

## EFEECTO DEL ION CITRATO EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA HOJALATA

### Effect of the Citrate ion on the electrochemical behavior of tinfoil

#### RESUMEN

El presente trabajo pretende hacer un aporte al conocimiento del comportamiento electroquímico de recipientes de hojalata en medio del ion citrato y al papel que juega la formación de complejos metálicos solubles en la estabilidad de los recipientes. Todo ello, a través del estudio electroquímico individual de los materiales con los cuales son fabricados los recipientes de hojalata, mediante medidas de polarización potenciodinámicas e impedancia electroquímica.

**PALABRAS CLAVES:** citrato, corrosión, hojalata, polarización potenciodinámica, impedancia electroquímica.

#### ABSTRACT

*The present work tries to make a contribution to the knowledge of the electrochemical behavior of tinfoil containers in the citrate ion medium and the role that plays the soluble metallic complexes formation on the stability of the containers. All that, through individual electrochemical study of the materials which the tinfoil containers are made. Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance measurements are using.*

**KEYWORDS:** Citrate, corrosion, tinfoil, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance.

#### 1. INTRODUCCIÓN

El estaño es un material ampliamente utilizado en la fabricación de envases para el embalaje de alimentos y bebidas debido a su baja toxicidad y buenas propiedades electroquímicas [1-3]. En la fabricación de hojalata para la construcción de envases, el estaño es depositado sobre láminas de acero al carbono mediante electrodeposición, obteniéndose de este modo películas de 0.4  $\mu\text{m}$  de espesor aproximadamente, que le puede conferir al sustrato de acero una protección ante el ataque corrosivo de las soluciones contenidas en el recipiente. Para que exista corrosión, en la mayoría de los casos, es necesario que simultáneamente a la reacción anódica de disolución metálica co-exista la reacción catódica de consumo de electrones. En medios naturales acuosos las reacciones catódicas que se presentan son la reacción de reducción de hidrógeno y la reducción oxígeno [4], sin embargo debido a las condiciones de sellado de los recipientes la disponibilidad de oxígeno es limitada por lo que la reducción de hidrógeno sería la más probable de suceder. El estaño posee un alto sobre potencial de reducción de hidrógeno [1], por lo que dicha reacción sobre la superficie del metal sucede con gran dificultad. Sin embargo cuando el estaño está en contacto con otro metal con bajo sobre potencial de hidrógeno, como el acero, el ataque puede ser acelerado. Esta situación puede presentarse por la presencia de defectos en el depósito de estaño, como poros y discontinuidades debido a fallas

mecánicas, que hacen que co-existan ambos metales en contacto con la solución. En tales condiciones el metal con el menor potencial electroquímico tendrá la tendencia a disolverse mientras que el otro metal tenderá a protegerse [4]. En presencia de oxígeno tanto el estaño como el hierro son termodinámicamente inestables y ambos pueden formar capas de óxidos de relativa capacidad protectora, como  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Se sabe que la calidad protectora de los óxidos de estaño en medios naturales es mayor que la de los óxidos de hierro [1,4], por lo que en principio se esperaría una mayor estabilidad del estaño. Sin embargo tanto el hierro como el estaño pueden formar quelatos y complejos solubles, que limitan su estabilidad y posibilitan la disolución de ambos metales. Harms y colaboradores [5] estudiaron el comportamiento electroquímico del acero de bajo carbono en soluciones naturales de pH 7.2, conteniendo diferentes quelatos. Ellos reportaron que los (O)-ligantes forman fuertes y estables complejos con Fe(III) mientras que con (N)-ligantes los complejos con Fe(II) son más estables. El ion citrato igualmente forma fuertes quelatos con el Fe(III) la formación de complejos solubles con el ion citrato hace que películas de óxidos de hierro difícilmente se formen [6]. Por su parte, el estaño puede formar óxidos bastante estables en la atmósfera o en ambientes acuosos naturales con pHs relativamente neutros. Sin embargo en presencia de sales orgánicas los óxidos del estaño pierden su estabilidad, pasando a ser la forma iónica la más estable. El estaño puede formar

#### PAULA MONTOYA I.

Química  
Estudiante de Doctorado en Ciencias Químicas  
Universidad de Antioquia  
Grupo de Corrosión y Protección  
opami634@udea.edu.co

