

# **Efecto corrosivo en enlatados de caraotas (*Phaseolus vulgaris*) y sus productos**

OFELIA HERRERA DE LÓPEZ

Depto. Tecnología de Alimentos. Facultad de Ciencias.  
Universidad Central de Venezuela, Caracas

## **RESUMEN**

Se estudiaron 3 variedades de caraotas, las cuales presentaron propiedades corrosivas. Se tomó como índice cuantitativo de corrosión el contenido de estaño y hierro disuelto en el producto y se observó que la propiedad corrosiva de las caraotas negras era tan elevada que su efecto podía dejar en libertad cantidades muy elevadas de estos metales. Las caraotas negras contienen antocianos, los cuales parecen guardar relación con las propiedades corrosivas de aquéllas.

Se estudió el comportamiento de productos de caraotas en diferentes tipos de envases, almacenándolos a temperatura ambiente y a temperatura reducida (+10°C). Se observó que los envases esmaltados resisten la acción corrosiva de estos productos, y en el caso de usarse envases estañados, el almacenamiento debe ser a temperaturas reducidas (+10°C).

Se analizaron productos de caraotas (sopas) de varias empresas nacionales y se encontró que dos de las tres empresas nacionales que fabrican este producto usan envases inadecuados, presentando, en consecuencia, corrosión en sus productos.

## **INTRODUCCION**

Las caraotas negras (*Phaseolus vulgaris*) y sus diversos preparados culinarios constituyen platos tradicionales dentro de la alimentación popular venezolana y su disponibilidad bajo la forma de enlatado podría considerarse de gran conveniencia debido, entre otros factores, al tiempo de elaboración

que ahorra al consumidor y a un período de almacenaje más prolongado.

Ya existen en el mercado nacional varios productos comerciales que han encontrado aceptación popular. Sin embargo, un inconveniente serio es la capacidad de las caraotas negras de atacar los envases de metal, originando manchas en las paredes internas y disolución de cantidades apreciables de estaño y hierro. Este efecto es capaz de provocar la aparición de un sabor desagradable y podría significar un peligro para la salud del consumidor.

En el presente trabajo se estudia la influencia de posibles sustancias corrosivas en estos productos y su efecto sobre diferentes tipos de envases, al igual que la influencia de la temperatura de almacenamiento sobre la magnitud de la corrosión.

