



## ¿PODRÍAN LAS MONEDAS DE 1 PESO Y 2 PESOS BIMETÁLICAS DE LA REPÚBLICA ARGENTINA PROVOCAR REACCIONES ALÉRGICAS EN LA PIEL DEBIDO A LA LIBERACIÓN DE NÍQUEL?

Famarz Saha Gard y Gustavo Duffo.

Monedas argentinas | Espectroscopia de fotoemisión de rayos X | Alergia al níquel





# RESUMEN

Las todavía en uso monedas de 1 peso (\$1) y 2 pesos (\$2) bimetálicas de la República Argentina, tienen como constituyentes principales al Cobre (Cu) y al Níquel (Ni). El centro de las monedas de \$1 contiene Cu (%92), Al (%6), Ni (%2) y el anillo Cu (%75) y Ni (%25). En el caso de las monedas de \$2, las concentraciones en el centro y el anillo son inversas a la de \$1. El Ni se utiliza en las monedas porque este metal presenta ciertas ventajas, como precio, color, peso, resistencia a la corrosión y también porque es fácil de estampar.

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de las superficies (anillo y centro) de las monedas de \$1 y \$2 mediante la Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS). Las concentraciones y posibles estados de oxidación de los metales Cu y Ni en la superficie, se obtuvieron del análisis de los niveles de los electrones. El perfil de profundidad se realizó para analizar la relación de concentración de Cu y Ni de las monedas. Se ha observado que la relación de Cu/Ni dentro de la profundidad de  $(13 \pm 2)$  nm de la parte plateada de las monedas es diferente a la informada de manera oficial. Esta relación también depende del tiempo de circulación de monedas. Además, se estudiaron los productos de corrosión luego de ser expuestas a una solución de sudor artificial y la velocidad liberación de iones Ni al medio, comparando este valor con el de normas internacionales.

The 1 peso (\$ 1) and 2 pesos (\$ 2) coins of the Argentine Republic are bimetallic structures, whose main constituents are Copper (Cu) and Nickel (Ni). The center of the \$ 1 coins contains Cu (% 92), Al (% 6), Ni (% 2) and the ring made of Cu (% 75) and Ni (% 25), whereas, in the case of the \$ 2 coins, the relative concentrations of the metals in the center and the ring are inverse to those in the \$ 1 coins. Ni is commonly used in coins all over the world. Ni has certain advantages, such as price, color, weight, resistance to corrosion in comparison to the other metal and also because it is easy to mint.

In this work, we present our studies on the surfaces (ring and center) of the \$ 1 and \$ 2 coins, carried out by means of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The relative concentrations and possible oxidation states of the metals Cu and Ni on the surface were obtained. The depth profile was performed to analyze the relative concentration of Cu and Ni in vicinity of the top surface. It has been observed that the Cu / Ni ratio within the depth of  $(13 \pm 2)$  nm of the silvery part of the coins is different from that officially reported. This can be explained by the surface segregation of the bimetallic alloys. This relationship also depends on the time of circulation of coins. In addition, the corrosion products were studied after being exposed to an artificial sweat solution as well as the rate of the release of Ni ion. This value was compared with those provided by international standards.

Keywords: Argentine coins, X-Ray photoemission spectroscopy, Nickel allergy.

## Autores

Faramarz Sahra Gardl y Gustavo Duffo.

## Contacto

fsgrad01@gmail.com

## Institución

- (1) Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina
- (2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Buenos Aires, Argentina
- (3) Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires, Argentina



Figura 1. Manifestación típica de la alergia al níquel en las manos [2]

## Introducción

Esto era motivo de preocupación porque la alergia al Ni es la alergia de contacto más frecuente, y una de las causas principales de eczema en las manos [1]. La figura 1 muestra la manifestación típica de la alergia al níquel en las manos [2]. La composición de las monedas europeas es predominantemente de aleación de Cu (75%), Ni (25%) como las monedas bimetálicas de Argentina.

El uso de dos diferentes aleaciones en las monedas de uno y dos euros hace que sean propensas a liberar grandes cantidades de Ni en presencia de sudor humano, según investigadores suizos [3]. Ellos postulan que esto podría explicar por qué las monedas pueden causar reacciones alérgicas en las personas sensibles al metal, cuando otras monedas que contienen cantidades similares de Ni no.

