

INFORME ANALISIS DEFECTOS DESPRENDIMIENTO BARNIZ TARROS CONSERVAS MARISCOS

1. OBJETIVOS ANALISIS ENVASES.

Estudiar la morfología de falla, mecanismo y causas probables de desprendimiento de barniz hojalata tarros de conservas de mariscos, para evaluar condición de deterioro sustratos de materiales del envase.

2. METODOLOGIA ANALISIS FALLA TARROS.

Los tarros o envases de conservas fueron proporcionados por INESA.

Se trata de envases de Hojalata CORUS , con espesor de 0.17 mm, DR 520 E1. El barniz epoxifenólico modificado exterior es HW 462 A.

Los envases fueron procesados por el conservero en Julio 2008.

La metodología consistió en obtener un conjunto de 7 muestras de tres tarros que evidencian desprendimiento de barniz, preparación de tres muestras patrones de secciones del tarro sin fallas, separación del barniz de la hojalata para evaluar la condición de cada sustrato.

Las muestras anteriores fueron observadas por microscopia electrónica de barrido para caracterizar las fallas de material. Los sustratos de barniz fueron preparados y tratados, para hacerlos conductores mediante un recubrimiento finísimo de oro. La hojalata fue manipulada bajo condiciones especiales para prevenir contaminación del ambiente.

Las muestras patrones, de secciones sanas del envase, fueron tratadas con acetona y sonicadas para separar los sustratos y evaluar su morfología.

Adicionalmente, las muestras fueron analizadas químicamente mediante energía dispersiva de Rayos X, efectuándose análisis puntuales, mapping para determinar la distribución de los elementos químicos a nivel superficial de los materiales y contaminantes.

Todo la anterior para obtener información de los sustratos metálicos y barniz, de las zonas de falla y de las zonas en buen estado del envase.

3. RESULTADOS ESTUDIO.

3.1. Fallas Microscópicas.

Todos los tarros proporcionados por INESA muestran el mismo tipo de falla, desprendimiento del barniz dejando expuesta la hojalata. Las fallas se localizan principalmente en la mitad superior del cuerpo del envase, mas cerca del borde superior, tal como se aprecia en la Fig. 1.



Fig. 1 Envases con fallas de barniz en la hojalata.

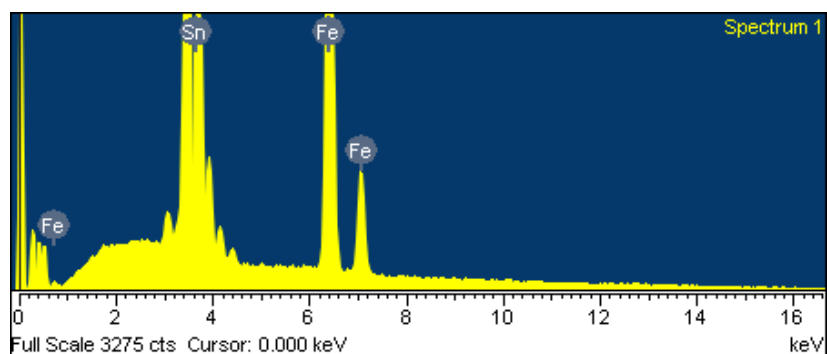
Se evidencia en todas las zonas donde se localiza el desprendimiento del barniz, que hay pequeños puntos de rombos geométricos, que mantienen su forma, al crecer durante el desprendimiento del barniz protector de la hojalata.

Las rayas que se aprecian a simple vista sobre la hojalata no son tales sino solo desechos del barniz o productos de corrosión de la hojalata. La hojalata no evidencia daños mecánicos superficiales de ninguna naturaleza en la muestras analizadas.

3.2. Muestras Patrones

Son las muestras de hojalata con barniz que se encuentran en buen estado, sin fallas y que corresponden al cuerpo del envase.

El microanálisis de energía dispersiva rayos X confirma que se trata de una hojalata estañada, la que no evidencia ningún tipo de contaminación en la superficie de la hojalata sin defectos, Fig. 2.



Element	Weight%	Atomic%
Fe K	51.30	69.12
Sn L	48.70	30.88
Totals	100.00	

Fig 2. Espectro EDAX de análisis composición química superficie hojalata.