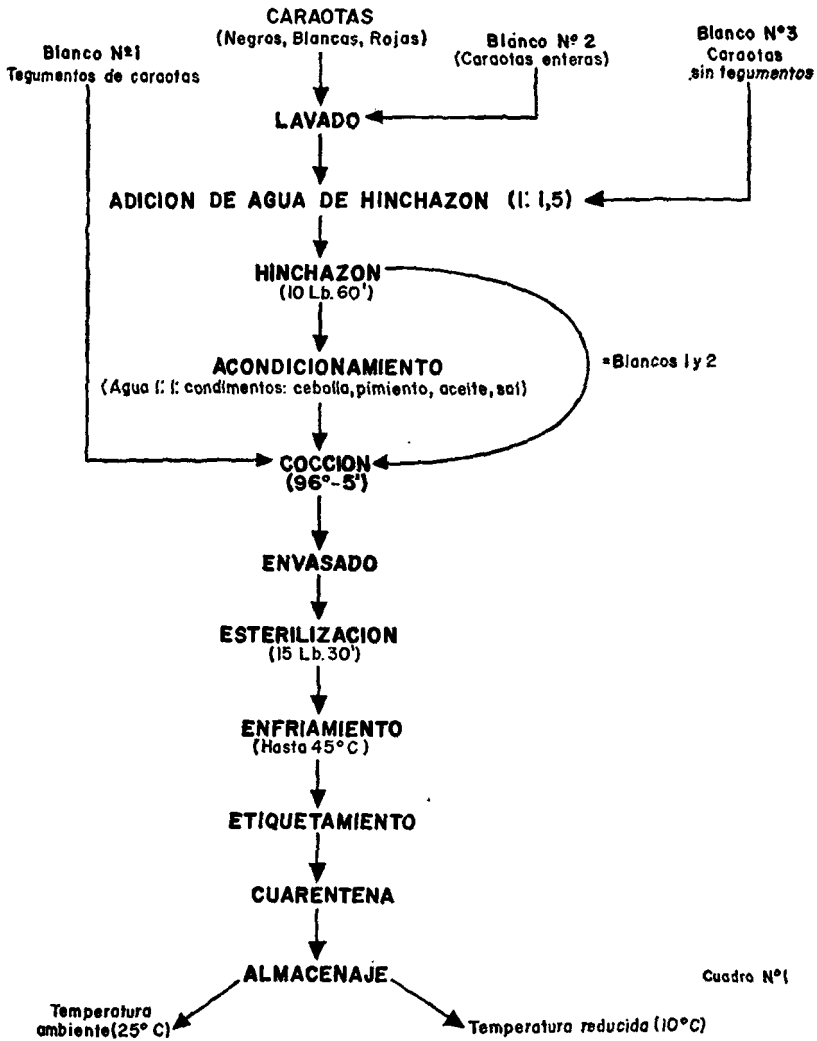
### MATERIAL Y METODOS

Utilizando los procedimientos indicados en el Cuadro 1, se cerraron en el laboratorio 348 latas conteniendo sopas de caraotas de las variedades negra, blanca y roja, y además los subproductos siguientes: caraotas, tegumentos y caraotas sin tegumentos en agua destilada y en las mismas condiciones usadas para la preparación de las sopas, pero sin condimentos. Se utilizó agua destilada con objeto de evidenciar la corrosión neta causada por las caraotas, eliminando así la posibilidad de corrosión por los condimentos. Los subproductos, caraotas sin tegumentos y tegumentos, se incluyeron con el fin de localizar las sustancias corrosivas posiblemente ubicadas en estos últimos, los cuales contienen antocianos.

Una vez elaborado el producto y los subproductos de caraotas de las tres variedades en estudio, se enlataron en 3 diferentes tipos de envases; elaborándose 12 latas para cada uno, así:

- |                                        |                                                                                       |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| I. Latas estañadas con lámina 1/25 (1) | Tipo de lámina usado por Industrias Nacionales.                                       |
| II. Latas con esmalte "P"              | Esmalte recomendado para productos corrosivos y ácidos, ej., remolachas, tomates (2). |
| III. Latas con esmalte "C"             | Esmalte recomendado para productos con azufre, de pH 5.0 - 7.0 (2).                   |

CUADRO 1



Cuadro N°1

Esquema tecnológico de elaboración de productos y sub-productos de Carraotas.

Estos productos se almacenaron en las siguientes condiciones: la mitad, a temperatura ambiente (25°C), y la otra mitad, a la temperatura de +10°C, la cual es una temperatura reducida alcanzable en almacenamientos comerciales. Después de 7-12 meses de almacenamiento las latas fueron abiertas y estudiados los resultados.

En las latas afectadas se midió el efecto corrosivo tomando como índice la cantidad de estaño y hierro disueltos en los productos (Tabla 1). Además se analizó el estado de conservación de las latas que contenían los productos y se estudiaron otras similares de empresas nacionales, aplicándose los métodos analíticos que se describen a continuación:

- A) Determinación de estaño disuelto: Método Iodométrico para alimentos enlatados, según la National Canners Association (3).
- B) Determinación de hierro disuelto: Método del tiocianato (3). A los resultados obtenidos se les restó la cantidad de hierro existente en la materia prima.
- C) Análisis en productos comerciales similares de industrias nacionales: Se escogieron de los expendios de víveres productos de tres marcas (de cada lote en venta se tomó el 25% de cada muestra), las cuales se clasificaron en tres grupos, A, B y C.  
A cada grupo se les determinó estaño y hierro disueltos, por medio de los métodos ya mencionados.
- D) Análisis interno de las latas: Se efectuaron mediante quimio-grafías, las cuales consisten en adherir sobre las superficies en contacto con el producto, después de limpiarlas bien, papel de filtro impregnado con una solución de ferricianuro de potasio, dejar en contacto por 10 min. y luego secar a 70°C. En este papel se podrán ver puntos azules en los sitios donde el hierro ha quedado al descubierto por la corrosión, y los cuales son los resultados visuales de la reacción química entre el ferricianuro y el ión ferroso dando  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (4) de color azul.
- F) Determinación del poder corrosivo de los productos fabricados: Consiste en determinar el porcentaje de estaño disuelto en 100 g de muestra, tomando la cantidad total de estaño de las paredes del envase en con-

