**UNIVERSIDAD AUSTRAL DE CHILE**
**FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**
**ESCUELA DE MECÁNICA**

# "CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y DEL DESEMPEÑO DE UNA HOJALATA COLAMINADA CON RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS"

Trabajo para optar al título de:
Ingeniero mecánico

Profesores patrocinantes:
Sr. Ernesto Zumelzu D.
Ingeniero Civil Metalúrgico

Sr. Carlos Cabezas C.
Magíster en Química

FERNANDO ANDRÉS CABRERA RABIE
Valdivia – Chile
2003

El Profesor Patrocinante y Profesores Informantes del Trabajo de Titulación comunican al Director de la Escuela de Mecánica de la Facultad de Ciencias de la Ingeniería que el Trabajo de Titulación del señor:

**FERNANDO ANDRÉS CABRERA RABIÉ**

ha sido aprobado en el examen de defensa rendido el día , como requisito para optar al Título de Ingeniero Mecánico. Y, para que así conste para todos los efectos firman:

Profesor Patrocinante :

Ing. Sr. Ernesto Zumelzu D. ----------

Profesores Informantes :

Prof. Sr. José Salazar C. ----------

Ing. Sr. Luis Cárdenas G. ----------

V°B° Director de Escuela

Sr. Enrique Salinas A. ----------

**DEDICATORIA**

“A mi madre por su apoyo incondicional, a mi padre por su sabiduría y paciencia, y a mi novia Carmen por sus sabios consejos...”

“... la educación posibilita a las personas para mejorar sus propias vidas y para ayudar a otras en el propósito común de construir sociedades más equitativas y justas.”

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres Jessie y Jorge, mi novia Carmen, a mi primo Claudio, a mi amiga Sandra, a mis profesores Don Ernesto Zumelzu, Don Carlos Cabezas, Don José Salazar, Don Luis Loncomilla y a todos quienes me aconsejaron y apoyaron para el logro de este trabajo. A todos ellos, gracias.

# ÍNDICE


Página

Resumen 1

Summary 2

Simbología 3

**CAPITULO I**
**GENERALIDADES**

1. Introducción 5

1.1 Descripción del proyecto 7

1.2 Objetivos del trabajo de titulación 9

1.2.1 Objetivo general 9

1.2.2 Objetivo específico 9

2. Revisión bibliográfica 10

2.1 Obtención de la información 10

2.2 Antecedentes generales 11

2.3 Vigencia actual y futura de la hojalata electrolítica 12

**CAPITULO II**
**DESCRIPCIÓN DEL PROCESO MECÁNICO DE LAMINADO DE POLÍMEROS POR COEXTRUSIÓN**

3. Análisis del proceso mecánico de laminado de polímeros en hojalata por coextrusión 15

3.1 Naturaleza de los polímeros 15

3.2 El Ferrolite 16

3.3 Descripción del Ferrolite 17

3.4 Proceso de aplicación de la película 18

3.5 Substratos 20

3.6 Películas poliméricas 21

4. Descripción de la línea de producción 23

4.1 General 23

4.2 Manejo de la lámina de acero y el rodillo 23

4.3 Manejo de la película 24

4.4 Control de temperatura y enfriado 24
4.5 Instrumentación 25
5. Característica del producto 26
5.1 Propiedades físicas 26
5.2 Pruebas a envases 28
6. Algunas aplicaciones 29
6.1 Componentes del aerosol 29
6.2 Tapas y fondos de latas 30
6.3 Latas DRD 30

**CAPITULO III**
**CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA HOJALATA COLAMINADA.**
7. Caracterización de las propiedades mecánicas de
la hojalata colaminada 33
7.1 Análisis químico 33
7.2 Cifras mecánicas 34
7.3 Análisis metalográfico 35
7.4 Ensayo de porosidad 35
7.4.1 Equipos e Instrumentos 36
7.4.2 Materiales 36
7.4.3 Método de trabajo 36
7.4.4 Resultados 38

**CAPITULO IV**
**DESEMPEÑO DE LA HOJALATA COLAMINADA EN UN MEDIO CÍTRICO CITRATO Y ACÉTICO-ACETATO QUE SIMULAN PRODUCTOS ALIMENTICIOS**
8. Observación 40
9. Desempeño de la hojalata colaminada en un medio CC 41
9.1 Metodología General 41
9.2 Ensayo 1: Técnica de polarización 42
9.2.1 Equipos e Instrumentos 44
9.2.2 Materiales 44

9.2.3 Método de trabajo 45
9.2.4 Resultados 47
9.3 Ensayo 2: Microscopia Electrónica (ME) 48
9.3.1 Equipos e Instrumentos 49
9.3.2 Materiales 49
9.3.3 Resultados 49
9.4 Ensayo 3: Absorción Atómica (EAA) 56
9.4.1 Equipos e Instrumentos 57
9.4.2 Materiales 57
9.4.3 Resultados 57

**CAPITULO V**
**COMPARACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LA HOJALATA COLAMINADA CON UNA HOJALATA NACIONAL EXISTENTE EN LA LITERATURA**
10. Comparación del desempeño de la hojalata colaminada con una hojalata nacional existente en la literatura 60
10.1 Ventajas de la hojalata colaminada sobre una convencional 60
10.2 Perfil medioambiental 61
11. Contraste entre la hojalata Colaminada, aluminio y dorada 63

Conclusiones 71
Bibliografía 76
Anexos 79

## ÍNDICE DE CUADROS


Página

CUADRO Nº1: Ventajas y desventajas de los polímeros. 15

CUADRO Nº2: Detalles de la película polimérica. 21

CUADRO Nº3: Especificación de la línea Troste de BST. 23

CUADRO Nº4: Características de revestido Ferrolite. 27

CUADRO Nº5: Resultados de laboratorio de envases probados. 28

CUADRO Nº6: Resultados análisis químico. 33

CUADRO Nº7: Cifras mecánicas. 34

CUADRO Nº8: Valores de porosidad en miliamperes. 38

CUADRO Nº9: Resultado de ensayo de polarización para Hojalata Colaminada t = 0. 47

CUADRO Nº10: Resultado de polarización para Hojalata Colaminada t = 3 meses. 47

CUADRO Nº11: Resultados Microscopía Electrónica de Muestra 1 No envejecida. 50

CUADRO Nº12: Resultados Microscopía Electrónica de Muestra 8 No envejecida. 51

CUADRO Nº13: Resultados Microscopía Electrónica de Muestra 7 No envejecida. 52

CUADRO Nº14: Resultados Microscopía Electrónica de ME3 envejecida. 53

CUADRO Nº15: Resultados Microscopía Electrónica de ME4 envejecida. 54

CUADRO Nº16: Resultados de las muestras no envejecidas ó t = 0 meses. 57

CUADRO Nº17: Resultados de las muestras envejecidas o t = 3 meses. 57

CUADRO Nº18: Promedios de porosidad y Fe de muestras representativas. 58

CUADRO Nº19: Comparación de características generales entre las hojalatas. 64

CUADRO Nº20: Comparación del desempeño entre las hojalatas. 66

## ÍNDICE DE FIGURAS


Página

FIGURA Nº1: Áreas de compromiso para la funcionalidad de la hojalata en la conserva. 5