#### JORGE A. CALDERÓN G.

Ingeniero Metalúrgico, D.Sc.  
Profesor  
Universidad de Antioquia  
Grupo de Corrosión y Protección  
jacalder@udea.edu.co

complejos altamente solubles con los denominados ácidos de las frutas (cítrico, tartárico y málico) [1,7]. En el comportamiento de recipientes de hojalata para el almacenamiento de bebidas y comidas, el oxígeno y los aniones complejantes en el interior de los recipientes compiten por formar especies pasivas, el oxígeno formando óxidos como el SnO y los aniones complejantes formando especies solubles como el  $\text{SnC}_6\text{H}_4\text{O}_7^-$ . La estabilidad de uno u otro compuesto determinará, en último caso, la velocidad de corrosión del recubrimiento de estaño depositado en los recipientes y finalmente la resistencia a la corrosión del empaque y su durabilidad. El objetivo del presente trabajo es aportar al conocimiento del comportamiento electroquímico de recipientes de hojalata que son usados para el empaque de bebidas y alimentos y sobre el papel que juega la formación de complejos metálicos solubles en la estabilidad de los recipientes y en el mejoramiento del desempeño de dichos recipientes una vez puestos en servicio. Todo ello mediante el estudio individual de los materiales con los cuales son fabricados los recipientes de hojalata.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la evaluación del comportamiento frente a la corrosión de los materiales con los cuales se fabrican los envases de hojalata se procedió a trazar curvas de polarización potenciodinámica e impedancia electroquímica. Los ensayos fueron realizados en una celda convencional de 3 electrodos, utilizando como electrodos de trabajo barras metálicas de los materiales puros constituyentes de la hojalata (acero al carbono y estaño). Las barras metálicas fueron embebidas en resina de poliéster insaturado a fin de tener solo el área circular expuesta ( $0.28 \text{ cm}^2$ ) a las soluciones de trabajo. Antes de cada experimento, los electrodos de trabajo fueron pulidos con papel metalográfico grado 600. Como electrodo de referencia fue usado un electrodo de Calomel saturado (ECS) y como electrodo auxiliar una red de platino. Todos los potenciales aquí presentados son referidos al ECS. Como electrolito fueron usadas soluciones  $0.02\text{M}$  de  $\text{NaCl} + x\text{M}$  de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  ( $x= 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8$ ), aciduladas con  $\text{HCl}$  hasta un  $\text{pH}$  de 3.0. Las soluciones fueron preparadas con agua destilada y reactivos grado analítico. Las curvas de polarización potenciodinámicas fueron realizadas a una velocidad de barrido de  $1,666 \times 10^{-4} \text{ V.s}^{-1}$  en sentido anódico partiendo de 300 mV de sobre-tensión catódica respecto al PCA, hasta 300 mV de sobre-tensión anódica por encima del PCA. Antes de dar inicio al barrido en potenciales, se esperó la estabilización de PCA por 60 minutos. Las curvas de impedancia fueron realizadas a PCA y a diferentes potenciales anódicos, en un rango de frecuencias de 60 kHz hasta 5 mHz con una perturbación de 5mV de amplitud. Todos los ensayos electroquímicos se realizaron a temperatura ambiente y en aireación natural. Las curvas de polarización y los ensayos de

impedancia fueron realizados usando un potenciostato-galvanostato PGST-30 Autolab.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

