

E

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE ENVASES DE HOJALATA RECUBIERTA EMPLEANDO ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Albani O. A. / Ternouski C. E. / Ruiz, E. R. / Stampella R. S.
Laboratorio de Corrosión, FCEQyN. UNaM. Félix de Azara 1552. Posadas. Misiones.
Argentina.

STUDY OF LACQUERED TINPLATE CANS DEGRADATION APPLYING ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

The aim of the present research work is to study the first stages of the deterioration of lacquered tinplate containers, used in the local market, exposed to solutions that simulate the filler liquid of canned regional products.

The samples were analyzed using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), optical microscopy and porosity tests. Evaluations were performed on commercial tinplate cans protected by int epoxy-phenolic varnish, exposed to solutions of 3 % NaCl in citric acid, pH=3 and pH=5.

The electrochemical response of the system, obtained at different times, was analyzed using models that suitably describe the physico-chemical processes for the system under study. The information is compared with that obtained by optical microscopy, complemented with porosity tests, in order to evaluate the deterioration of the package. The results obtained show that while varnish type 2 has good performance, varnish type 1 is not suitable to be used with the tried solutions. Its deterioration is detected first by the changes in the EIS answer and later confirmed by microscopy and continuity tests.

KEY WORDS: tinplate cans, corrosion, electrochemical impedance.

El objetivo del presente trabajo es estudiar las primeras etapas del deterioro de envases de hojalata recubiertos, utilizados en el mercado local, expuestos a soluciones que simulan el medio líquido de relleno de latas de productos regionales.

Las muestras se analizan empleando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), microscopía óptica y ensayos de porosidad.

Se estudia el comportamiento en función del tiempo, de envases de hojalata protegidos por cubrimientos internos de barnices fenólicos, expuestos a soluciones de NaCl al 3% con pH = 3 y pH = 5, ajustadas con ácido cítrico.

La respuesta electroquímica del sistema, obtenida a distintos tiempos de ensayo, es analizada utilizando modelos que describan adecuadamente los procesos físico-químicos esperados para el sistema bajo estudio.

ABSTRACT

RESUMEN

La información es comparada con el seguimiento realizado visualmente y por microscopía óptica del cubrimiento, complementados con ensayos de porosidad, a fin de evaluar el deterioro del envase. Los resultados obtenidos muestran que mientras el barniz tipo 2 tiene buen desempeño, el barniz tipo 1 no es adecuado para ser utilizado con las soluciones ensayadas. Su deterioro es detectado primero por los cambios en la respuesta en EIE y luego confirmado por los ensayos de revelado y microscopía.

PALABRAS CLAVES: envases hojalata, corrosión, impedancia electroquímica.

INTRODUCCIÓN

El deterioro de un envase metálico de hojalata revestida, del tipo de los utilizados para contener alimentos, implica por una parte el transporte de agua, iones y especies redox en general, a través de la película protectora, y la ocurrencia de reacciones de oxidación y reducción en la interfase metal-polímero. Este deterioro del envase metálico recubierto da lugar a la contaminación del producto envasado, provocando su inutilización.

Las técnicas electroquímicas y en especial la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) [1,2] y la espectroscopía de impedancia electroquímica localizada (EIEL) [3, 4] han sido usadas para estudiar la degradación y predecir la vida útil de cubrimientos orgánicos utilizados para proteger elementos de acero [5, 7], circuitos electrónicos [8], y últimamente se están aplicando a la evaluación temprana del deterioro de envases barnizados de aluminio [9, 10] y de hojalata [4, 11] en la industria alimenticia. La gran sensibilidad de la técnica, su carácter no destructivo y la posibilidad de aplicarla *in situ*, permiten seguir el comportamiento del cubrimiento a través del tiempo, convirtiendo a la espectroscopía de impedancia en un método atractivo para estudiar la delaminación de recubrimientos internos en envases metálicos de alimentos.