3.3. Muestras con defectos desprendimiento barniz.

Las zonas con desprendimiento de barniz permitió retirar el epoxi modificado, con un delgado film y microanalizarlo tanto en su caracterización por SEM como químicamente por EDAX .

Del film de barniz desprendido se obtiene como resultados lo siguiente:

- a) El barniz evidencia una gran porosidad como se observa en la Fig. 3.

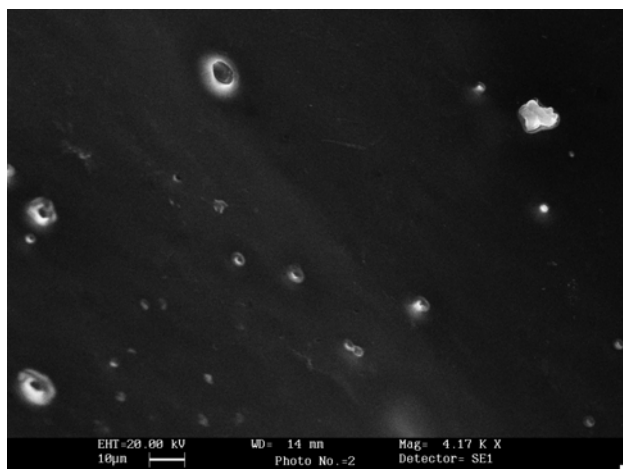


Fig. 3 Morfología porosa del barniz envase

Con mayor detalle podemos apreciar el tamaño poco frecuente de los poros en el barniz que escapa a un barniz adecuadamente procesado en envase, Fig 4 y 5.

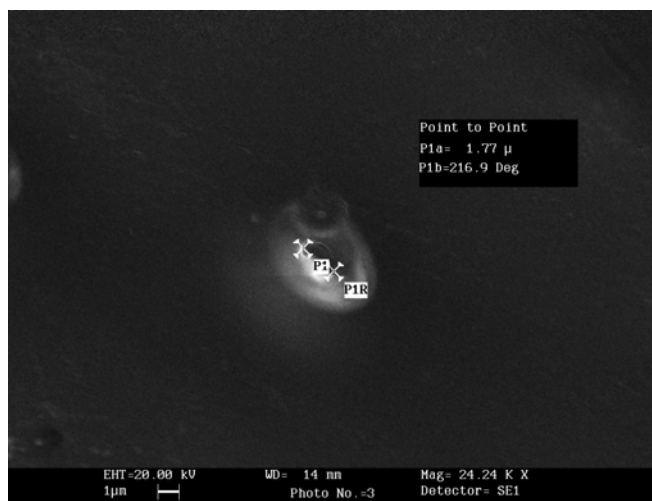


Fig.4 Características del tamaño de poro del orden de 1.77 μ m

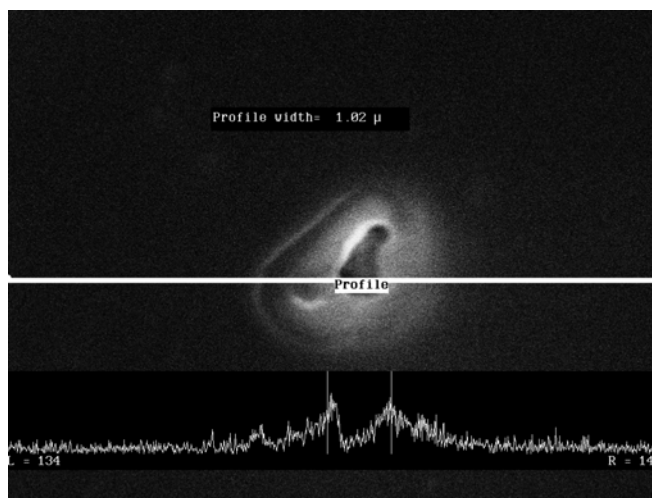


Fig. 5. Morfología poro y tipografía respecto a superficie barniz, con ancho de 1.02 μ m.

- b) El barniz desprendido arrastro a material de la hojalata degradada por efecto de microcorrosión metálica como se observa en Fig 6.

