

# **TÍTULO: AVALIAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE LATAS COM AMASSAMENTO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

**GLAUCI ATAURI<sup>1</sup>; JOZETI B. GATTI<sup>2</sup>; CECÍLIA S. LOPES<sup>3</sup>.**

Nº0701020

## **Resumo**

De forma geral, durante o transporte e distribuição ocorrem danos mecânicos nas embalagens. Inclusive, em função de sua alta resistência mecânica, freqüentemente as latas são submetidas a condições abusivas, resultando em uma grande incidência de amassamentos, sendo comum a orientação, por parte de instituições de pesquisa, de órgãos de vigilância sanitária e de proteção ao consumidor, quanto à improbidade ao consumo de latas amassadas, justificada pela possibilidade de destacamento de verniz e desenvolvimento de corrosão interna das latas, devido ao contato do metal com o alimento. Como esta recomendação é generalizada, ou seja, não identifica a intensidade de amassamento, a região afetada e nem mesmo o tipo de alimento envolvido, suas reais conseqüências devem ser melhor avaliadas, de forma a verificar se realmente resultam em prejuízo definitivo do conteúdo, uma vez que os vernizes têm passado por importantes desenvolvimentos desde a década de 1980, resultando em características de alta resistência química e flexibilidade. Este trabalho apresenta os resultados obtidos na aplicação de espectroscopia de impedância eletroquímica em latas de creme de leite e de molho de tomate, as quais, após introdução de amassamentos de forma controlada no corpo foram mantidas estocadas a 35°C, juntamente com latas íntegras durante um ano. As avaliações foram realizadas inicialmente e aos 40, 180 e 365 dias de estocagem. Observou-se que o verniz da região impactada nas latas de molho de tomate não perdeu suas características isolantes ao longo de 1 ano e que no caso das latas de creme de leite essa característica foi mantida por 180 dias.

## **Abstract**

In general, mechanical damages happen during packaging transportation and distribution. However, in function of its high mechanical resistance, frequently the cans are submitted to the abusive conditions, resulting in high incidence smashes incidence. It's common to observe research institutions, sanitary and consumer protection agencies to guide the consumers contrary

1. Bolsista CNPq: Graduação em Engenharia Química, FEQ/UNICAMP, Campinas-SP, ✉glauciatauri@gmail.com

2. Orientadora: Pesquisadora, CETEA/ITAL, Campinas-SP, ✉jozeti@ital.sp.gov.br

3. Bolsista CNPq: Graduação em Engenharia de Alimentos, FEA/UNICAMP, Campinas-SP, ✉cicalop@fea.unicamp.br

to the consumption of smashed cans, justified about the possibility of coatings carrying out and development of internal corrosion of the cans, due to the contact between metal and food. This recommendation is generalized, not identifying the smash intensity, the affected area and not even the kind of food. For what reason the consequences must be better evaluated, to verify if it results in define damage of the content, once the coating have been passed to important developments since the 1980, resulting in high chemical resistance and flexibility characteristics. This article presents the results gotten by the application of the electrochemical impedance spectroscopy in cans of milk cream and tomato sauce, which, after sustained damages at body in controlled form, were keeping at 35°C, with intact cans, during one year. The evaluation was realized initially and at 40, 180 and 365 days of storage. It was observed that the coating of the damaged region of the tomato sauce cans doesn't lost its isolating characteristics along of one year and in the cans of milk cream this characteristic was keeping for 180 days.

## Introdução

A técnica de impedância eletroquímica consiste em métodos que empregam a excitação de uma célula eletroquímica por um sinal senoidal conhecido ( $E(t)$ ) com a respectiva análise da corrente produzida (Bard, 1980).

Revestimentos orgânicos entre eletrodos agem como capacitores, apresentando uma resistência ao fluxo de elétrons, que varia de acordo com a variação da frequência do potencial ou da corrente aplicada. Essa resistência é denominada impedância e expressa pela amplitude  $|Z|$  e pelo ângulo de fase  $\phi$ . A técnica de impedância eletroquímica é apropriada para verificar o desempenho de uma superfície envernizada, a qual comporta-se como um capacitor e um resistor, isolando a superfície e apresentando uma certa resistência à transferência de cargas. Dessa forma, pode ser utilizada como uma ferramenta eficaz e precisa para a verificação da qualidade de superfícies envernizadas, estendendo-se inclusive a estudos de vida-de-prateleira de alimentos enlatados. A análise de impedância gera espectros a partir dos parâmetros  $Z$  e  $\phi$ , em uma faixa de frequência entre  $10^{-2}$  e  $10^5$  Hz.