El "disco central" de las monedas y el "anillo" exterior contienen cantidades diferentes de níquel, cobre y zinc. Esto favorece la aparición de un fenómeno denominado corrosión galvánica, en la que un metal (en este caso el Ni) se disuelve a mayor velocidad que en el caso de que esté aislado. De hecho, las monedas liberan de 240 a 320 veces más níquel que lo permitido por la Directiva de Níquel de la Unión Europea, según Frank Nestle, de la Universidad de Zurich, y colaboradores en la revista Nature [3]. En una prueba de liberación de Ni, descubrieron que estas monedas liberaban más Ni que el níquel puro. "Estos valores se encuentran entre las tasas de liberación de Ni más altas jamás medidos en monedas", escriben.

El equipo suizo sumergió las monedas en sudor artificial. Encontraron que el anillo exterior amarillo, que contiene 5% Ni, estaba cargado negativamente, y la pieza central blanca, que contiene el 25% Ni, estaba cargada positivamente. El sudor actúa como un electrolito, y se establece una corriente eléctrica a través de la moneda. Esta corrosión se nutre del metal y libera Ni. De hecho, el metal exterior amarillo libera tanto níquel como la región plateada de la moneda, a pesar de contener sólo una quinta parte del Ni.

Después de exponer las monedas por 36 horas a sudor humano artificial, una moneda de 1 euro estaba visiblemente corroída, mientras que una moneda suiza de un franco, que también contiene Ni (25%), no lo estaba. Concluyeron que la liberación de Ni de las monedas actuales de 1 y 2 euros supera el valor aceptable para el contacto prolongado con la piel humana [3].

Aproximadamente una de cada 10 personas es alérgica al Ni, desarrollando erupciones cutáneas similares al eczema durante el contacto prolongado con la piel. Antes de la circulación de las monedas de euros, los dermatólogos plantearon temores de que el contenido de Ni podría causar reacciones alérgicas en personas con piel sensible. Sin embargo, el euro fue adoptado por 12 países en enero de 2002. La liberación de Ni de las monedas no sólo es relevante para los euros; las monedas de los países como Reino Unido, Dinamarca y Suecia han mostrado fenómenos similares.

La corrosión de monedas bimetálicas argentinas ha recibido poca atención, fundamentalmente porque la mayoría de ellas están fabricadas con aleaciones poco susceptibles a sufrir este fenómeno. Sin embargo, bajo ciertas circunstancias, la liberación de iones metálicos por corrosión debido al contacto con la transpiración de las manos, por pequeña que sea, puede generar problemas dermatológicos. Tal es el caso de las monedas que contienen níquel en su composición, debido a que es ampliamente conocido el hecho de que este metal es alergénico. Por lo tanto, en el presente estudio hemos utilizado la técnica XPS para analizar la proporción de los metales utilizados para hacer las monedas bimetálicas de Argentina. En primer lugar, en lo que sigue, daremos un conocimiento básico de la técnica XPS y luego mostraremos una selección de los resultados de nuestra investigación. Finalmente presentamos una evolución del riesgo de alergia de contacto con Ni de las monedas de Argentina.

## Materiales y Métodos

### Espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS)

Los análisis de XPS se realizaron con un PHI 5000 VersaProbe II, utilizando una fuente monocromática de rayos X con ánodo de Al con energía de EX = 1486 eV. Obtuvimos espectros XPS de alta resolución en un área de análisis de  $(100\mu\text{m})^2$ .

La espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) es una técnica elemental para estudiar la composición química de las superficies del material en estudio a una profundidad de 1 a 10 nm. Este rango de profundidad se puede extender cuando se utiliza una fuente de iones energéticos (por ejemplo argón Ar<sup>+</sup>).

A. Einstein, en 1905, por primera vez explicó el fenómeno del efecto fotoeléctrico usando la idea de la constante de Planck para descifrar la investigación experimental de H. Hertz que por primera vez observó este fenómeno, pero no fue capaz de explicarlo utilizando la física clásica.

Kai Siegbahn ganó el Premio Nobel de Física en 1981 por su investigación sobre la técnica XPS que desarrollara en los años sesenta. Esta técnica revela no sólo qué elementos químicos están presentes en la superficie, sino también la naturaleza del enlace químico que existe entre estos elementos. Puede detectar todos los elementos excepto el hidrógeno y el helio.