tacto con el producto como el 100%. Los resultados se expresan en porcentaje de dicha cantidad (Tabla 2). En cada caso se hicieron 4 análisis por duplicado.

- G) Determinación del contenido de hierro en diferentes variedades de caraotas y sus partes constituyentes: Con el fin de poder estimar el hierro disuelto por la corrosión, en las muestras, se efectuó el análisis del contenido de hierro en caraotas enteras, en los tegumentos solamente y en las caraotas sin tegumentos, de las tres variedades estudiadas (Tabla 3). El método utilizado se indica en el aparte B.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Los envases esmaltados de los 2 tipos estudiados no presentaron corrosión, es decir, los análisis químicos no dieron indicios de hierro y estaño disueltos. Por otra parte, en las latas estañadas se encontró un marcado efecto corrosivo (pérdida en partes de la capa de estaño, coloración azul rojiza en las paredes y tapas de las latas y formación de una sustancia negra en la tapa). De los resultados expuestos en la Tabla 1 se infiere que todas las variedades de caraotas estudiadas evidenciaron propiedades corrosivas, siendo mayores las detectadas en las caraotas negras con respecto a las blancas y las rojas, las cuales no presentaron diferencias apreciables entre sí. Se observa también que la capa de estaño que recubre la pared interna del envase es aproximadamente 7.8 veces más atacada por caraotas negras que por las blancas y rojas, mientras que el hierro, que es atacado posteriormente por estar protegido por la cubierta de estaño, se encuentra más o menos al mismo nivel en las tres variedades. La misma relación existe en los tegumentos de las tres variedades, pero en menor grado.

Al expresar estos datos en función del poder corrosivo (Tabla 2) observamos la marcada diferencia que existe entre las caraotas negras desprovistas de tegumentos y éstos últimos solos, lo cual sugiere que las sustancias corrosivas están en mayor proporción en los tegumentos. Esto se debe, probablemente, a los antocianos, pigmentos muy corrosivos (5, 6) y cuya presencia se comprobó por métodos cualitativos (7). La corrosión por tegumentos de caraotas blancas y rojas es

**TABLA 1**  
**CONTENIDO COMPARATIVO DE ESTAÑO Y HIERRO DISUELTOS POR CORROSION EN LATAS NO BARNIZADAS**  
**QUE CONTENIAN PRODUCTOS DE CARAOTAS (PROMEDIOS EN p.p.m.)**

PRODUCTO	CARAOTAS BLANCAS				CARAOTAS NEGRAS				CARAOTAS ROJAS				Tiempo de almacenaje
	25°C *		10°C *		25°C *		10°C *		25°C *		10°C *		
	Sn	Fe	Sn	Fe	Sn	Fe	Sn	Fe	Sn	Fe	Sn	Fe	
Caraotas en agua destilada	31.5	37.0	11.8	1.6	236.9	39.5	102.1	10.8	29.8	39.5	15.8	4.3	12 meses
Tegumentos en agua destilada	14.9	37.0	3.1	2.9	38.8	27.3	14.3	23.5	17.2	38.7	9.1	26.7	12 meses
Caraotas sin tegumentos					31.9	33.0							7 meses
Tegumentos en agua destilada					46.5	39.1							7 meses
Sopas de caraotas	192.8	63.4	0		120.0	45.0	37.6	8.4	76.5	63.4	36.0	10.6	12 meses
<b>PRODUCTOS DE EMPRESAS NACIONALES</b>	<b>A</b>		<b>B</b>		<b>C</b>								
	Sn	Fe	Sn	Fe	Sn	Fe							
Sopas de caraotas negras	109.5	81.1	31.5	45.0	0	0							

\* Temperatura de almacenamiento.

