

MECANISMO DE DETERIORO DE LOS ENVASES DE HOJALATA LAQUEADA CON PURÉ DE TOMATE

Soledad Bolumen^{1}, Francisco Corvo², Asela Abreu², Divina Pacheco¹, Marybel Cuesta¹, Eliosbel Marquez¹,
Daisuki Fernández¹*

*¹Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia, Carretera al Guatao, km 3 1/2.C.P. 19200,
La Habana, Cuba*

**E-mail soledad@iiaa.edu.cu*

²Centro Nacional de Investigaciones Científicas, La Habana, Cuba

RESUMEN

Se conoce que la hojalata es un material heterogéneo y que los recubrimientos orgánicos se utilizan para proteger su superficie y evitar la migración del estaño y el hierro hacia los alimentos. La migración de iones a través de la laca está gobernada por las características electroquímicas de la película. En este trabajo se estudió el mecanismo de deterioro de envases de hojalata, con dos espesores de película de laca epoxifenólica aplicada a la superficie y su interacción con puré de tomate al 12 % de sólidos solubles. Se aplicaron análisis por espectroscopía de impedancia electroquímica para evaluar el proceso de corrosión y se realiza la simulación de los resultados a un circuito equivalente, obteniendo los parámetros que caracterizan los dos sistemas. Se concluyó que ambos presentan un comportamiento resistivo-capacitivo asociado a recubrimientos dañados en su interacción con el producto evaluado y que la efectividad del proceso de laqueado y la incidencia del peso de película son fundamentales en la aplicación de barnices.

Palabras clave: hojalata, migración, espectroscopía.

ABSTRACT

Damage mechanism of lacquered cans in contact with tomato pure

Tinplate is a heterogeneous material and organic layers have been used for protecting the surface and to prevent the lid and ferrous migration to the foods. Ions migration through lacquers is governed by the electrochemical characteristics of the layer. In this report, deteriorate mechanisms of cans with two epoxiphenolic thickness layers and their interaction with tomato pure at 12 % soluble solids was studied. Electrochemical impedance spectroscopy analyses were employed, simulation of the results to a equivalent circuit and parameters which describe both systems were calculated. It was concluded that the two systems present a resistive-capacitive behaviour due to the appearance of damage in the layer during interaction with the product and that the effectiveness of the lacquered process and lacquered layer thickness are essential in the lacquered application.

Keywords: tinplate, migration, spectroscopy.

INTRODUCCIÓN

El envase debe contener y permitir llevar el producto al mercado; mantener una vida útil definida para cada producto sin alteraciones; brindar seguridad, evidenciar la violación y cumplir sus funciones eficientemente durante la cadena de distribución y las nuevas exigencias de los supermercados (1). Además de la protección funcional, las propiedades mecánicas, térmicas y operabilidad en las maquinas de envasado, son importantes para lograr un envasado adecuado. La hojalata es un material heterogéneo. La falta de continuidad del revestimiento, como consecuencia de la porosidad na-

***Soledad Mercedes Bolumen Martí:** *Ingeniera Química (ISPJAE, 1975), Investigador Titular: Master en Ciencia y Tecnología de los Alimentos (IFAL, 1998). Jefe de Departamento de Envases y Embalajes. Sus principales líneas de trabajo son los envases y embalajes para alimentos. Asesorías y dictámenes técnicos. Desarrollo de trabajo docente de nivel medio y superior, pre y post grado, cursos, tutoría de Tesis. Es miembro del consejo científico del área. Profesor Coordinador de la Especialidad de Envases y Embalajes para Alimentos. Miembro del Comité Académico de las Maestrías de Ciencia y Tecnología de los Alimentos y de la Maestría de Corrosión de Materiales Metálicos.*

tural y de los daños mecánicos derivados de la manipulación, proporciona que el producto acondicionado en el envase entre en contacto con los distintos metales que la constituyen (2). Múltiples pilas galvánicas pueden formarse, actuando el propio alimento como electrolito. La presencia de la soldadura utilizada en la costura lateral de la lata convencional de tres piezas así como el barnizado constituye una contribución adicional a la formación de las pilas. En la interacción de los envases metálicos y los alimentos, el proceso de migración de los componentes de los envases se basa en los fenómenos de corrosión que ocurren en la superficie (3); los recubrimientos orgánicos se usan para protegerla y evitar la migración excesiva del estaño y el hierro en los alimentos, contribuyendo además a la disminución de la formación de sulfuros de estaño y de los cambios en el color de productos pigmentados. Sin embargo el uso de lacas no garantiza la prevención total de la corrosión, en algunos casos, cuando no es bien aplicada, puede acelerarla (4).