XPS se realiza en condiciones de ultra alto vacío (UHV), de alrededor de  $10^{-9}$  milibares (mbar). La presión atmosférica es de aproximadamente 1 bar, lo que significa que el número de átomos de gas en una cámara de UHV es un billonésimo de aire por unidad de volumen.

La figura 2 muestra el equipamiento XPS que usamos, que está localizado en la Comisión Nacional de Energía Atómica Centro Atómico Constituyentes (CAC).

La figura 3 muestra un diagrama de la técnica XPS.



Figura 2. La foto del equipo XPS, PHI 5000 VersaProbe II

En un experimento XPS típico, los rayos X tienen suficiente energía para emitir fotoelectrones desde los orbitales de los átomos en la superficie de la muestra. Típicamente el espectro de XPS se obtiene al irradiar un material con un haz monocromático de rayos X producidos en ánodos de Magnesio o Aluminio con energías  $E_x = 1253$  eV y  $E_x = 1486$  eV, respectivamente. La energía cinética (KE) y consecuentemente la energía de ligadura (BE) de los fotoelectrones, se calcula a través de la siguiente ecuación.

$BE = E_x - KE - WF$ , donde WF es la función trabajo del analizador (mínima energía que un electrón no ligado, necesita para salir de la muestra). El número de electrones que escapan de una profundidad máxima de 10 nm del material y sus energías, se analizan y se detectan mediante un analizador y un detector.

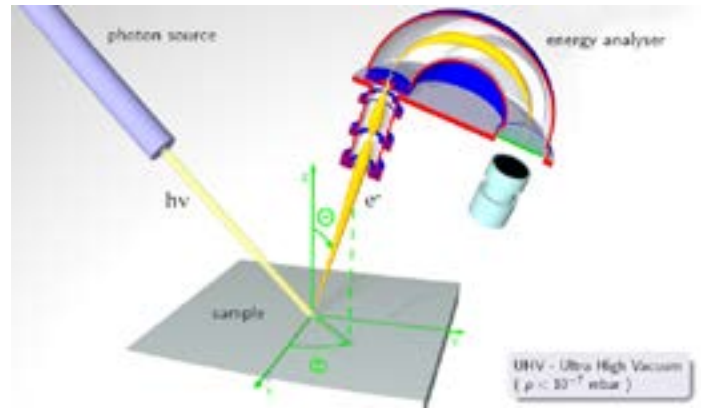


Figura 3. Diagrama de la técnica XPS.

Una vez emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja a su estado final, (Figura 4). Un espectro típico de XPS es un gráfico del número de electrones detectados versus la energía de ligadura. Cada elemento produce un conjunto característico de picos de XPS a energías de ligadura dadas, que identifican directamente cada elemento que existe en la superficie del material analizado.