TABLA 2

## PODER CORROSIVO DE CARAOTAS Y SUB-PRODUCTOS \*

	Caraotas blancas **	Caraotas negras **	Caraotas rojas **
Caraotas	7.75	59.2	7.45
Tegumentos	26.10	67.1	25.50
Caraotas sin tegumentos		7.9	
Sopas	48.20	30.0	19.10

\* La cantidad total de estaño de la superficie del envase en contacto con el producto (163.3 mg), calculado, en base al código de la lámina (1/25) y la determinación de la superficie (145.48 cm<sup>2</sup>) se tomó como el 100% de estaño que podría disolverse en una máxima corrosión. Las cantidades de estaño disueltas por los productos elaborados fueron expresadas en sus equivalentes a 100 g de muestra cruda, determinándose con estos valores qué porcentaje representan de 163.3 mg (100%) y que es igual al poder corrosivo.

\*\* Los valores se refieren a la proporción de estaño en relación con el de la superficie en contacto con el producto disuelta por 100 g de muestra cruda.

TABLA 3

## CONTENIDO DE HIERRO EN CARAOTAS Y PARTES CONSTITUTIVAS

(mg por Kg de material)

	Caraotas blancas	Caraotas negras	Caraotas rojas
Caraotas	106.5	102.0	95.3
Tegumentos	59.9	80.0	63.8
Caraotas sin tegumentos	39.8	39.6	36.0

mucho menor y presentan valores semejantes entre sí. Una distribución semejante guarda el contenido de hierro en los productos de caraotas (Tabla 3), o sea un mayor contenido en los tegumentos que en las caraotas desprovistas de éstos.

Si estos datos se expresan en función de poder corrosivo, se obtienen valores que corroboran esta hipótesis, debido a que la cantidad de tegumentos enlatados en cada envase, equivalente a 50 g de caraotas negras (capacidad de cada lata), es de 7 g (el resto es agua destilada). Así, al expresarse como la proporción de estaño que puede ser disuelta de la cantidad de estaño máxima en el envase, por 100 g de tegumentos, se obtiene una gran diferencia (Tabla 2).

El contenido de estaño disuelto por los tegumentos de caraotas rojas y blancas es casi la mitad del obtenido por los tegumentos de caraotas negras y es muy aproximado al obtenido por los granos enteros. Sería interesante investigar si en caraotas rojas y blancas existen antocianidinas en otras formas que no pudieron ser determinadas por el método usado en este trabajo, como, por ejemplo, leucoantocianidinas.

En enlatados de caraotas negras sin tegumentos y de sus respectivos tegumentos por separado se obtienen, después de 7 meses, resultados comparables a los observados después de 12 meses de almacenamiento, lo cual indica que la corrosión ocurre en el primer período de almacenamiento (Tabla 1).

La influencia de la temperatura de almacenamiento se presenta en la Tabla 1. En caraotas blancas la corrosión disminuye en un 37% cuando la temperatura es reducida de 25°C a 10°C, y, en cambio, en las caraotas negras la disminución de la corrosión es de un 43% y de un 53% en las rojas. Proporciones similares pueden deducirse en el caso de tegumentos enlatados y de las sopas. Todas estas últimas presentan corrosión elevada, lo cual puede ser atribuido a los condimentos, ya que éstos, por sí mismos, son corrosivos.

Este resultado indica la posible existencia de una interacción entre sustancias corrosivas, pero esta vez parece que la sustancia activadora se encuentra en los condimentos de la sopa, puesto que las caraotas blancas, por sí solas, tienen muy baja propiedad corrosiva.