Métodos desenvolvidas por HOLLAENDER (1992, 1998) permitem avaliar a estabilidade da superfície envernizada em contato com o produto. Após determinado período de contato, a impedância  $|Z|$  e o ângulo de fase  $\phi$  a uma frequência de 1000 Hz são determinados. A capacitância  $C$  do revestimento é então calculada por meio da equação 1.

$$C = 1/2\pi f|Z| \quad (\text{Equação 1})$$

e o coeficiente de dissipação  $a$  (coeficiente angular da curva  $\log Z/\log f$ ) é obtido por meio da equação 2:

$$a = -\phi/90^\circ \quad (\text{Equação 2})$$

De acordo com a Equação 1, para uma alta resistência à transferência de cargas, ou seja, um alto módulo de impedância ( $|Z|$ ) os polímeros devem apresentar baixos valores de capacitância. A variação na capacitância do revestimento orgânico quando em contato com meios aquosos está relacionada à permeabilidade da camada ao meio, a qual influencia sua constante dielétrica, trazendo como consequência o desvio de um comportamento puramente capacitivo, próprio de um capacitor ideal, cujo ângulo de fase é de  $90^\circ$  (HOLLAENDER, 1992; KENDING, 1990). Dessa forma, num polímero perfeitamente isolante, o coeficiente de dissipação,  $a$ , é igual a 1. A metodologia que avalia o valor do módulo de impedância  $|Z|$  e o ângulo de fase  $\phi$  a uma frequência de 1000Hz é conhecida como AC. Outra metodologia para avaliação da estabilidade do verniz ao longo do tempo de contato com determinado produto, conhecida como técnica AC/DC/AC, foi desenvolvida por HOLLAENDER (1992). Segundo essa metodologia são obtidos espectros de impedância eletroquímica antes e após a superfície envernizada ser submetida a um processo catódico com o objetivo de promover um possível destacamento do revestimento. Em linhas gerais, um tratamento catódico permite que o corpo-de-prova desempenhe o papel de catodo na célula eletroquímica formada, ou seja, local onde ocorrem reações de redução, cujos produtos de reação acabam por provocar o destacamento da película de verniz, caso esta permita o contato da superfície metálica com o eletrólito, sendo que esta situação somente ocorre quando o revestimento não é totalmente isolante ou quando não se apresenta íntegro.

Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos utilizando as metodologias AC e AC/DC/AC descritas para avaliação da capacidade protetiva dos vernizes em regiões do corpo de latas que sofreram amassamento e que ficaram estocadas durante um ano em câmara a  $35^\circ\text{C}$ , sem controle de umidade relativa, bem como em latas do mesmo lote na condição em que foram adquiridas, armazenadas no mesmo ambiente. Foram avaliadas latas de molho de tomate pronto e creme de leite.

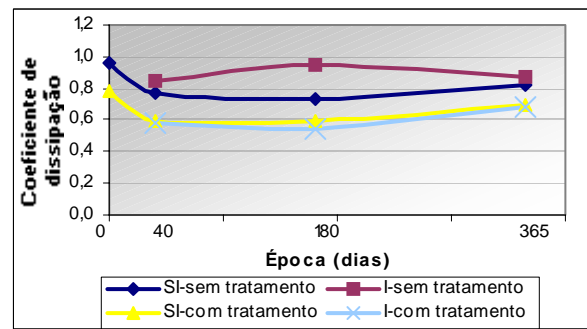
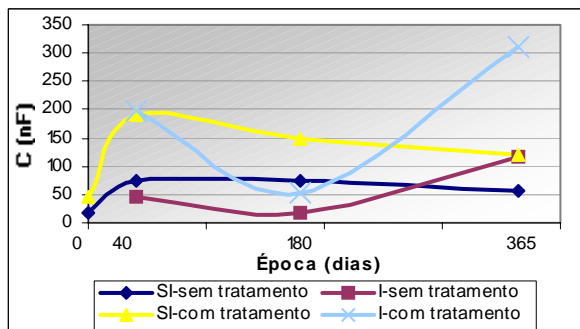
## **Materiais e Métodos**