FIGURA Nº2: Algunos usos de hojalatas. 11

FIGURA Nº3: Algunos tipos de tapas, fondos y envolventes. 12

FIGURA Nº4: Componentes Ferrolite. 17

FIGURA Nº5: Tapas Easy-Open-ends. 17

FIGURA Nº6: Sección transversal de una estructura de Ferrolite típica. 18

FIGURA Nº7: Proceso esquemático del Ferrolite. 18

FIGURA Nº8: Extrusión en rodillos untadores 19

FIGURA Nº9: Substrato – Rango típico de propiedades mecánicas. 26

FIGURA Nº10: Ejemplos de latas para baño y alimentos Ferrolite. 29

FIGURA Nº11: Ejemplo de latas DRD. 31

FIGURA Nº12: Porcentaje de elementos químicos del recubrimiento. 33

FIGURA Nº13: Fotografía de la hojalata colaminada ampliada 50x. 35

FIGURA Nº14: Esquema del sistema de medición de porosidad. 37

FIGURA Nº15: Esquema del método de trabajo. 43

FIGURA Nº16: Esquema de la celda de polarización. 45

FIGURA Nº17: Disposición de los instrumentos para polarización. 46

FIGURA Nº18: Microscopio Electrónico de Barrido. 48

FIGURA Nº19: Espectrómetro de absorción atómica. 56

FIGURA Nº20: Formación general de los poros. 66

## RESUMEN

Como parte de la búsqueda de nuevas alternativas para mejorar el proceso de producción de hojalatas, y así optimizar los estándares técnicos, económicos y de calidad de la industria del envasado, este trabajo está destinado a conocer las características más importantes de una hojalata extranjera, la que utiliza recubrimientos poliméricos en vez de barnices sanitarios como se produce actualmente en Chile.

Esta hojalata de tipo colaminada, conocida comercialmente como ‘Ferrolite’, es tecnológicamente superior tanto en el proceso de fabricación, pues consume menos energía y disminuye el número de solventes contaminantes, como en las mayores posibilidades de acabado y terminación que permite otros múltiples usos donde el más importante es el envasado de alimentos.

Se estudian las propiedades mecánicas y determinados factores de desempeño en diferentes condiciones, que permiten caracterizar este material y hacer comparaciones con otros. Para ello se cuenta con las muestras necesarias y se realizan todos los ensayos requeridos para lo cual se emplearon laboratorios propios y de terceros, utilizando métodos estándar.

El estudio determina el conjunto de antecedentes que caracteriza la hojalata colaminada. La comparación de esta hojalata con la electrolítica de fabricación nacional, muestra un determinado contraste, lo cual era el objetivo principal de esta tesis, a saber: una mejor calidad del recubrimiento polimérico sobre el barniz sanitario; los aceros base son similares, aunque variables según la aplicación; y la existencia de una tecnología compleja y diferente a la nacional para unir los recubrimientos sobre un acero base o sustrato, todo lo cual plantea una oportunidad importante en este campo de las tecnologías del envasado.

## SUMMARY

This thesis appoint to know the most important characteristics of foreign tinplate, which uses polymeric coatings instead of sanitary varnish as is produced actually in Chile, it is as a part of the search of new options to improve the tinplate production process and this way advance in technical, economics and quality standards of the packaging industry.

This tinplate of colaminated type, is commercially known as ‘Ferrolite’, it is technologically better so much in the fabric process, so it uses less energy and decrease the number of contaminants solvent, than in the most possibilities of finished surfaces and ends that allows other uses, where the most important is the food packed.

The mechanical proprieties are studied and redeeming factors in different conditions, which allow to characterize this material and make comparisons with others. For this is got samples all required tests, for which was use University’s laboratories and external laboratories who works with standards method.

The searching has determinated as whole antecedents which characterize the colaminated tinplate. Comparison of this tinplate of national fabrication shows a determinated contrast, which was a main objective of this thesis to discover: a better quality of polymeric coating over sanitary varnish; the base metal are similar, although it is variety for application; and presence of the complex technology and different to the national one to bond coatings over the steel or substrate, nevertheless to propose an important opportunity in the packed technologies.

## SIMBOLOGÍA

| | |
|---|---|
| AA | : Acético Acetato. |
| AISI | : American Iron and Steel Institute. |
| APEL | : Asociación Europea de Productores de Aceros para Envases. |
| ASTM | : American Society for Testing and Materials. |
| BST | : British Steel Tinplate. |
| CC | : Cítrico Citrato. |
| CENEM | : Centro Nacional de Envases. |
| CMB | : Canaud MetalBox. |
| CRC | : Colada de Recocido Continuo. |
| CSH | : Compañía Siderúrgica Huachipato. |
| DRD | : Draws and Redraws Cans. |
| EAA | : Ensayo de Absorción Atómica. |
| ECCS | : Electrolytic Chromium/Chromium Oxide Coated Steel. |
| EE | : Ensayo Electroquímico. |
| EOE | : Easy Open End (Terminaciones de fácil apertura). |
| FAO | : Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. |
| FDA | : Dirección de alimentos y medicinas. |
| INESA | : Industria Nacional de Envases S.A. |
| IR | : Radiación Infrarroja. |
| ME | : Microscopía Electrónica o de barrido. |
| MS | : Morfología superficial. |
| OMS | : Organización Mundial de la Salud. |
| PACS Centre | : Centro de Desarrollo de Envases de Acero. |
| PVC | : Poli-vinilo de Cloruro. |
| RF | : Radio Frecuencia. |
| UACH | : Universidad Austral de Chile. |
| UK | : United Kingdom. |
| VOC | : Volatile Organic Compounds. |

# CAPITULO I

## GENERALIDADES

## 1. INTRODUCCIÓN

Si se trata de sacar un balance de la forma en la cual la tecnología del 'envasado' se ha introducido en el mundo moderno, es evidente que éste pesa grandemente en forma positiva, verificándose avances en la higiene y almacenamiento de alimentos, cremas, atomizadores (spray), etc. El envasado ha servido y servirá para reducir las pérdidas, hacer un eficiente negocio y mantener la salud de las personas. Sobre esto, cabe destacar la importancia de la hojalata en este tipo de servicios, que es la base de un gran porcentaje del envasado a nivel mundial.

La Universidad Austral de Chile (UACH), en conjunto con la Compañía Siderúrgica Huachipato (CSH), la Industria Nacional de Envases S.A. (INESA) y el Centro Nacional de Envases (CENEM), dan su aporte en una idea innovadora, en que pretende abarcar de una forma más amplia y real el estudio de las hojalatas. Esta idea plantea una estrategia de desarrollo hacia una hojalata más competitiva, introduciendo el concepto de funcionalidad y considerando la fijación de hipótesis de desempeño y de fabricación, proceso en el cual deben estar involucrados el envasador, el fabricante de envases y el fabricante de la hojalata.