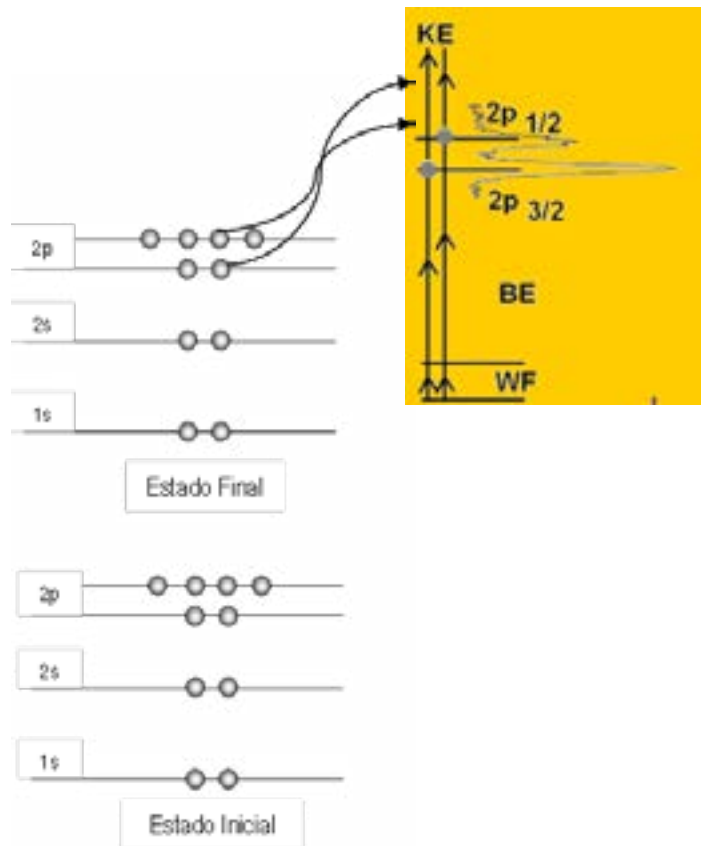


Figura 4. Diagrama del proceso fotoeléctrico.



## Ensayos de corrosión

Por su parte, los ensayos de corrosión se llevaron a cabo empleando una solución de sudor artificial provista por la norma ISO 3160-2 [4], que consiste en una solución acuosa que contiene (p/V) NaCl 2%, urea 0,5%, ácido láctico 0,25%,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1,75% con el pH ajustado a 4,7 con el agregado de NaOH 0,1N. Estos ensayos se efectuaron sobre las monedas completas, sumergiendo a las mismas durante 1 semana (a efectos de generar una alta concentración de iones disueltos) para posteriormente determinar esta concentración por medio de la técnica Espectrometría de Masas por Plasma (ICP-OES).

## Discusión y Resultados

En la figura 5 se muestran una serie de los espectros de XPS de alta resolución obtenidos de la parte del anillo (plateada) de una moneda \$1 de Argentina de 1994. Se han identificado los picos de Cu  $2p_{3/2}$  (BE=932,5 eV), Cu  $2p_{1/2}$  (BE=952,3 eV), y Ni  $2P_{3/2}$  (BE=853,7 eV), y Ni  $2p_{1/2}$  (BE=870,0 eV). En esta figura indicamos en cada espectro, el tiempo de erosión al que fue sometida la muestra al aplicarse un bombardeo de iones energéticos de  $\text{Ar}^+$  (1 KeV). El área de erosión es de (2mm)<sup>2</sup>. En el presente trabajo, sólo se han analizado los picos  $2p_{3/2}$  de Ni y Cu, suficiente para estimar la relación Ni/Cu. Se observa un enriquecimiento de Ni hasta  $(13 \pm 2)$  nm de profundidad.

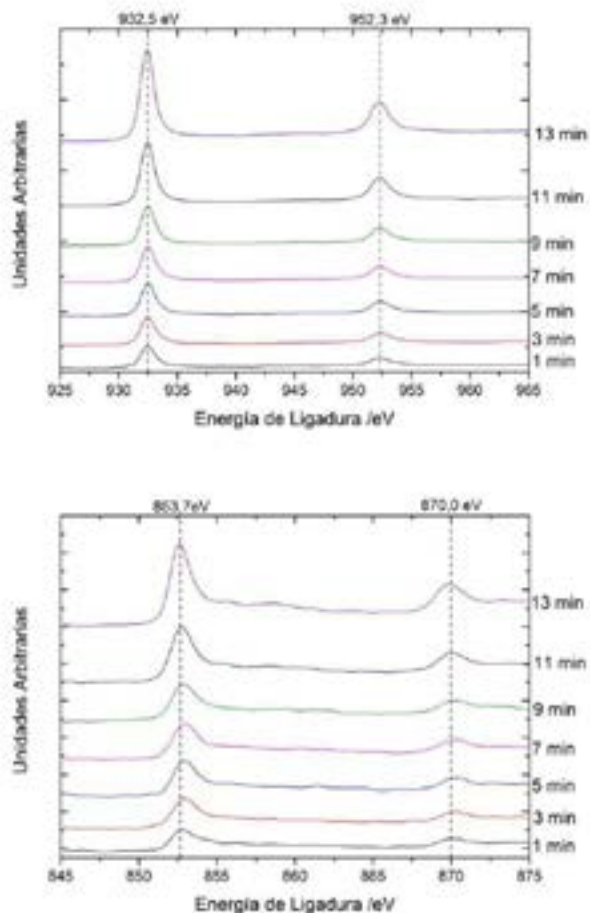


Figura 5. Serie de los espectros de XPS de alta resolución de la parte del anillo (plateada) de una moneda \$1 de Argentina de 1994.

