



REPONSE ELECTROCHIMIQUE DE L'ALUMINIUM EN CONTACT AVEC LA BIÈRE ♦

Daniel Mareci¹, Ionel Marcel Popa¹, Gina Ungureanu^{*1},
Delia Aelenei¹, Julia Claudia Mirza Rosca²

¹*Université Technique "Gh. Asachi", Faculté d'Ingénierie Chimique,
Département d'Ingénierie Chimique,
71, D. Mangeron, 700050 Iasi, Roumanie*

²*Université Las Palmas De Gran Canaria, Espagne*

*Correspondance : ginaungureanu@yahoo.com

Abstract: The aluminum, a very oxidable material from the thermodynamically viewpoint, has an excellent corrosion resistance, due to the thin and adherent oxide layer formed onto its surface.

By using electrochemical methods – potentiometry and EIS – the electrochemical parameters of the corrosion process of aluminum in beer have been determined: the corrosion potential (E_{corr}), the corrosion intensity (I_{corr}), the polarization resistance (R_p), the pitting potential (E_{gp}) and the repassivation potential (E_{rp}). The equivalent circuit used is typically for pitting corrosion. Optical microscopy has been used for completing the analysis of attacked surfaces. The experiments showed the localized corrosion susceptibility of aluminum in contact with beer.

Keywords: *aluminum, beer, EIS, potentiometry*

♦ Paper presented at COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

INTRODUCTION

L'aluminium, métal thermodynamiquement très oxydable, présente en pratique une excellente résistance à la corrosion. Cependant, des phénomènes de corrosion peuvent se produire en service; il pourraient, le plus souvent, être évités par un bon choix de l'alliage et par une prise en compte des risques de corrosion, dès la conception des ensembles (couple galvanique, contraintes d'assemblage).

Grâce à ses propriétés (poids spécifique réduit, bonne conductivité thermique, bonne réflexion et résistance à la corrosion), on l'utilise sur une grande échelle en industrie, notamment dans l'industrie alimentaire. Les emballages en aluminium sont très populaires vu l'imperméabilité, l'inertie et la facilité d'emballage (pliage). Certaines études ont démontré la détérioration de la surface des canettes en aluminium au contact des produits alimentaires aqueux salés, aqueux acides et même aqueux neutres [1].

L'aluminium possède une meilleure résistance aux produits alimentaires acides qu'aux alcalins. Les acides minéraux concentrés ne sont pas emballés en récipients en aluminium à cause de la faible résistance à la corrosion [2]. Plus de 75 % de la production de bière est entreposée en bidons et récipients en aluminium. Certains départements de contrôle des brasseries soutiennent qu'il n'y a pas d'accumulations de ions de Al dans la bière, et qu'il faudrait qu'il ne s'y produise aucune sorte d'interaction. L'effet du pH et de la température de certaines sauces alimentaires emballées en papier aluminium sur l'accumulation des ions de Al est négligeable [3]. Quoiqu'on ait publié peu d'études se rapportant à la corrosion de l'aluminium dans la bière, on a démontré que celui-ci se corrode avec le temps, et la température de stockage a un effet considérable sur la vitesse de corrosion [4].

A présent on entreprend toujours plus d'études en ce qui concerne la toxicité d'éléments (surtout métalliques) sur l'organisme humain. Et l'aluminium est l'un des éléments pouvant présenter un possible effet toxique sur l'organisme. Cependant une série d'études ont démontré qu'il y a une liaison entre la concentration des ions d'aluminium de l'organisme et le syndrome Alzheimer [5 – 7].

On peut réaliser rapidement une appréciation qualitative sur la résistance à la corrosion de l'aluminium et de son influence sur la qualité de la bière par des méthodes électrochimiques (potentiométrie, EIS, etc.) [8 – 13], les méthodes analytiques nécessitant de longues périodes d'investigations de l'ordre de quelques mois [4]. Notre travail a pour but d'étudier le comportement électrochimique de l'aluminium dans la bière.

MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

On a fait les mensurations électrochimiques à la température de la chambre. L'électrode de travail utilisée a été confectionnée en aluminium électrolytique sous forme cylindrique et montée dans un support de téflon, de sorte qu'elle présente une surface circulaire unidimensionnelle exposée à la corrosion.