En los trabajos reportados en la literatura, inicialmente el cubrimiento se comporta como un material dieléctrico y muestra un comportamiento puramente capacitivo. Con el tiempo, los parámetros de la respuesta electroquímica de la película comienzan a cambiar; por ejemplo, la resistencia asociada a la película de polímero comienza a disminuir y se producen cambios en la capacitancia de la película. La modificación/aparición de otros parámetros de la respuesta del sistema, permitirían al mismo tiempo el estudio de reacciones de corrosión en la interfase sustrato-cubrimiento.

En el presente trabajo se aplicará la técnica de EIE, complementada con ensayos de porosidad y observaciones de microscopía óptica, al estudio del comportamiento

de envases metálicos recubiertos utilizados para productos alimenticios regionales.

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras estudiadas fueron envases comerciales de hojalata de 1 lt y 5 lt de capacidad, disponibles en el mercado local. Se trabajó básicamente con dos tipos de envases.

-Tipo 1: envases de hojalata de 0,21 mm de espesor, 1 y 5 lt de capacidad, recubiertos interiormente con una capa de estaño de 2,8 g/m², y un Barniz Epoxi Fenólico Dorado (código comercial B-EF-2103).

-Tipo 2: envases de hojalata de 0,20-0,21 mm de espesor, 1 lt de capacidad, recubiertos interiormente con una capa de estaño de 2,8 g/m², y una Resina Epoxídica Blanca (código comercial B-EF-AL-2103).

Los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica se realizaron empleando el EIE 300 de "Gamry Instruments", en combinación con el potencióstato-galvanostato PC4/FAS 1 y con la celda para pinturas de la misma marca. Las muestras empleadas en EIE fueron cortadas de los envases en forma de un círculo de 14,6 cm² de área.

Las soluciones electrolíticas empleadas fueron: a) Solución acuosa al 3,5 % de NaCl, pH = 3. b) Solución acuosa al 3,5 % de NaCl, pH = 5. En todos los casos el pH de las soluciones se ajustó utilizando ácido cítrico.

Estas soluciones fueron empleadas porque simulan, desde el punto de vista de su agresividad hacia los materiales, el medio líquido más frecuentemente empleado en el envasado comercial de productos como el palmito.

Las medidas de impedancia se realizaron dejando el potencial a circuito abierto hasta que alcanzara un valor relativamente estable y realizando el barrido de impedancias a ese potencial. El intervalo de frecuencias fue desde 0,02 Hz hasta 100.000 Hz. La amplitud de la perturbación AC fue de 20 mV en la mayoría de las experiencias, aunque en algunas de las medidas a tiempos largos de exposición se utilizó 5 mV.

Las observaciones microscópicas se realizaron utilizando una lupa estéreo de hasta 100x y un microscopio metalográfico. Los ensayos de Porosidad-Continuidad de la película de barniz se realizaron según técnica analítica T76 del CITEF [12].

Todas las experiencias fueron llevadas a cabo a 25°C y en contacto con el aire ambiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ensayos de envases tipo 1 en solución de NaCl pH 3

En esta serie de ensayos se estudió el comportamiento en función del tiempo de inmersión de envases de hojalata con barniz tipo 1, después de la inmersión en una solución acuosa de cloruro de sodio al 3%, a la cual se le ajustó el pH a un valor de pH = 3, utilizando ácido cítrico.

Los cambios en la respuesta de EIE, en función al tiempo de exposición a la solución salina, pueden observarse en los diagramas comparativos siguientes. Las Figuras 1 y 2 muestran las curvas comparativas del módulo y de la fase vs el logaritmo de la frecuencia.

Puede apreciarse cómo el módulo disminuye constantemente a medida que aumenta el tiempo de inmersión, y cómo este cambio es mayor en las primeras horas de exposición.

En la respuesta correspondiente a los primeros minutos de exposición (curva correspondiente a t=0), el diagrama de fase comienza en altas frecuencias con un valor que se mantiene cercano a los 70° por dos décadas de frecuencia, y luego comienza a disminuir, mientras que el módulo mantiene pendiente cercana a (-1) hasta frecuencias cercanas a uno. En general, las impedancias medidas son altas, alcanzando valores de 10^6 W en la zona de

menores frecuencias. En el diagrama de Nyquist (no mostrado), se observa una respuesta capacitiva con un semicírculo muy aplanado que en principio no permite distinguir más de una constante de tiempo.