La Figura 6 muestra, en más detalle, espectros típicos de la región de energía de ligadura del Cu  $2p_{3/2}$  y Ni  $2p_{3/2}$ . Los picos del Cu  $2p_{3/2}$  tienen dos componentes: un pico alto BE=(932.5±0.2) eV asociado con Cu metálico (~90%) y un pico más bajo BE=(933.8±0.2) eV asociado con óxido de cobre CuO (~10%). Sin embargo, los picos del Ni  $2p_{3/2}$  presentan tres componentes: un pico alto BE= (952.7±0.2) eV correspondiente al Ni metálico (~85%), y dos picos más bajos BE = (853.7±0.2) eV y BE= (855.8±0.2) eV respectivamente, correspondientes al NiO (~10%) y Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~5%). Los óxidos de Cu y Ni disminuyen a medida que erosionamos la moneda.

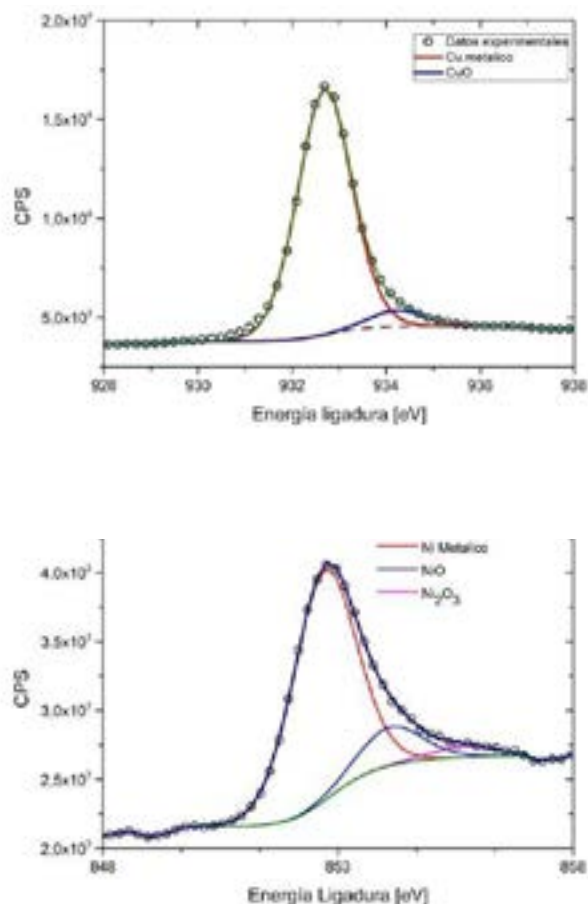


Figura 6. Espectros XPS de alta resolución del Cu  $2p_{3/2}$  y Ni  $2p_{3/2}$  obtenidos en la superficie de la parte del anillo (plateada) de una moneda \$1 de Argentina de 1994.





También se ha analizado la parte central (plateada) de una moneda de \$2 de Argentina de 2016. Se obtuvieron los espectros de la muestra hasta  $\sim(11 \pm 2)$  nm de profundidad. Basados en el análisis de los picos  $2p_{3/2}$  del Cu y Ni, (que no mostramos en el presente artículo) se estimó la relación de la concentración de los metales para cada capa. En el caso de la moneda nueva, la proporción de Ni/Cu es inversa a la de la moneda vieja de 1994.

Se ha observado que, al menos hasta una profundidad  $\sim 11$  nm, la cantidad de Ni es mucho menor que la de los datos oficiales. Esta discrepancia entre la relación atómica de Ni/Cu para las monedas nuevas y viejas puede explicarse considerando la capa de la contaminación que contiene principalmente Carbono (C) y Oxígeno (O) (en diferentes formas orgánicas y no orgánicas), que se ha acumulado en la superficie de las monedas durante el tiempo de circulación.

El análisis XPS de los picos de C y O (que no mostramos en el presente artículo) de las monedas nueva y vieja, exhiben resultados totalmente diferentes. Para el caso de la moneda nueva estos picos presentan una estructura simple de la contaminación, sin embargo, para la moneda vieja son más complicados. También el espesor de la capa de contaminación sobre la moneda vieja es significativamente mayor que el de la moneda nueva.

