

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA EM AVALIAÇÕES RÁPIDAS DE EMBALAGENS METÁLICAS E LAMINADOS PLÁSTICOS CONTENDO ALUMÍNIO

Sílvia Tondella Dantas

Alumínio e aço são materiais básicos na embalagem metálica. Paralelamente aos tratamentos superficiais químicos e físicos, várias etapas de acabamento superficial são realizadas, de forma a aumentar a estabilidade em relação à interação das superfícies metálicas, principalmente por meio da aplicação de revestimentos orgânicos como os vernizes ou laminados. Os materiais plásticos laminados contendo alumínio requerem uma adequada resistência à delaminação, de forma a apresentarem desempenho adequado em relação à interação com os produtos acondicionados.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) permite, além da avaliação dos processos eletrocondutores descritos em termos de resistência ôhmica, quando se utilizam as medições por corrente contínua (DC), a avaliação das propriedades das camadas não-condutoras entre eletrodos. Estas camadas atuam como capacitores, mostrando uma resistência dependente da frequência (impedância), expressa como amplitude (Z) e ângulo de fase (j). Normalmente são registrados espectros em frequências variando de 10⁻² a 10⁵Hz. Aplicam-se principalmente a sistemas de eletrodo onde a aparência do espectro é influenciada por uma mistura de diferentes processos de eletrodo, ou seja, ôhmico, capacitivo e indutivo. O espectro obtido é complexo e é interpretado através de recursos de computação, para estabelecer circuitos equivalentes, os quais servem, por exemplo, como modelo para a estrutura da superfície do material. Processos de corrosão específicos em superfícies metálicas envernizadas, assim como as propriedades de proteção dos revestimentos, podem ser estudados com detalhe por esta técnica.

A aplicação da EIS tem se tornado uma ferramenta muito útil no campo de avaliações de embalagens metálicas à base de aço e de alumínio, com o objetivo de aumentar a estabilidade em relação à corrosão e minimizar a migração de metais para os alimentos e bebidas. As diferentes possibilidades de aplicação da EIS permitem que muita informação seja levantada a respeito da condição de uma superfície metálica, acerca das propriedades dos revestimentos, tais como espessura, peso, porosidade, aderência e estabilidade mecânica, e a respeito das tensões em tratamentos térmicos.

A estabilidade em relação à interação dos materiais de embalagem se referem a processos de degradação do material em consequência do ataque dos componentes do produto acondicionado. Existe a possibilidade de ataque direto, como ocorre nos

processos de corrosão dos materiais metálicos, ou a interação resultante dos processos de permeação através das camadas de material, especialmente em polímeros orgânicos utilizados como filmes laminados em um substrato de material de embalagem. Embora os polímeros utilizados como substrato dos laminados, como as poliolefinas, o polietileno tereftalato, o policarbonato e o PVC, em geral, não apresentem problema do tipo porosidade, também em função da espessura normalmente empregada, as camadas intermediárias, utilizadas como auxiliares para a formação dos laminados, compostas por adesivos e por revestimentos de pré-tratamento, assim como as interfaces entre materiais, como as camadas de passivação ou de conversão das superfícies metálicas, não apresentam boa estabilidade contra os componentes dos alimentos. Neste caso, embora não exista contato direto do produto acondicionado com estas camadas, pode ocorrer falha do material, principalmente por separação parcial ou total das camadas. Além disso, pode haver desenvolvimento de processo de corrosão na superfície metálica.

Estes processos são muito complexos, dificultando a previsão de desempenho em relação à interação com base nas propriedades do material. Em materiais metálicos revestidos, os principais fatores de influência são a composição e qualidade de produção do substrato metálico, as propriedades de resistência química e física do revestimento orgânico, assim como as condições de aplicação. Em materiais laminados, os fatores de influência resultam das propriedades das camadas individuais a serem laminadas, da composição química dos adesivos e da condição real de produção em relação ao revestimento, cura e têmpera. Deve-se lembrar ainda da importante contribuição do produto acondicionado propriamente dito, em função de se tratarem de matrizes com composição muito complexa.

O desempenho em relação à interação tem sido geralmente levantado por meio de testes de estabilidade através da manutenção do material em contato com o produto ou com um simulante por períodos previamente determinados, podendo-se fazer uso do aumento da temperatura como recurso para a aceleração dos processos. Estes estudos são, sem sombra de dúvida, os mais eficientes para avaliações completas, permitindo a reprodução dos mecanismos reais de interação e a determinação da cinética de reação.

Entretanto, em algumas situações, faz-se necessária a realização de avaliações prévias rápidas, que possibilitem que se obtenha uma indicação preliminar dos processos críticos de interação embalagem/alimento. Neste sentido, a utilização de métodos envolvendo a EIS em avaliações de materiais para pesquisa e desenvolvimento na indústria de embalagem tem se mostrado promissora. Os campos de aplicação são as superfícies metálicas, os tratamentos superficiais e os processos de conversão ou de formação de camadas, os revestimentos metálicos com vernizes, primers, adesivos e filmes laminados ou coextrusados. As propriedades da superfície são avaliadas em relação à reatividade, resistência à corrosão, inibição e passivação do metal, assim como em relação à estabilidade à interação, porosidade e aderência de sistemas revestidos.