Después de 16 horas de inmersión, en el diagrama de Nyquist, y con más claridad en el de fase, puede apreciarse la separación de dos procesos con constantes de tiempo cercanas pero diferentes. Esto se repite en las curvas correspondientes a tiempos más largos indicando que se comienzan a detectar otros procesos, debidos seguramente a reacciones de la película de aleación subyacente.

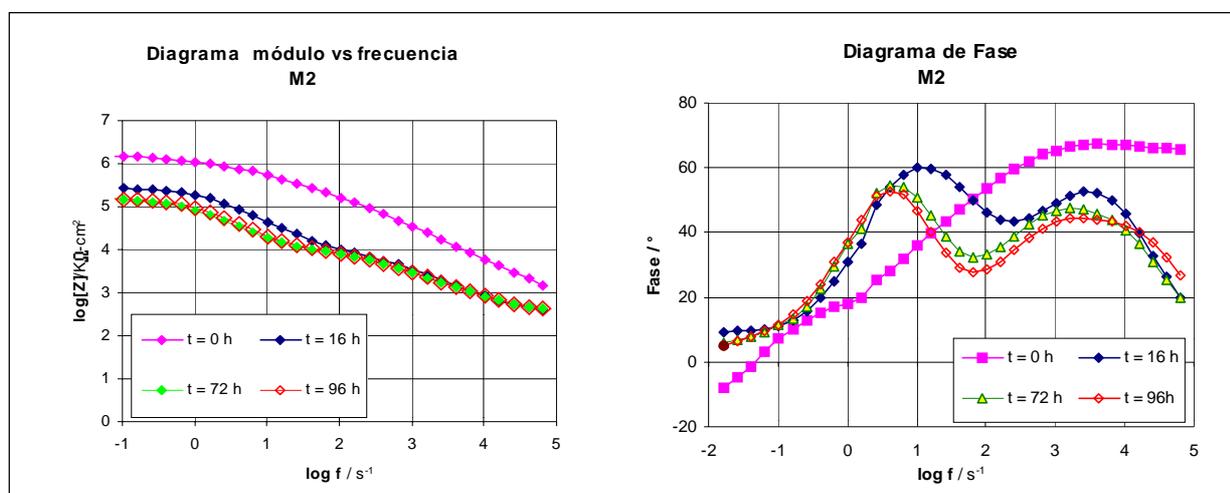
En los diagramas de Nyquist comparativos (no mostrados aquí) puede observarse que con el tiempo de exposición el diámetro del semicírculo disminuye marcadamente y, además, parece haber más de un semicírculo superpuesto.

La evolución de los valores calculados para la capacitancia y resistencia de la película polimérica (CPE_1 y R_1) se observa en la Figura 3.

Puede verse un progresivo aumento de casi dos órdenes de magnitud en la capacidad de la película, durante el tiempo de inmersión, en tanto que la resistencia disminuye rápidamente y se estabiliza en un valor de alrededor de 10^4 W-cm².

Los potenciales de corrosión toman valores más negativos en las primeras horas de exposición y luego se mantienen relativamente estables en valores cercanos a -0,6 V (ECS).

Los potenciales de corrosión se estabilizan en valores intermedios a los correspondientes al E_0 de la reacción Sn^{2+}/Sn y el E_0 de la reacción Fe^{2+}/Fe , aunque con valores más cercanos al potencial de equilibrio de la reacción del hierro.



