Prosimy cytować jako: Inż. Ap. Chem. 2017, 56, 6, 224-225

Anna ZALEWSKA, Joanna KOWALIK

e-mail: anna.zalewska@utp.edu.pl

Zakład Technologii Polimerów i Powłok Ochronnych, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Powłoka cynowa jako zabezpieczenie opakowań metalowych przeznaczonych do żywności

Wstęp

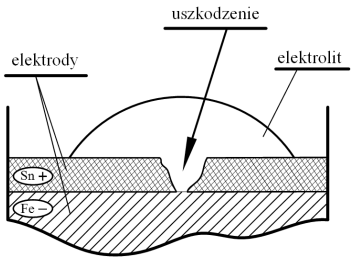
Opakowanie spożywczego wyrobu finalnego stanowi jego integralną część i ma bezpośredni kontakt z zawartością. Zwykle nabywca zwraca uwagę na zawartość, a nie na opakowanie produktu, jednak to właśnie opakowanie produktu odgrywa istotną rolę w ochronie zdrowia konsumenta. Wśród metod pakowania produktów spożywczych dominuje pakowanie żywności utrwalonej termicznie w puszki metalowe. Materiały do opakowań artykułów spożywczych nie mogą wpływać na jakość produktów i powinny posiadać atest sanitarny [*Bohdan, 2007*].

Jednym z najważniejszych parametrów przy ocenie jakości opakowania metalowego jest grubość nie tylko podłoża, lecz również powłoki (np. cynowej) to podłoże pokrywającej, która jest wyznacznikiem odporności korozyjnej puszki na reakcję z zawartymi w niej produktami spożywczymi. Grubość opakowania metalowego nie powinna być zbyt mała, ponieważ takie opakowanie jest bardziej podatne na uszkodzenia mechaniczne. Opakowanie nie powinno być jednak zbyt grube, gdyż generuje to wysokie koszty produkcji opakowania. Zauważa się tendencję do wytwarzania opakowań o mniejszej grubości powłoki cynowej w celu zmniejszenia kosztów produkcji i zużycia materiałów. Obecnie praktyczne stosowane są blachy o grubości powłoki od 4 do 30 µm, co jest uzależnione od warunków użytkowania wyrobu [*Fraczek, 2001*; *Siwka i in., 2016*].

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu grubości powłoki cynowej nałożonej na wewnętrzną część puszek metalowych przeznaczonych do przechowywania żywności na odporność korozyjną puszki. Ocenę przeprowadzono w oparciu o analizę mikroskopową, na podstawie której określono grubość powłoki oraz sprawdzono, czy w wyniku długotrwałego przechowywania żywności nie nastąpiły na jej powierzchni zmiany charakteryzujące proces korozji.

Podstawy teoretyczne

Powłoki cynowe mające szerokie zastosowanie w przemyśle są przykładem zabezpieczeń podłoża przed korozją. Z uwagi na potencjał elektrochemiczny cyny (Sn^{2+}) wytworzone powłoki mają charakter anodowy i katodowy [*Bagdach i in.,2002*]. Cyna, jako metal o potencjale standardowym wyższym od żelaza, elektrochemicznego punktu widzenia tworzy na nim powłokę katodową. Spełnia ona swoje zadanie ochronne tylko wówczas, gdy jest szczelna. Z chwilą jej uszkodzenia proces korozji staje się intensywniejszy niż bez powłoki. Powłoka stanowi katodę, a żelazo ulega anodowemu rozpuszczeniu. Z tego względu puszki po konserwach wykonane z blachy ocynowanej w warunkach nieszczelności powłoki rdzewieją bardzo szybko. Szczelna powłoka cynowa (nie zawierająca porów) zapewnia wysoką odporność na korozję atmosferyczną i elektrochemiczną w różnych środowiskach.