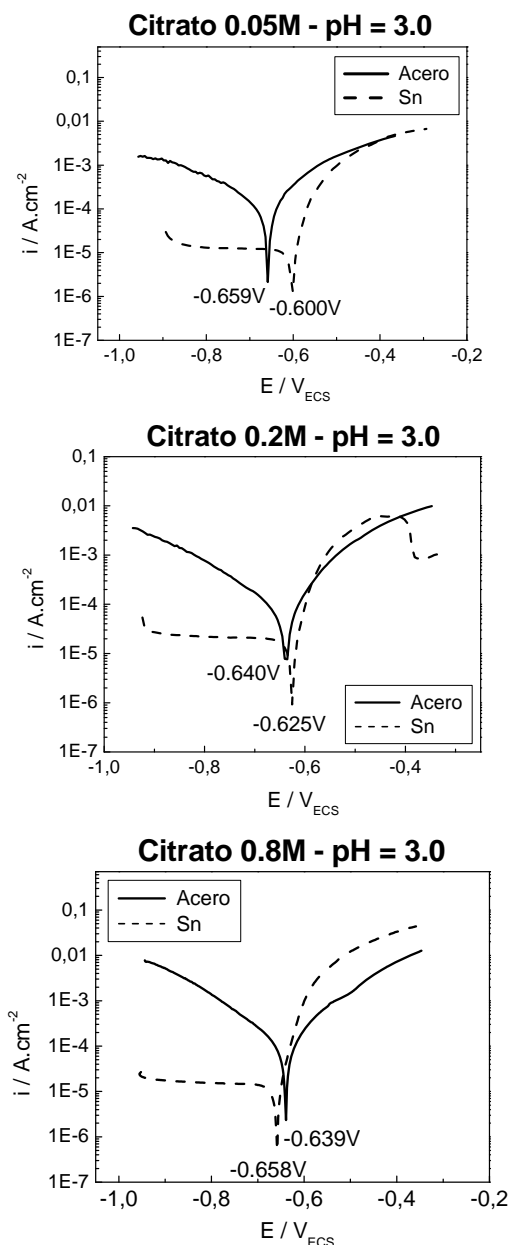
### 3.1. Curvas de polarización

En la Figura 1 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica del estaño y el acero al carbono en soluciones de  $\text{NaCl}$  a  $\text{pH}=3.0$ , con diferente contenido de citrato. Se observa que a medida que se incrementa la concentración de citrato, los potenciales de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) de ambos metales se desplazan en sentidos opuestos, el  $E_{\text{corr}}$  del acero tiende a aumentar, mientras que el  $E_{\text{corr}}$  del estaño a disminuir. Esta tendencia se presenta mas claramente en la Figura 2, en donde se presenta la variación de  $E_{\text{corr}}$  y de la corriente de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ ) con el aumento de citrato en el electrolito. Se observa claramente una disminución del potencial de corrosión del estaño y un aumento del potencial de corrosión del acero con el incremento de la concentración de citrato en la solución. La disminución del potencial de corrosión del estaño es explicado por el efecto complejante que ejerce el citrato sobre los iones de estaño que están en equilibrio con el metal [7-9]. Como lo predice la ecuación de Nernst, la formación de complejos solubles de estaño promovida por la presencia del citrato hace que la concentración iones  $\text{Sn}^{2+}$  en equilibrio con el metal disminuya, llevando consigo una caída en el potencial de corrosión del metal. Por otro lado, el potencial de corrosión del acero tiende a aumentar, hasta llegar a un valor en el que se estabiliza, indicando la posible formación de especies adsorbidas en la superficie del metal que tienden a aumentar su resistencia a la polarización. Estos resultados indican la formación de complejos solubles más estables en el estaño que en el acero, lo cual concuerda con resultados reportados en la literatura [5,8]. Según Harms [5] el citrato tiende a formar complejos solubles más estables con  $\text{Fe}^{3+}$  que con  $\text{Fe}^{2+}$ . Estudiando la disolución del estaño en soluciones de ácidos orgánicos Gouda [8] encontró que a valores de  $\text{pH}$  por debajo de 4, la disolución del estaño está bajo control anódico, esto debido a la habilidad que tienen tales aniones para formar complejos solubles con el estaño.

En el caso del acero, durante la primera etapa de disolución activa del metal (oxidación del hierro a  $\text{Fe}^{2+}$ ), no se observa un efecto de formación de complejos de hierro estables, con el incremento de la concentración de citrato, por lo que, presumiblemente, se forman especies de  $\text{Fe}^{2+}$  adsorbidas sobre la superficie, que conllevan a un aumento del potencial de corrosión del acero.

