

Corrosão interna em embalagens metálicas ferrosas

Beatriz M. Curtio Soares
Pesquisadora do Cetea

A corrosão é um processo em que um metal ou liga metálica é transformado do estado metálico para uma forma combinada (produto de corrosão), por uma interação com o meio onde está exposto, levando-o à falha em serviço. Assim, dizemos que o processo de corrosão é o processo inverso do processo de extração metalúrgico.

Para evitar a ocorrência de corrosão, os materiais metálicos podem ser protegidos por revestimentos metálicos (como por exemplo, o cromo e o estanho) ou revestimentos orgânicos (vernizes).



FIGURA 1. Processos de transformação metalúrgica x corrosão.

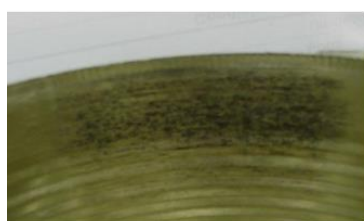
Em embalagens metálicas para alimentos, o processo de corrosão geralmente se dá através do fenômeno eletroquímico, característico da corrosão de metais em contato com meios agressivos, onde se observa a formação de uma pilha galvânica espontânea. Nesse processo observa-se a ocorrência de oxidação anódica – com dissolução do material metálico se dissociando no meio aquoso, bem como com a liberação de elétrons provenientes desse metal também para o meio aquoso ($Me \rightarrow Me^{m+} + me^{-}$). Simultaneamente, observa-se que também ocorre nesse meio uma reação de redução catódica, na qual um elemento do meio recebe os elétrons doados do metal que está sofrendo a corrosão ($N^{n+} + ne^{-} \rightarrow N$). Aqui ocorre a transferência de elétrons do metal mais eletronegativo (anodo) para o metal menos eletronegativo (catodo). A Tabela 1 mostra o Potencial de Equilíbrio Padrão de alguns elementos, destacando em verde os metais utilizados na fabricação de embalagens metálicas.

TABELA 1. Série eletroquímica com indicação do Potencial de Equilíbrio Padrão e indicação do aumento de eletronegatividade de alguns elementos químicos.

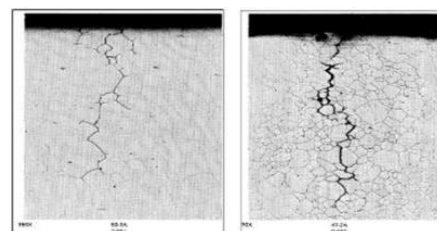
Potencial de Equilíbrio Padrão	
Metal	$E^0(V)$
Au/Au ³⁺	+ 1,42
Hg/Hg ²⁺	+ 0,85
Ag/Ag ⁺	+ 0,80
Cu/Cu ²⁺	+ 0,34
H/H ⁺	0
Pb/Pb ²⁺	- 0,13
Sn/Sn ²⁺	- 0,14
Ni/Ni ²⁺	- 0,25
Cd/Cd ²⁺	- 0,40
Fe/Fe ²⁺	- 0,44
Cr/Cr ³⁺	- 0,71
Zn/Zn ²⁺	- 0,76
Al/Al ³⁺	- 1,67
Mg/Mg ²⁺	- 2,34

eletronegatividade ↓

A corrosão pode se desenvolver de diversas formas nos materiais metálicos, sendo mais comum nas embalagens de alimentos a observação das seguintes formas: generalizada, intergranular, pite, subpelicular e filiforme.



Generalizada



Intergranular



Pite



Subpelicular



Filiforme

FIGURA 2. Exemplos de corrosões observadas em embalagens de alimentos.

Corrosão em latas de aço – folha de flandres:

Em latas de aço, o sistema eletroquímico é formado entre os metais que constituem a estrutura (ferro, estanho/cromo) e os constituintes dos alimentos. A Figura 3 ilustra a estrutura da folha de flandres.

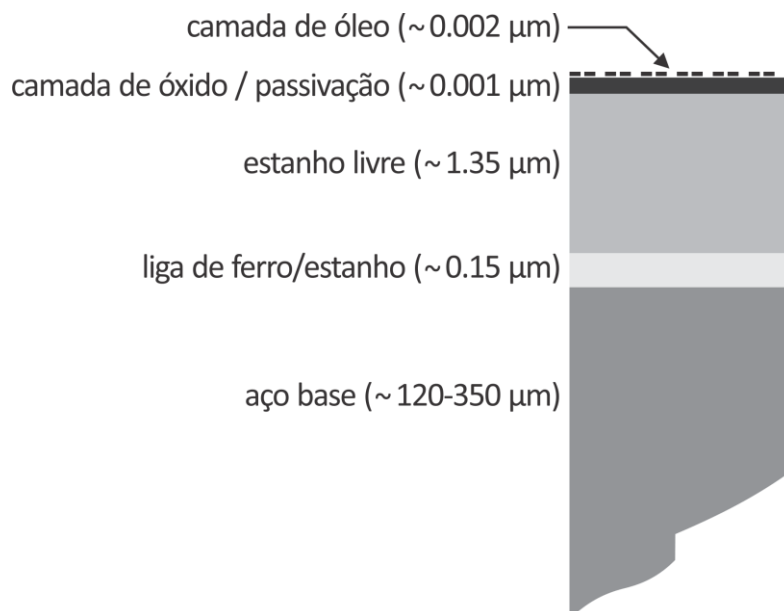


FIGURA 3. Estrutura da folha de flandres usada em embalagens de alimentos (ROBERTSON, 2013).

