

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE LA HOJALATA POR EFECTO DE JUGOS CÍTRICOS

Alvarez Patricia E.^{1,2}, Fiori Bimbi María V.¹, Palacios Patricia A.^{3,4} y Gervasi Claudio A.^{3,4}

- 1) Cátedra Física I, Instituto de Física. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán. Ayacucho 471. (4000) S. M. de Tucumán, Argentina.
- 2) INQUINOA-CONICET, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 491, (T4000INI) San Miguel de Tucumán, Argentina
- 3) Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNLP, 1 y 47 (1900) La Plata, Argentina.
- 4) INIFTA-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Suc. 4-C.C. 16. (1900) La Plata, Argentina

e-mail: palvarez@fbqf.unt.edu.ar e-mail: gervasiclaudio@gmail.com

Palabras claves: hojalata, jugos cítricos, películas pasivantes, voltamperometría cíclica, IR

INTRODUCCION

Los principales factores que afectan la disolución de estaño en el interior de envases de alimentos son el pH del electrolito, la estabilidad del óxido pasivante y la presencia de ácidos carboxílicos como cítrico, tartárico y oxálico causando que el estaño ionizado forme complejos preferentemente. El potencial de corrosión de estaño se vuelve más activo que el de acero, en presencia de estos agentes complejantes fuertes y se invierte la cupla electroquímica acero-Sn [1-2]. En ausencia de tal inversión una pequeña discontinuidad en el recubrimiento puede resultar en el ataque a la base de hierro de la hojalata, facilitando el ingreso microbiano al alimento.

La disolución metálica de Sn en el interior de envases de hojalata conteniendo ácido cítrico puede resultar en la formación de un complejo de Sn(IV) [3]. La naturaleza química precisa del complejo de estaño es importante, ya que determina su capacidad de causar una respuesta toxicológica aguda. La especie exacta y su distribución son diferentes en cada tipo de producto envasado particular. La disolución puede ocurrir a través de un film pasivante o en ubicaciones de la superficie donde ese film ha sufrido ruptura localizada (picado) [4-5]. Un factor importante adicional es la presencia de agentes oxidantes en el medio de reacción.

En este trabajo se estudia mediante técnicas voltamperométricas la oxidación de electrodos de Sn policristalino y chapas de hojalata en soluciones de ácido cítrico, ácido ascórbico y jugos comerciales de naranja y limón. Se caracterizan los compuestos formados durante la disolución mediante análisis IR.

EXPERIMENTAL

Se emplea una celda convencional de tres electrodos. Como electrodos de trabajo se usan discos de estaño policristalino de alta pureza (área aparente 0,30 cm²) montados en receptáculo de PTFE y chapas de hojalata (área aparente 1 cm²). La superficie expuesta se pule con alúmina 0.3 μm a espejo, es lavada con agua tridestilada y catodizada a potenciales negativos hasta desprendimiento de hidrógeno. Como contra-electrodo se usa una placa de Pt de gran área. Se emplean soluciones de: a) ácido cítrico (8.3 g/l), b) ácido ascórbico (8.3 g/l), c) ácido cítrico + ácido ascórbico (4.15 g/l; 1:1) pH 3, d) jugo de naranja, e) jugo de limón. Las concentraciones de los jugos comerciales usados son: i) naranja (ácido cítrico: 0,9%, ácido ascórbico: 0,06%) [6]; ii) limón (ácido cítrico: 6%, ácido ascórbico: 0,06%) [7].

Se usan programas de barrido de potencial triangular simple entre valores de potencial de conmutación catódico ($E_{s,c}$) y anódico ($E_{s,a}$), respectivamente, con una velocidad de barrido de $0,1 \text{ Vs}^{-1}$. Los potenciales se refieren al electrodo de calomel saturado (SCE).

Los estudios de IR se realizaron con un espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer equipado con una fuente Global y un detector DTGS. Los espectros de infrarrojo del sólido depositado sobre el electrodo de Sn fueron registrados en pastillas de KBr en la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} , mientras que los espectros de las soluciones a pH 3 fueron medidos entre ventanas de AgCl. Los espectros se registraron con una resolución de 1 cm^{-1} y 200 barridos.

Se realizaron estudios morfológicos de las muestras de hojalata por SEM con un microscopio electrónico de barrido Zeiss Supra 55VP. Perfiles composicionales fueron obtenidos mediante espectroscopía de rayos X dispersivos en energía (EDS).