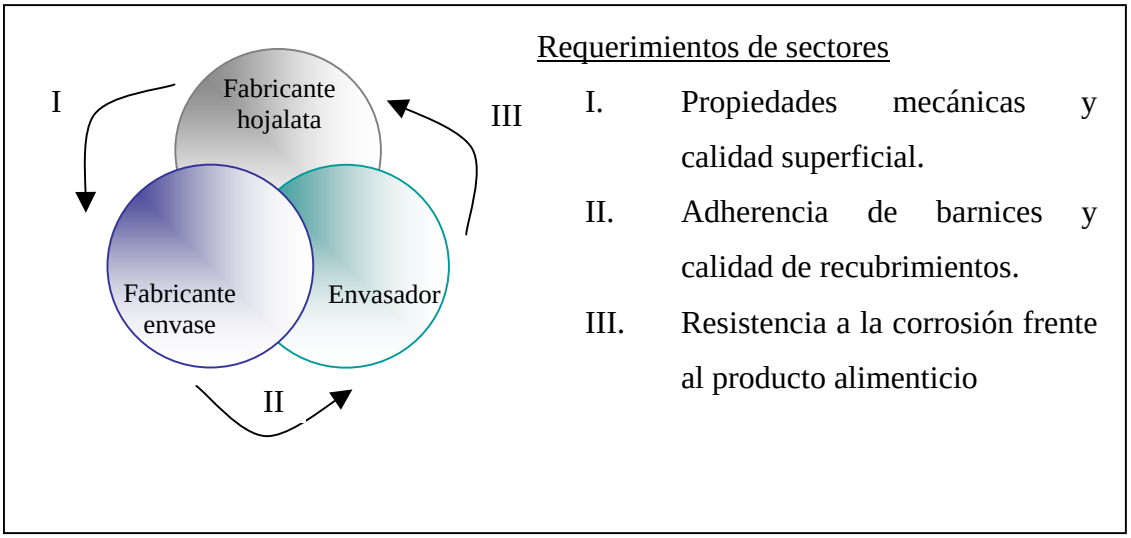



FIGURA Nº1: Áreas de compromiso para la funcionalidad de la hojalata en la conserva (Revista Alimentación, Equipos y Tecnología, 1994)

Se comenzaron hace un tiempo, las investigaciones de las hojalatas Dorada y Aluminio (términos de CSH, debido al color del recubrimiento sanitario), que se fabrican actualmente en la planta, y además, se agregó la investigación de una Hojalata Colaminada de fabricación extranjera, que es lo que se verá en este trabajo de titulación. Por lo tanto, este trabajo representa una de las fases iniciales de tal estrategia de desarrollo, que se planteó como primer objetivo caracterizar las propiedades mecánicas y estudiar el desempeño de una hojalata colaminada, de una calidad apreciablemente superior, para compararla con una hojalata electrolítica de colada y recocido continuo (CRC) de fabricación nacional.

## 1.1 Descripción del Proyecto

El origen de esta tesis reside en la necesidad de mejorar la calidad de un producto Chileno que se produce en grandes cantidades por la Compañía Siderúrgica Huachipato S.A. (CSH) y la Industria Nacional de Envases S.A. (INESA), que es la denominada hojalata electrolítica. En Chile existe una tecnología estándar bajo licencia para fabricar este producto. Mas no está estructurado en forma específica en la industria nacional el control de calidad que asegure siempre un excelente desempeño de la hojalata para envases. Por lo tanto, este trabajo pretende aportar información de las características y desempeño de una hojalata extranjera, que incorpora alta tecnología y cuyo nombre comercial es 'Ferrolite', que además, a cambio de barnices sanitarios, utiliza recubrimientos superficiales del tipo 'películas poliméricas colaminadas' que aun no se utilizan en Latinoamérica.

El siguiente trabajo está estructurado en tres partes, y será elaborado para caracterizar y evaluar el desempeño de una hojalata colaminada, que tiene procedencia extranjera (Ferrolite), para finalmente compararlo con la hojalata electrolítica barnizada de fabricación nacional, o sea, la hipótesis principal es saber si esta hojalata extranjera tiene o no un mejor desempeño que la nacional.

La primera parte del desarrollo de esta tesis será el análisis y discusión del proceso mecánico de laminado de polímeros en hojalata por coextrusión, ya que esto aclarará la forma en que se produce la hojalata en estudio.

La segunda parte será la caracterización de las propiedades mecánicas de las muestras de hojalata colaminada, la que se desarrollará en CSH (Compañía Siderúrgica Huachipato) los ensayos de dureza, composición química, recubrimientos y ruptura; además en la UACH se hará un ensayo de porosidad. Y así cumplir con uno de los objetivos planteados.

Y una tercera parte, la cual se desarrolla a la par con los objetivos anteriores, es la de estudiar el desempeño de la hojalata colaminada a través del tiempo. Para esto es necesario crear dispositivos, en los cuales se dejarán las muestras, con dos soluciones acuosas llamadas cítrico citrato (CC) y acético acetato (AA), por separado y en ausencia de oxigeno (un flujo constante de nitrógeno es una buena solución para desplazarlo) por un periodo de tiempo. Estas soluciones o medios, que representan una amplia gama de productos alimenticios, simulan el comportamiento de la hojalata en condiciones reales.

Estas tres partes serán de gran utilidad al momento de comparar la Hojalata Colaminada extranjera con la Hojalata Electrolítica barnizada de fabricación nacional, cumpliendo con la meta de este trabajo.

Los resultados esperados son conocer el proceso de fabricación de esta hojalata colaminada y obtener datos suficientes de sus características más importantes, para así avanzar en garantizar una mejor calidad en la conservación de un producto alimenticio Chileno.

Finalmente, la idea es comparar entonces la funcionalidad de la hojalata nacional con la Hojalata Colaminada que produce la British Steel Tinplate, lo que tiene una importancia económica, de crecimiento industrial y de competitividad en los mercados internacionales, además de comprender las relaciones de propiedades, estructuras y composición que otorgan un mejor comportamiento y mayor durabilidad de dichos materiales en aplicaciones como envases alimenticios.

## 1.2 Objetivos del Trabajo de Titulación

La Hipótesis general: la hojalata colaminada es de calidad superior a la hojalata electrolítica barnizada de fabricación nacional.

### 1.2.1 Objetivo general:

Caracterizar las propiedades mecánicas y estudiar el desempeño de una hojalata colaminada de calidad superior para compararla con hojalata electrolítica barnizada de fabricación nacional.

### 1.2.2 Objetivos específicos:

1. Describir del proceso mecánico de laminado de polímeros en hojalata por coextrusión.

2. Caracterizar las propiedades mecánicas más importantes de la hojalata colaminada.

3. Estudiar el desempeño de la hojalata colaminada en un medio cítrico citrato y acético acetato, que simulan productos alimenticios.