Com base na eletronegatividade dos elementos ferro e estanho, no caso de latas de folha de flandres, poderíamos pressupor que o estanho atuaria como catodo, sendo reduzido, ao passo que o ferro seria oxidado, atuando como anodo. No entanto, sabemos que nas latas de alimento ocorre inversão da polaridade, de forma que o revestimento de estanho é oxidado, servindo como um anodo de sacrifício ($\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$), enquanto que a reação do catodo ocorre com os íons de hidrogênio provenientes do meio ácido (alimento) ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$). Na prática, esse fenômeno serve como uma proteção ao ferro base que constitui a estrutura da lata.

As hipóteses para a ocorrência dessa inversão de polaridade são: (i) formação de complexos entre os compostos orgânicos do alimento e os íons de estanho (Sn^{2+}); (ii) a pequena superfície livre do ferro em relação à grande área exposta de estanho; e (iii) o fato de que em meios pouco aerados, como ocorre no interior das latas de alimentos, o gás H_2 liberado é mais facilmente adsorvido na superfície do ferro do que na superfície do estanho.

Nas latas de folha de flandres envernizadas, a corrosão interna depende da qualidade do aço-base, do revestimento de estanho aplicado sobre o ferro base, da película de passivação, bem como do tipo de verniz aplicado internamente nas latas e da qualidade deste envernizamento.

Quando a corrosão ocorre de forma subpelicular, observa-se o destacamento de verniz sobre o substrato metálico, resultando numa aparência semelhante a bolhas. Esse processo é iniciado em áreas onde há descontinuidade (ruptura ou borda) do verniz sobre o metal, ou em regiões onde o contato do metal com o eletrólito é bem pequeno, ocorrendo uma lenta dissolução do estanho sob o verniz. A consequência desse processo é a perda de aderência do verniz, bem como o surgimento de uma coloração escura na embalagem.

Outro tipo de corrosão que ocorre em latas estanhadas envernizadas é o processo de corrosão por pite (inglês: *pit*; furo). O mecanismo envolvido nesse tipo de corrosão pode ser a manutenção da ordem teórica dos potenciais de estanho e de ferro, isto é, não ocorrência de inversão de polaridade, com atuação do

ferro como anodo, ou a ausência de substâncias complexantes dos alimentos com o estanho, bem como a presença de complexantes estáveis com o ferro. Como consequência, ocorre uma corrosão bem pequena, porém que caminha em direção à espessura da folha metálica, resultando na perfuração da lata. Trata-se de um tipo bem severo de corrosão, já que a perfuração resulta na perda da embalagem e do alimento acondicionado. É importante destacar que, em casos mais severos, resulta na perda de um grande número de embalagens através da corrosão secundária.

Corrosão em latas de aço – folha cromada:

Em latas de folha cromada, a camada de cromo metálico recobre o aço base e a camada de óxido de cromo recobre as discontinuidades da camada metálica, atuando como uma barreira à corrosão da camada de cromo metálico (Figura 4).

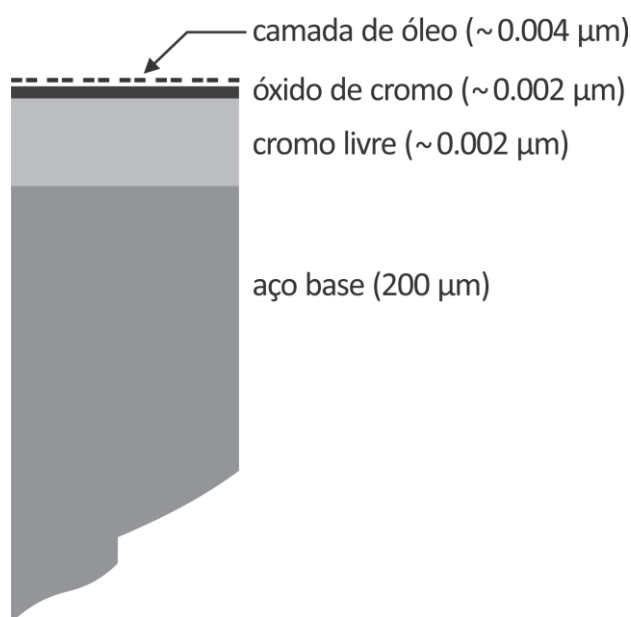


FIGURA 4. Estrutura da folha cromada usada em embalagens de alimentos (ROBERTSON, 2013).

O mecanismo de corrosão nesse tipo de embalagem é pouco abordado na literatura, possivelmente devido à dificuldade de estudo dada à pequena espessura de cromo aplicado ao substrato ferroso. Sabe-se que a acidez é um dos fatores de influência decorrentes do produto, ao passo que a dureza do revestimento de cromo e qualidade do envernizamento orgânico são fatores de influência do ponto de vista do material. É importante ressaltar que nesse tipo de embalagem é obrigatória a aplicação de revestimento orgânico (verniz).

Referências

DANTAS, S. T.; GATTI, J. A. B.; SARON, E. S. **Embalagens metálicas e sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: Cetea/Ital, 1999, 232p.

GATTI, J. A. B.; DANTAS, S. T. (Ed.). **Embalagens metálicas: propriedades e avaliação de desempenho**. Campinas: Ital/Cetea, 2018. 431 p. *E-book*.

ROBERTSON, Gordon L. **Food packaging: principles and practice**. 3. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2013. 703 p.