RESULTADOS Y DISCUSION

Voltamperometría cíclica

Se registran voltamperogramas para electrodos de estaño y chapas de hojalata, en soluciones de ácido cítrico y ascórbico (pH 3), así como de jugos de naranja y limón comerciales.

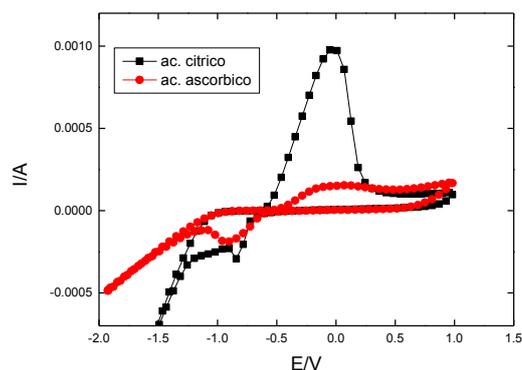


Figura 1: Electrodo de Sn en soluciones de pH 3. **a)** ácido cítrico; **b)** ácido ascórbico

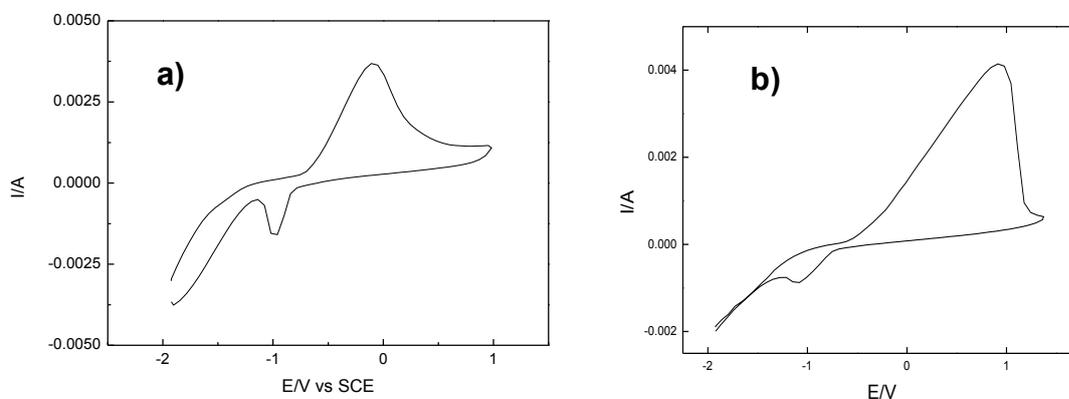


Figura 2. **a)** Electrodo de Sn en jugo de naranja, **b)** electrodo de Sn en jugo de limón.

A excepción de la solución conteniendo sólo ácido ascórbico, la respuesta voltamperométrica de Sn en todas las soluciones presenta picos de oxidación con grandes cargas asociadas, seguidos de una pasivación rápida a partir de un potencial anódico de aprox. 1V, Fig. 1, Fig. 2a y Fig. 2b. La transición de comportamiento activo-pasivo podría ser atribuida a la precipitación de especies de Sn(IV), en acuerdo con los resultados publicados en bibliografía para soluciones buffer de citrato [8]. Las corrientes de disolución más altas se presentan en jugo de limón. La respuesta particular en solución de ácido ascórbico, caracterizada por cargas de oxidación más cercanas a las de reducción, indica un mecanismo diferente de formación del film pasivante con una menor participación de especies resultantes de la oxidación del electrodo y que se transfieren a la solución electrolítica. De todas formas, se alcanzan finalmente valores comparables de corriente en estado pasivo.

Los electrodos de chapas de hojalata en contacto con soluciones de ácido cítrico, ácido ascórbico y mezclas de ambos (pH 3), tienen un comportamiento cualitativamente similar al electrodo de Sn policristalino, como puede verse en figuras 3a y 3b.