4. Comparar el desempeño de la hojalata colaminada con una hojalata nacional existente en la literatura.

# 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

## 2.1 Obtención de la Información

La descripción del proceso mecánico de laminado de polímeros en hojalata por coextrusión se hace de fuentes secundarias, debido a que es un proceso que no se realiza en América Latina, incluido Chile, y no está muy desarrollado a nivel mundial, lo que hace muy difícil conocer directamente el proceso. Fue necesaria una extensa búsqueda bibliográfica, donde se utilizaron las bases de datos de la Universidad Austral de Chile (WinSpirs, Current Contents y ProQuest) que tienen una cobertura internacional. También se buscó información en la red Internet. Y por último, información de las tesis relacionadas con el tema y documentos proporcionados por el profesor patrocinante.

La caracterización de las principales propiedades de las muestras de hojalata colaminada se desarrolló en la Compañía Siderurgica Huachipato y en la Universidad Austral de Chile.

Para el estudio del desempeño de la hojalata colaminada a través del tiempo se atacan las piezas en los medios cítrico citrato y acético acetato, dentro de una *celda*, con la ayuda de un potenciostato, como se explicará más adelante. Esto representa la preparación de las piezas para poder hacer los ensayos de Microscopía Electrónica y Absorción Atómica, de manera que haya una similitud en el método de estudio con respecto a los ensayos hechos anteriormente a otras probetas de hojalatas.

Además, se crearon 4 *dispositivos*, los cuales contienen 5 muestras cada uno, y la solución de cítrico-citrato donde es imprescindible que en ellos no exista oxígeno, para simular las condiciones anaeróbicas de los envases de hojalata que contienen productos alimenticios. Se abrió un *dispositivo* cada 3 meses durante un año y se le harán los ensayos en las *celdas* mencionadas anteriormente.

Por un lado, las observaciones por ‘Microscopía Electrónica’, donde se utiliza la probeta, permiten visualizar, desde el punto de vista mecánico metalúrgico la estructura de cada tipo de hojalata. Y por otro lado, el análisis químico por ‘Absorción Atómica’, permite evaluar la degradación del sólido determinándose la cantidad de iones metálicos liberados por la probeta al haber sido atacadas.

## 2.2 Antecedentes Generales

FIGURA Nº2: Algunos usos de hojalatas.

La principal materia prima para la fabricación de los envases de conserva, es la hojalata electrolítica, hoja delgada de acero dulce revestida electrolíticamente por una capa de estaño puro, por una o ambas caras. Un producto derivado, el hierro cromado, ocupa desde hace algún tiempo un lugar importante, representando del 20 al 25% de los materiales de envasados (OTHENIN Y PELLETIER, 1995).

La tradicional hojalata de colada y recocido continuo (CRC) con posterior barnizado, lidera en el mundo como un producto para fabricar envases especialmente de tres piezas, permite la soldadura autógena en su conformación y ha demostrado ser un material versátil para diferentes productos alimenticios envasados. Sin embargo, recientes desarrollos tecnológicos de diseño de nuevos materiales por la British Steel Tinplate (BST) y la Carnaud MetalBox (CMB), han lanzado *una hojalata colaminada con múltiples capas* de barnices sanitarios, en un proceso continuo, que ha revolucionado el mercado de los envases.

Este material presenta limitaciones, ya que su uso es principalmente para envases embutidos de dos cuerpos, de una pieza, tapas y fondos, esto debido a que no se puede fabricar envases de tres piezas por su carácter de colaminado con polímeros superficiales, lo que no admite soldadura.

FIGURA Nº3: Algunos tipos de tapas, fondos y envolventes.

Por otro lado, en los envases de hojalata en contacto con alimentos, se desarrollan fenómenos de corrosión de naturaleza electroquímica, al igual que sucede en toda superficie expuesta a la acción de un medio electrolítico (CATALA y CABAÑES, 1981) Las distintas capas de la hojalata permiten aumentar la resistencia a la acción corrosiva de los alimentos y a la producción de sulfuro ferroso por parte de alimentos ricos en proteínas (carnes, pescados, guisantes, maíz, etc.) (Llanos, 1995)

## 2.3 Vigencia Actual y Futura de la Hojalata Electrolítica

Las aplicaciones de la hojalata, considerando antecedentes de la Asociación Europea de Productores de Aceros para Envases (APEL), que presentan más del 99% de la industria Europea, están dirigidos principalmente a 50% de envases de productos alimenticios, 10% de envases de refrescos, 20% línea general, 10% aerosoles, 5% cierres, 5% otros (envases promociones, baterías, juguetes, etc.)

En lo que respecta a Chile, la Compañía Siderúrgica Huachipato (CSH), que produce principalmente CRC dorada y aluminio, abastece al mercado nacional de la

hojalata en aproximadamente 50%, siendo su producción anual de aproximadamente 30.000 toneladas por año.

La hojalata continuará dominando el mercado de los alimentos debido a sus factores tecnológicos y menor costo comparado, por ejemplo, con el aluminio. Incluso, ha demostrado un alto grado de adaptabilidad como material de envase y revela la importancia de varias características del acero que, a pesar de ello, requieren conocer sus comportamientos como hojalata de CRC y hojalata colaminada frente a iguales productos alimenticios agresivos.

# CAPITULO II

## DESCRIPCIÓN DEL PROCESO MECÁNICO DE LAMINADO DE POLÍMEROS POR COEXTRUSIÓN

# 3. ANÁLISIS DEL PROCESO MECÁNICO DE LAMINADO DE POLÍMEROS EN HOJALATA POR COEXTRUSIÓN

## 3.1 Naturaleza de los Polímeros

Esencialmente, un polímero es una sustancia cuyas moléculas forman cadenas largas, por lo común de varios millares de átomos de longitud. La palabra “polímero” significa “muchas unidades”. Estos tienen ciertas características y difieren uno de otro por la naturaleza química y física de sus *unidades repetitivas* en las cadenas. En la actualidad, el interés principal radica en los polímeros sintéticos como el polietileno, el nylon, los cauchos sintéticos, los laminados de melamina y otros (MORTON Y JONES, 1997).

CUADRO Nº1: Ventajas y desventajas de los polímeros

| VENTAJAS | DESVENTAJAS |
|---|---|
| Por lo común son aislantes térmicos y eléctricos. | Tienen resistencia mecánica y rigidez bajas. |
| Son resistentes a la corrosión y a los ataques químicos. | Su uso frecuentemente está limitado por condiciones de temperatura. |
| Tanto los plásticos como los cauchos se moldean fácilmente, lo cual permite la obtención de formas complejas con un mínimo de operaciones de fabricación y acabado. | Las pruebas mecánicas, por ejemplo, las de tracción, muestran que se desforman cuando se someten por un tiempo a una carga, o sea, sus propiedades dependen del tiempo, y esta es su característica mecánica más significativa. |
| Su baja densidad da como resultado productos ligeros. | |
| La flexibilidad natural de los polímeros los hace útiles. Esto es especialmente cierto para los cauchos. | |

### 3.2 El Ferrolite

Ferrolite, nombre comercial del nuevo producto extranjero u hojalata colaminada, es un acero revestido por aplicación de una cierta clase de materiales de películas poliméricas sobre un sustrato de acero laminado en forma de rollo. Es un material mayoritariamente para el envasado, el cual está siendo producido por British Steel Tinplate (BST) en South Wales bajo la licencia de Carnaud MetalBox (CMB).