Se concluye que los átomos de Ni fueron gradualmente liberados de la composición de la moneda nueva, produciendo por lo tanto un enriquecimiento de Ni en la superficie. Este exceso de Ni en la superficie se va perdiendo debido al contacto con las manos. Debido a este proceso, se observa menor concentración de Ni en la superficie en relación al Cu para la moneda nueva. Sin embargo, con el tiempo, el espesor de la superficie de contaminación aumenta (2-3 nm espesor), quedando el Ni atrapado debajo de ésta y será más difícil eliminar los átomos de Ni, contrariamente a lo ocurrido con la moneda vieja. Consecuentemente la concentración de los átomos Ni en la superficie de una moneda vieja es mayor en comparación con los átomos de Cu en una moneda nueva.

La figura 7 muestra la evolución de la concentración atómica relativa de Cu y Ni para la parte plateada de monedas \$1 de 1994 y \$2 de 2016. Se ha estimado que la concentración relativa de Cu/Ni es aproximadamente (93%/7%) para la moneda de \$2 de (2016) y es aproximadamente de (63%/37%) para la de \$1 (1994) después de 1 minuto de erosión con bombardeo de Ar<sup>+</sup>. Esta relación de concentración relativa se aproxima a los datos oficiales después

de  $\sim 11$  y  $\sim 13$  minutos de erosión para las monedas de \$2 de (2016) y de \$1 de (1994), respectivamente. En la referencia [5] también se ha reportado un enriquecimiento similar de Ni para las monedas de euros. La concentración atómica oficial de Ni/Cu (25%/75%) se observa después de una erosión de  $\sim 15$  nm.

Uno de los factores importantes que aceleran la li-

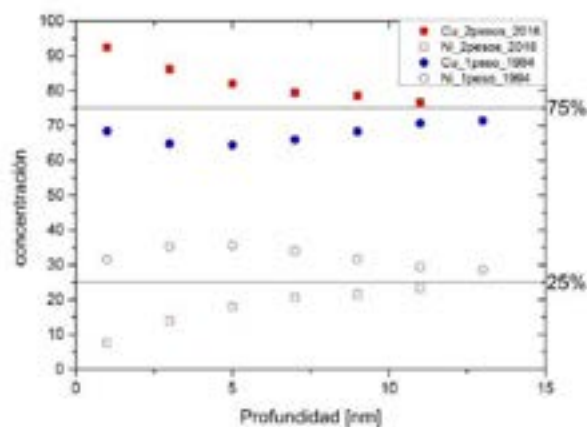


Figura 7. Perfil de profundidad de la parte de plateada de una moneda \$1 de 1994 y \$2 de 2016, que muestra la evolución de la concentración de Cu/Ni hasta 15 nm de profundidad.

beración de los átomos de Ni es el contacto con el sudor humano. Por lo tanto, en otro experimento se puso un hisopo embebido en sudor artificial sobre una moneda de \$1. El sudor artificial se realizó según el ensayo cuantitativo de liberación de Ni, empleando ISO 3160-2 [4], como se describe anteriormente.

La Figura 8 muestra la foto del ensayo que duró 24 horas, donde como se puede apreciar, hubo corrosión. El color verde azulado indica que el producto de corrosión puede deberse a carbonato de cobre  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  e hidróxido de cobre  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . También puede haber componentes del sudor artificial que, al evaporarse algo de la solución, hayan precipitado sobre la moneda. Podríamos asumir que en presencia de humedad, el óxido de cobre reaccionará con dióxido de carbono del aire para eventualmente formar la pátina verde azulada del hidróxido del cobre y el carbonato de cobre.

Los productos de corrosión se analizaron mediante XPS y se observó una estructura compleja de picos de Cu y Ni. La Figura 9 muestra un espectro de la región de energía de ligadura del  $\text{Cu}2p_{3/2}$  que presenta tres componentes: un pico en  $\text{BE} = (932.2 \pm 0.2)$  eV asociado con Cu(I), otro para  $\text{BE} = (934.8 \pm 0.2)$  eV asociado con Cu (II) y finalmente un pico alrededor de  $\text{BE} =$



Figura 8. Moneda de \$1 luego del ensayo que duró 24 horas, donde como se puede apreciar, hubo corrosión.

