



**ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΠΕΡΙΕΚΤΩΝ
ΕΠΙΚΑΣΣΙΤΕΡΩΜΕΝΟΥ ΧΑΛΥΒΑ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΚΙΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ
ΤΡΥΓΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ**

ΔΑΟΥΛΑ ΧΑΪΔΩ

Υποβολή εργασίας στα πλαίσια του Σεμιναρίου μετά από εμπειριστατωμένη αναδρομή των βιβλιογραφικών δεδομένων και προηγούμενη παρουσίαση της με τη χρησιμοποίηση των πολυμέσων που διαθέτει το τμήμα.

ΙΟΥΝΙΟΣ 2009

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή.....	2
2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	3
2.1. Μεταλλική συσκευασία (κονσέρβα).....	3
2.2. Διάβρωση.....	4
2.2.1. Ορισμός διάβρωσης.....	5
2.2.2. Είδη διάβρωσης.....	5
2.2.3. διαγράμματα ισορροπίας δυναμικού-pH ή POURBAIX.....	7
2.2.4. διάβρωση αλακάριστων κονσερβών λευκοσιδήρου.....	9
2.3 Επίδραση οργανικών οξέων στη διάβρωση των αλακάριστων κονσερβών λευκοσιδήρου.....	11
3. Συμπεράσματα.....	15
4. Βιβλιογραφία.....	16

Εισαγωγή

Όταν ο λευκοσίδηρος χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά πριν από 170 χρόνια για την κατασκευή των κονσερβών σημειώθηκαν πολλές περιπτώσεις δηλητηριάσεων εξ αιτίας της κατανάλωσης μεγάλων ποσοτήτων μετάλλου μαζί με το προϊόν που περιείχε ο περιέκτης. Από τότε όμως η ποιότητα του λευκοσιδήρου βελτιώθηκε σημαντικά με αποτέλεσμα να αποτελεί πολύ μικρό κίνδυνο τροφικών δηλητηριάσεων. Παλιότερα το μέγιστο επιτρεπτό όριο ασφάλειας για το διαλυόμενο Sn μέσα στον περιέκτη ήταν η συγκέντρωση των 250mg/kg. Επί του παρόντος το όριο σε πολλές χώρες έχει κατέβει στα 150 mg/kg και πιθανώς στο μέλλον να κατέβει και άλλο. Κάτω από κανονικές συνθήκες κονσερβοποίησης συνήθως η συγκέντρωση του διαλυόμενου κασσιτέρου δεν υπερβαίνει τα 50 mg/kg την πάροδο πολλών μηνών από την κονσερβοποίηση. ([Blunden & Wallace, 2003](#))

Ο κασσίτερος, ένα χημικώς ενεργό μέταλλο, αντιδρά σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον αλλά είναι σχετικά ανθεκτικός σε ουδέτερα ή σχετικά ουδέτερα μέσα. Η διάβρωση των μετάλλων σε υδατικά διαλύματα είναι ηλεκτροχημικής φύσης. Περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου από την διεπιφάνεια μεταξύ του μετάλλου και του άμεσου περιβάλλοντός του. Το μέσο αγωγής είναι ένας ηλεκτρολύτης που επιτρέπει την κίνηση των ιόντων. Όταν ένα μέταλλο διαβρώνεται άτομα του μετάλλου διαχέονται από την επιφάνειά του ως κατιόντα αφήνοντας πάνω στην επιφάνειά του περίσσεια ηλεκτρονίων. Η διάλυση αυτή του μετάλλου αναφέρεται ως ανοδική αντίδραση και η επιφάνεια στην οποία λαμβάνει χώρα ονομάζεται άνοδος.

Ένας σχετικά μεγάλος αριθμός ερευνητών έχει εστιάσει το ενδιαφέρον του στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά του Sn παρουσία οργανικών οξέων. Τα οργανικά αυτά οξέα είναι φυσικό να βρίσκονται στα κονσερβοποιημένα τρόφιμα και να συμμετέχουν άμεσα στην ηλεκτροχημική διάβρωση του Sn. ([Jafarian, 2008](#))

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η μελέτη της συμπεριφοράς του κασσιτέρου ως προς τη διάβρωση σε καθαρά διαλύματα κιτρικού και τρυγικού οξέος αντίστοιχα με ηλεκτροχημικές τεχνικές.

2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1. Μεταλλική συσκευασία (κονσέρβα)

Η μεταλλική συσκευασία εξασφαλίζει τη συντήρηση των συσκευασμένων προϊόντων για μεγάλο χρονικό διάστημα χάριν της αντοχής του υλικού συσκευασίας και της στεγανότητας που εξασφαλίζει έναντι των παραγόντων του περιβάλλοντος. Το σπουδαιότερο είδος μεταλλικής συσκευασίας αποτελούν οι κονσέρβες. Μέταλλα που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή υλικών συσκευασίας για τα τρόφιμα είναι ο σίδηρος, ο κασσίτερος, το χρώμιο, το αλουμίνιο και πολύ περιορισμένα ο χαλκός. Ο σίδηρος με τον κασσίτερο χρησιμοποιούνται στην κατασκευή του λευκοσίδηρου. (Μπλούκας, 2004)

Ο λευκοσίδηρος, κοινός τενεκές (tinplate), αποτελεί ένα από τα παλαιότερα υλικά συσκευασίας τροφίμων, και εξακολουθεί να αποτελεί ένα σύγχρονο υλικό συσκευασίας ακόμη και σήμερα γιατί συνδυάζει χημικά, μηχανικά και οικονομικά πλεονεκτήματα. Είναι εμφανίσιμος, φτηνός, ελαφρός και ανθεκτικός. (Καρακασίδης, 1989)