Éste consiste en películas poliméricas especialmente desarrolladas, con una gran fuerza de unión, tanto para un ECCS (siglas en inglés de Acero Revestido Electrolíticamente con Cromo/Oxido de Cromo), como para hojalatas o los más actuales sustratos metálicos cubiertos con un espesor de 0.1 a 0.4mm. Esto genera un producto revestido con una excelente deformabilidad, adhesión y resistencia a la corrosión, idealmente para la mayoría de las aplicaciones demandadas en el envasado.

Los revestimientos pueden ser *Polipropileno (PP), Polietileno Teraftalato (PET), o un polipropileno recubierto en la parte superior con nylon (PPN).* Ellos están, comúnmente, en el rango de espesor de 15-40μm, aunque se pueden aplicar revestimientos por sobre las 200 μm. Están disponibles 3 tipos de recubrimientos: blancos, claros y dorados. Cada película tiene una capa coextruida con un polímero agregado, el cual se adhiere a la tira precalentada con ayuda del "aplicador de películas", entonces una firme adhesión se forma durante una subsecuencia de inducción de calor. El proceso del Ferrolite plantea diferentes tipos de películas aplicadas simultáneamente por ambas superficies de la tira, con lo cual se plantea una óptima elección de recubrimientos por un amplio rango de usos finales en un sistema de energía altamente eficaz (JONES Y BASTABLE, 1992)

Ferrolite es actualmente utilizado comercialmente en una amplia variedad de aplicaciones de envasado, incluyendo tarros de comida DRD [1], componentes de

[1] Latas de dos piezas, en las cuales un espacio en blanco circular se dibuja a través de un dado para formar una taza, y entonces se vuelve a dibujar a través de un segundo o tercer dado, y así producir la lata de las dimensiones deseadas.

aerosoles, terminaciones de fácil apertura (easy-open-ends), terminaciones clásicas, bandejas abiertas poco profundas y una línea general de componentes tales como anillos de tarros de pintura y envolventes.

FIGURA Nº4: Componentes Ferrolite

FIGURA Nº5: Tapas Easy-Open-ends

Ferrolite tiene un excelente perfil medioambiental. Los recubrimientos son libres de solventes y no contienen PVC. El proceso de revestido en si mismo es limpio y eficiente. Ferrolite puede ser exitosamente reciclado con otro metal de envasado, tanto directamente en el proceso de hacer aceros como en los incineradores municipales sin riesgos medioambientales.

### 3.3 Descripción del Ferrolite

Ferrolite es básicamente un sistema muy simple, producido por aplicaciones de películas de polímero sobre un sustrato al acero, bajo condiciones controladas minuciosamente. Una unión muy fuerte se forma entre los materiales y los revestimientos poliméricos, los cuales tienen una excelente deformabilidad y tratamiento, incluso mejor que los alcanzados con los sistemas de barnizado convencional. Esas cualidades han sido logradas sin la aplicación de adhesivos, y no

hay, como resultado, emisiones de solventes en el proceso. La flexibilidad del proceso y la elección de los materiales permite aplicar polímeros disimilares simultáneamente a los lados opuestos de la superficie (NOKE, 1992)

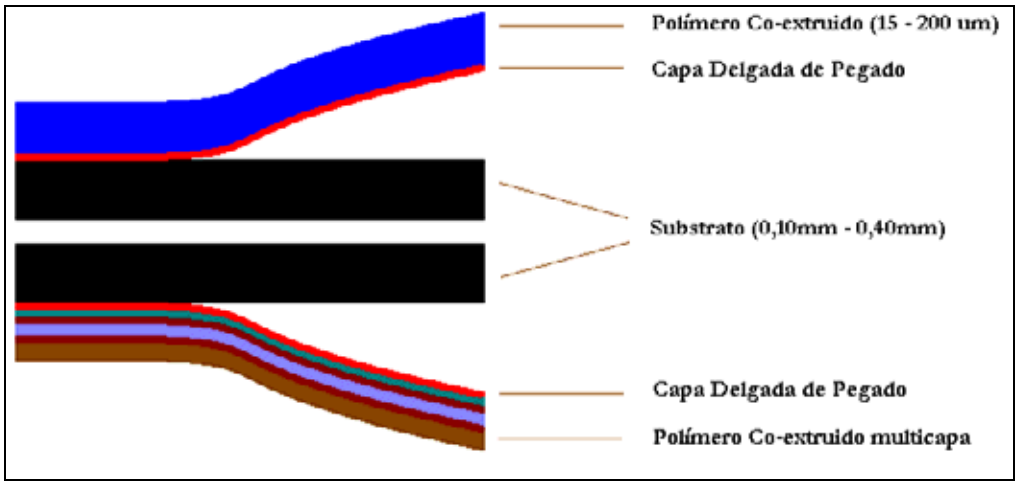



FIGURA Nº6: Sección transversal de una estructura de Ferrolite típica

### 3.4 Proceso de Aplicación de la Película

El proceso se presenta esquemáticamente en la figura Nº 7. Ésta involucra dos procesos de inducción de calor (uno antes y otro después de ser aplicada la película), una sección de revestido, la zona de empapado y un tanque de enfriamiento.

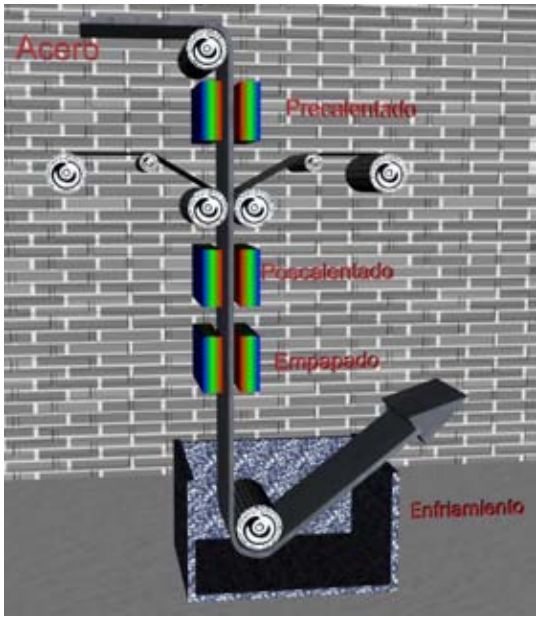



FIGURA Nº7: Proceso esquemático del Ferrolite.

Inicialmente el sustrato es precalentado por inducción RF[2] (Precalentado). Las películas poliméricas son, entonces, aplicadas a ambas caras simultáneamente con ayuda de los rodillos de sujeción. Antes de la aplicación, la película pasa a través de una unidad de limpieza electrolítica para remover el polvo y las impurezas de la superficie, una unidad de dirección para centrar la película en el sustrato y termina en el rodillo untador. Esto junto con un rodillo de sujeción uniforme, se fuerza a través de lo ancho, asegurando que se forme una buena unión entre el revestido y el sustrato.

