2017.