FIGURAS 1 Y 2. Diagramas comparativos módulo-frecuencia, y fase-frecuencia correspondientes a distintos tiempos de exposición, para un barniz tipo 1, en solución 3,5% de NaCl pH=3

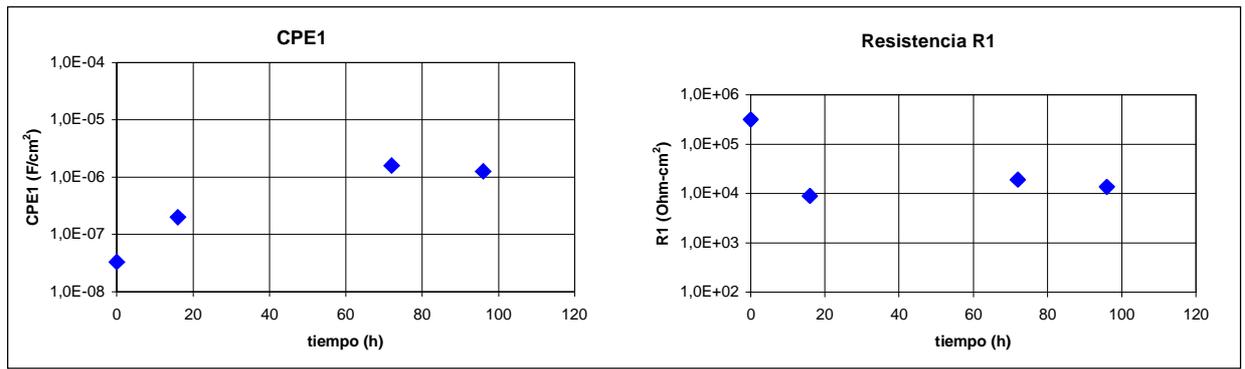


FIGURA 3: Valores calculados para la capacidad y la resistencia de la película

Ensayos de porosidad y observación microscópica

Los ensayos de porosidad realizados sobre la muestra previamente a su exposición al electrolito revelan un promedio de 6 poros/cm² (para 5 regiones de la muestra ensayadas), observados con lupa estéreo con 25X.

La observación microscópica sobre la muestra después de 96 horas de inmersión en la solución salina revela que no hay un aumento significativo en el número de poros que se detectan, pero estos se han transformado en zonas de ataque corrosivo localizado: aumenta mucho el diámetro de los “poros” y la profundidad de los mismos, pudiéndose observar el metal base cuando se retiran los productos de corrosión.

En diversas partes del electrodo se observa un ataque tipo *crevice*, con disolución del metal por debajo de la película de barniz.

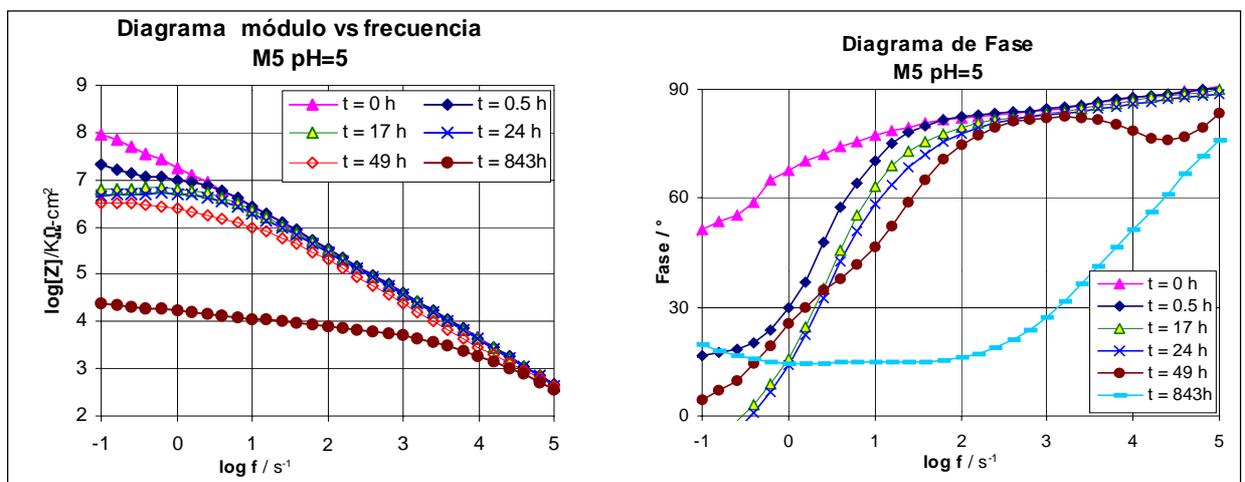
Ensayos de envases tipo 1 en solución de NaCl pH 5