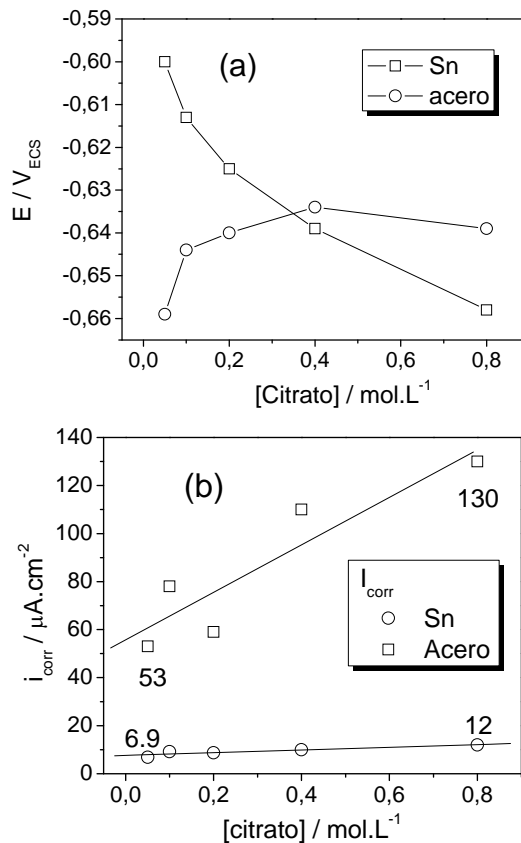
Como todos los experimentos fueron realizados a  $\text{pH}=3.0$ , es de esperarse que la reacción catódica sea la reducción de hidrógeno. De acuerdo a las curvas de polarización obtenidas, la cinética de la reacción catódica

de evolución de hidrógeno es más rápida sobre el acero que sobre el estaño. En el acero se observa una clara polarización por activación, mientras que en el estaño la reacción es inhibida por un alta sobre tensión de hidrógeno [1]. Esto último hace que las corrientes de corrosión en el estaño sean inferiores a las del acero (Figura 2b), lo cual implica que en el caso de la hojalata, para las condiciones evaluadas, la presencia de defectos en el recubrimiento de estaño ocasionaría una rápida corrosión del sustrato de acero, desde que el acero sea anódico respecto al estaño ( $E_{corr,acero} < E_{corr,Sn}$ ).



**Figura 1.** Curvas de polarización potenciodinámica del estaño y el acero al carbono en solución 0,02 M de NaCl y diferentes concentración de citrato, pH = 3.

El hecho de que a bajas concentraciones de citrato el estaño sea catódico respecto al acero, puede atribuirse al bajo poder de complejación que poseen las soluciones diluidas de citrato.



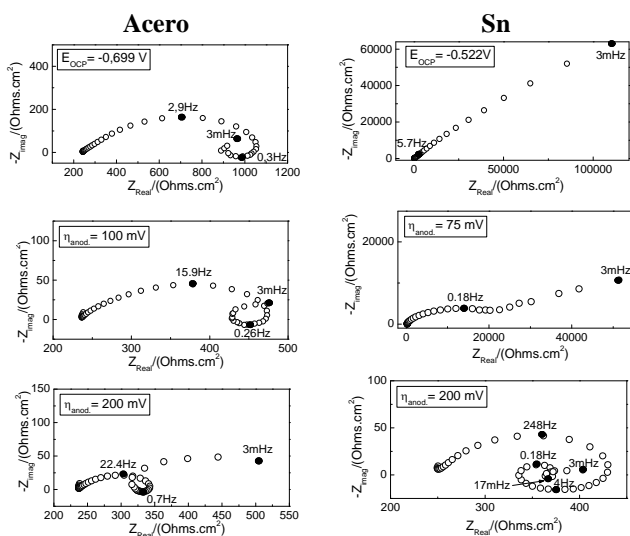
**Figura 2.** Variación de (a) potencial y (b) corriente de corrosión del acero y el estaño con el aumento de la concentración de citrato.

### 3.2. Impedancia electroquímica

La impedancia electroquímica es una herramienta útil para el análisis de los procesos de disolución, adsorción de especies, difusión y de pasivación, que suceden durante la disolución de un metal. En la Figura 3 se presentan los diagramas de impedancia del acero y del estaño en soluciones libres de citrato para diferentes condiciones de sobre potencial anódico.