Avant les déterminations expérimentales on a poli les échantillons avec du papier abrasif de SiC jusqu'au nombre de granulations de 2000 mesh, puis on les a dégraissés avec de l'alcool et de l'eau distillée.

Les mensurations de potentiel de circuit ouvert et de polarisation potentiodynamique ont été effectuées avec le Système Electrochimique VoltaLab 40 (Radiometer Copenhagen). On a utilisé une cellule à trois électrodes, ayant comme électrode de référence une électrode de calomel et une électrode en platine dans le poste de contre électrode. On a fait l'acquisition et le traitement des données avec le soft Voltamaster 4.

On a conduit la polarisation linéaire à une petite vitesse de scannage du potentiel d'électrode ($dE/dt = 0,167 \text{ mV/s}$) dans un intervalle de potentiel très proche du potentiel de corrosion ($E_{\text{corr}} \pm 10 \text{ mV}$). Des courbes de polarisation linéaire on a calculé la résistance de polarisation (R_p) et les paramètres Tafel (β_a et β_c), et avec la relation Stern-Geary [14] on a calculé la densité du courant de corrosion, qui est une mensuration de la vitesse instantanée de corrosion (la vitesse de corrosion observée lorsqu'un certain type d'alliage ou de métal est immergé dans un milieu corrosif).

$$J_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 R_p (\beta_a + \beta_c)}$$

Afin d'évaluer la susceptibilité à la corrosion en piqure et les principaux paramètres de la corrosion dans le cas des suprapotentiels relativement grands, on a enregistré les courbes de polarisation cyclique à la vitesse de scannage de $0,5 \text{ mV/s}$ sur l'intervalle de potentiel (-1500 mV , $+500 \text{ mV}$, vis-à-vis de ESC).

On a effectué les mensurations de spectroscopie d'impédance électrochimique avec un potentiostat PAR 263 A connecté à un amplificateur PAR 5210. L'électrode saturée de calomel (ESC) a été utilisée comme référence et celui de platine comme électrode auxiliaire. L'amplitude du potentiel AC a été de 10 mV et on a fait des mensurations à des fréquences entre 10^{-1} et 10^5 Hz . Pour interpréter les spectres d'impédance on a utilisé la méthode des plus petits carrés d'approximation non linéaire [15].

On a examiné la surface de l'aluminium en utilisant un microscope OLIMPUS PME 3-ADL.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Avant d'effectuer les tests électrochimiques, on a soumis l'emballage à une analyse microscopique. Ainsi, entre l'état de la surface en contact avec la bière (figure 1a), celui de la surface extérieure, en contact avec l'air (figure 1b) et l'état de la surface récemment polie (figure 1c) il existe une distinction nette. L'emballage en contact avec la bière présente une corrosion en piqure à la différence de l'attaque générale observée dans le cas de la surface extérieure qui est au contact de l'air.

Le **potentiel en circuit ouvert** est présenté dans la figure 2. Le potentiel en circuit ouvert est une grandeur thermodynamique qui offre des indications concernant la probabilité thermodynamique du métal de se corroder dans un milieu. Il dépend de la composition du milieu corrosif, de son pH et du temps d'immersion du métal dans le milieu respectif. Dans la figure 2 on présente la variation du potentiel en circuit ouvert durant 24 heures dans la bière aérée. On constate que le potentiel correspondant Al avec la surface récemment polie (à la t_0) a la valeur de -720 mV .

On sait que Al en contact avec l'oxygène se passive spontanément, formant à la surface une couche d'oxyde d'aluminium adhérent et protecteur.