La extrusión (Figura Nº8) se produce cuando el rodillo untador ejerce presión sobre el polímero para unirlo al sustrato, lo que produce, en el polímero, una disminución de su sección para quedar de un espesor determinado.

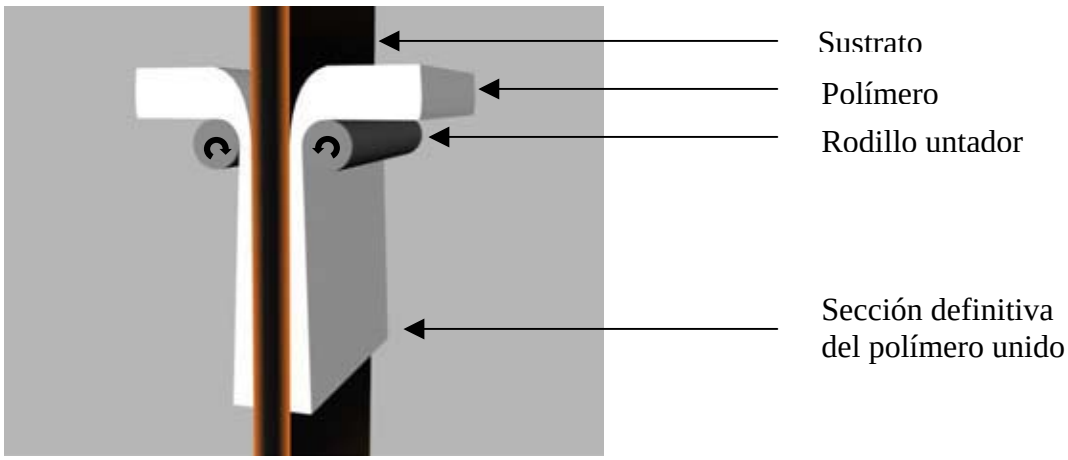



FIGURA Nº8: Extrusión en rodillos untadores

La tira compuesta resultante se pasa entonces a una segunda inducción de calor (Poscalentado) que sea suficiente para derretir la película pero sin degradarla. Esta tira se mantiene por sobre el punto de recristalización de los polímeros, en la zona de empapado, por un corto tiempo, y así formar un pegado muy fuerte con el sustrato.

[2] Inducción RF: (Inducción de radio frecuencia) es un fenómeno eléctrico, en el cual las ondas electromagnéticas pasan a través de un conductor, causando una corriente eléctrica que fluyen a través de éste.

Durante la etapa de empapado, se permite que la temperatura caiga. Para alcanzar la temperatura de salida del empapado la tira podría requerir una entrada de calor adicional por medio de un banco de calor de radiación IR[3], o un enfriamiento vía ventilador de aire frío. Para mantener la estructura polimérica deseada de cristalización mínima es, entonces rápidamente enfriada a una temperatura por debajo del punto de ablandamiento de los polímeros. Esto es realizado por la combinación de inmersión y enfriamiento forzado con agua, los cuales aseguran que el enfriamiento es uniforme para entregar recubrimientos de calidad y apariencia consistente. Después del enfriado, la tira es secada usando rodillos de goma y cuchillos de aire.

El diseño innovador de este proceso, hace posible los diferentes tipos de películas poliméricas y espesores para ser pegados a un sustrato, sin ningún encogimiento inducido por el calor. Éste también entrega recubrimientos de mínima cristalización y por lo tanto una formabilidad excelente. El proceso es compacto y se presta a un proceso moderno de sistemas de línea de control.

### 3.5 Sustratos

El sustrato más comúnmente usado es el acero recubierto de cromo electrolítico (Electro-Chromium Coated Steel, o ECCS), aunque el sustrato de hojalata (lámina estañada) puede ser exitosamente empleada para cierto número de aplicaciones, (terminaciones fácil de abrir o easy-open-ends, y bandejas de alimentos). Para la hojalata estañada, algunas combinaciones de películas poliméricas deberían ser evitadas, de lo contrario podría ocurrir que refluya en la lata si el punto de fusión se excede. Para las películas claras, aún cuando éstas cambien de apariencia visual no significa un efecto perjudicial sobre la adhesión del revestimiento.

La química de la superficie y las características de rugosidad del sustrato ECCS o de hojalata estañada no es diferente a lo que se requiere para una lámina convencional o barnizado por rodillo. Varios tipos de aceite, como DOS o ATBC, pueden ser usados y,

[3] IR: Radiación Infrarroja.

la hojalata con los tratamientos de pasivasión de bicromato convencional (300 o 311) pueden también ser exitosamente procesados.

### 3.6 Películas Poliméricas

Las tres películas termoplásticas básicas más utilizadas son: el 'polipropileno' (PP), 'polietileno tereftalato' (PET) y 'poliamida' o 'nylon' (N). Todos estos tipos tienen la aprobación de la FDA[4]. Este último (N) sólo ha sido usado en cantidades limitadas en conjunto con el PP. Estas películas son extruídas por un pequeño número de suministradores especiales, usando los tipos de resina aprobados. El coextruído de los polímeros agregados, produce delgadas capas muy unidas, el cual provee la adhesión al sustrato. Esas capas pegadas han sido elegidas de manera que se ablandan y adhieren a temperaturas compatibles tanto para PP como para el PET (JONES Y BASTABLE, 1992)

CUADRO Nº2: Detalles de la película polimérica

| **Tipo de Película** | **Rango de espesor (µm)** | **Color** | **Tipo** | **Detalles de capas aleadas** | **Rango de tolerancia (µm)** |
|---|---|---|---|---|---|
| Polietileno Tereftalato (PET) | 15 – 30 | Claro y blanco | Fundido, biaxialmente orientado | 2 - 5µm de PET amorfo | ±2 |
| Polipropileno (PP) | 20 – 200 | Claro, blanco y dorado | Fundido, no orientado | 10% de profundidad consistente de ácido-modificado | Para películas < 40 ±2<br>Para películas >40 ±10 |
| Polipropileno / Nylon (PP/N) | 40 | Claro y blanco | Fundido, no orientado | Parte superior requiere una capa aleada adicional entre PP y N | ±2 |

[4] FDA: Food and Drug Administration (Dirección de alimentos y medicinas)

El cuadro Nº2 da detalles de espesores, colores, naturaleza química y calidades estándar de la película. Estos últimos son, obviamente los de principal importancia para el rendimiento del producto terminado. La película calibrada, la fuerza de las capas unidas, agujeros pequeños o poros, defectos y el color son minuciosamente controlados por el suministrador de películas, con chequeos realizados por British Steel Tinplate. Un limitado rango de colores se ofrece por el momento, pero otros colores en PP están siendo desarrollados para aplicaciones particulares.

# 4. DESCRIPCIÓN DE LA LÍNEA DE PRODUCCIÓN

## 4.1 General

La línea de producción consiste básicamente en el ingreso de la lámina con determinado grosor, ancho y velocidad a una máquina que la calienta, le agrega los polímeros por ambas caras y luego la enfría por agua quedando lista para el proceso posterior de dimensionamiento y acabado.