Επίσης, ο λευκοσίδηρος, αποτελείται από επικασσιτερωμένο φύλλο μαλακού σιδήρου, πάχους 0,15 – 0,5 mm, με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα (0,03 – 0,13%), το οποίο είναι κολλημένο και από τις δύο πλευρές του με λεπτό στρώμα κασσιτέρου, πάχους 0,4- 2,5 μm. (Robertson, 1993)

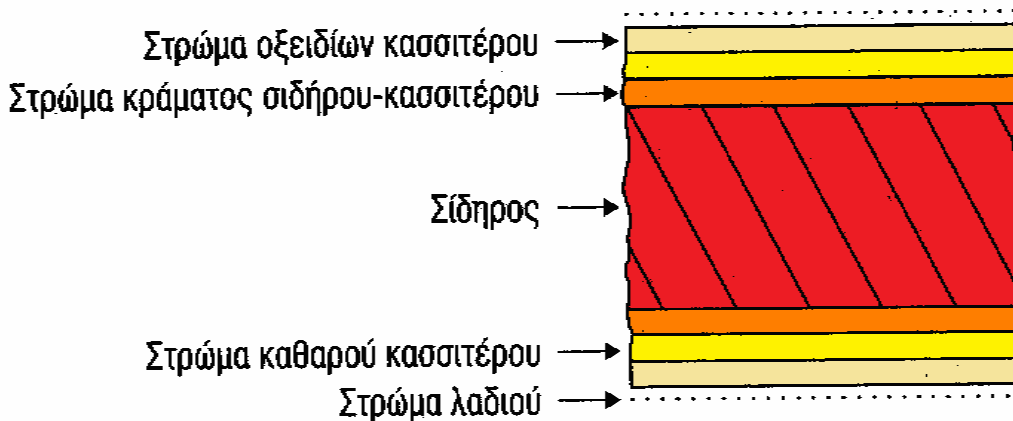
Το πάχος του λευκοσίδηρου που χρησιμοποιείται για την κατασκευή κουτιών για τρόφιμα και ποτά, κυμαίνεται από 0,14 μέχρι 0.41 mm.

Ο ηλεκτρολυτικά παρασκευασμένος λευκοσίδηρος είναι ένα «σάντουιτς», το οποίο αποτελείται από εννέα στρώματα² (σχήμα 1). (Robertson, 1993)

Τα στρώματα είναι τα ακόλουθα:

- 1) Ο χάλυβας (ο οποίος αποτελεί τον πυρήνα του σάντουιτς).
- 2) Το κράμα σιδήρου – κασσιτέρου (FeSn₂)
- 3) Ο ελεύθερος κασσίτερος
- 4) Το στρώμα παθητικοποίησης και
- 5) Το στρώμα του λαδιού.

Τα ίδια στρώματα κατ' αντίστροφη φορά, υπάρχουν και από την άλλη πλευρά του χάλυβα. Κατά την χρησιμοποίηση λακαρισμένων κουτιών, η λάκκα απλώνεται πάνω στο λάδι, που υπάρχει πάνω από το στρώμα παθητικοποίησης. (Καρακασίδης, 1989)



Σχήμα 1. Δομή της εγκάρσιας τομής του ηλεκτρολυτικού λευκοσιδήρου. (Robertson, 1993; Tselesh, 2007; Μπλούκας 2004)

Χημική σύνθεση. Η αντοχή του σιδήρου στη διάβρωση έχει πολύ μεγάλη σημασία για τις κονσέρβες από λευκοσίδηρο, επειδή ο κασσίτερος με την πάροδο του χρόνου μπορεί να απομακρυνθεί και να αφήσει εκτεθειμένο το χάλυβα στην επίδραση του συσκευασμένου προϊόντος. Η αντοχή του σιδήρου στη διάβρωση εξαρτάται από τη χημική του σύνθεση. Με βάση τη χημική τους σύνθεση διακρίνονται τέσσερις τύποι σιδήρου που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή κονσερβών και δοχείων λευκοσιδήρου. Αυτοί οι τύποι είναι ο L, MR, N και D. (Robertson, 1993)

2.2. ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Οι δράσεις που οδηγούν στη διάβρωση όλων των υλικών είναι φυσικές, μηχανικές, χημικές, ηλεκτροχημικές, βιολογικές επεμβάσεις.

Όλα τα τρόφιμα αλληλεπιδρούν με την εσωτερική επιφάνεια του μεταλλικού περιέκτη στον οποίο συσκευάζονται. Αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης αυτής είναι η διάβρωση του μεταλλικού περιέκτη. Σε αυτή την περίπτωση με τον όρο **διάβρωση** εννοούμε την καταστροφή (αποσύνθεση) ενός μετάλλου, η οποία είναι αποτέλεσμα ηλεκτροχημικών αντιδράσεων με το περιβάλλον του. Η διάβρωση του μεταλλικού

περιέκτη έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά μετάλλων στο συσκευασμένο τρόφιμο. Αυτά είναι δυνατόν να υποβαθμίσουν την εμφάνιση, την οσμή και τη γεύση του προϊόντος, με συνέπεια να περιορίζεται η διάρκεια συντήρησης του, και να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία του καταναλωτή. Σε ορισμένες περιπτώσεις η διάβρωση μπορεί να προκαλέσει και την καταστροφή του ίδιου του περιέκτη, με αποτέλεσμα τη διαρροή του προϊόντος. Για το λόγο αυτό επιβάλλεται η λήψη των απαραίτητων μέτρων προκειμένου να αποφευχθεί η διάβρωση των μεταλλικών μέσων συσκευασίας. (Μπλούκας, 2004)