La migración de iones a través de la laca está gobernada por las características electroquímicas de la película. Si la velocidad de transporte de cationes y aniones a través de recubrimiento difiere, el recubrimiento por sí solo puede cargarse. Por lo que la protección que ofrece la laca depende de su resistencia a la transferencia del ion, pudiendo ocurrir aun en ausencia de poros, rayaduras o burbujas (5). Los diferentes materiales conductores presentes en contacto con el producto alimenticio conforman un polielectrodo, estableciendo el paso de una corriente eléctrica (corriente de corrosión), cuya intensidad y orientación depende de las características físico químicas del sistema envase-alimento enlatado. Los sistemas electroquímicos se pueden simular, por una combinación de resistencias, condensadores y bobinas que, ante una señal eléctrica, reproducen su respuesta con una aproximación aceptable (6), pudiendo utilizarse en su evaluación la espectroscopía de impedancia electroquímica. (EIS). En este trabajo, se estudió el mecanismo de deterioro de envases de hojalata con dos espesores de película de laca epoxifenólica aplicada a la superficie y su interacción con puré de tomate al 12 %.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron para los experimentos envases de 500 g (73 x 117 mm), producidos a partir de hojalata electrolítica diferencial, de 5,6/8,4 g/m² de recubrimiento de estaño y recubiertos interiormente con laca epoxifenólica. Fueron producidos en la línea de conformación de envases electrosoldados, instalada en la fábrica Luis Melián (La Habana). Los envases con diferentes espesores de película de laca, fueron codificados como: Variante I: 2-3 g/m² y Variante II: 5-6 g/m².

El puré al 12 % de sólidos solubles fue elaborado en una Planta Piloto del Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia, siguiendo el procedimiento establecido en las normas de proceso, se realizaron dos corridas experimentales de 150 envases, para cada variante, de las cuales se tomaron aleatoriamente las muestras para su almacenamiento y posterior evaluación.

Los métodos utilizados para la evaluación de los envases fueron:

Masa de recubrimiento de estaño, peso de película seca de la laca aplicada, resistencia a la embutición y adherencia de la laca a la hojalata (7, 8).

Se realizó una caracterización físico-química, microbiológica y sensorial del puré recién elaborado, para lo cual se realizaron ensayos de contenido de sólidos solubles (9), acidez (10), determinación del potencial hidrogeniónico (pH) (11), contenido de cloruros (12), azúcares reductores (13), vitamina C (14) y determinaciones de contaminantes metálicos (hierro) por espectrofotometría de absorción atómica (15).

Los análisis microbiológicos realizados fueron: conteo total de hongos y levaduras (16), coliformes totales (17) y conteo total de microorganismos aerobios mesófilos viables (18).

El producto enlatado fue almacenado a temperatura ambiente, durante nueve meses, realizándose periódicamente análisis de espectroscopia por impedancia electroquímica. En todos los casos el número de muestras para los ensayos fue representativo de los lotes evaluados, realizándose tres réplicas para cada experimento.

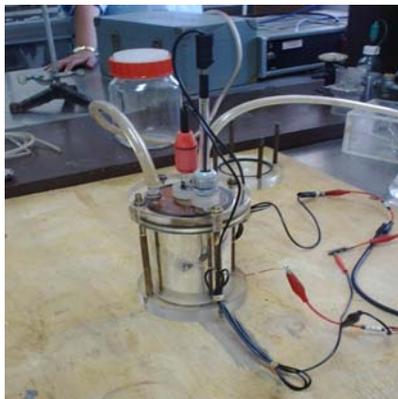


Fig 1. Celda utilizada en las mediciones electroquímicas.