Rys.1. Schemat korozji elektrochemicznej powłoki cynowej na stali

Odporność na korozję powłok cynowych zależy jednak od grubości powłoki oraz materiału podłoża. Jeżeli w podłożu występuje cynk, to warstwy cyny (niezależnie od sposobu ich osadzania) stosunkowo szybko ciemnieją i matowieją na skutek dyfuzji cynku przez powłokę. Jest to szczególnie groźne w przypadku przedmiotów mosiężnych przeznaczonych do kontaktu z żywnością. Aby temu zapobiec na mosiądzu stosuje się podwarstwę miedzi lub niklu o grubości ok. 2 µm. Chociaż można osadzić powłoki cynowe o lustrzanym połysku, który utrzymuje się przez długi okres, to rzadko stosuje się warstwy cyny jako powłoki dekoracyjne, np. do pokrywania sztućców i naczyń kuchennych. Wynika to przede wszystkim z właściwości powierzchni powłoki, która jest stosunkowo miękka i podatna na zarysowanie [*Araźna i in., 2009*].

Niekiedy na powierzchni cynowanej tworzyć się mogą specyficzne iglaste narosty zwane *wiskersami*. Są to pojedyncze kryształy o dużych rozmiarach, które w przypadku zastosowania cyny w obwodach elektrycznych mogą prowadzić do zakłóceń. Samorzutne tworzenie się narostów jest szczególnym problemem dla powłok osadzanych galwanicznie [*Bagdach i in., 2002, Kozioł i in., 2010*].

Powłoki cynowe znalazły bardzo szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, przede wszystkim w przemyśle spożywczym. W przeciwieństwie do wielu innych metali ciężkich, cyna nie tworzy trujących związków i z tego powodu wykorzystywana jest przy produkcji białej blachy stosowanej do wyrobu puszek konserwowych, a także pojemników służących do długotrwałego przechowywania pokarmów. Istotny jest brak oddziaływań kwasów organicznych na powłokę cynową bez dostępu tlenu, czyli w warunkach występujących w puszkach konserwowych. Jest to metal dopuszczalny do kontaktu z żywnością i co najważniejsze, nieszkodliwy dla organizmu ludzkiego [*Bohdan, 2007*].

Badania doświadczalne

Materiały

W badaniach wykorzystano cztery rodzaje puszek metalowych cynowanych, przeznaczonych do przechowywania dostępnych na rynku produktów spożywczych. Były to: puszka po karmie dla zwierząt, puszka po rybie, po brzoskwiniach oraz po ananasie. Zawartość puszek usunięto krótko przed wykonaniem badań. Badaniom poddano wewnętrzną powierzchnię puszek z powłoką cynową nałożoną elektrolitycznie.

Metodyka

Wstępne przygotowanie próbek. Przebadano po 10 próbek z każdego rodzaju puszek. W tym celu wycięte fragmenty blach opłukano w wodzie destylowanej i odtłuszczono w rozpuszczalniku organicznym (octan n-butylu). Następnie próbki wysuszono w strumieniu ciepłego powietrza. W przypadku puszki po karmie dla zwierząt oraz puszki po ananasie już na podstawie wstępnych oględzin wizualnie stwierdzono liczne przebarwienia po wewnętrznej stronie blachy z powłoką cynową. Prawdopodobnie mogły one świadczyć o niepożądanych zmianach zachodzących na jej powierzchni.

Mikroskopowe badanie grubości. Przygotowane próbki poddano badaniom grubości metodą mikroskopową. W tym celu fragmenty blach cynowanych zainkludowano w żywicy epoksydowej. Następnie próbki oszlifowano papierem ściernym o granulacji 180 oraz 500. Proces ten przeprowadzono z użyciem szlifierki mechanicznej *Metasinex* stosując szlif poprzeczny. W kolejnym etapie próbki polerowano mechanicznie na polerce z suknem zwilżonym tlenkiem

Prosimy cytować jako: Inż. Ap. Chem. 2017, 56, 6, 224-225

glinu. Wypolerowane szlify poddano trawieniu w celu uzyskania większego kontrastu, wyraźnej granicy między metalem podłoża a powłoką. Jako roztwór trawiący zastosowano zgodnie z procedurą wodny roztwór siarczanu amonowego z kwasem winowym. Odczyt grubości powłoki przeprowadzono za pomocą mikroskopu optycznego *NIKON ECLIPSE E400 POL*, przy dodatkowym pomiarze grubości rdzenia metalu.