2.2.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Ο γενικός ορισμός για τη διάβρωση, όπως προκύπτει από τον συνδυασμό των ορισμών που δόθηκαν στα πλαίσια του Διεθνούς Συμβουλίου για την Διάβρωση (International Corrosion Council), της Ευρωπαϊκής Ομοσπονδίας Διάβρωσης (European Federation of Corrosion), είναι ο ακόλουθος:

«Διάβρωση είναι κάθε αυθόρμητη, ακόμη και εκβιασμένη, χημικής, ηλεκτροχημικής, φυσικής, μηχανικής, βιολογικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας [εξωτερικής και εσωτερικής(πόροι)] των υλικών, που οδηγεί σε απώλεια υλικών».

Για τα μέταλλα: «**διάβρωση**» είναι η αντίδραση ενός μετάλλου ή κράματος με το περιβάλλον του, προς σχηματισμό μιας μεταλλικής ένωσης, η οποία μπορεί να είναι στερεή ή να διαλυθεί στο διαβρωτικό μέσο. (Σκουλικίδης, 2000)

2.2.2. ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Όταν ένα μέταλλο έρθει σε επαφή με ένα υλικό με το οποίο μπορεί να αντιδράσει τότε αρχίζει μία διεργασία που το αποτέλεσμά της είναι λίγο πολύ καταστροφικό για το μέταλλο. (Αντωνόπουλος 1984).

Οι κυριότεροι τύποι διάβρωσης είναι οι εξής:

1. ομοιόμορφη (uniform)

2. σημειακή ή βελονοειδή (pitting)
3. μεταξύ κρυσταλλιτών ή περικρυσταλλική (intergranular)
4. εκλεκτική (selective leaching)
5. διάβρωση με σχισμές (crevice)
6. διάβρωση εξαιτίας τάσεων (stress corrosion)
7. γαλβανική διάβρωση (galvanic)
8. σπηλαιώδης διάβρωση

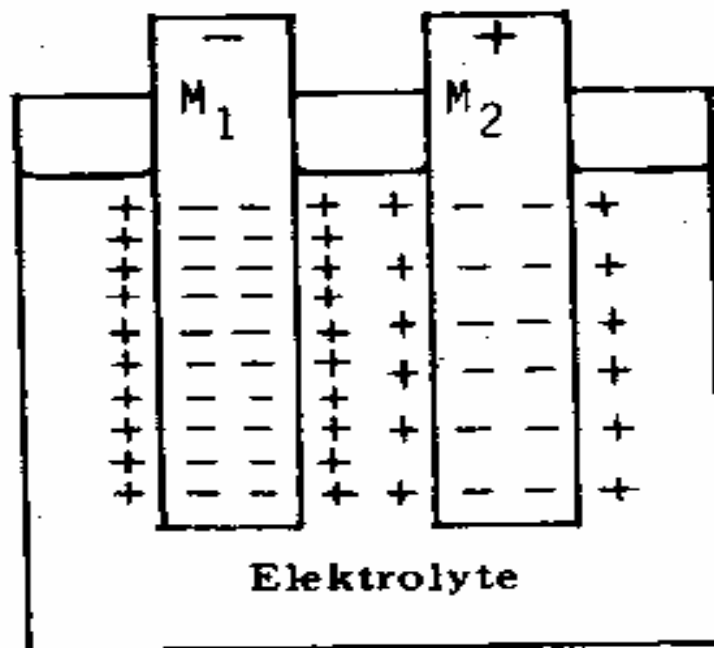
(Sastri, 1998)

γαλβανική διάβρωση. Η γαλβανική διάβρωση αποτελεί μία ηλεκτροχημική δράση η οποία λαμβάνει μέρος όταν ένα μέταλλο έρχεται σε ηλεκτρική επαφή με ένα άλλο ευγενέστερο μέταλλο, όταν αυτά βυθίζονται στο ίδιο διαβρωτικό μέσο αποκαλούμενο ως ηλεκτρολύτη (σχήμα 2). Έτσι, δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο, αναπτύσσεται ηλεκτρικό δυναμικό μεταξύ των δύο μετάλλων και δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα με αποτέλεσμα να εμφανίζεται το φαινόμενο της διάβρωσης. Το λιγότερο ευγενές μέταλλο το οποίο αποτελεί την άνοδο και είναι και το λιγότερο ανθεκτικό θα διαβρώσει, ενώ το ευγενέστερο μέταλλο το οποίο αποτελεί την κάθοδο και είναι και το πιο ανθεκτικό θα προστατευθεί. Το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης επηρεάζεται σημαντικά από την ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων (πίνακας 1) και την αγωγιμότητα του ηλεκτρικού ρεύματος. (Davis, 2001)

Πίνακας 1. Ηλεκτροχημική σειρά των κυριότερων μετάλλων στους 25 °C. (Schweitzer, 2006; Αντωνόπουλος, 1986)

Όνομα	Σύμβολο ιόντος	Κανονικό δυναμικό (V)
Κάλιο	K ⁺	- 2,925
Νάτριο	Na ⁺	- 2,714

Μαγνήσιο	Mg^{2+}	- 2,360
Αλουμίνιο	Al^{3+}	- 1,660
Ψευδάργυρος	Zn^{2+}	- 0,762
Χρώμιο	Cr^{3+}	- 0,710
Σίδηρος	Fe^{2+}	- 0,440
Κασσίτερος	Sn^{2+}	- 0,141
Μόλυβδος	Pb^{2+}	- 0,126