Para evaluar el sistema envase/metal/electrolito se diseñó una celda, (Fig.1), en la que el envase completo constituyó el electrodo de trabajo y el producto fue la solución electrolítica; tomando como referencia, trabajos realizados por otros investigadores (19). Con un equipo de medición electroquímica auto FAST AC DSP de la firma ACM INSTRUMENT, conectado a una microcomputadora DX4 100 Hz, se obtuvieron los parámetros para cada sistema evaluado. Las mediciones se realizaron al potencial de reposo E_{corr} , con una señal sinusoidal de 34 mV de amplitud en un rango de frecuencia entre 30 KHz y 1 mHz. Las respuestas fueron registradas en forma de diagramas de Nyquist y de Bode, a partir de los cuales se obtuvieron los parámetros electroquímicos que caracterizan los sistemas evaluados; R_e , R_i , R_T , C_p , C_{dl} y z_w ; donde:

R_e = Resistencia iónica del electrolito

R_i = Resistencia iónica del recubrimiento en el electrolito

R_T = Resistencia a la transferencia de carga en la interfase metal laca

C_p = Capacidad del recubrimiento

C_{dl} = Capacitancia de la doble capa electrolítica

z_w = Impedancia de difusión de Warburg

Las mediciones se realizaron por duplicado. Los parámetros del circuito equivalente se obtuvieron utilizando el programa para el sistema de datos de análisis electroquímicos de la Universidad de Twente (20).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados correspondientes a la evaluación de la masa de recubrimiento de estaño de la hojalata utilizada en la conformación de los envases fueron $9,53 \text{ g/m}^2$ ($s = 1,4 \text{ g/m}^2$) para la cara interna y $6,30 \text{ g/m}^2$ ($s = 1,4 \text{ g/m}^2$). Tomando como referencia los datos reportados por la Asociación Brasileira de Normas Técnicas (7), corresponde a una hojalata diferencial nominal $8,4 \text{ g/m}^2$ interior y $5,6 \text{ g/m}^2$ exterior.

El valor promedio de peso de película de laca, Variante I, fue de $3,34 \text{ g/m}^2$ ($s = 0,14 \text{ g/m}^2$) y para la Variante II de $5,69 \text{ g/m}^2$ ($s = 0,33 \text{ g/m}^2$); lo que se corresponde con lo esperado ya que se encuentran ambos valores dentro de las tolerancias permisibles para el desarrollo de este trabajo.

En el ensayo de resistencia a la embutición, efectuado sobre probetas de hojalata laqueada, se obtuvo un valor medio de $7,42 \text{ mm}$ ($s = 0,3\text{mm}$), para las láminas con $5,69 \text{ g/m}^2$ de peso de película de laca promedio y $6,80 \text{ mm}$ ($s = 0,2$) para láminas con peso de película promedio de $3,35 \text{ g/m}^2$. Los valores obtenidos son aceptables ya que son superiores al valor mínimo (6 mm), que plantea la norma (21).

La adherencia fue calificada como Grado 1, para los dos pesos de película de laca, lo que significa buena adherencia, con desprendimiento $< 5 \%$ del área cuadrada.

Los sólidos solubles, acidez, índices de pH y el porcentaje de cloruros, Tabla 1, cumplen con los límites establecidos en las normas cubanas para este producto (22)

Tabla 1. Resultados de los análisis físico químicos para el puré al 12 %

Análisis	Media	Desviación
Contenido de sólidos solubles (%)	12,5	0,10
Acidez (%)	0,91	0,01
pH	4,10	0,00
Contenido de cloruros (%)	0,67	0,00
Reductores libres (%)	7,80	0,02

y son similares a los reportados en otros estudios realizados (23). El contenido de vitamina C fue de 12 % y el resultado para el hierro fue de 16,7 mg/kg.

El conteo de hongos y levaduras, coliformes totales y conteo total de microorganismos aerobios mesófilos viables resultó negativo, por lo que se considera que el proceso de enlatado se realizó correctamente.