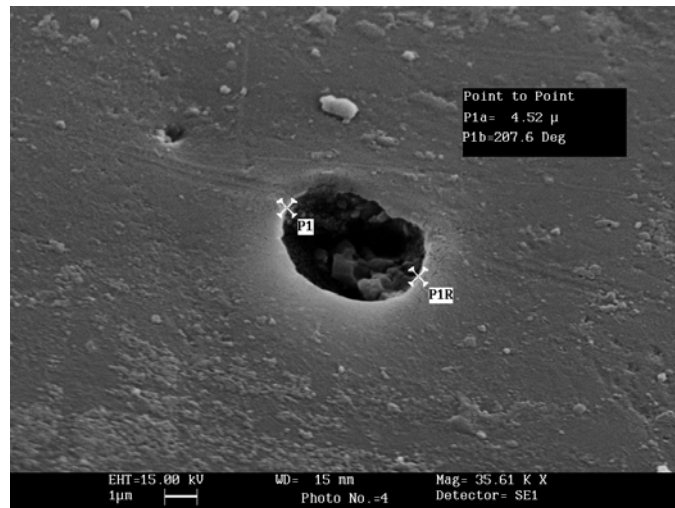
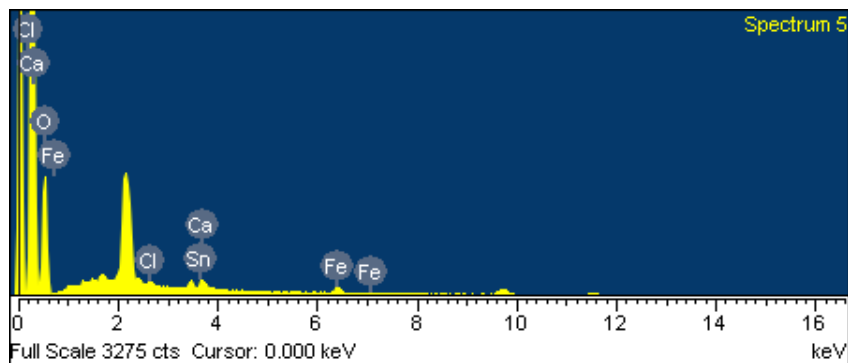


Fig. 6. Se aprecia en el poro del barniz que están retenidos desechos de la microcorrosión de la hojalata.

Al efectuar un microanálisis en dichos desechos se aprecia que esta constituidos por óxidos de Sn, Fe, Ca con presencia en pequeño porcentaje (1.6%) de Cloro, Fig 7.



Element	Weight%	Atomic%
O K	68.76	90.19
Cl K	1.65	0.98
Ca K	2.76	1.45
Fe K	13.29	4.99
Sn L	13.54	2.39
Totals	100.00	

Fig. 7. Presencia de desechos microcorrosión de la hojalata en el barniz, contaminación por Ca y Cl del medioambiente en que estuvo expuesto el envase.

Al efectuar un mapping químico de los desechos, se obtiene información de la presencia y ubicación de los constituyentes de la hojalata y contaminantes, Fig. 8.