La impedancia electroquímica para el acero en soluciones libres de citrato, presenta diagramas constituidos por tres arcos. El primero a altas frecuencias (2.9 Hz), relacionado con la carga de la doble capa eléctrica en paralelo con la resistencia de transferencia de carga ( $R_{tc}$ ). El segundo es un arco inductivo, a frecuencias intermedias (0.3 Hz) que puede relacionarse con procesos de disolución del metal y el tercer un arco capacitivo a bajas frecuencias (3 mHz) relacionado con procesos de adsorción de especies [10,11]. Es probable que procesos de difusión de especies disueltas estén acoplados al

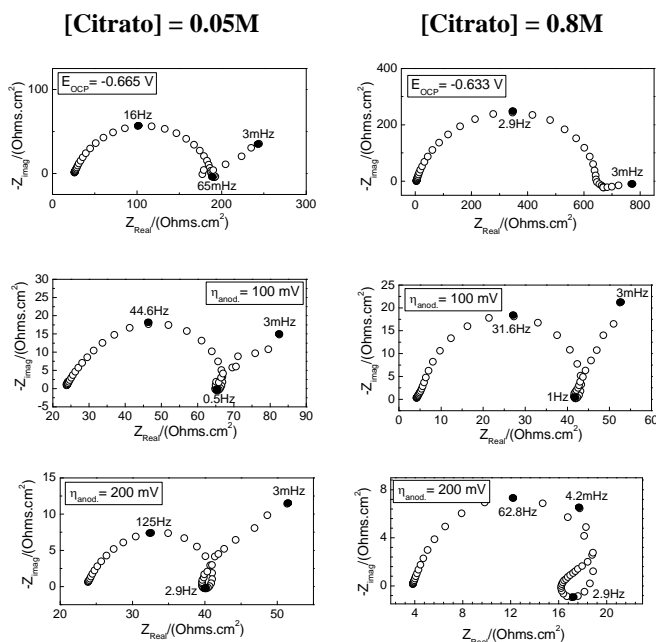
segundo y tercer arcos. Como es de esperarse y de acuerdo a las curvas de polarización, la impedancia disminuye a medida que la polarización se incrementa. Puede observarse que la frecuencia del arco inductivo aumenta cuando aumenta la polarización, esto indica que la disolución es estimulada. No se observa procesos de pasivación del metal, conforme fue observado en los resultados de polarización potenciodinámica. La impedancia del estaño en solución libre de citrato (Figura 3), es diferente a la presentada por el acero. Los diagramas de impedancia del estaño a PCA y bajas polarizaciones muestran acoplamiento entre la doble capa eléctrica en paralelo con la  $R_{tc}$  y procesos de difusión. Luego, a mayor polarización anódica ( $\eta = 200$  mV), se presentan múltiples constantes de tiempo, ya desacopladas. A altas frecuencias, el arco a 248 Hz, corresponde a la carga de la doble capa eléctrica en paralelo con  $R_{tc}$ , a frecuencias intermedias se presenta un arco inductivo y uno capacitivo a 4 y 0.18 Hz, respectivamente. A bajas frecuencias se presentan igualmente un arco inductivo y otro capacitivo a 17 y 3 mHz, respectivamente. Los arcos presentados a intermedias y bajas frecuencias pueden relacionarse a diferentes especies intermediarias que se forman durante la disolución del metal.



**Figura 3.** Impedancia del acero y el estaño en PCA y diferentes sobrepotenciales anódicos en solución libre de citrato.

Según la impedancia electroquímica, el comportamiento del acero en presencia de ion citrato, en términos generales, no difiere mucho del que se presenta cuando hay citrato. Como se observa en la Figura 4, las tres constantes de tiempo observadas en los diagramas sin citrato se presentan igualmente en presencia de citrato. Sin embargo, el arco inductivo que se presenta a frecuencias intermedias en las diferentes condiciones de polarización, disminuye considerablemente cuando hay citrato en el electrolito. Por otro lado, el arco capacitivo a bajas frecuencias tiende a crecer cuando hay citrato. Puede