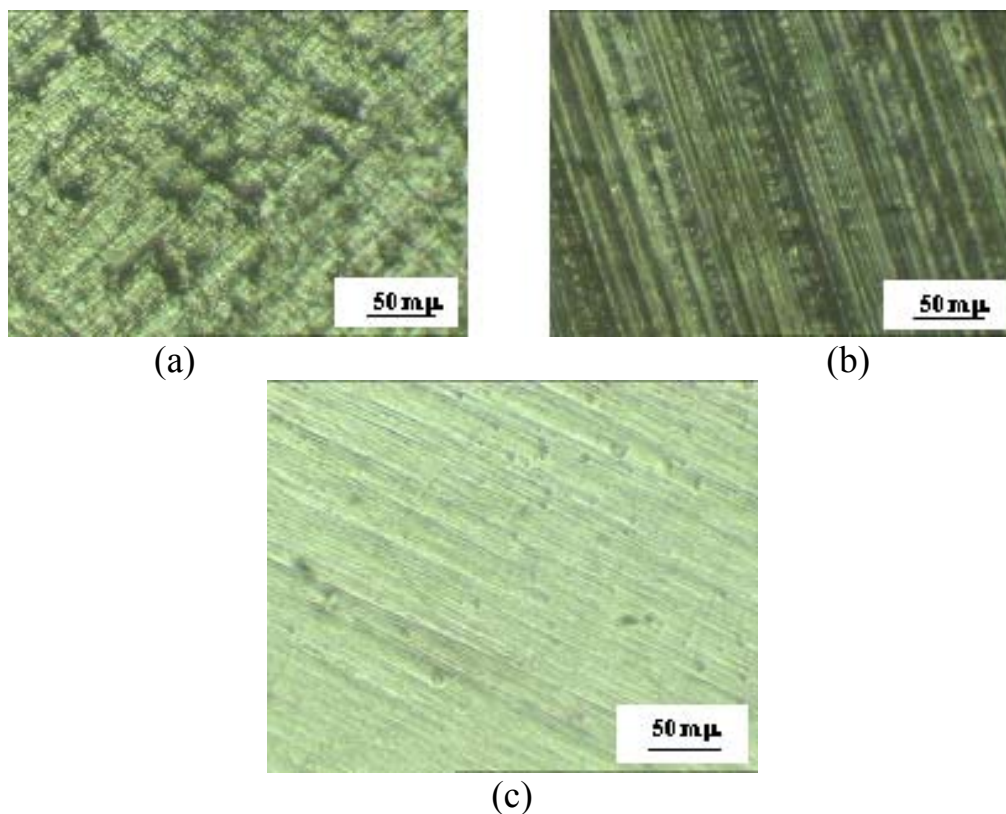


Figure 1. Les microphotographies de la surface de l’emballage (a) à l’intérieur en contact avec la bière, (b) à l’extérieur en contact avec l’air, (c) avec la surface récemment polie

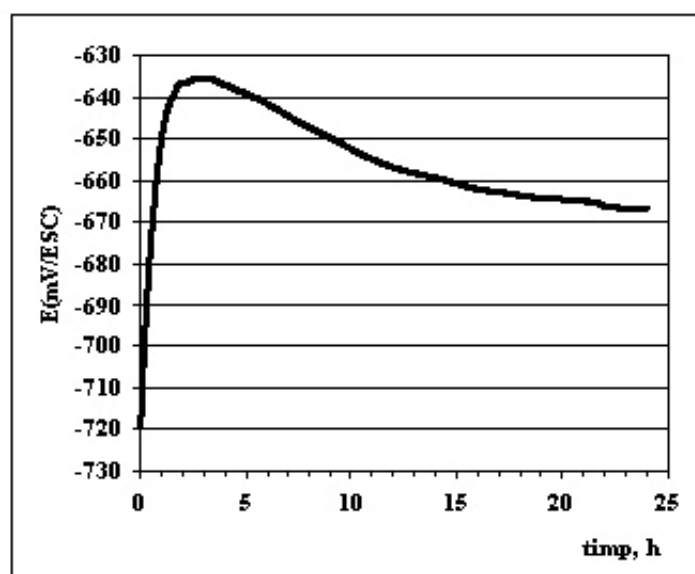


Figure 2. Le potentiel en circuit ouvert de l’aluminium en contact avec la bière pendant 24 heures

Le potentiel en circuit ouvert s'accroît dans le temps grâce à la passivation de l'aluminium atteignant une valeur maximum de -635 mV après approximativement 2,5 heures d'immersion. Cette valeur reste constante 1 heure approximativement, ensuite elle se met à diminuer. La diminution est due probablement à la détérioration de la couche passive, notamment à l'apparition du phénomène de percée de la pellicule d'oxyde. Finalement, le potentiel en circuit ouvert se stabilise après approximativement 20 heures atteignant la valeur de -665 mV.