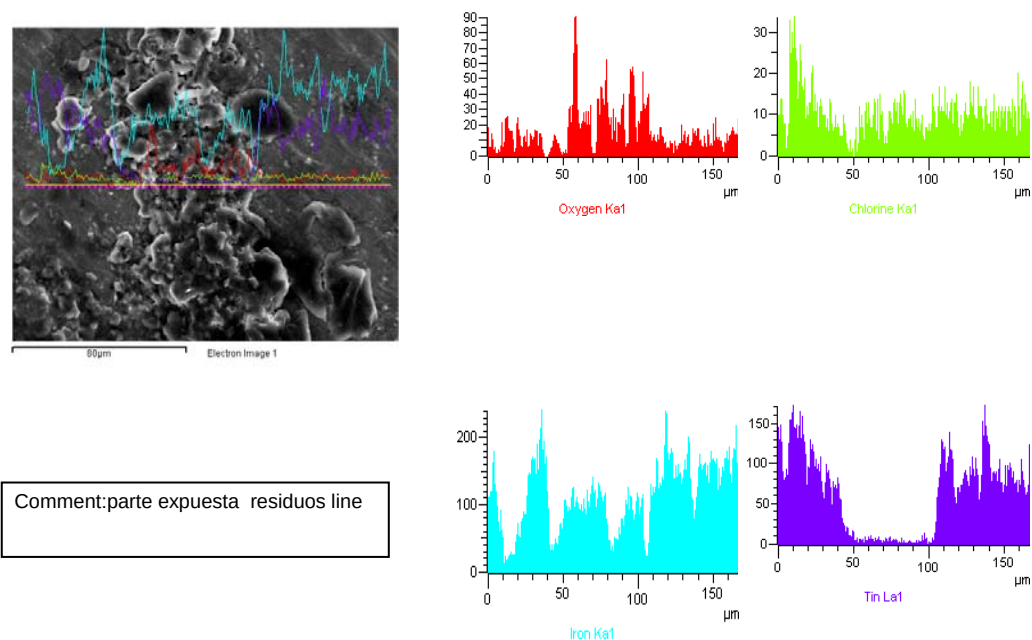


Fig. 8. Mapping residuos de hojalata en barniz con productos de corrosión del Fe(zona central) con presencia iones Cloro altamente corrosivo. En las zonas laterales se detecta Sn .

Un análisis mas en detalle permitió caracterizar un poro del barniz con gran cantidad de cloro en forma de cristales, elemento agresivo que origina microcorrosión de la hojalata, Fig. 9.

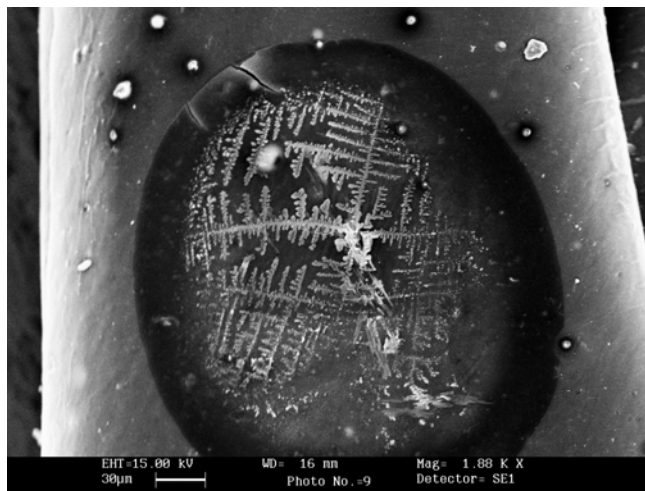


Fig. 9. Poro en el barniz desprendido saturado en Cloro en forma de cristales.

Al efectuar un mapping de estos cristales en el poro se evidencia la presencia de contaminantes de P, S, K, Ca y Cl, con la ubicación de estos elementos en la morfología del poro, Fig. 10.