En esta serie de ensayos se estudió el comportamiento en función del tiempo de inmersión de envases de hojalata tipo 1, después de la inmersión en una solución acuosa de cloruro de sodio al 3%, a la cual se le fijó el pH en un valor de pH = 5, utilizando ácido cítrico.

Las valores de módulo y fase en función de la frecuencia para diferentes tiempos de inmersión son mostrados en las Figuras 4 y 5.

En la curva correspondiente a las condiciones iniciales (t=0), puede observarse que el diagrama comienza en altas frecuencias con una respuesta típica de un buen barniz, es decir, una línea prácticamente vertical en el Nyquist en las frecuencias más altas, una fase que se mantiene cercana a los 90° de un capacitor ideal por más de dos décadas de frecuencia, con un módulo que mantiene pendiente cercana a (-1). En general las impedancias medidas son altas, alcanzando valores de Mega Ohms en la zona de menores frecuencias.

Como se observa en las figuras anteriores (correspondientes a pH=3), los valores de las impedancias involucradas disminuyen dramáticamente con el tiempo de exposición, lo que se manifiesta tanto en la disminución del diámetro del semicírculo que forma el Nyquist como en la caída del valor del módulo, que en las zona de bajas frecuencias a las 17 horas ya es un orden menor, y a las 800 horas disminuye cuatro órdenes en su magnitud respecto al valor inicial. Por otra parte, las curvas de fase para mayores tiempos de exposición muestran con mayor claridad la aparición de otros procesos.



FIGURAS 4 Y 5: Diagramas comparativos módulo-frecuencia, y fase frecuencia correspondientes a distintos tiempos de exposición en solución 3,5% de NaCl pH=5.

En la tabla siguiente se comparan los valores obtenidos para la zona de altas frecuencias (100Hz-100KHz), al inicio y luego de un largo tiempo de exposición.

Tabla 1: Valores calculados de capacidad y resistencia de la película

Tiempo/h	$R\Omega/\text{Ohm-cm}^2$	$Q1/\text{F-cm}^2$	n	$R1/\text{Ohm-cm}^2$
0	-	$8,7 \cdot 10^{-10}$	0,94	$1,23 \cdot 10^8$
410	-	$8 \cdot 10^{-10}$	0,94	$2,8 \cdot 10^6$

Ensayos de porosidad y observación microscópica

Los ensayos de porosidad y la observación microscópica de la muestra en condiciones iniciales dan resultados similares a los ya descritos para la muestra anterior a tiempo $t=0$.

La observación microscópica después de una exposición de 49 horas en la solución de NaCl al 3,5%, de pH = 5, ya presenta algunos puntos en los que se ve ataque corrosivo, pero sin la penetración que se observa en los poros de la película expuesta a pH=3.

A las 410 horas de exposición se ven muchas zonas donde la muestra sufre corrosión. El ataque, si bien no es profundo en el metal, parece haber hecho "saltar" la película de barniz. En algunos pocos puntos, sin embargo, los *pits* parecen profundos.

Ensayos de envases tipo 2 en solución de NaCl pH 3

En esta serie de ensayos se estudió el comportamiento de envases de hojalata tipo 2, expuestos a una solución acuosa de cloruro de sodio al 3,5%, de pH=3.