La especificación de la línea completa se muestra en el cuadro Nº3. La velocidad esta limitada a 80 m/min, por la línea de producción, esta fue la máxima velocidad que se podía alcanzar con la tecnología de aplicación de películas disponible a la fecha de instalación en 1992. Sin embargo, basado en la experiencia obtenida en la línea Trostre, se puede anticipar que ahora una nueva línea puede ser diseñada para operar a velocidades mayores a 100m/min (JONES Y BASTABLE, 1992).

CUADRO Nº3: Especificación de la línea Troste de BST

| PARÁMETRO | MÍNIMO | MÁXIMO |
|---|---|---|
| Grosor del sustrato (mm) | 0.10 | 0.40 |
| Ancho del rodillo (mm) | 700 | 1000 |
| Peso rodillo (ton) | 2 | 18 |
| Velocidad de línea (m/min) | 10 | 80 |

## 4.2 Manejo de la Lámina de Acero y el Rodillo

Con la ventaja de la experiencia de British Steel Tinplate en revestimiento por rodillos, la línea Ferrolite fue instalada como una operación continua completa, con acumuladores en la entrada y salida, entrada a la soldadora[5] y salida a las tijeras. La

[5] La soldadora se usa en casos especiales, para ello es necesario dejar espacios sin polímeros en la hoja.

línea tiene 5 rodillos guía, así como un desenrollador y enrollador para el control de tensión de la tira en 6 zonas, además tiene 4 rodillos conductores. La aceleración esta ligada al control de temperatura vía la computadora de la línea de proceso.

### 4.3 Manejo de la Película

El aplicador de película y la computadora de línea de producción están al interior en una sala higienizada, la cual es mantenida a una presión positiva usando filtradores de aire.

Las películas poliméricas son suministradas en carretes de diferentes anchos para órdenes particulares. Los cantos de las tiras son cortadas post-revestimiento para asegurar que se encuentre el film hasta los cantos. Hay dos carretes depositadores de películas a cada lado del aplicador de películas, cuando uno se termina el otro es automáticamente unido al codo final de la primera y el proceso de laminado continúa interrumpidamente. Las películas son arrastradas en el rodillo de sujeción en la tira, siendo la tensión de la película minuciosamente controlada para evitar dilatamientos de ella. Una característica importante del aplicador de películas son los rodillos de arco, los cuales extienden la película inmediatamente antes de la aplicación, para así remover todas las arrugas.

### 4.4 Control de Temperatura y Enfriado

Los rollos de inducción de calor de pre y post calentado operan usando un flujo longitudinal, a una frecuencia de 20-25KHz. La temperatura, a la salida de cada calentador, es medida en 5 posiciones a través del ancho de la tira por pirómetros infrarrojos, los cuales son constantemente regulados. La salida de los pirómetros es retroalimentada por la computadora de la línea de proceso a los 5 motores, los que mueven el rollo de inducción, en relación a la tira, para mantener la temperatura

predefinida en ±3 ºC. El software de la computadora toma, dentro de los registros los cambios en la emisividad[6] causada por los diferentes tipos de películas poliméricas por modificaciones en la salida de los pirómetros de post calentado, usando factores de corrección obtenidos empíricamente. La temperatura de salida de la zona de empapado se mide por 2 pirómetros y los puntos elegidos se mantienen variando la entrada de poder de los calentadores de radiación infrarroja o los ventiladores de enfriamiento.

El enfriado, es básicamente, un tanque de inmersión de agua recirculada con el rodillo sumergido. El agua entra a los tanques a través de vertedores situados en el paso inferior. Esos vertedores interfieren con el revestido y rápidamente reduce la temperatura de la tira, favoreciendo la unión entre el sustrato y el polímero.

### 4.5 Instrumentación

Un instrumento de control esta situado después de la entrada del acumulador final, mide espesor de la plancha y detecta la soldadura o pequeños agujeros en el sustrato. Cuando la soldadura, pequeños agujeros o espesores equivocados del material se detectan, la línea automáticamente marca la tira después del revestido. Las películas unidas también son automáticamente marcadas de esa manera.

La tira revestida pasa a través de una sala higienizada, permitiendo una inspección de la apariencia de la superficie. También se instala un sistema de inspección visual, y puede ser configurado para diferentes resoluciones y así alertar al operador de un potencial defecto, o también se puede configurar para que automáticamente marque la tira.

[6] Relación de radiación que emite la muestra comparada con un cuerpo negro.

## 5. CARACTERÍSTICA DEL PRODUCTO

### 5.1 Propiedades Físicas

Ferrolite esta disponible para cualquier sustrato dentro de los productos normales de la BST, cubriendo los rangos de temples, características de conformado y terminaciones superficiales, dentro del rango de espesores mostrados en el cuadro Nº3, así situar la aplicación final. La figura Nº9 muestra el rango típico de propiedades mecánicas para los diferentes sustratos.

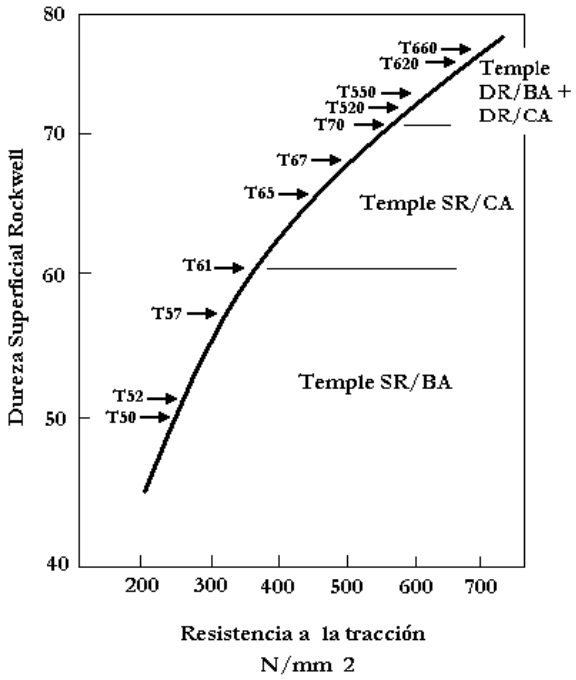



FIGURA Nº9: Sustrato – Rango típico de propiedades mecánicas.

Los temples solo indican los rangos que BST usa para el recocido.

Es posible una amplia variedad de combinaciones de revestido, ya sea por tipos de películas y/o espesores. Los revestimientos son seleccionados para optimizar el rendimiento del contenedor, esto apunta a especificaciones de más bajo costo.

El cuadro Nº4 detalla las principales propiedades de los revestimientos actualmente disponibles. Se puede notar que todos los revestimientos son muy moldeables y pueden ser fácilmente grabados y seguir manteniendo el recubrimiento del sustrato. Todos ellos son replicables para aplicaciones de comida, aunque un PET limpio puede enrojecerse si se usa externamente en algunas circunstancias. PET es muy duro, más resistente a la abrasión y un recubrimiento más vistoso, el cual puede ser fácilmente moldeado sin daño debido a las herramientas. PP es suave, pero es un material muy inerte con una química excelente y resistente a la humedad, conveniente para un amplio rango de aplicaciones internas. La adición de la cubierta superior de nylon, mejora las características de fricción y abrasión del PP.