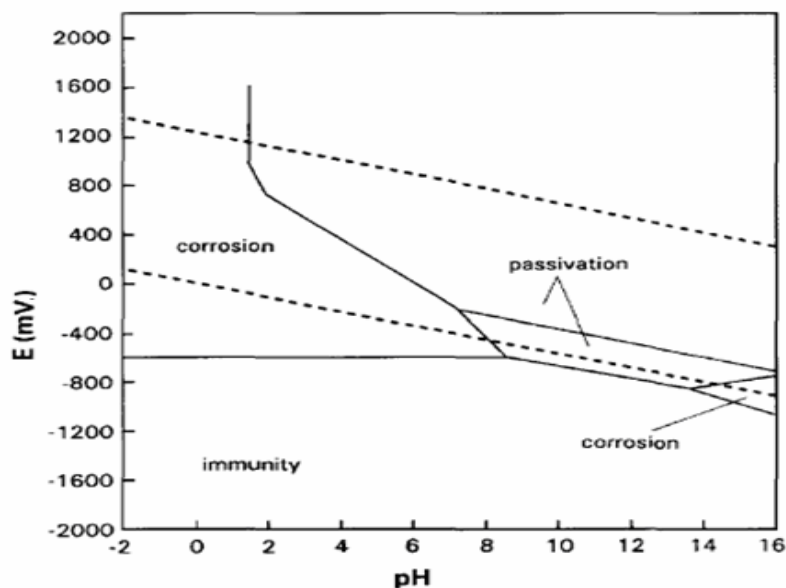
Σχήμα 2. σχηματική απεικόνιση γαλβανικού στοιχείου. (FAO, 1986)

2.2.3. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ – pH (HEΔ -pH) ή POUРBAIX

Τα διαγράμματα Pourbaix ή αλλιώς διαγράμματα ισορροπίας δυναμικού – pH (με συντεταγμένες δυναμικού - pH) παρουσιάζουν τη θερμοδυναμική των φαινομένων της διάβρωσης. Προκύπτουν από την εξίσωση του Nernst και από τη διαλυτότητα των προϊόντων αποικοδόμησης και των σταθερών ισορροπίας της αντίδρασης. Είναι ένας σχεδιασμός των περιοχών της διάβρωσης, της παθητικοποίησης και της μη προσβολής (σταθερότητας) όπως αυτές εξαρτώνται από το δυναμικό του ηλεκτροδίου και του pH.

Λαμβάνουν υπόψη τους όλες τις χημικές και ηλεκτροχημικές ισορροπίες των μετάλλων σε συνάρτηση με το νερό και δείχνουν ποια προϊόντα διάβρωσης δημιουργούνται από ένα μέταλλο σε καθορισμένες συνθήκες. Δείχνουν γραφικά ποιες αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων, πρωτονίων και συνδυασμός αυτών ευνοούνται θερμοδυναμικά για ένα δεδομένο σύστημα μετάλλου – διαλύματος. Επομένως δείχνουν περιοχές σταθερότητας, παθητικοποίησης και διάβρωσης και τις συνθήκες στις οποίες είναι επιτρεπτές θερμοδυναμικά μεταβολές. (Sastri, 1998)

Στο σχήμα 3 παρουσιάζεται το διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Fe – H₂O στους 25 °C όπου φαίνονται οι περιοχές μη προσβολής (immunity), διάβρωσης (corrosion) και παθητικότητας (passivation). Κάθε γραμμή στο διάγραμμα αντιπροσωπεύει μία αντίδραση. (Wet & Sandenbergh, 1993)



Σχήμα 3. Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Fe –H₂O στους 25 °C (Wet & Sandenbergh, 1993)

2.2.4. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΛΑΚΑΡΙΣΤΩΝ ΚΟΝΣΕΡΒΩΝ ΛΕΥΚΟΣΙΔΗΡΟΥ

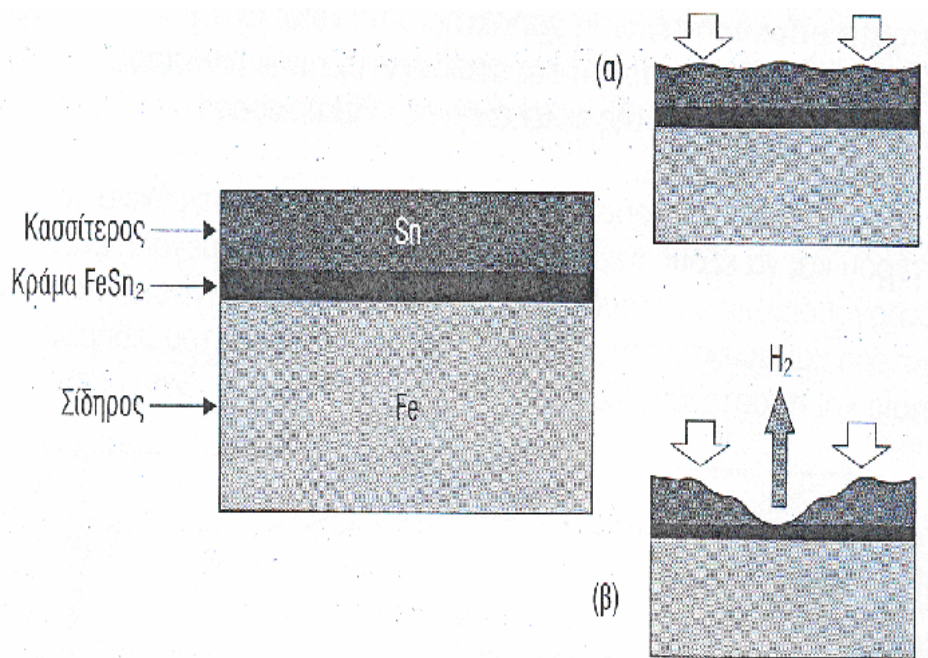
Στις αλακάριστες κονσέρβες λευκοσιδήρου, ο σίδηρος καλύπτεται και από τις δύο επιφάνειες με στρώμα κασσιτέρου. Στις κονσέρβες αυτές διακρίνουμε δύο περιπτώσεις διάβρωσης:

- A) τη διάλυση του κασσιτέρου, που οδηγεί στην αποκασσιτέρωση και
- B) τη διάλυση του σιδήρου, που οδηγεί σε διάβρωση με βελονισμό.

Όταν στην επικασσιτέρωση της εσωτερικής επιφάνειας της κονσέρβας υπάρχουν ασυνέχειες από πόρους, αμυχές ή εκδορές, με τρόπο ώστε ο σίδηρος να είναι εκτεθειμένος και να έρχεται σε επαφή με το περιεχόμενο προϊόν, τότε δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο μεταξύ του σιδήρου και του κασσιτέρου. Στο γαλβανικό αυτό στοιχείο το μέταλλο που ενεργεί ως άνοδος (αρνητικό ηλεκτρόδιο) διαλύεται και προστατεύει την κάθοδο (θετικό ηλεκτρόδιο). (Gray et al., 1987)

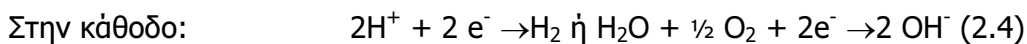
Όμως το είδος της διάβρωσης που θα λάβει χώρα σε μία αλακάριστη κονσέρβα λευκοσιδήρου εξαρτάται από τη φύση του συσκευασμένου προϊόντος, η οποία καθορίζει αν ο κασσίτερος ενεργεί ως άνοδος ή ως κάθοδος. Ορισμένα συστατικά των τροφίμων σχηματίζουν με τον κασσίτερο διαλυτά σύμπλοκα. Αυτά μειώνουν τη δραστηριότητα των ιόντων Sn²⁺ με τα οποία ο κασσίτερος βρίσκεται σε ισορροπία, με αποτέλεσμα να αντιστρέφεται η ηλεκτροχημική σειρά μεταξύ κασσιτέρου και σιδήρου. (Gray et al., 1987)

1. Αποκασσιτέρωση. Κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό της κονσέρβας, τις περισσότερες φορές ο κασσίτερος ενεργεί ως άνοδος με αποτέλεσμα να διαλύεται και να προστατεύει το σίδηρο που ενεργεί ως κάθοδος (σχήμα 4). (Ahmand, 2006)



Σχήμα 4. Αποκασσιτέρωση αλακάριστων κονσερβών. α) κανονική, β) ταχεία (Μπλούκας, 2004)

Η διάλυση του κασσιτέρου έχει ως αποτέλεσμα την αποκασσιτέρωση της κονσέρβας κατά την οποία λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις:



Η αποκασσιτέρωση των αλακάριστων κονσερβών διακρίνεται σε κανονική και ταχεία.

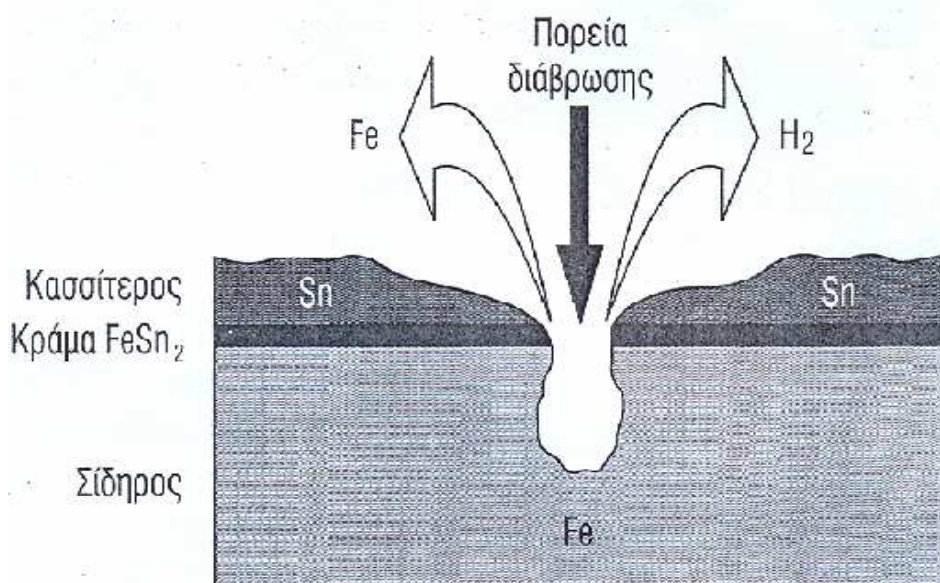
Η **κανονική αποκασσιτέρωση** χαρακτηρίζεται από βραδεία μεταφορά κασσιτέρου στο προϊόν. Λαμβάνει χώρα: α) σε προϊόντα με χαμηλό pH, όπως οι κονσέρβες φρούτων, εσπεριδοειδών, ροδάκινου και βερίκοκου, που είναι πλούσια σε τρυγικό, κιτρικό και οξαλικό οξύ και β) σε προϊόντα πλούσια σε θειούχα αμινοξέα, όπως διάφορα λαχανικά, κρέας, ψάρια και γαλακτοκομικά προϊόντα. (Gray et al., 1987; Μπλούκας, 2004)