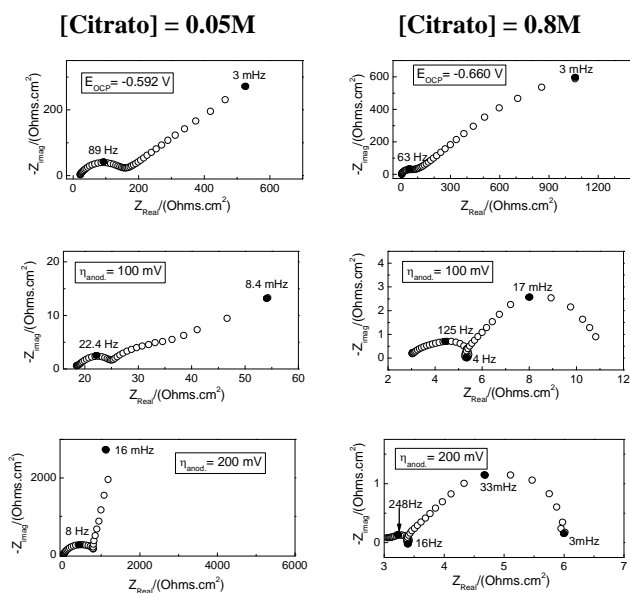
observarse que en presencia de alta cantidad de citrato (0.8M) y altas polarizaciones ( $\eta = 200$  mV), dicho arco tiende a una resistencia negativa, mostrando una tendencia hacia la pasivación del metal. Lo anterior indica que el citrato, en las condiciones de polarización estudiadas, participa de manera leve en la cinética de corrosión del acero, puesto que no aparece ninguna constante de tiempo asociada al ion citrato. Sin embargo, es probable que el citrato contribuya en la formación de especies menos solubles de hierro que se adsorben a la superficie del metal, de acuerdo con la evolución de los arcos capacitivos presentes a bajas frecuencias.



**Figura 4.** Impedancia del acero a 100 y 200 mV de sobre potencial anódico, en soluciones 0.05M y 0.8 M de citrato.

En la Figura 5 se presentan los diagramas de impedancia electroquímica realizados al estaño en presencia de 0.05M y 0.8M de citrato para 100 y 200 mV de polarización anódica. A diferencia de lo que pasa con el acero, el citrato interviene notablemente en la cinética de disolución del estaño. Puede observarse que en presencia de citrato la impedancia disminuye considerablemente, estimulando la disolución del metal. Los diagramas realizados a PCA y en presencia de citrato, muestran un desacople entre los procesos de carga de la doble capa en paralelo con  $R_{tc}$  y procesos de difusión de especies. A altas concentraciones de citrato (0.8M) diferentes condiciones de polarización (100 y 200 mV), se observa el apareamiento de un arco inductivo a frecuencias intermedias (4 Hz y 16 Hz) que puede ser asociado a procesos de disolución de especies. El arco inductivo a 4 Hz, fue evidenciado a altas polarizaciones (200 mV) sin la presencia de citrato y no fue observado en soluciones con baja concentración de citrato. De esta manera, la impedancia electroquímica está mostrando que solo altas

concentraciones de citrato puede estimularse la disolución del estaño, corroborando lo observado mediante las curvas de polarización.



**Figura 5.** Impedancia del estaño a 100 y 200 mV de sobre potencial anódico, en soluciones 0.05M y 0.8 M de citrato.

A bajas concentraciones de citrato, debido al bajo poder de complejación que ese tiene, los iones de estaño liberados durante la disolución, forman especies poco solubles que se adsorbe o precipitan sobre la superficie del metal, creando posiblemente una barrera resistiva. Especies adsorbidas sobre la superficie del estaño en presencia de citrato han sido reportadas en la literatura como precursoras de películas pasivas e inhibidoras del picado [12,13]. Esto puede ser visto en los diagramas de impedancia a 0.05M de citrato, en donde la resistencia a la polarización, leída en límite de bajas frecuencias, tiende a crecer considerablemente. Por otro lado, a mayores concentraciones de citrato (0.8M), los diagramas de impedancia muestran a frecuencias intermedias, un arco inductivo asociado a la disolución del metal, procesos de difusión de especies y una resistencia a la polarización muy pequeña, comparada con la obtenida en soluciones libres y con bajo contenido de citrato, que puede ser leída al extrapolar el límite de bajas frecuencias hacia el eje real de la impedancia, mostrando valores de 12 y 6  $\text{Ohm.cm}^{-2}$ , a sobrepotenciales de 100 y 200 mV, respectivamente.