En las mediciones electroquímicas, para cada sistema envase-producto evaluado se obtuvo primeramente el potencial de corrosión, encontrándose entre -645 mV y -682 mV, típicos de potenciales del hierro, lo que permite afirmar que la corrosión que se presenta en estos sistemas está asociada a este metal, componente de la hojalata.

El circuito equivalente propuesto como resultado del análisis de los datos obtenidos y que puede explicar el comportamiento de cada sistema, se presenta en la Fig. 2.

Los parámetros cinéticos (Cdl y Rt), referido a los procesos que ocurren en la interfase y que son los responsables de la velocidad de corrosión independientemente de las fallas propias del proceso tecnológico, se informan en las Tablas 2 y 3. En todos los casos el error del ajuste fue inferior al 15 %. En ambos envases se presenta un aumento de Cdl y una disminución de la resistencia a la transferencia de carga, con respecto al tiempo de almacenamiento. Para 5,6 g/m² se observa la influencia en Rt de los productos de la corrosión durante la interacción y que se han depositado sobre la superficie metálica.

En la Fig 3 se puede observar que para los sistemas en que el envase está recubierto con película de laca 2 - 3 g/m² (Variante I), los valores que toma el arco de im-

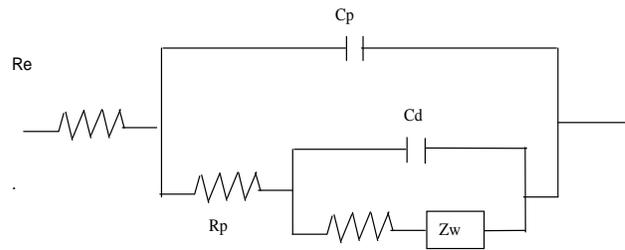


Fig 2. Circuito equivalente propuesto para el sistema metal/laca/puré.

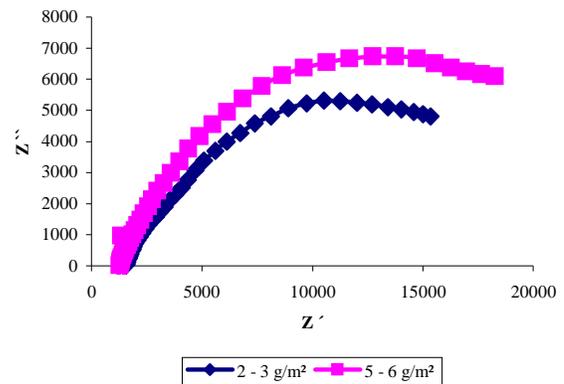


Fig 3. Diagrama de Nyquist. Puré 12 % / envase de 500 g laqueado.

Tabla 2. Parámetros de ajuste al circuito equivalente propuesto. Sistema metal /laca 2,3/ pure 12 %

Parámetros	Tiempo (meses)							
	Inicio		3		6		9	
	media	Desv	Media	Desv	Media	Desv	Media	desv
Cdl x E-6	0,789	0,00	2,928	0,04	4,098	0,08	5,787	0,21
Rt x E3	2,064	0,04	2,009	0,00	1,819	0,06	1,295	0,04

**Tabla 3. Parámetros de ajuste al circuito equivalente propuesto.
Sistema metal /laca 5,6/ pure 12 %**

Parámetros	Tiempo (meses)							
	Inicio		3		6		9	
	media	desv	Media	Desv	Media	Desv	Media	desv
Cdl x E-6	1,775	0,03	4,721	0,16	5,395	0,03	5,691	0,05
Rt x E3	1,804	0,07	1,159	0,06	1,163	0,03	1,106	0,03

pedancia son menores que para 5 - 6 g/m² (Variante II), de acuerdo a la altura máxima en el diagrama de Nyquist, lo que se observa con más detalle a bajas frecuencias. Por otra parte, a altas frecuencias aparece la formación de un lazo inductivo.

El análisis del mecanismo de corrosión para cada sistema, comprueba la importancia de la efectividad del proceso de laqueado y la incidencia del peso de película de laca como elemento fundamental en la aplicación de barnices sobre la superficie de la hojalata.