Voltamétrie cyclique

Dans la figure 3 on présente les courbes de polarisation cyclique tracées dans le domaine -1000 mV +500 mV, avec la vitesse de balayage de 0,5 mV/s. La résistance à la polarisation a été déterminée sur un intervalle de 10 mV vis-à-vis de E à une vitesse de balayage de 0,167 mV/s.

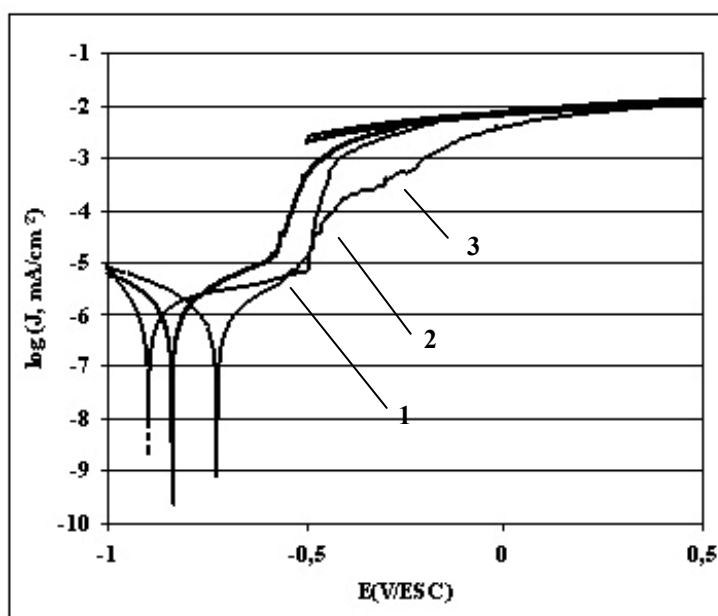


Figure 3. Les courbes de polarisation potentiométrique pour l'aluminium dans la bière:
1- à la surface récemment polie, 2- immergé 1 heure dans la bière, 3 – immergé 24 heures dans la bière

Dans le tableau 1 on présente les valeurs des principaux paramètres du processus de corrosion.

Tableau 1. Principaux paramètres du processus de corrosion

Echantillon	R_p $\Omega \text{ cm}^2$	β_a mV/div.	β_c mV/div.	J_{cor} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{piq} mV
1	$5,1 \cdot 10^4$	143	92	0,476	-490
2	$6,7 \cdot 10^4$	148	140	0,469	-580
3	$7,9 \cdot 10^4$	163	160	0,443	-490

Des courbes de polarisation potentiodynamique on constate que Al à la surface récemment polie présente une pente anodique plus grande que la cathodique, donc il se

trouve sous contrôle anodique. On peut l'expliquer par le fait qu'au moment initial de l'immersion sur la surface de l'aluminium la couche d'oxyde protecteur s'accroît. En cas la résistance à la polarisation a une valeur grande de l'ordre de 10^4 . Au moment initial le potentiel de percée a la valeur de -490 mV. Suite au maintien de l'aluminium dans la bière on constate que la pente cathodique augmente atteignant la valeur de la pente anodique. De même, la résistance à la polarisation s'accroît avec le temps. L'aluminium passe du contrôle anodique dans le contrôle mixte. Ce qui peut s'expliquer par le fait que pour avoir une résistance élevée à la corrosion il est nécessaire aussi un processus de dépolarisation se déroulant à une grande vitesse. Après une heure depuis l'immersion le potentiel de percée diminue atteignant la valeur minimum de -580 mV, pour qu'il revienne ensuite, après 24 heures depuis l'immersion, à la valeur de -490 mV. On peut constater du graphique 3 que la valeur du courant anodique baisse dans le temps, ce qui signifie que la vitesse du processus anodique diminue avec l'accroissement du temps d'immersion.