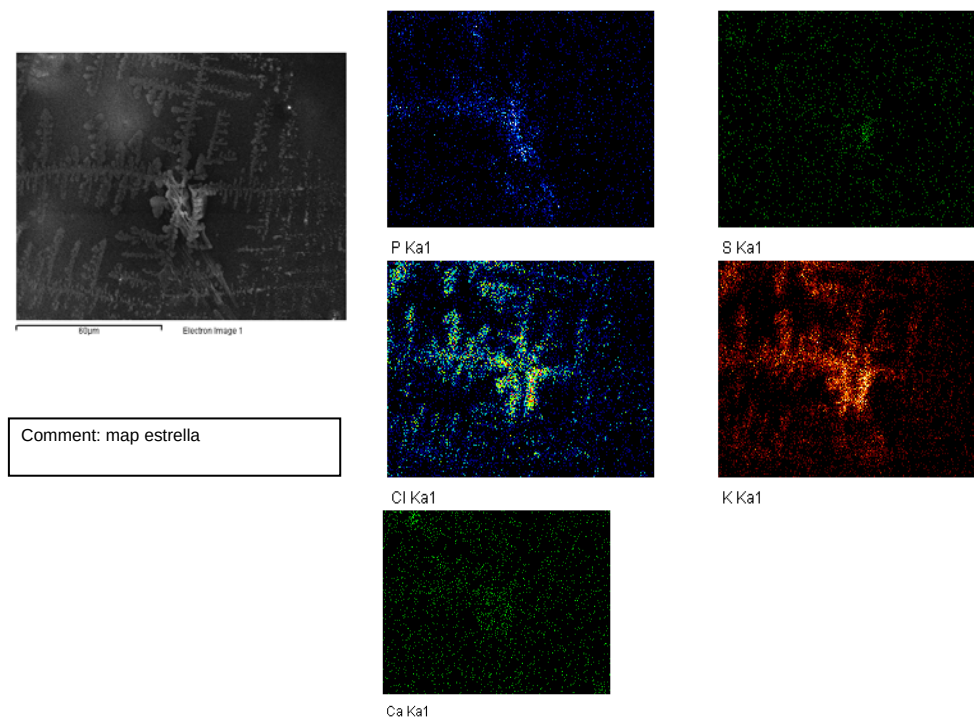
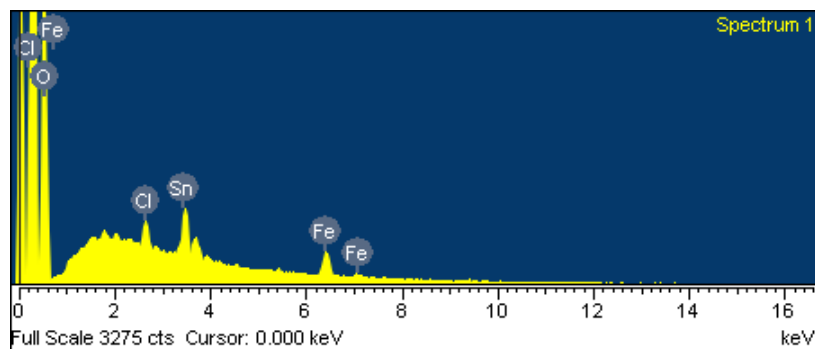


Fig. 10. Mapping cristales en el poro barniz, con presencia de contaminantes externos.

La presencia y detección de los contaminantes son propios de un ambiente marino, agua no tratada, o fluidos de limpieza.

- c) Al efectuar un análisis en zonas cercanas a la del desprendimiento de barniz en los envases, se detecta igualmente la presencia del Cl en rangos que van de 0.4 a 2.69 % de Cloro, Fig 11 (archivo atún y poner espectro plástico cubierta.doc).



Element	Weight%	Atomic%
O K	75.83	93.57
Cl K	2.69	1.50
Fe K	7.29	2.58
Sn L	14.19	2.36
Totals	100.00	

Fig. 11. El microanálisis EDAX detecta constituyentes de la hojalata (Fe,Sn) y contaminación con Cl.

- d) Análisis de zonas degradadas del barniz en el cuerpo del envase, muestran una zona porosa que se formó a partir de la reacción química de elementos contaminantes mencionados, especialmente Cl, con la hojalata, dando origen a productos de corrosión, que se incrementan en volumen facilitando el desprendimiento del barniz poroso, Fig. 12 y 13 (archivo imágenes con fotos atún 006 y 007 TIF)

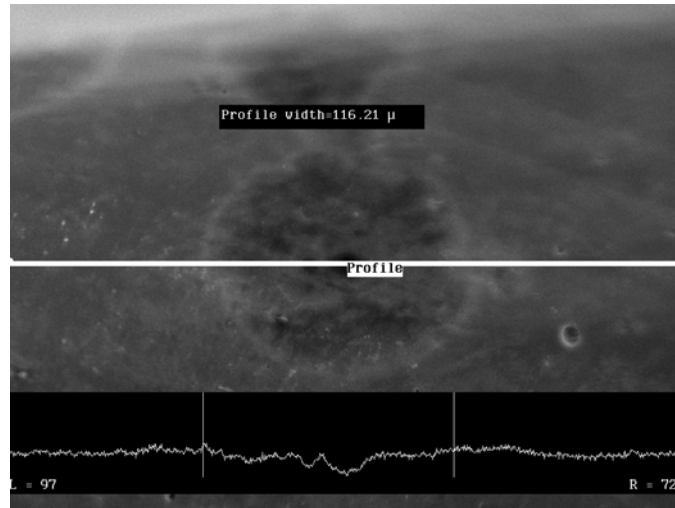


Fig. 12. Morfología daño barniz con propagación de su desprendimiento por efecto microcorrosión metálica.