CONCLUSIONES

En ambos sistemas se obtuvo un buen ajuste al circuito representado por los parámetros: $R_e(C_p[R_i(C_d[R_T W]))])$, referido a un comportamiento resistivo capacitivo. Se presenta un aumento de la capacidad de la doble capa (Cdl) y una disminución de la resistencia a la transferencia de carga (R_i), típicos de sistemas con recubrimientos dañados.

REFERENCIAS

1. Catalá, R. y Gavara, R. Migración de componentes y residuos de envases en contacto con los alimentos. España. Instituto de Agroquímica y Tecnología de los Alimentos. CSIC. 2002.
2. Bolumen, S. Conferencias .Ciencia y Tecnología de los Envases Metálicos. Especialidad de Envases para alimentos. IIIA. Cuba. 2000.
3. Murphy, T. P. y Amberg - Muller, J. P. Metals Migration from food contacts materials. England. 1992.
4. Downing, D. L. A complete course in canning and related Process. Vol. 11. 13ª Ed. CTI Pub. Inc. USA. 1996.
5. Soto, H. y Bolumen, S. La función de los barnices. Recubrimientos que preservan la calidad. Énfasis Packaging. (México). (2), 20 - 24, 2003.
6. Bastidas, J. M. Cabañes, J. M and Catalá, R. Corrosion Behavior of Lacquered Tinplate cans in contact with cockles (Cardium Edules) in Brine Solutions. Corrosion, vol 56, No 4, p 429 - 432, 2000.
7. Asociación Brasileira de Normas Técnicas.- ABNT. Especificacao. Folhas laminadas de aco de baixo carbono revestidas e nao revestidas. Especificaciones NBR. Sao Paolo, 1995.
8. NC 12-04. Recubrimientos de pinturas y barnices. Determinación de las características mecánicas. Cuba.
9. NC-ISO-2173-2001. Determinación del contenido de sólidos solubles. Método Refractométrico. Cuba.
10. NC ISO750-2001. Productos de frutas y vegetales. Determinación de la acidez valorable. Cuba.
11. NC - ISO 1842-2001. Productos de Frutas y Vegetales. Determinación de pH. Cuba.
12. NC 77-22-5: 1982. Conservas de frutas y vegetales. Métodos de ensayo. Determinación del contenido de cloruro de sodio. Cuba.
13. NC: 77-22-6-1982 Conservas de frutas y vegetales. Métodos de ensayo. Determinación del contenido de azúcares reductores. Cuba.

14. NC - ISO 6557/2-1984. Determinación del contenido de ácido ascórbico en frutas, vegetales y productos derivados. Cuba.
15. NC 493- 2006. Contaminantes metálicos en alimentos. Regulaciones Sanitarias. Cuba.
16. NC-ISO 7954-2002. Microbiología de alimentos de consumo humano y animal ? Guía general para la enumeración de levaduras y mohos ? Técnica de placa vertida a 25 °C. Cuba.
17. NC-ISO 4832-2002. Microbiología de alimentos de consumo humano y animal ? Guía general para la enumeración de coliformes ? Técnica de placa vertida. Cuba.
18. NC-ISO 4833-2002. Microbiología de alimentos de consumo humano y animal ? Guía general para la enumeración de microorganismos ? Técnica de placa vertida. a 30 °C. Cuba.
19. Bastidas, J. M. Cabañes, J. M y Catalá, R. Corrosion, 56, (4), 429 - 432, 2000.
20. Boukamp, B. A. Equivalent circuit (EQUIVCRT: PAS). Depart of Chemical Technology. University of Twente. Netherlands. 1989.
21. NC 809- 2010. Envases y embalajes. Envases metálicos cilíndricos para conservas. Métodos de ensayo. Cuba.
22. MINAL Empresa de Conservas de Frutas y Vegetales. Principios técnicos de la elaboración de conservas de frutas y vegetales. La Habana, 1994.
23. Cuesta, M.; Márquez, E., Bolumen, S.; Rodríguez, I; De Hombre, R. Alimentaría. (325) 105 - 110. 2001.