As embalagens selecionadas para o estudo foram latas de três peças em folha-de-flandres contendo molho de tomate pronto e creme de leite. As latas foram adquiridas no mercado da cidade de Campinas, na condição normal (sem impacto) e parte dessas latas foram submetidas a

um impacto no ponto médio do corpo oposto à solda com energia de 1,3 J introduzido por meio do equipamento *Pendulum Impact Tester* da *American Glass Researcher Inc.*, cuja extremidade correspondeu a uma esfera de aço com diâmetro nominal de 25,4mm. As latas com impacto e sem impacto permaneceram estocadas à 35°C e umidade relativa não controlada, tendo sido avaliadas a intervalos de 0, 40, 180 e 365 dias. A cada época seus conteúdos foram retirados e as latas foram armazenadas para posterior ensaio de impedância eletroquímica. Os ensaios foram realizados em um sistema potenciostato/galvanostato EG&G modelo 273A, operando por *software* M398 e um analisador de resposta de frequência Schlumberger modelo SI 1225. Utilizou-se como eletrólito uma solução de ácido orto-fosfórico, neutralizada a pH 6,0 por uma solução de hidróxido de sódio, e um arranjo de eletrodos com dois pólos que consiste de uma barra de cobre imersa na solução eletrolítica, representando tanto o eletrodo de referência, quanto o contra-eletrodo, enquanto o eletrodo de trabalho é o próprio corpo-de-prova. Foram realizadas três determinações a cada época. O arranjo utilizado trata-se de uma adaptação do método proposto por HOLLANDER (1992 e 1998), o qual se aplica somente à superfícies planas, não sendo o caso dos corpos-de-prova ensaiados, devido à presença de frisos no corpo das latas. No método de HOLLANDER (1992 e 1998), o contato entre o eletrodo de cobre cilíndrico e o corpo-de-prova se dá por meio de um papel de filtro embebido na solução eletrolítica, o qual determina a área analisada. Nessa adaptação, um recipiente plástico foi aderido ao corpo-de-prova com adesivo de silicone, formando uma célula eletroquímica, de maneira a permitir a deposição da solução, delimitar a área a ser analisada e a introdução de eletrodo de cobre em forma de barra. Inicialmente, obteve-se um espectro de impedância eletroquímica em uma faixa de frequência entre  $10^{-2}$  e  $10^5$ Hz, do qual tomou-se o módulo de impedância  $|Z|$  e o ângulo de fase  $\phi$  a uma frequência de 1000Hz para cada corpo-de-prova (metodologia AC). A seguir, os mesmos corpos-de-prova foram submetidos a um tratamento catódico, aplicando-se um potencial de -2000mV durante 120 segundos e, logo após, novo espectro de impedância eletroquímica foi obtido, de onde foram tomados, mais uma vez, o módulo de impedância  $|Z|$  e o ângulo de fase  $\phi$  a uma frequência de 1000Hz (metodologia AC/DC/AC). A capacitância  $C$  do revestimento foi então calculada por meio da equação 1 e o coeficiente de dissipação  $a$  foi obtido por meio da equação 2.

## Resultados e Discussão

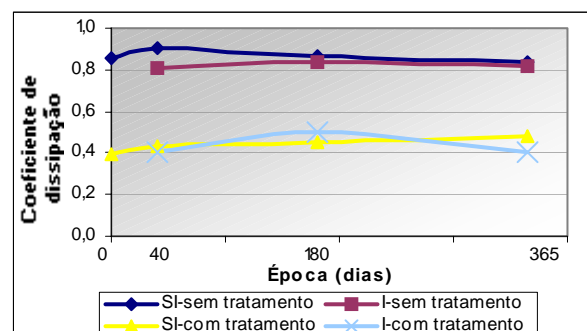
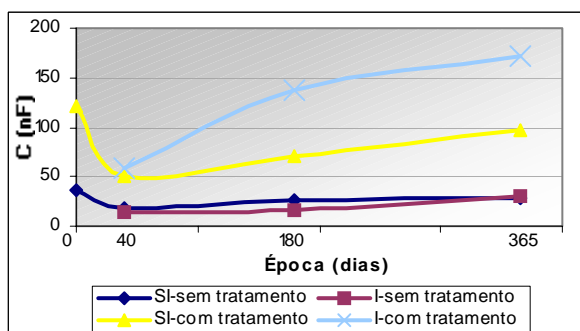
Nos gráficos das Figuras 1 e 2 são apresentados os resultados da capacitância média  $C$  e do coeficiente de dissipação médio  $a$  para os produtos creme de leite e molho de tomate ao longo do período de estocagem. Esses parâmetros foram calculados por meio das equações 1 e 2, utilizando os valores do módulo de impedância  $|Z|$  e do ângulo de fase  $\phi$  obtidos nos espectros determinados durante o ensaio.