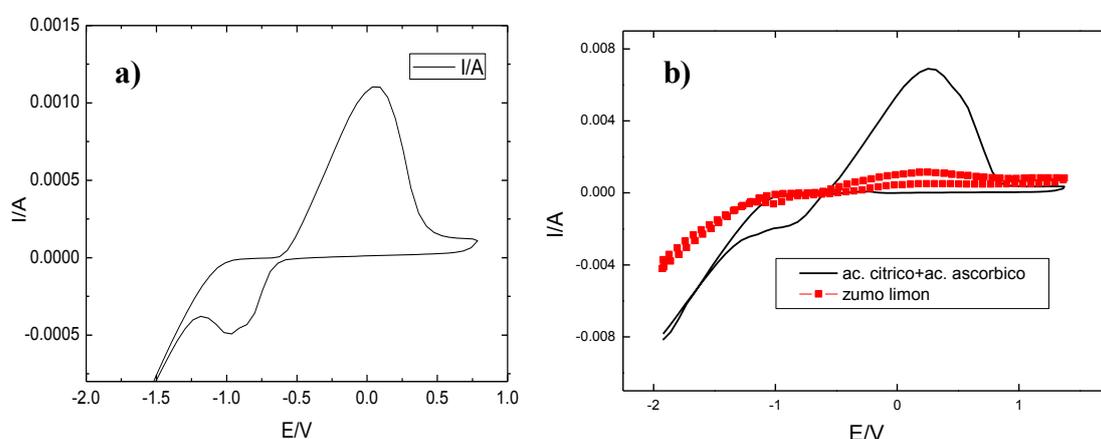


Figura 3. a) Hojalata en ácido cítrico pH 3, b) hojalata en solución (ac. cítrico 50 gr/l+ ac. ascórbico 0.5 gr /l) y en jugo de limón.

En la hojalata se observan corrientes de oxidación con formación de compuestos solubles, más elevadas para las soluciones de ácidos cítrico y ascórbico respecto de las mismas obtenidas con jugo de limón, Fig. 3b. Este comportamiento diferencial, estaría relacionado con las otras especies presentes en el jugo de limón ya que éste contiene la misma proporción de ácidos cítrico y ascórbico que la solución preparada por nosotros.

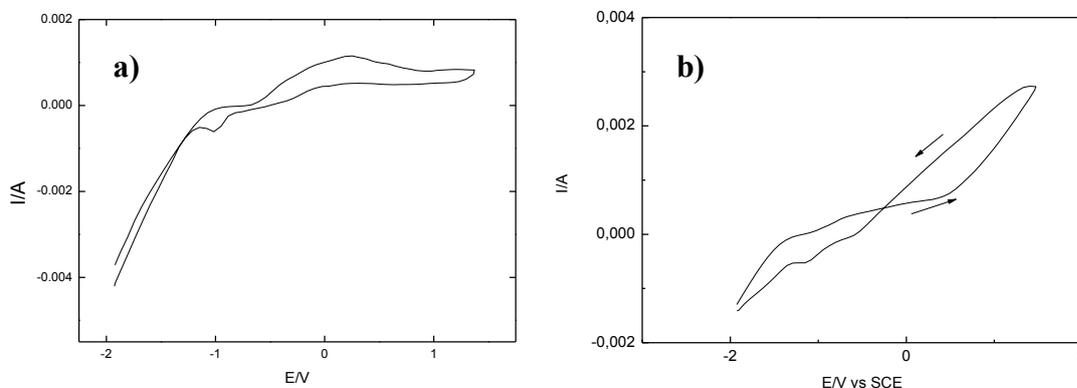


Figura 4.a) Hojalata en jugo de limón, b) hojalata en jugo de naranja

En la hojalata con jugos cítricos se observan respuestas voltamperométricas distintas al electrodo de Sn policristalino. Las diferencias menores que se encuentran entre la respuesta del Sn electrodepositado de la hojalata y el electrodo policristalino de Sn pueden vincularse a una esperable diferente microestructura cristalina. La respuesta obtenida en jugo de limón, Fig. 4a, muestra una capa pasiva menos protectora como se evidencia del proceso de reactivación del electrodo (chapa hojalata), detectado durante el barrido catódico. Por otra parte, en jugo de naranja, Fig. 4b, el electrodo (chapa hojalata) no se pasiva, disolviéndose el Sn de forma creciente con el aumento del potencial anódico. Dada la característica de la hojalata, (capa de Fe / aleación Fe-Sn / capa de estaño electrodepositado), no es posible establecer, con los resultados presentados hasta aquí, si la disolución de la superficie llegó a atacar la capa de aleación. Por esta razón, se utilizan técnicas complementarias de caracterización como se muestra en lo que sigue.

Espectroscopía FTIR

A continuación se describen estudios estructurales y vibracionales de la formación de un complejo Sn(IV)-ion citrato a partir de espectros de infrarrojo experimentales y sus simulaciones teóricas.

De acuerdo con los programas de potenciales presentados anteriormente, se extraen muestras del óxido formado sobre el electrodo y la solución en contacto, después del barrido anódico y manteniendo el $E_{s,a}$ durante treinta minutos. Los espectros registrados se observan en las Figuras 5 y 6.