Η **ταχεία αποκασσιτέρωση** στις αλακάριστες κονσέρβες συμβαίνει, όταν: α) το στρώμα του κασσιτέρου στο λευκοσίδηρο είναι πολύ λεπτό, β) το προϊόν είναι έντονα διαβρωτικό και γ) στο προϊόν απαντούν επιταχυντές διάβρωσης, κυρίως νιτρικά, ανθοκυανίνες που χρωματίζουν έντονα το προϊόν. Χαρακτηριστικά προϊόντα στα οποία συμβαίνει ταχεία αποκασσιτέρωση αποτελούν τα προϊόντα της ντομάτας, ο χυμός

λεμονιού, τα μούρα, οι φράουλες, τα πράσινα φασολάκια, το σπανάκι και το σπαράγγι. (Gray et al., 1987)

Διάβρωση με βελονισμό. Αν κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό της κονσέρβας ο κασσίτερος ενεργεί ως κάθοδος (θετικό ηλεκτρόδιο), τότε παραμένει ανέπαφος, ενώ ο σίδηρος διαλύεται και η κονσέρβα διαβρώνεται με βελονισμό (σχήμα 5). (Turner, 1998)

Η διάβρωση των αλακάριστων κονσερβών με βελονισμό λαμβάνει χώρα: α) σε προϊόντα με έντονη διαβρωτική ικανότητα, όπως τα προϊόντα σε άλμη και ξίδι, β) στα αεριούχα αναψυκτικά, ιδιαίτερα αυτά τα οποία στη σύνθεσή τους περιέχουν φωσφορικό οξύ και γ) στις κονσέρβες αχλαδιών και προϊόντων που περιέχουν αχλάδι. (Gray et al., 1987)



Σχήμα 5. Διάβρωση αλακάριστης κονσέρβας με βελονισμό. (Μπλούκας, 2004)

2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΑΛΑΚΑΡΙΣΤΩΝ ΚΟΝΣΕΡΒΩΝ ΛΕΥΚΟΣΙΔΗΡΟΥ

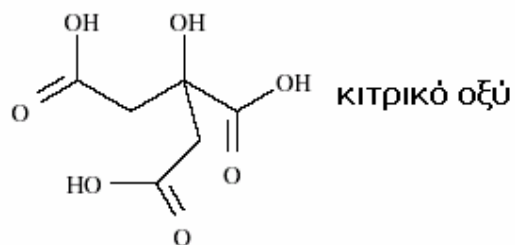
Από τα οργανικά οξέα που απαντούν στα τρόφιμα τα πλέον διαβρωτικά είναι το οξικό και το γαλακτικό οξύ. Όμως, τα καθαρά διαλύματα των οργανικών οξέων είναι λιγότερο διαβρωτικά από τους χυμούς φρούτων που περιέχουν τα ίδια οργανικά οξέα. Αυτό σημαίνει ότι στους χυμούς φρούτων απαντούν διάφοροι καθοδικοί αποπολωτές οι οποίοι ενισχύουν τη διαβρωτική δράση των οργανικών οξέων. (Rehim et al., 2006)

Τα οργανικά οξέα (όπως οξαλικό, κιτρικό, τρυγικό, μηλικό) σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα ιόντα κασσιτέρου έτσι διαλύουν την επικασσιτέρωση του λευκοσίδηρου με αποτέλεσμα τη διάβρωσή του. Στον πίνακα 2 δίνεται η περιοχή του pH στην οποία μερικά οργανικά οξέα σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τον κασσίτερο. (Rehim et al., 2006)

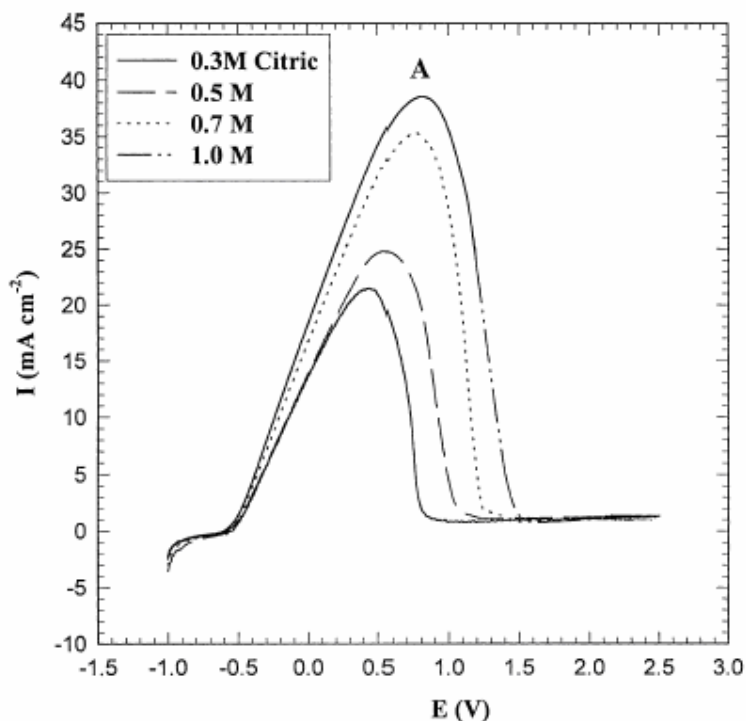
Πίνακας 2. Περιοχή του pH στην οποία δίνουν σταθερά σύμπλοκα μερικά από τα οργανικά οξέα (Καρακασίδης, 1989; Jafarian, 2008)