A seguir, serão resumidas três aplicações da EIS na avaliação de materiais de embalagem, ou seja, a avaliação de superfícies metálicas revestidas por método combinado com tratamento catódico, o método rápido de avaliação de latas para bebidas e o método denominado cut edge para avaliação de materiais laminados.

Método combinado AC/DC/AC

Os métodos de ensaio na área de embalagem não se restringem ao simples status de uma medição única. A aplicação de métodos combinados é uma importante ferramenta, onde a amostra, ou seja, a superfície do material, é tratada por meio de ação química

e/ou física entre dois momentos de medição. Os tratamentos podem envolver, por exemplo, a interação com energia química, pelo contato com meio agressivo, térmica, pela aplicação de temperatura, ou mecânica, pela introdução de deformação.

O método AC/DC/AC caracteriza-se pela aplicação de energia eletroquímica, por meio da introdução de um tratamento catódico a 2000mV em corrente contínua, pelo período de 120 segundos. O método combinado objetiva a indução da delaminação de camadas orgânicas aplicadas sobre a superfície metálica, o que resulta em informação sobre as propriedades de aderência do revestimento. Este procedimento pode ser usado também em combinação com outro tratamento do material, a exemplo da introdução de deformação.

O sistema ideal à aplicação deste método é a superfície envernizada apresentando algum defeito ou alguma porosidade residual.

Método rápido para avaliação de latas para bebidas

A análise simples pode ser utilizada para uma rápida estimativa do nível de qualidade de latas de duas peças para bebidas, fabricadas em alumínio ou em aço. O ensaio é restrito a uma faixa de frequência específica, ou seja, entre 1000 e 1Hz, o que permite que o ensaio seja executado em curto período de tempo. A informação sobre o revestimento de uma embalagem em particular é obtida pelo valor de impedância à frequência de 1000Hz, e o ângulo de fase a 1Hz é usado como uma indicação da porosidade do revestimento. Este teste pode ser realizado com a lata na posição normal ou na posição invertida, sendo que, neste caso, avalia-se o efeito e a condição da recravação da lata no espectro de impedância, podendo-se concluir sobre a existência de danificação do revestimento durante a operação de recravação.

A avaliação estatística é realizada por meio da construção de diagramas de frequência acumulada, os quais permitem a obtenção de informação sobre o critério de qualidade de uma determinada amostra de latas. A Figura 1 apresenta um exemplo da aplicação deste método em dois tipos de latas de refrigerante tipo cola, mostrando que a amostra identificada como D apresenta maior porcentagem de latas cujas medidas de fase à frequência de 1Hz estão próximas à ideal (90°), quando comparada à amostra identificada como B, mostrando uma condição superior da primeira.

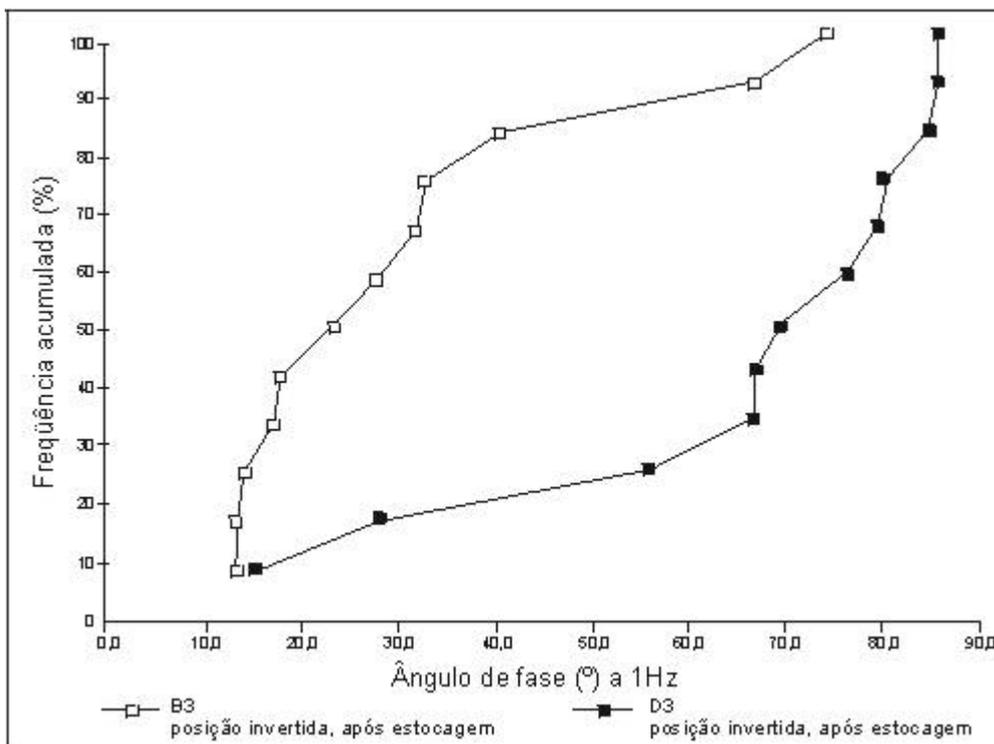


FIGURA 1. Aplicação do teste rápido para latas de bebidas em dois tipos de embalagem para refrigerante tipo cola, mostrando melhor condição na lata identificada como D (HOLLAENDER, 1998).