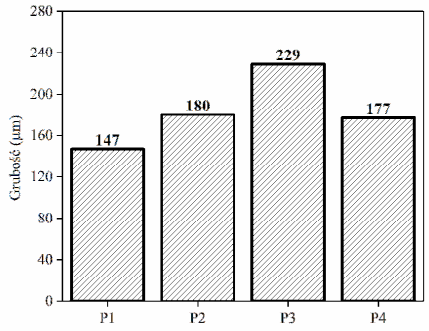
Wyniki ich analiza

Wyniki dotyczące analizowanych prób podano w tab. 1. Ponadto na rys. 2 przedstawiono grubości rdzenia metalu badanych puszek.

Tab. 1. Grubość powłoki cynowej w analizowanych próbkach

Nr próbki	Grubość powłoki cynowej, µm			
	P_1	P_2	P_3	P_4
1	10,0	11,8	12,1	10,9
2	10,6	11,6	11,9	11,0
3	11,0	12,3	12,0	11,1
4	10,3	12,0	12,0	11,2
5	9,8	11,6	11,8	10,8
6	9,9	11,9	12,3	10,0
7	11,0	12,4	12,0	10,5
8	10,7	12,0	12,2	11,0
9	10,1	11,0	12,0	10,7
10	9,5	11,0	11,9	11,0

P_1 - puszka po rybie, P_2 - puszka po brzoskwiniach,
P_3 - puszka po ananasie, P_4 - puszka po karmie dla zwierząt



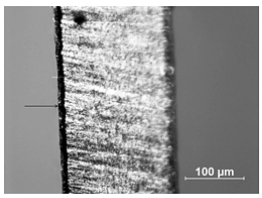
Rys. 2 Grubość rdzenia metalu w analizowanych próbkach

Na rys. 3 przedstawiono profil poprzeczny puszki metalowej z wyraźnie zaznaczoną powłoką cynową. Zdjęcie wykonano mikroskopem optycznym *NIKON Eclipse E400 POL*.

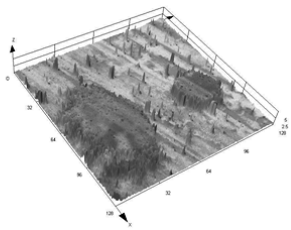
Obrazy topografii powierzchni próbek wykonano za pomocą mikroskopu konfokalnego *LEXT OLS 4000* firmy *Olympu*s z obiektywem ×5, ×50 i ×100 dającym powiększenie odpowiednio 108-, 1080- oraz 2160-krotne.

Na rys. 4 - 6 przedstawiono obrazy powierzchni powłoki cynowej badanych puszek metalowych przeznaczonych do przechowywania żywności.

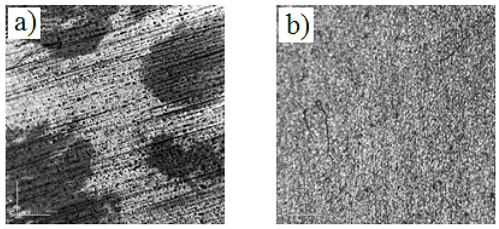
Wyniki badań grubości powłoki cynowej (Tab.1) na blasze stalowej wskazują na nieznaczny rozkład grubości powłoki we wszystkich badanych próbkach, w przeciwieństwie do średnicy rdzenia metalu.