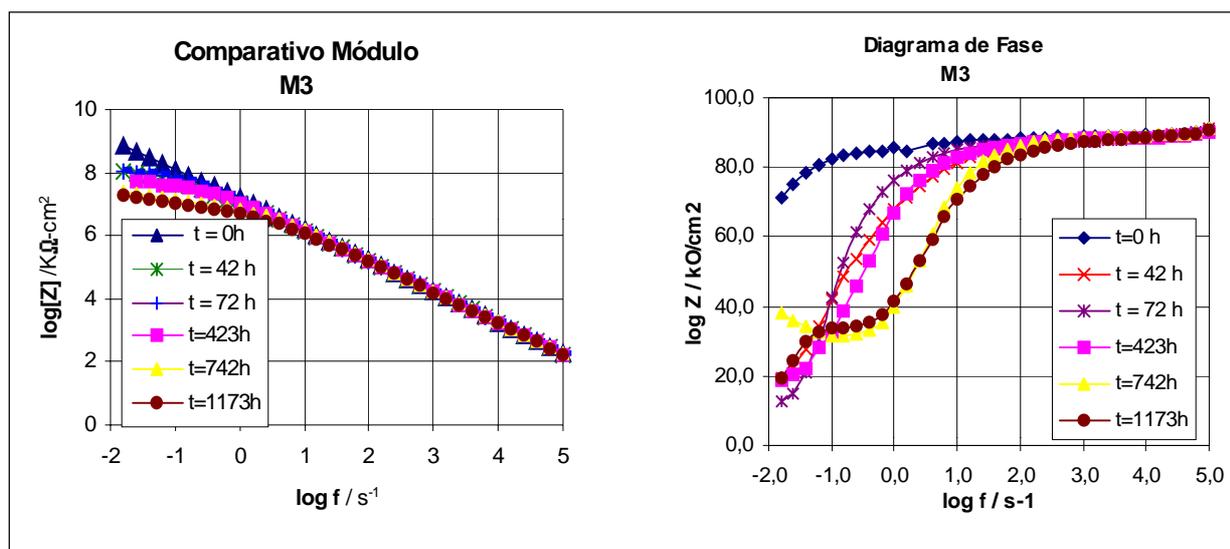
En la Figuras 6 y 7 se pueden observar las curvas correspondientes a los diagramas de fase y módulo vs frecuencia, para los distintos tiempos de exposición.

Se puede observar que en la zona de altas y medias frecuencias el módulo mantiene una pendiente constante, cercana a (-1), y la fase permanece con valores próximos a los 90° .

La respuesta obtenida para un envase recién expuesto a la solución ($t=0$) muestra un comportamiento predominantemente capacitivo, con un Nyquist casi vertical en toda la región de altas frecuencias y con valores muy altos de las impedancias. La fase se mantiene en valores muy cercanos a los 90° en todo el rango de frecuencias ensayado, en tanto que el módulo mantiene una pendiente constante.

La respuesta inicial de este recubrimiento (tipo 2) es cualitativamente mejor que las muestras antes ensayadas y no parecen detectarse reacciones del sustrato metálico. Del ajuste de los datos experimentales surge un valor inicial de capacitancia muy pequeño: $Q_1 = 6,9 \cdot 10^{-10} \text{ F-cm}^2$ y un valor inicial muy alto de resistencia: $R_c = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ Ohm-cm}^2$. Asimilando el valor del CPE calculado a altas frecuencias $Q1$ (con $n=1$) a la capacidad de la película de barniz, los valores obtenidos coinciden con los de un cubrimiento polimérico sin fallas, consistente también con los muy altos valores calculados para la resistencia de la película.

Por otro lado, a las 42 horas de exposición comienza a insinuarse una segunda constante de tiempo, y para ajustar los datos experimentales es necesario utilizar una función de transferencia que involucra dos constantes de tiempo; es decir, además de la antes considerada, una $t = Q_d R_t$, debida probablemente a la capacitancia de la do-



FIGURAS 6 Y 7: Diagramas comparativos modulo-frecuencia y fase-frecuencia correspondientes a distintos tiempos de exposición de la muestra tipo 2, en solución 3,5% de NaCl pH=3

ble capa y a la resistencia de transferencia. Los valores obtenidos a las 42 horas son: $Q_d = 2.10^{-10} \text{ F-cm}^{-2}$ y $R_t = 7,5.10^8 \text{ Ohm-cm}^2$. Es necesario acotar que como los procesos están muy cercanos los valores de las constantes son poco precisas.