L'accroissement de la résistance à la polarisation dans le temps peut être due à l'agrandissement et à la compactisation de la couche d'oxyde d'aluminium, mais aussi à l'augmentation de la valeur du pH. Ainsi, au moment initial, la bière a eu un pH de 3,5 qui s'est accru dans le temps à cause de l'aération; après une heure, il a atteint la valeur de 3,9 et après 24 heures 4,5.

Dans toutes les trois déterminations on a constaté que le processus de corrosion de l'aluminium dans la bière se déroule à petite vitesse, la valeur du courant de corrosion (J_{cor}) s'encadrant dans l'intervalle $0,4 - 0,5 \mu A/cm^2$, cependant il présente une susceptibilité élevée à la corrosion en piqûre.

On le confirme en utilisant comme méthode d'étude la microscopie optique. Dans la figure 4 on présente la surface de l'aluminium polarisé à 500 mV. On constate que sur la surface de l'aluminium se développe une corrosion en piqûre.

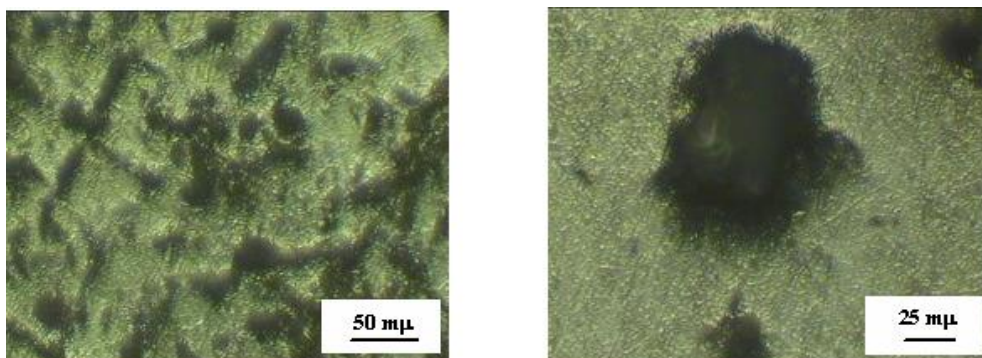


Figure 4. Les microphotographies de l'aluminium dans la bière après le traitement électrodynamique

On a enregistré les données électrochimiques d'impédance au potentiel de corrosion pour l'aluminium à la surface récemment polie, à la surface maintenue pendant une heure dans la bière et respectivement 24 heures, qu'on présente dans la figure 5.

Le graphique Nyquist (figure 5a) indique le fait que l'impédance augmente avec le temps d'immersion de l'échantillon. Dans le graphique Bode (figure 5b) on constate l'existence de 2 constantes de temps (2 extrêmes). Pour obtenir une meilleure corrélation entre les données expérimentales et la simulation, on a introduit dans la

procédure de calcul un élément de phase constante (EFC). On a apprécié la qualité de la simulation sur la base du facteur « chi » qui s'est situé au-dessous de 9.10^{-4} .