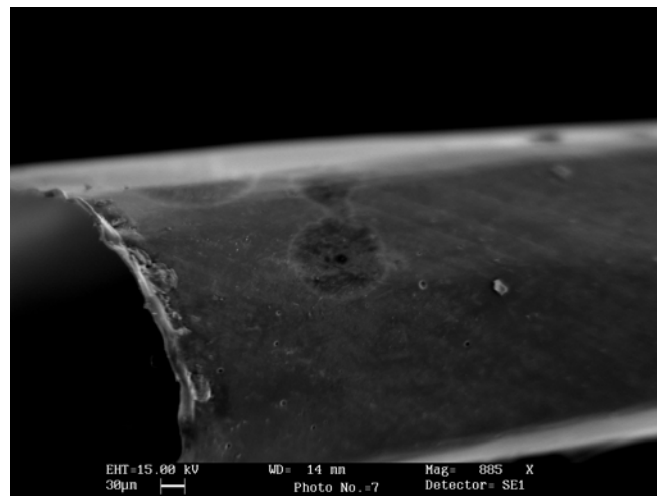


Fig. 13 Desprendimiento de barniz con zona degradada por microcorrosión hojalata.

- e) La caracterización de la hojalata en la zona del desprendimiento del barniz evidencia una zona oscura de ataque electroquímico, originado por la porosidad del recubrimiento protector y la presencia de Cl y otras sales, que difundieron bajo el barniz lo cual también fue detectado en los microanálisis.

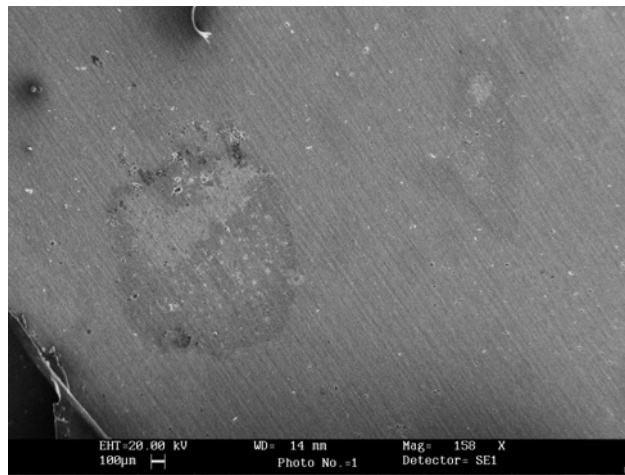


Fig. 14. Morfología de daño en la hojalata bajo zona desprendimiento barniz.

4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos, para las muestras analizadas se tienen la siguientes conclusiones:

- 4.1. No hay evidencia en los envases de daños mecánicos por roce o golpes entre ellos o sistemas de embalaje que permitieran el desprendimiento del barniz.
- 4.2. El daño se focaliza en la mitad superior del cuerpo del envase y bordes superiores, con defectos puntuales en forma de rombos que crecen en el desprendimiento del barniz manteniendo la misma geometría.
- 4.3. El barniz en las zonas degradadas evidencia una gran concentración de poros, cuyo origen es necesario investigar, especialmente en el proceso de barnizado de los envases.
- 4.4. El mecanismo de falla del barniz por desprendimiento es la acción del cloro y sales que se encuentran en fluidos como el agua o ambiente marino, que dieron curso a microcorrosión de la hojalata. El aumento de volumen por productos de corrosión facilitó la desadherencia o desprendimiento, arrastrando incluso a dichos productos en el barniz.

- 4.5. En menor proporción se detectaron trazas de azufre y fósforo en la zona de microcorrosión que es necesario investigar en cuanto a su origen en los envases fallados.

Dr. Ing. Ernesto Zumelzu D.

Valdivia, 16 de Diciembre del 2009