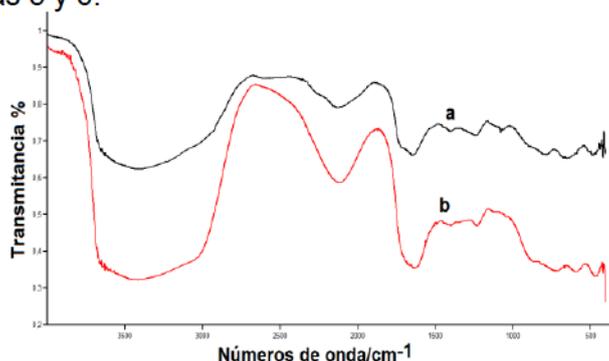


Figura 5. Comparación entre los espectros de infrarrojo en la región de 4000–400 cm^{-1} : a) Hojalata en jugo de limón, pH 3 y b) óxido depositado sobre el electrodo de Sn, según espectro reportado en Ref. [L. C. Bichara, M. V. Fiori Bimbi, C. A. Gervasi, P. E. Alvarez, S. A. Brandán, *Journal of Molecular Structure* 1008 (2012) 95–101].

La comparación entre los espectros IR de la solución en contacto con la hojalata en jugo de limón, presentados en Figura 5, con el correspondiente al óxido depositado sobre el electrodo de Sn en solución buffer cítrico-citrato, según espectro reportado en Ref. [3] muestra bandas muy intensas en la región de mayores números de ondas asociadas principalmente con los modos normales de vibración del ácido cítrico y del ion citrato [9]. Por otra parte, también se observan bandas muy débiles en la región de menores números de onda que se atribuyen, por comparación con datos reportados en la literatura, a modos normales de vibración del ácido ascórbico [10].

La comparación entre los espectros de infrarrojo del óxido crecido en la hojalata en jugo de limón a pH 3 en la región comprendida entre 2000 y 400 cm^{-1} , con el espectro del óxido depositado sobre el electrodo de Sn en una solución buffer de citrato-ácido cítrico, según espectro reportado en Ref. [3], representado como a en Figura 6 muestra bandas que se asocian claramente con aquellas reportadas en la literatura para el complejo de Sn.

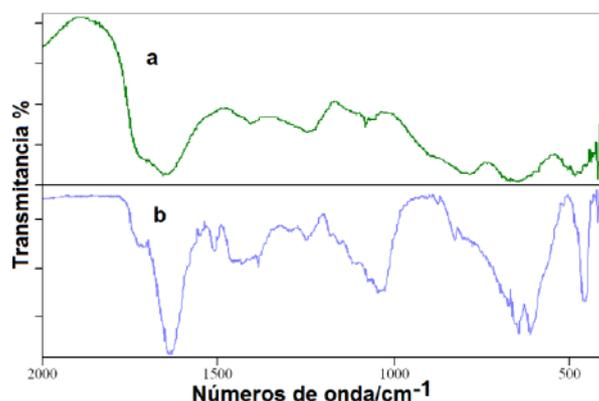


Figura 6. Comparación entre los espectros de infrarrojo en la región de 2000-400 cm^{-1} : a) óxido depositado en hojalata en jugo de limón y b) óxido depositado sobre el electrodo de Sn en una solución de citrato-ácido cítrico, según espectro reportado en Ref. [3].

SEM/EDS

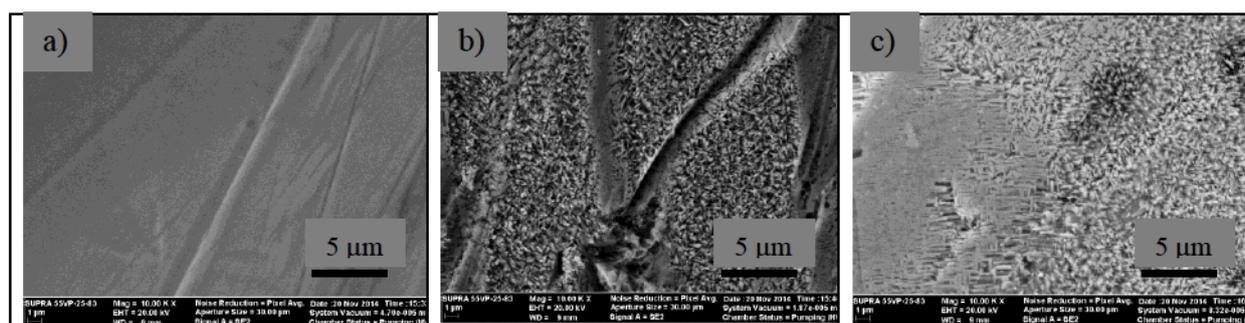


Figura 7. Micrografías SEM de chapas de hojalata a) sin inmersión, b) 1 día de inmersión en jugo de naranja y c) 1 día de inmersión en jugo de limón.