(a)

(b)

**FIGURA 1.** Medidas eletroquímicas obtidas em corpos de prova retirados de latas de **creme de leite**, sem impacto (SI) e com impacto (I), em função do período de estocagem à 35°C, antes e após o tratamento catódico: (a) capacitância média (nF) e (b) coeficiente de dissipação médio.



(a)

(b)

**FIGURA 2.** Medidas eletroquímicas obtidas em corpos de prova retirados de latas de **molho de tomate**, sem impacto (SI) e com impacto (I), em função do período de estocagem à 35°C, antes e após o tratamento catódico sendo: (a) capacitância média (nF) e (b) coeficiente de dissipação médio.

De forma geral, os valores médios de capacitância das latas sem impacto anteriormente ao tratamento catódico permaneceram estáveis ao longo de 365 dias de estocagem em câmara a 35°C, embora aos 40 dias de estocagem seja possível observar um aumento nesse parâmetro em cerca de 4 vezes no caso do creme de leite e uma diminuição de cerca de 50% no caso do molho de tomate, provavelmente em função de variações entre os corpos-de-prova analisados dentro de um mesmo produto. As latas impactadas anteriormente ao tratamento catódico apresentaram valor médio de capacitância consideravelmente menores que as latas sem impacto até 180 dias de estocagem para os dois produtos. Aos 365 dias esses valores aumentam cerca de 2 vezes no caso das latas de creme de leite, chegando à mesma ordem de grandeza das latas sem impacto no caso do molho de tomate. O coeficiente dissipação pode ser analisado de forma análoga à curva de capacitância em função do período de estocagem, levando-se em consideração que num verniz ideal o coeficiente de dissipação é igual a 1. Essa observação indica que o impacto

não causou danificações importantes, ou seja, o impacto não causou perda da capacidade isolante do verniz, até 180 dias de estocagem os impactos. Após o tratamento catódico o mesmo comportamento foi observado para os dois produtos: verificou-se um aumento da capacitância em todas as épocas de estocagem, bastante expressivo no caso do molho de tomate, indicando perda da capacidade protetiva do verniz, o que foi confirmado pelo coeficiente de dissipação médio, que sofreu intensa diminuição a cada época.

## Conclusão

De acordo com os resultados obtidos é possível concluir que a alteração das características do envernizamento na região impactada dependem do tipo de produto acondicionado, do tipo de lata e do tipo de envernizamento, não sendo possível generalizar, ou seja, de acordo com os resultados obtidos, a lata de molho de tomate parece não ter sido afetada pelo impacto ao longo de todo o período de condicionamento, enquanto a lata de creme de leite apresentou comportamento semelhante até 180 dias de estocagem, mostrando indícios de alteração aos 365 dias. Todas as amostras demonstraram ter sido afetadas pelo tratamento catódico. Além disso, a grande dispersão entre os resultados de uma mesma amostra indica a necessidade um número de maior repetições.

## Referências Bibliográficas

BARD, J. A.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**: fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons, 1980. 718 p.

HOLLAENDER, J. *et al.* Assessing protective layers on metal packaging material by eletrochemical impedance spectroscopy (EIS). In: International Tinplate Conference, 5, 1992, London. **Proceedings**...Middlesex: ITRI, 1992. p.300- 315.

HOLLAENDER, J. **Electrochemical Applications**. Campinas: ITAL/CETEA, 1998. (Treinamento oferecido no CETEA no período de 10 a 21/08/98).

KENDING, M., Scully J. Basic aspects of electrochemical impedance application for the prediction of organic coatings on metals. **Corrosion**, v. 46, n. 1, p. 22-29, 1990.