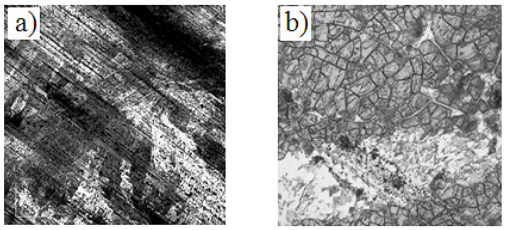
Rys. 3. Przekrój poprzeczny cynowanej puszki metalowej.



Rys .4. Obraz powierzchni puszki po karmie dla zwierząt; powierzchnia obrazu 129 x 129 µm^2 z widocznymi *wiskersami* (widok 3D, wymiary na skali µm)



Rys. 5. Powierzchnia puszki: a) po karmie dla zwierząt, powierzchnia obrazu 2574 x 2575 µm^2; b) po rybie, powierzchnia obrazu 2574 x 2575 µm^2



Rys. 6. Powierzchnia puszki po ananasie z wyraźnymi czarnymi plamami: a) powierzchnia obrazu 2574 x 2575 µm^2, b) powierzchnia obrazu 129 x129 µm^2

Należy wspomnieć, że powłoka cynowa w tego rodzaju zastosowaniach zabezpieczona jest dodatkowo przed uszkodzeniem warstwą lakieru na bazie żywicy epoksydowej. Mimo tego zabiegu, w niektórych przypadkach zaobserwowano zmiany na jej powierzchni. Z rysunków przedstawiających topografie powierzchni próbek wyraźnie widać plamy i przebarwienia. W przypadku próbki P_3, w której znajdował się przetworzony ananas zaobserwowano w obrazie mikroskopu ciemne plamy siarczkowe. Żadnych zmian nie stwierdzono na powierzchni cyny w puszce P_1 (po rybie) i P_2 (po brzoskwiniach). Olej w zawartości puszki z rybą oraz obojętny roztwór wodny w zawartości puszki z brzoskwiniami nie wykazują działania korozyjnego. W przypadku wodnych roztworów soli kuchennej w wypełnieniu puszki P_4 może wystąpić korozja, szczególnie w podwyższonej temperaturze. Stąd widoczne zmiany w postaci *wiskersów* i ciemnych plam przedstawione na rys. 4 i 5a w powłoce cynowej dla puszki po karmie zwierzęcj.

Podsumowanie i wnioski

Skuteczność działania cyny, jako powłoki ochronnej w metalowych opakowaniach do żywności to temat rzadko opisywany w literaturze. Prowadzi się jednak szereg badań migracji substancji znajdujących się wewnątrz opakowań, lecz ich wyniki nie są jednoznaczne.

Przeprowadzone badania wskazują na występowanie nieszczelności w wewnętrznej warstwie opakowania puszek z produktami spożywczymi. Te nieszczelności prowadzą do powstawania produktów korozji.

Obecnie przemysł opakowań rozwija rozwiązania bardziej ekologiczne oraz ekonomiczne. Uzasadnione jest zatem podejmowanie prób badawczych w tym kierunku.

LITERATURA

Araźna A., Bieliński J., Królikowska A. (2009). Powłoki cyny immersyjnej – badanie właściwości korozyjnych. *Ochr. przed korozją*, 11, 468-469

Bagdach i in. – Praca zbiorowa (2002). *Poradnik galwanotechnika*, WNT, Warszawa, 218-219

Bohdan M. (2007). Wpływ opakowań na bezpieczeństwo żywności. *Przem. Spoż.*, 61(2), 24-27

Fraczek J. (2001). Blachy ocynowane stosowane do produkcji puszek konserwowych. *Opakowanie*, 3, 10-12

Kozioł G., Araźna A., Stęplewski W. (2010). Badania wpływu narastania wiskersów w procesie montażu bezołowiowego podzespołów ultraminiaturowych. *Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania*. 51(7), 131-135

Siwka J., Gajda B., Reterski J. (2016). Standaryzacja próbek blach stalowych pochodzących z odpadowych puszek stalowych pokrytych cyną. *Rudy i metale nieżelazne, recykling*, 3, 126-131