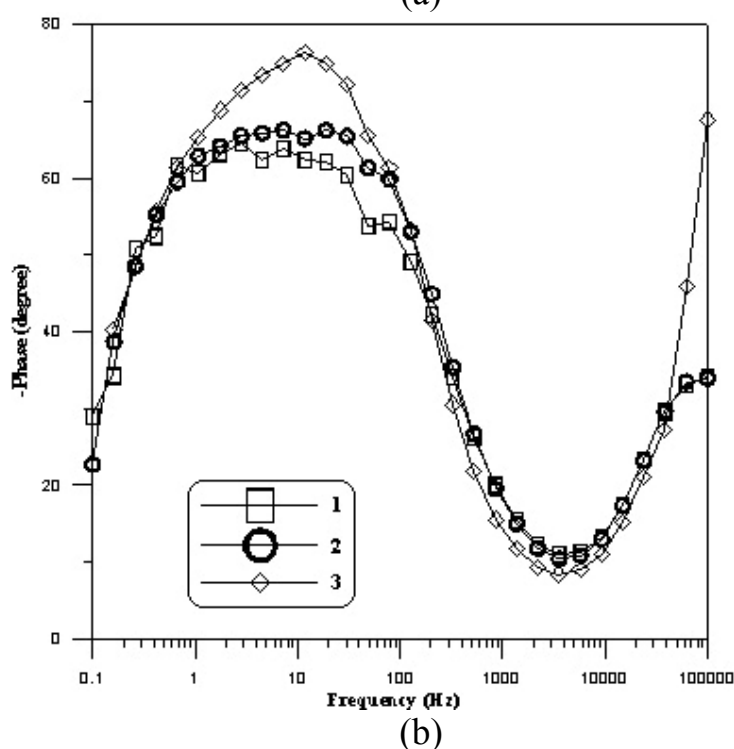
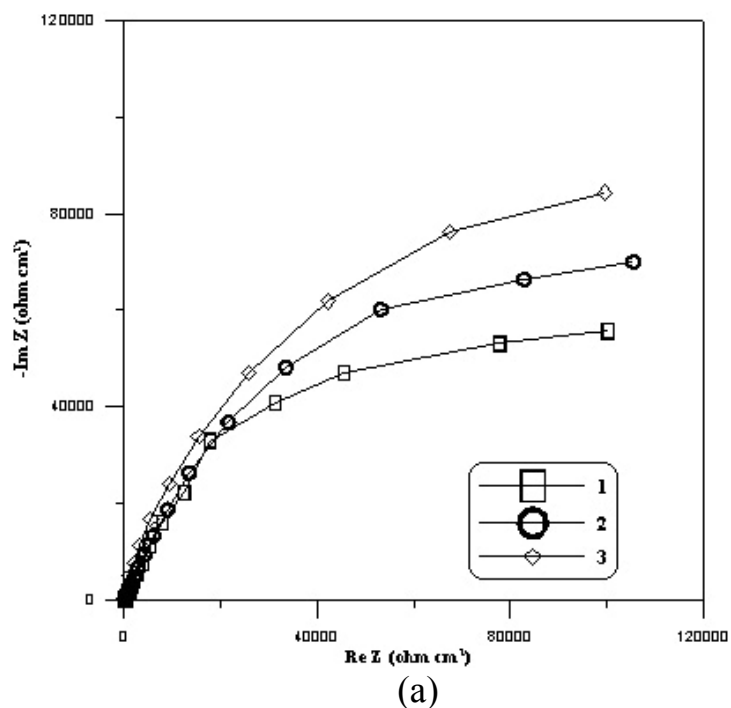


Figure 5. Les données d'impédance pour l'aluminium dans la bière: a) Graphique Nyquist b) Graphique Bode- phase : 1 – surface récemment polie, 2 – surface maintenue 1 heure dans la bière, 3 – surface maintenue 24 heures dans la bière

L'impédance de l'élément de phase constante est définie comme:

$$Z = \frac{1}{Q(j\omega)^n}$$

où:

Q - combinaison de propriétés liée tant à la surface qu'aux espèces électroactives indépendamment de la fréquence

j - numéro imaginaire

ω - fréquence angulaire (rad)

n - angle de phase constante de EFC (rad).

On a obtenu la meilleure simulation en utilisant le circuit équivalent qu'on présente dans la figure 6. Ce circuit est similaire à celui de la corrosion de l'aluminium en milieu aqueux [16].

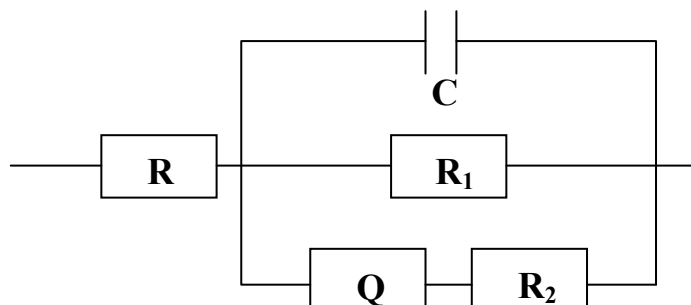


Figure 6. Le circuit équivalent correspondant à l'aluminium dans la bière

Ce circuit est valable pour toutes les déterminations effectuées. Dans le circuit équivalent: R – résistance de la bière, R_1 – résistance à la polarisation, C – capacité correspondant à la couche d'oxyde compacte, R_2 – résistance dans les points d'oxyde poreux (résistance de la bière dans les points poreux d'oxyde), Q – l'élément de phase constante correspondant aux points d'oxyde poreux. On présente la justesse de la simulation dans la figure 7. Dans le tableau 2 sont présentées les valeurs des paramètres du circuit équivalent.