#### 4. CONCLUSIONES

- A altas concentraciones, el ion citrato ejerce un notable efecto de despolarización anódica sobre el estaño, por la formación de complejos solubles y estables. Esto hace que el estaño se torne anódico respecto al acero,

posibilitando su actuación como ánodo de sacrificio en recipientes de hojalata.

- A bajas concentraciones el citrato no actúa como despolarizador anódico debido al bajo poder de complejación que presenta en tales condiciones.

- Existe una relación lineal entre las corrientes de corrosión del acero y del estaño y el aumento de la concentración de ion citrato.

- Las bajas corrientes de corrosión vistas en el estaño se deben al control catódico que ejerce el alto sobrepotencial de hidrógeno sobre el estaño.

- La protección anticorrosiva de recipientes de hojalata en soluciones de citrato a bajos valores de pH, solo es posible si existe una alta concentración de citrato, que haga al estaño anódico respecto al sustrato de acero. En tales condiciones, el estaño se disolverá a muy baja velocidad, debido al alto sobrepotencial de hidrógeno, posibilitando la protección del sustrato por largo tiempo. Si la condición anódica del estaño no se presenta, el sustrato de acero se corroerá muy rápidamente, debido a la alta corriente de corrosión asociada a este metal en tales condiciones.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Universidad de Antioquia, a PRODENVASES-CROWN y al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) por el apoyo financiero.

#### N. BIBLIOGRAFÍA

- [1] T.P. Murphy, in *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2th Edition, Ed: R. Winston Revie. John Wiley & Sons, New York. p. 858, 2000.
- [2] J. C. P. White, "Predictive testing of internally coated food cans" *J. Corrosion Science and Engineering*, Vol 2, paper 27, pp. 1-18, 1999.
- [3] P. E. M. Bernardo, J. L. C. Dos Santos, N. G. Costa, "Influence of the lacquer and end lining compound on the shelf life on the steel beverage can", *Prog. Org. Coat.* 54, pp 34-42, 2005.
- [4] D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion" Ed: David Johnstone, Macmillan Publishing Company, New York, p. 5, 1992.
- [5] H. Harms, H.-P. Volkland, G. Repphun, A. H., O. Wanner, A. J.B. Zehnder, "Action of chelators on solid iron in phosphate-containing aqueous solutions", *Corros. Sci.* 45, pp 1717-1732, 2003.
- [6] S. Modiano, C. S. Fugivara and A. V. Benedetti, "Effect of citrate ions on the electrochemical behaviour of low-carbon steel in borate buffer solutions" *Corros.Sci.* 46, pp 529-545, 2004.
- [7] S.S. Abdel Rehima, S.M. Sayyah, M.M. El Deeb, "Corrosion of tin in citric acid solution and the effect of some inorganic anions" *Materials Chemistry and Physics* 80, pp 696-703, 2003.

- [8] V.K. Gouda, E.N. Rizkalla, S. Abd El-Wahab and EM. Ibrahim, "Corrosion behaviour in organic acid solutions—I. Tin electrode" *Corros. Sci.*, Vol 21, pp 1-15, 1981.
- [9] G. Bombara, N. Azzetti And G. Baudo, "Electrochemical evaluation of the corrosion behaviour of tinplate", *Corros. Sci.* 10, pp 847-856, 1970.
- [10] Michel Keddad, Oscar Rosa Mattos, and Hisasi Takenouti, "Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance. I. Experimental Results and Reaction Model", *J. Electrochem. Soc.* Vol. 128, pp. 257-266, 1981.
- [11] Michel Keddad, Oscar Rosa Mattos, and Hisasi Takenouti, "Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance. II. Determination of the Reaction Model", *J. Electrochem. Soc.* Vol. 128, pp. 266-274, 1981.
- [12] C.M.V.B. Almeida, B.F. Giannetti, "Inhibiting effect of citric acid on the pitting corrosion of tin", *J. Appl. Electrochem.* Vol. 29, pp. 123-128, 1999.
- [13] C.M.V.B. Almeida, B.F. Giannetti, "Protective film growth on tin in perchlorate and citric acid electrolytes", *Mat. Chem. Phys.* 69, pp. 261-266, 2001.