Las quimiografías (Lámina 1) ilustran la reacción química llevada a cabo entre el hierro descubierto de la capa de estaño

LAMINA 1

QUIMIOGRAFIAS DE LAS PAREDES DE LOS ENVASES QUE  
CONTENIAN SOPAS DE DIFERENTES VARIEDADES DE CARAOTAS  
(Después de 12 meses de almacenaje)



SOPA DE CARAOTAS BLANCAS



SOPA DE CARAOTAS NEGRAS



SOPA DE CARAOTAS ROJAS

en las paredes de la lata y el ferricianuro de potasio. En las mismas se observa que la corrosión por sopas de caraotas blancas ha sido más profunda que la de las otras variedades. También es de observarse que las sopas de caraotas negras presentan una disminución de la corrosión con respecto a la presentada por el grano solo, posiblemente debido a la viscosidad de la sopa o a alguna sustancia presente en el condimento que la inhibe.

Las empresas A y B usan latas con estaño 1/25 igual a la que usamos en un lote de nuestros enlatados. Los valores de estaño disueltos en el producto de la empresa A son muy similares a los de la sopa de caraotas negras enlatadas en este estudio, aunque el contenido de hierro es mayor. Los productos de la empresa B presentan proporciones de estaño y hierro menores, lo que hace suponer que este producto tenía muy poco tiempo de almacenamiento y, por lo tanto, el fenómeno de corrosión no había sido completo. En todos los casos se observaron manchas azul-rojizas (características de complejos de estaño con antocianos), los cuales están presentes en caraotas negras, según comprobación experimental. En los enlatados de la empresa C no se presentó corrosión por tener sus envases un barniz similar al tipo C.

Los resultados de este trabajo respaldan la conveniencia de un control de calidad en productos de caraotas enlatadas en relación al contenido de estaño y hierro disueltos por la corrosión. Aunque no se ha podido fijar con exactitud las lesiones fisiológicas causadas por el consumo sistemático de estos metales, se estima que pueden ser provocadas por 250 ppm de estaño y por 50 ppm de hierro (8), niveles que pueden presentarse por la corrosión de productos de caraotas en envases estañados durante el período de almacenamiento. Es conveniente el uso de envases esmaltados para este tipo de producto o, en su defecto, se recomienda un almacenamiento a temperatura reducida.

## SUMMARY

Corrosion of canned bean products (*Phaseolus vulgaris*)

The amount of tin and iron dissolved in the canned products of black, red, and white beans was determined after the canned products had been in storage for 7 or 12 months at 25°C or 10°C. Whole beans, teguments, beans without teguments, and bean soup canned in barnice lined or in tin coated cans were included. Corrosion by black beans increased the iron and tin to amounts near the limits set by the Food and Drug Administration. Black beans have anthocyanidines which could cause the corrosion.

The canned bean products stored at 10°C showed much less corrosion than those stored at 25°C. The barniced cans were resistant to corrosion by these products. When using the unlined can, the temperature should be lowered to about 10°C to reduce the corrosive action.

An analysis of bean products and bean soup of different manufacturers proved that 2 of the 3 brands use inadequate cans, resulting in considerable corrosion of the cans and food contamination derived from the metal.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Inst. R. Campbell Sup. ELE 6/7 Boletín N° 3 (1962).
- (2) Inst. R. Campbell Sup. ELE 5/7 Boletín N° 4 (1962).
- (3) Thowsand, A. & Somers I., "A Laboratory Manual for Canning Industry", 2nd Edition National Canners Association. California (1956).
- (4) Czyhrinciw, K. N., "Breve estudio entre las propiedades corrosivas de productos enlatados". Rev. Soc. en. de Química 5: 25, 9-17 (1954).
- (5) Cruess, W., "Commercial Fruit and Vegetable Products", Mc Graw Hill Book Co., Inc. N. Y. (1938).
- (6) Jakobsen, F. & E. Mathiesen, "Corrosion of Containers for Canned Food". Oslo Kommisjon Hos Jacob Dyewad (1946).
- (7) Meyer, L., "Food Chemistry", Reinhold Publishing Corporation, N. Y. (1960).
- (8) Pearson, D., "The Chemical Analysis of Food". London, H. J. & A. Churchill Ltd. p. 58 (1962).