A las 1.200 horas, en el diagrama de fase se observan dos constantes de tiempo bien definidas, y del ajuste numérico surgen los siguientes valores $Q_d = 9,3.10^{-9} \text{ F-cm}^{-2}$ y $R_t = 3.10^8 \text{ Ohm-cm}^2$. Estos valores relativamente constantes de la capacitancia atribuida a la doble capa eléctrica estarían indicando que no hay una delaminación importante del cubrimiento polimérico durante el tiempo de exposición. A la vez, tomando los valores de R_t y utilizando la ecuación de Stern-Geary y valores teóricos razonables de la constante ($B=42\text{mV}$), las corrientes de corrosión que se obtienen tienen valores despreciables.

La evolución de los valores experimentales con el tiempo de exposición indica que la capacitancia de la película C_c permanece constante a todos los tiempos de exposición, mientras que la resistencia disminuye casi tres órdenes de magnitud, aunque permanece con valores muy altos. En la Figura 8 se muestra la evolución de estos valores calculados.

Observación microscópica

En la observación inicial no se detectan poros, con la misma metodología que se empleó en las muestras anteriores.

En las observaciones realizadas a las 1.173 horas de exposición a la solución salina de pH 3, la muestra sigue sin presentar ataque corrosivo visible sobre la superficie de la misma.

Sin embargo, observando con microscopio óptico a 200X, parecen existir *pits* de muy pequeño diámetro, en los que el metal del fondo parece haber estado en contacto con el electrolito. De todas formas el ataque localizado, si está presente, es mucho menor que el ocurrido en las demás muestras analizadas, aún con menores tiempos de exposición.

CONCLUSIONES

• La técnica principal empleada (EIE) muestra ser muy sensible a las características de los barnices empleados en los envases de hojalata recubiertos, pudiendo detectarse en estos ensayos, no destructivos, las muestras que mejor comportamiento presentan en cuanto continuidad del revestimiento y estanqueidad (ausencia o menor cantidad de fallas o poros). Este mejor comportamiento es asociado a la respuesta más cercana a un dieléctrico puro (altos valores de impedancia y capacidades muy pequeñas), y ausencia de la respuesta correspondiente a la aleación subyacente. En este sentido, las muestras con barnices tipo 2 presentan mejor comportamiento inicial (curvas $t=0$ de las Figuras 6, 7 y ajustes numéricos).

• Los cambios que se producen en los cubrimientos, con el tiempo de exposición a los electrolitos empleados, también son reflejados con buena sensibilidad en la respuesta de espectroscopía de impedancia electroquímica como puede observarse en los diagramas comparativos.

• De los envases ensayados a $\text{pH} = 3$, solo la muestra correspondiente a un barniz tipo 2 (Figuras 6, 7) parece tener un comportamiento adecuado, mientras que el barniz tipo 1 (Figuras 1, 5) al poco tiempo de exposición presenta importantes cambios en la respuesta de impedancias, con aumento de la capacidad de la película, disminución de varios órdenes de magnitud en la resistencia asociada a la misma, y aparición de procesos adicionales atribuibles a las reacciones de corrosión de la aleación. Esto, posteriormente aparece en la observación microscópica (o en el revelado químico) como ataque corrosivo localizado en fallas o poros.

• Las muestras de barniz tipo 1 (Figuras 4, 5), ensayadas a $\text{pH} = 5$, no presentan un comportamiento satisfactorio para tiempos largos, pero el comportamiento inicial y a tiempos cortos es significativamente mejor que a $\text{pH}=3$. ●