Tableau 2. Les valeurs des paramètres du circuit équivalent

Echantillon	R $\Omega \text{ cm}^2$	C F/cm^2	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	Q $\text{S s}^n/\text{cm}^2$	n	R_2 $\Omega \text{ cm}^2$
1	97	$1,59 \cdot 10^{-8}$	245	$7,84 \cdot 10^{-6}$	0,79	$1,70 \cdot 10^5$
2	95	$1,66 \cdot 10^{-8}$	241	$6,48 \cdot 10^{-6}$	0,80	$1,81 \cdot 10^5$
3	103	$1,76 \cdot 10^{-8}$	236	$4,52 \cdot 10^{-6}$	0,82	$1,87 \cdot 10^5$

La résistance à la polarisation représente la somme entre la résistance de la couche d'oxyde compacte et la résistance de la bière. En ce cas R_1 est beaucoup plus grand que R, donc on peut la considérer la résistance à la polarisation. Des données présentées dans la table 2 on constate que, maintenant l'aluminium dans la bière, la résistance à la polarisation présente un léger accroissement.

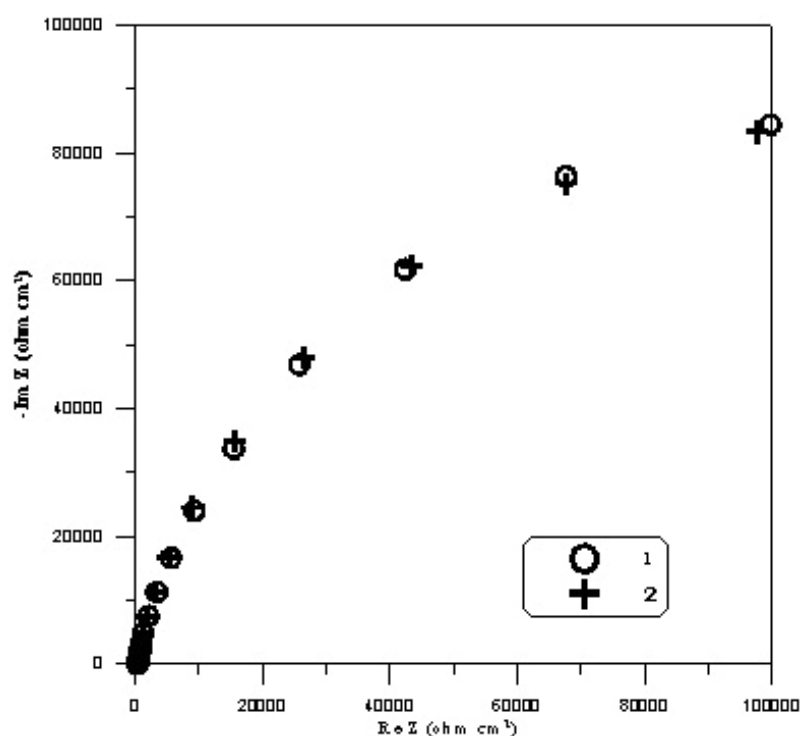


Figure 7. 1 – données expérimentales, 2 – simulation

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 s}{l}$$

où : ε - la constante diélectrique du film passif d'oxyde, ε_0 - la perméabilité du vide, s - la surface effective, l - l'épaisseur de la couche d'oxyde.

On constate que C correspondant à la couche compacte d'oxyde s'accroît dans le temps. Il peut être dû soit à la diminution de la couche d'oxyde compacte dans le temps, soit à l'accroissement de la surface effective de celle-ci.