# CONCLUSIÓN

La relación entre los átomos Cu/Ni en las superficies de las monedas de \$1 y \$2 de Argentina se midieron utilizando la técnica XPS. Se ha determinado que los átomos de Ni fueron liberados hacia la superficie y luego eliminados de las monedas por nuestras manos. Esto sucede para la moneda más nueva, que tiene una superficie de contaminación con menor espesor. En el caso de la moneda vieja, que ha estado en circulación por más de 20 años, se observó un enriquecimiento de átomos de Ni atrapados bajo una capa de contaminación de un espesor 2 a 3 nm.

Ahora la pregunta es: ¿la liberación de los átomos de Ni de la superficie de las monedas puede provocar una reacción alérgica?

Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que la velocidad de liberación de iones níquel de estas monedas es aproximadamente 45 veces superior a la recomendada por las normas internacionales. Está bien establecido que las personas que tienen alergia al contacto con el Ni no deberían estar en contacto prolongado con ningún material que contenga Ni, incluyendo a las monedas. Las monedas en contacto directo con la piel de personas sensibles durante tiempo prolongado en un ambiente húmedo (generado por el sudor, que además de agua contiene iones cloruro), sin duda provocará una reacción alérgica, pero esto no sucede con el uso habitual de las monedas. Sin embargo, las personas que manipulan las monedas por tiempo más prolongado, por ejemplo como los empleados de las cajas en los supermercados, pueden estar más propensas a padecer alergias causadas por la liberación de níquel de las monedas. El caso más severo se presentaría, si un niño con alergia al Ni tragase una moneda.

(936.8±0.2) eV, asociado con  $\text{CuCl}_2$ . Por su parte, en los ensayos de inmersión en la solución mencionada de sudor artificial, se determinó que la velocidad de liberación de iones  $\text{Ni}^{2+}$  a la solución es de  $37,2 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{semana})$ . Este valor es 45 veces superior a lo especificado por la norma europea EN-1811:2011 + A1:2015 que propone un límite superior para la liberación de iones  $\text{Ni}^{2+}$  para componentes en contacto con la piel de  $0,88 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{semana})$ . Este tema es de fundamental importancia en especial para aquellas personas que están frecuentemente en contacto con monedas (cajeros de bancos, empleados de negocios, etc.).

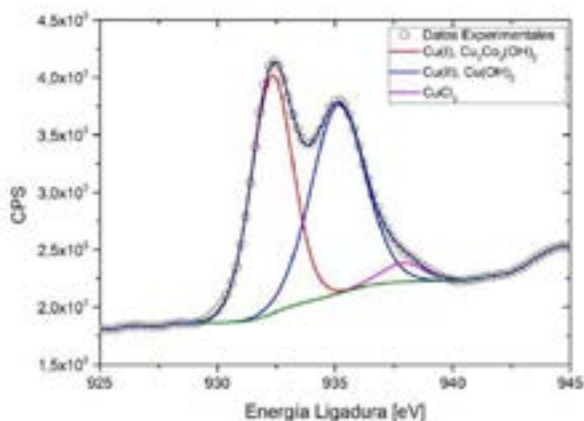


Figura 9. Espectro XPS de alta resolución Cu 2p3/2 obtenido de corrosión productos inducido por el sudor artificial.



# REFERENCIAS

[1] Jacob P. Thyssen, David J. Gawkrödger, Ian R. White, Anneli Julander, Torkil Menne´ and Carola Liden, Contact Dermatitis 68, 3-14 (2012).

[2] [http://www.regionalderm.com/Regional\\_Derm/files/allergic\\_contact\\_dermatitis\\_nickel.html](http://www.regionalderm.com/Regional_Derm/files/allergic_contact_dermatitis_nickel.html).

[3] Frank O. Nestle, Hannes Speidel, and Markus O. Speidel, Nature, vol. 419, September 2002.

[4] ISO 3160-2: Watch-cases and accessories - Gold alloy coverings - Part 2: Determination of fineness, thickness, corrosion resistance and adhesion, (2003)

[5] F. Gou, M.A. Gleeson, J. Villette, S.E.F. Kleyn, and A.W. Kleyn, Applied Surface Science, 225 47-53 (2004).