En la Figura 7 se observa un mayor ataque de la superficie de hojalata por parte de la solución de jugo de naranja respecto del jugo de limón, luego de 1 día de inmersión. En jugo de naranja resulta un ataque preferencial a lo largo de las depresiones lineales del recubrimiento de Sn en la chapa original. El ataque en las zonas planas, para ambos jugos, conduce a un arreglo columnar micro-nanoestructurado de la superficie, en acuerdo con datos encontrados en un medio comparable [11].

Los espectros de EDS obtenidos en muestras de hojalata inmersas en jugos de naranja y limón, exhiben picos correspondientes a los elementos C, O, Sn, Fe cuya proporción relativa varía de acuerdo al tiempo de inmersión en cada jugo. Así, después de 1 día se observa una señal de O, sólo en la superficie en contacto con jugo de limón, similar a la de C, que podrían ser consistentes con la presencia de un complejo citrato-Sn. Luego de 3 días de inmersión en jugo de naranja la señal de Sn desaparece quedando con clara preeminencia la señal de Fe. Esto indica que luego de este tiempo de inmersión los productos de corrosión de Sn han sido removidos completamente de la superficie.

CONCLUSIONES

En jugo de limón la superficie de la hojalata logra pasivarse aunque la capa pasiva formada es poco protectora permitiendo la reactivación, en el barrido catódico. En jugo de naranja la hojalata no se pasiva disolviéndose el Sn en forma continua. La presencia de ácido

ascórbico además del cítrico en el jugo de frutas no inhibe la formación del film pasivante sobre Sn policristalino. Luego de la exposición a los jugos de fruta durante 1 día los productos de corrosión del depósito de Sn exhiben una forma columnar. En el caso del jugo de limón la película de productos de corrosión estaría compuesta principalmente por un complejo Sn(IV)-citrato.

AGRADECIMIENTOS

C.A. Gervasi agradece a la Comisión de Investigaciones Científicas y Técnicas Buenos Aires (CICBA) por su posición en la Carrera del Investigador Científico. Este trabajo fue parcialmente financiado con un subsidio de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT, PICT 2013-0387), y P.E. Alvarez agradece al Consejo de Investigaciones CIUNT (PIUNT D503), Universidad Nacional de Tucumán.

REFERENCIAS

- [1] G.W. Patrick, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 23 (1976) 9-11.
- [2] R. Toniolo, A. Pizzariello, F. Tubaro, S. Susmel, N. Dossi, G. Bontempelli, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 979–988.
- [3] L. C. Bichara, M. V. Fiori Bimbi, C. A. Gervasi, P. E. Alvarez, S. A. Brandan, *J. Molecular Structure*, 1008 (2012) 95–101.
- [4] D. Álvarez, A. Collazo, X.R. Nóvoa, C. Pérez, *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 2066–2075.
- [5] L. Esteves, E. M. Garcia, M. das M. R. Castro, V. F. C. Lins, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 49 (2014) 665-668.
- [6] R.A. Hours, M.M.Ferreyra, M.C. Schvab, L. M. Gerard, L. M. Zapata, C.V. Davies, *Ciencia, Docencia y Tecnología* N° 31, Año XVI, (2005) 219-239, Univ. Nac. Entre Rios, Argentina.
- [7] *Revista de Investigaciones Agropecuarias RIA*, 34 (2005) 49-56. INTA, Argentina.
- [8] C.A. Gervasi, P.A. Palacios, M.V. Fiori Bimbi, P.E. Alvarez, *J. Electroanal. Chem.* 639 (2010) 141–146.
- [9] L. C. Bichara, H. E. Lanús, E. G. Ferrer, M. B. Gramajo, S. A. Brandán, *Adv. Phys. Chem.* (2011) Article ID 347072, 10 pages.
- [10] L. C. Bichara, H. E. Lanús, C. G. Nieto, S. A. Brandán. *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 4997-5004.
- [11] D-H. Xia, S-Z. Song, J.-H. Wang, H-C. Bi, Z-W Han, *Acta Phys. Chim. Sin.* 28 (2012) 121-126.