Οξύ	Περιοχή pH	Σύμπλοκο
Οξαλικό	2,0 – 3,6	SnL
Κιτρικό	2,1 – 4,0	SnL ₂
Τρυγικό	2,0 – 4,0	SnL
Μηλικό	2,0 – 3,6	SnL

Κιτρικό οξύ με χημικό τύπο (C₆H₈O₇) και συντακτικό ο οποίος δίνεται στο σχήμα 6: Η επίδραση της συγκέντρωσης του κιτρικού οξέος στη διάλυση του κασσιτέρου στους 30 °C παρουσιάζεται στις καμπύλες πόλωσης στο σχήμα 7. Παρατηρείται ότι με αύξηση της συγκέντρωσης κιτρικού οξέος αυξάνεται η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος, άρα συμπεραίνουμε ότι τα ιόντα κιτρικού άλατος επιταχύνουν τη διάλυση του κασσιτέρου. Η επίδραση αυτή οφείλεται στην προσρόφιση των ιόντων του κιτρικού άλατος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου του κασσιτέρου και το σχηματισμό συμπλόκων διαλυτού SnL₂ όπως αναφέραμε και παραπάνω. (Rehim et al., 2003)



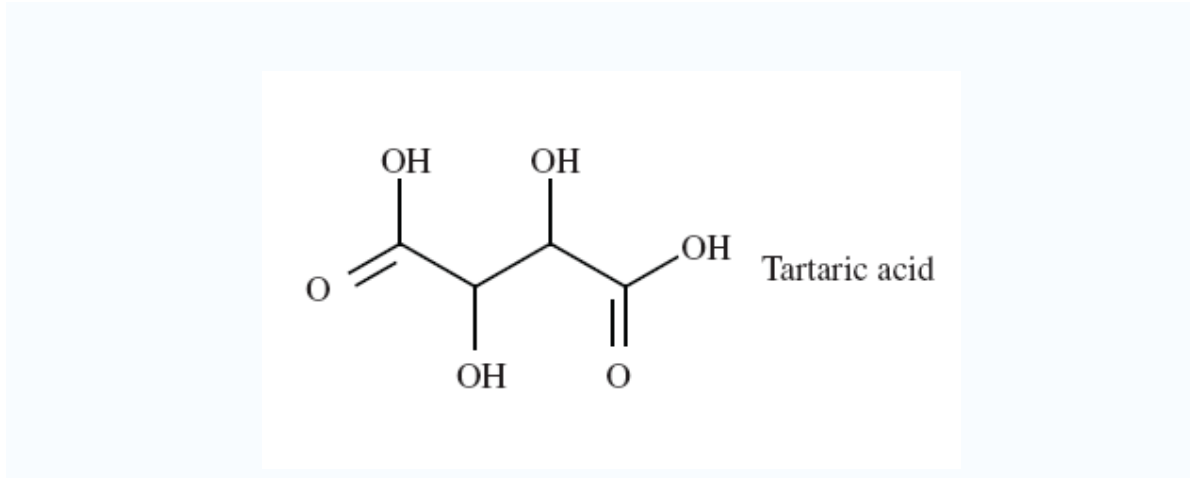
Σχήμα 6. Συντακτικός τύπος κιτρικού οξέος (Liu & Oliveira, 2007)



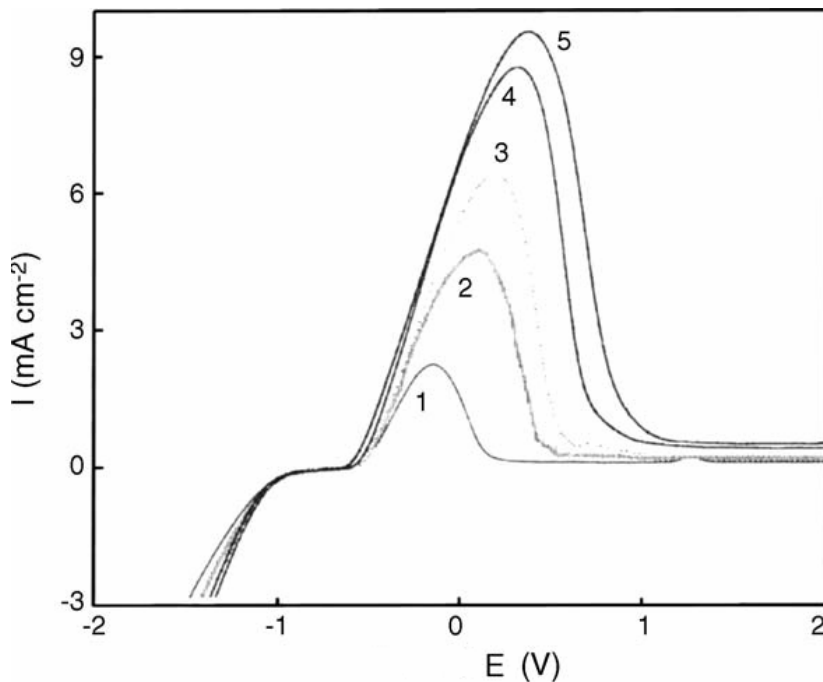
Σχήμα 7. Καμπύλες πόλωσης του κασσιτέρου στους 30 °C στις διάφορες συγκεντρώσεις κιτρικού οξέος (Rehim et al., 2003)