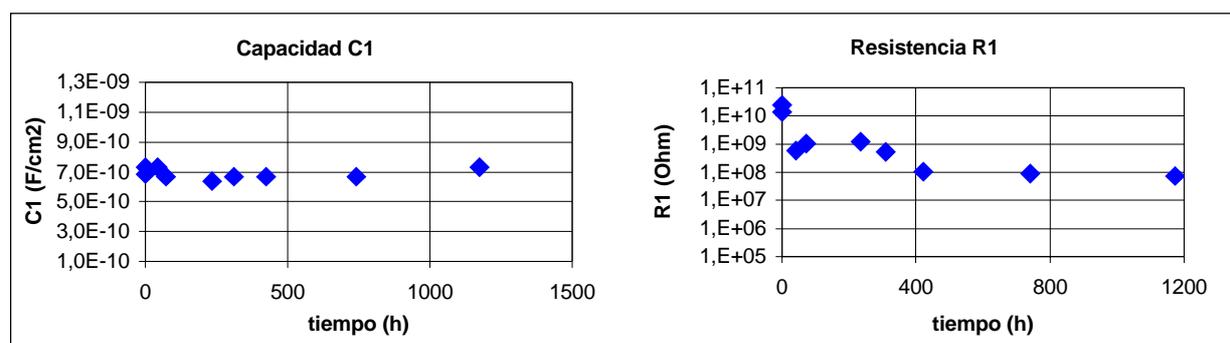


Figura 8. Valores calculados para la capacidad y la resistencia de la película

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Xiao, H;** **Mansfeld, P.** *Evaluation of coating degradation with Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise Analysis.* J. Electrochem. Soc., 141, 9, 2332-2337, 1994.
2. **Scully, R. S.** *Electrochemical impedance of organic-coated steel: correlation of impedance parameters with long-term coating deterioration.* J. Electrochem. Soc., 136, 4, 979-989, 1989.
3. **Wittmann, M. W;** **Leggat, R. B.;** **Taylor, S. R.** *The detection and mapping of defects in organic coatings using local electrochemical impedance methods.* J. Electrochem. Soc., 146, 11, 4071-4075, 1999.
4. **Lillard, R. S;** **Kruger, J;** **Tait, W. S.;** **Moran, P. J.** *Using local electrochemical impedance spectroscopy to examine coating failure.* Corrosion, 51, 251-258, 1995.
5. **Popov, B. N.;** **Mohammed, A.;** **Alwohaibi, A.;** **White, R. E.** *Using Electrochemical Impedance Spectroscopy as a tool for organic coating solute saturation monitoring.* J. Electrochem. Soc., 140, 4, 947-951, 1993.
6. **Mertens, S. F;** **Xhoffer, C;** **De Cooman, B. C.;** **Timmerman, E.** *Short-Term deterioration of polymer-coated 55% Al-Zn-Part I: behavior of thin polymer films.* Corrosion, 53, 5, 381-388, 1997.
7. **McCluney, S. A;** **Popova, N. B;** **Popov, N. B.;** **White, R. E.** *Comparing electrochemical Impedance Spectroscopy methods for estimating the degree of delamination of organic coatings on steel.* J. Electrochem. Soc., 139, 6, 1556-1560, 1992.
8. **Madani, M. M;** **Vedage, H. L.;** **Granata, R. D.** *Evaluation of polyamide coatings integrity by positron annihilation lifetime spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy.* J. Electrochem. Soc., 144, 9, 3293-3298, 1997.
9. **Grandle, J. A.;** **Taylor, S. R.** *Electrochemical impedance spectroscopy of coated Aluminum beverage containers. Part I: Determination of an optimal parameter for large sample evaluation.* Corrosion, 50, 10, 792-803, 1994.
10. **Grandle, J. A.;** **Taylor, S. R.** *Electrochemical impedance spectroscopy as a method to evaluate coated Aluminum beverage containers. Part 2: statistical analysis of performance.* Corrosion, 53, 5, 347-355, 1997.
11. **Popova, S.;** **Popov, B. N.;** **White, R. E.;** **Drazic, D.** *Determination of corrosion properties of lacquered timplate in citrate solutions by DC and AC electrochemical methods.* Corrosion Engineering, 46, 12, 1007-1013, 1990.
12. **-CITEF.** *Técnicas analíticas. Porosidad-Continuidad de la Película de Barniz.* T 76, pág.251, 1989.