De même, la valeur du coefficient n augmente avec le temps d'immersion, atteignant après 24 heures la valeur 0,8. Ce coefficient est lié à l'hétérogénéité de la couche passive, de la rugosité de celle-ci. On peut donc dire que les points poreux d'oxyde devenus plus compacts dans le temps, fait illustré aussi par la diminution de la résistance R_2 (la résistance de la bière dans les points d'oxyde). De même, Q baisse dans le temps indiquant un accroissement de l'épaisseur des points d'oxyde).

CONCLUSIONS

Au contact avec la bière l'aluminium présente une corrosion en piqure qui commence à des potentiels négatifs d'approximativement -500 mV.

L'intensité du processus de corrosion est relativement faible, la densité de courant étant de l'ordre 0,4 - 0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et ne se modifie pratiquement pas dans le temps.

La susceptibilité à la corrosion en piqure a été confirmée tant par la méthode potentiodynamique que par la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Gramiccioni, L., Ingraio, G., Milana, M.R., Santaroni, P., Tomassi, G.: Aluminium levels in Italian diets and in selected food from aluminium utensils, *Food Additives and Contaminants*, **1996**, 13, 767-774.
2. Stilwell, E., Canty, R., Kopf, P., Montrone, A.: *Packaging for the environment*, Arthur D. Little, New York, **1991**.
3. Joshi, S.P., Toma, R.B., Medora, N., O'Connor, K.: Detection of aluminium residue in sauce packaged in aluminium pouches, *Food Chemistry*, **2003**, 83, 383-386.
4. Vela, M.M., Toma, R.B., Reiboldt, W., Pierri, A.: Detection of aluminium residue in fresh and stored canned beer, *Food Chemistry*, **1998**, 63, 235-239
5. Williams, D.R.: Chemical speciation applied to bio-inorganic chemistry, *Journal for inorganic biochemistry*, **2000**, 79, 275-283;
6. Foster, D.P., Newens J.J., Kay, E.W., Edwardson J.A.: Risk factors in clinically diagnosed presenile dementia of the Alzheimer type: A case control study in N. England, *J. of Epidemiology and Corn. Health*, **1995**, 49(3), 253-258.
7. Masters, S.E.: Amyloid, aluminum and the etiology of Alzheimer's disease. *Med. J. of Australia*, **1995**, 163(5), 256-259.
8. Meticos-Hucovic, M., Tkalec, E., Kwokal, A., Piljac, J.: An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol-gel derived hydroxyapatite coatings, *Surf coat Tech*, **2005**, 165, 40-50.
9. Contu, F., Elsener, B., Bohni, H.: Characterization of implant materials in fetal bovine serum and sodium sulphate by electrochemical impedance spectroscopy. I. Mechanically polished samples, *J. Biom. Mater Res.*, **2002**, 62, 412-21.
10. Hodgson, A., Mueller, Y., Forster, D., Virtanen, S.: Electrochemical characterization of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions, *Electrochim. Acta*, **2002**, 41, 1913-23.
11. Lavos-Valereto, I.C., Wolyne, S., Ramires, I., Guastaldi, A.C., Costa, I.: Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed on implant Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's solution, *J.Mater.Sci.: Materials in medicine*, **2004**, 15, 55-59.
12. Popa, M.V., Demetrescu, I., Vasilescu, E., Drob, P., Lopez, A.S., Mirza-Rosca, J.C., Vasilescu, C., Ionita, D.: Corrosion susceptibility of implant materials Ti-5Al-4V and Ti-6Al-4Fe in artificial extra-cellular fluids, *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 2113-2121.
13. Stern, M., Geary, A.: Electrochemical polarization I. A. theoretical analysis of the shape of polarization curves, *I. Electroch. Soc.*, **1957**, 104, 56-63;
14. Mansfeld, F.: Analysis and interpretation of EIS data for metals and alloys, *Technical report no. 26*, Solartron limited, **1999**, 3-1.
15. Boukamp, B.A.: Equivalent circuit (EQUIVCRT. PAS), *User's manual Dept. Chem. Tech., Univ. of Twente, Netherlands, Report CT 89/214/128*, **1989**.