Método cut edge para laminados

Baseado no princípio de que a redução catódica durante o teste AC/DC/AC causa delaminação entre a superfície metálica e a camada de revestimento orgânico, este sistema de análise foi aplicado também para a avaliação de materiais laminados com folha de alumínio. Devido às propriedades do material, ou seja, material orgânico em ambas as faces do material metálico, praticamente inexistem poros ou defeitos que permitam a aplicação do tratamento catódico na superfície. Assim, é necessário um acoplamento direto com o metal, de forma a induzir a delaminação, o que é alcançado pelo corte do corpo-de-prova em tiras, cuja seção transversal expõe o alumínio, as quais são imersas em um eletrólito. Desta forma, é possível a ocorrência da delaminação durante o tratamento catódico, que se inicia nas extremidades cortadas.

A avaliação dos resultados é efetuada no espectro de impedância com base na capacitância de transferência de carga (CCT) da superfície exposta do alumínio. O valor de CCT corresponde diretamente à área da superfície exposta, a qual, por meio de calibração antecipada, permitiu estabelecer a equivalência entre a capacitância e a área de alumínio exposta. Assim, pela medida de impedância antes e após o tratamento catódico, é possível calcular a área de delaminação por subtração, e, portanto, verificar a tendência do material à delaminação, o que permite a avaliação da condição de fabricação, principalmente quando se dispõe de um material de referência, ou seja, de desempenho conhecido. A Figura 2 apresenta uma representação do método.

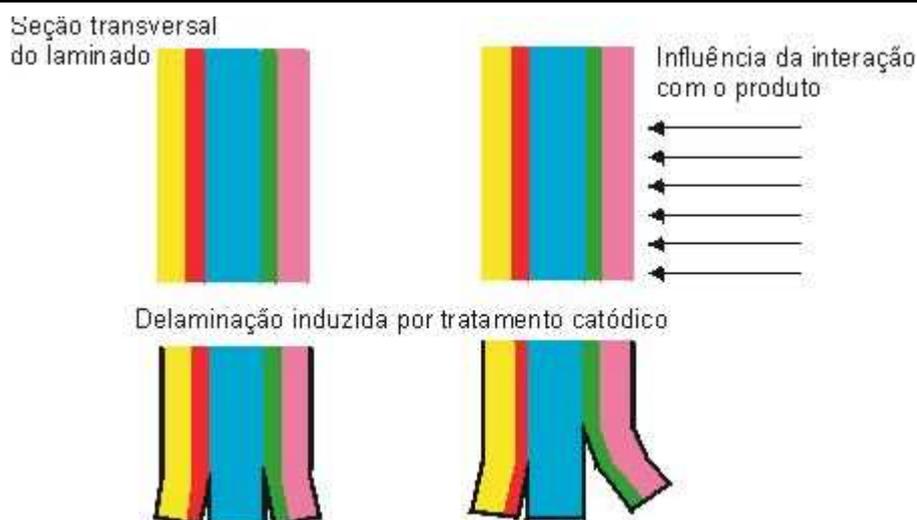


FIGURA 2. Princípio do método de ensaio cut edge (de delaminação induzida catódicamente) aplicado a laminados poliméricos contendo folha de alumínio (HOLLAENDER, 1997).

Estes ensaios foram recentemente introduzidos no CETEA, e acreditamos que sua aplicação em diferentes materiais, de forma a estabelecer critérios para a avaliação comparativa entre diferentes embalagens e/ou estruturas, permitirá que esta ferramenta analítica seja bastante útil em estudos preliminares de desempenho de embalagens ou de matérias-primas para laminados, como por exemplo os adesivos, assim como diferentes situações de falha no desempenho destas estruturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HOLLAENDER, J. Implementation of EIS test routines into industrial application. *Electrochemical Applications*, Freising, n.1, p.2-4, July, 1998.

HOLLAENDER, J. Rapid assessment of food/package interactions by electrochemical impedance spectroscopy. **Food Additives and Contaminants**, v.14, n.6-7, p. 617-626, 1997.

HOLLAENDER, J. Aplicações da EIS em avaliações de embalagens. Campinas: CETEA/ITAL, 14/08/98. (Palestra apresentada no CETEA)