Τριγικό οξύ με χημικό τύπο (C₄H₆O₆) και συντακτικό ο οποίος δίνεται στο σχήμα 8: Η επίδραση της συγκέντρωσης του τρυγικού οξέος στη διάλυση του κασσιτέρου στους 25 °C παρουσιάζεται στις καμπύλες πόλωσης στο σχήμα 9. Παρατηρείται ότι με αύξηση της συγκέντρωσης τρυγικού οξέος αυξάνεται η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος, άρα συμπεραίνουμε ότι τα ιόντα τρυγικού άλατος επιταχύνουν τη διάλυση του κασσιτέρου. Η επίδραση αυτή οφείλεται στην προσρόφηση των ιόντων του

τρυγικού άλατος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου του κασσιτέρου και στο σχηματισμό συμπλόκων διαλυτού SnL. (Rehim et al., 2006)



Σχήμα 8: Συντακτικός τύπος τρυγικού οξέος (Liu & Oliveira, 2007)



Σχήμα 9. Καμπύλες πόλωσης του κασσιτέρου στους 25 οC στις διάφορες συγκεντρώσεις τρυγικού οξέος(1) 0.1M tartaric acid, (2) 0.5M,(3) 1.0M,(4) 1.3M, (5) 1.5M. (Rehim et al., 2006)

3. Συμπεράσματα

- Η διάβρωση του μεταλλικού περιέκτη έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά μετάλλων στο συσκευασμένο τρόφιμο.

- Η μορφή της διάβρωσης ενός μεταλλικού περιέκτη η οποία θα επικρατήσει εξαρτάται άμεσα από τη φύση του συσκευασμένου προϊόντος η οποία καθορίζει αν ο κασσίτερος θα λειτουργήσει ως κάθοδος ή ως άνοδος.

- τα οργανικά οξέα όπως κιτρικό και τρυγικό δρουν θετικά στη διάβρωση των αλακάριστων κονσερβών και μάλιστα με την αύξηση της συγκέντρωσης τους επιταχύνεται η διάβρωση.

4. Βιβλιογραφία

Ελληνική

- Αντωνόπουλος Γ. (1984). Μέταλλα και κράματα. pp 201-202, 206-208, 210-211. Εκδόσεις University Studio Press, Ξάνθη.
- Αντωνόπουλος Γ. (1986). Μέταλλα και κράματα. pp 110-123 Εκδόσεις University Studio Press. Θεσσαλονίκη.
- Καρακασίδης Ν. Γ. (1989). ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΟΥΤΙΑ ΚΟΝΣΕΡΒΩΝ «Διάβρωση και προστασία». pp 13-24, 51-54. Τρόφιμα και ποτά, Αθήνα.
- Μπλούκας Ι. (2004). Συσκευασία τροφίμων. pp 153-162, 184-204. Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα.
- Σκουλικίδης Θ. Ν. (2000). Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων. pp 48-59. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.

Ξενόγλωσση

- Ahmand Z. (2006). Principal of corrosion engineering and corrosion control. pp 1-2, 352- 360, 413-414, 1st edition, Elsevier/BH, Boston.
- Blunden S., Wallace T. (2003). Tin in canned food: a review and understanding of occurrence and effect. *Food and chemical toxicology*, 41, 1651-1662.

- Davis J. R. (2001). Surface engineer for corrosion and wear resistance. pp 15-19. eBook, English.
- FAO. (1986). Guidelines for can manufacturers and food canners: prevention of metal contamination of canned foods. Food and Nutrition Paper, 36, 43-45. Rome.
- Gray J. I., Bruce R. H., Miltz J. (1987). Food product-package compatibility: proceedings. pp 105-118. Technomic Publ., Lancaster.
- Jafarian M., Gopal F., Danaee I., Biabani R., Mahjani M.G. (2008). Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl⁻. *Electrochimica Acta*, 53, 4528–4536.
- Liou A.S., Oliveira M.A.S. (2007). Corrosion control of aluminum surfaces by polypyrrole films: influence of electrolyte. *Materials research*. 10(2), 205-209.
- Rehim S.S.A., Sayyad S.M., El Deeb M.M. (2003). Corrosion of tin in citric acid solution and the effect of some inorganic anions. *Materials Chemistry and Physics*, 80, 696–703.
- Rehim S.S.A., Zaky A.M., Mohamed N.F. (2006). Electrochemical behaviour of a tin electrode in tartaric acid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 424,88–92.
- Robertson G. L. (1993). Food packaging: principles and practice. pp 144-145, 174-181. Dekker Marcel, New York.
- Sastri V.S. (1998). Corrosion inhibitors: Principles and applications. pp 51-68, 107-111. John Wiley & Sons, New York.

- Schweitzer Ph. A. (2006). Corrosion engineer handbook: cathodic inhibitors protection and corrosion monitoring. 405-408, Marcel Dekker, New York.

- Tselesh A.S. (2008). Anodic behaviour of tin in citrate solutions: The IR and XPS study on the composition of the passive layer. *Thin Solid Films*, 516,6253–6260.

- Turner T. A. (1998). Canmaking: the technology of metal protection and decoration. pp 31-37. 1st edition, Blackie A. & P., London.

- Wet J. R. & Sandenbergh R.F. (1993). The behaviour of mild steel in aqueous cyanide solutions at high temperatures. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 93, no. 4.,pp. 105-112.