Todos los revestimientos pueden ser impresos, pero es preferible que se traten al fuego para ayudar a la adhesión y humedad.

CUADRO Nº4: Características de revestido Ferrolite.

| **TIPO DE RECUBRIMIENTO** | **PRINCIPALES PROPIEDADES** |
|---|---|
| Polietileno tereftalato (PET) | - Moldeable<br>- Replicable<br>- Buen protector de gases<br>- Relativamente duro y resistente a la abrasión<br>- Buena respuesta a la fricción<br>- Resistente a altas temperaturas |
| Polipropileno (PP) | - Moldeable<br>- Replicable<br>- Buen protector de la humedad<br>- Resistente a la mayoría de los químicos<br>- Puede ser fácilmente sellado al calor<br>- Ofrece composición/junturas de libre sellado<br>- Más fácilmente pigmentado |
| Polipropileno / Nylon (PP/N) | - Las superficies de nylon dan una mayor resistencia a la abrasión<br>- Mejora respuestas a la fricción |

## 5.2 Pruebas a Envases

Ferrolite ha sido probado en BST, respecto a los envases en el laboratorio, y resulta ser compatible con un amplio rango de alimentos líneas generales de envases. Un resumen del rendimiento del envase para las principales aplicaciones se muestran en el cuadro Nº5 (Cuadro completo en anexos 2), aunque estos datos representan una pequeña proporción de los envases ensayados. Sin embargo, para una nueva aplicación debe ser reconocido que el material debe ser formado en un componente final y probado por el consumidor. Sin embargo, se pueden dar consejos en la mayoría de los sistemas adecuados para una situación dada.

CUADRO Nº 5: Algunos resultados de laboratorio de envases probados.

TAPAS Y CONOS DE AEROSOLES

| **Producto** | **Sustrato** | **Temperatura de almacenaje** | **Vida de la estantería (meses)** | | **Comentarios** |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Actual | Esperada | |
| Mouse de Cabello | ECCS | Temp. de la pieza & 35ºC | 24 | 24 | Aceptable |
| Espuma de afeitar | ECCS | Temp. de la pieza & 35ºC | 8 | 24 | Aceptable |
| Desodorante | ECCS | Temp. de la pieza & 35ºC | 8 | 24 | Aceptable |
| Crema depilatoria | ECCS | Temp. de la pieza | 24 | 24 | Aceptable |
| | ECCS | Temp. de la pieza | 8 | 24 | Aceptable |

COPAS DE VÁLVULAS DE AEROSOLES

| **Producto** | **Sustrato** | **Temperatura de almacenaje** | **Vida de la estantería (meses)** | | **Comentarios** |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Actual** | **Esperada** | |
| Mouse de Cabello | ECCS | Temp. de la pieza & 35ºC | 24 | 24 | No afectado |
| Espuma de afeitar | ECCS | Temp. de la pieza & 35ºC | 8 | 24 | No afectado |
| Desodorante | ECCS | Temp. de la pieza & 35ºC | 8 | 24 | No afectado |
| Crema depilatoria | ECCS | Temp. de la pieza & 35ºC | 24 | 24 | No afectado |

## 6. ALGUNAS APLICACIONES

### 6.1 Componentes del Aerosol

Este fue el primer uso comercial del Ferrolite, y este uso fue rápidamente creciendo para las tapas, fondos y envolventes de aerosoles. El revestido PET, en blanco o claro, ofrece una superior resistencia a la abrasión y al tratamiento para la costura de doble fondo, y reduce significativamente la corrosión en esta área. Esto es particularmente significante si el aerosol va a estar almacenado en un medioambiente húmedo (como al interior del baño). Para las tapas, el revestido PET también produce una protección y apariencia externa superior. En general, los recubrimientos internos (usualmente PP) han sido acertados para dar una excelente protección interna en todos los componentes. Esto es benéfico dado el cambio a envases de atomizadores con más agua, y dando a Ferrolite un costo muy competitivo comparado con sistemas de estañado de hojalatas de 2 ó 3 pasadas de recubrimientos.

Se ha descubierto que un revestido interno grueso de PP (Ej. 200 µm), sobre la envolvente, sella efectivamente la mayoría de la tapas de aerosol sin el uso de un empalme plástico o caucho, pero este requiere un control minucioso y efectivo de las tolerancias de las herramientas. Actualmente, los revestimientos delgados (Ej. 15-40µm) son usados para retener las uniones de costuras.

FIGURA Nº10: Ejemplos de latas para baño y alimentos Ferrolite.

## 6.2 Tapas y Fondos de Latas

Ferrolite es adecuada para todos los tipos de fondos de latas actualmente producidos.

Para fondos de latas clásicas, el revestido polimérico ofrece alternativas viables para las hojalatas barnizadas dos o tres veces, usadas para alimentos químicamente agresivos. La corrosión externa de la doble costura a menudo es un problema en climas húmedos, la cual también puede ser reducida.

Ferrolite también es adecuada para fondos de fácil apertura completa. Los revestimientos son libres de PVC, y aún son los suficientemente flexibles para dar una protección interna superior al remache cuando se desgarra limpiamente en la apertura.

## 6.3 Latas DRD

El severo diseño requerido en la manufactura de esas latas ha, generalmente, limitado el uso de latas barnizadas DRD[7], para comida de animales y comidas para el hombre menos agresivas. Sin embargo, la excelente cobertura interna de latas Ferrolite DRD han sido descubiertas en laboratorio para ser beneficiosos en un amplio rango de envases. Externamente el revestimiento de PET blanco provee una nueva imagen de ‘higiene limpia’.

Extensos ensayos han sido realizados en PACS Centre (Centro de Desarrollo de Envases de Acero) de la BST, para ir más allá de las latas de alimentos DRD Ferrolite.

[7] DRD: Draws and Redraws.

FIGURA Nº11: Ejemplo de latas DRD

# CAPITULO III

## CARACTERIZACIÓN DE LA PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA HOJALATA COLAMINADA

# 7 CARACTERIZACIÓN DE LA PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA HOJALATA COLAMINADA

El análisis químico, las cifras mecánicas y el análisis metalográfico fueron obtenidos en los laboratorios de la Compañía Siderúrgica Huachipato (CSH) en probetas vírgenes. Por último, el ensayo de porosidad se efectuó en laboratorios de la UACH.

## 7.1 Análisis Químico

Este ensayo es aplicado al sustrato, de manera que se extrae el recubrimiento polimérico y el cromo. A continuación se le agrega una capa de oxido protector por medio de un proceso de pasivasión.

CUADRO Nº6: Resultados análisis químico.

| %C | %Mn | %P | %S | %Si | %Cr | %V | %Nb | %Al | %Cu | %Ni | %N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.126 | 0.35 | 0.011 | 0.007 | 0.013 | 0.020 | 0.002 | 0.005 | 0.040 | 0.006 | 0.010 | 0.0039 |

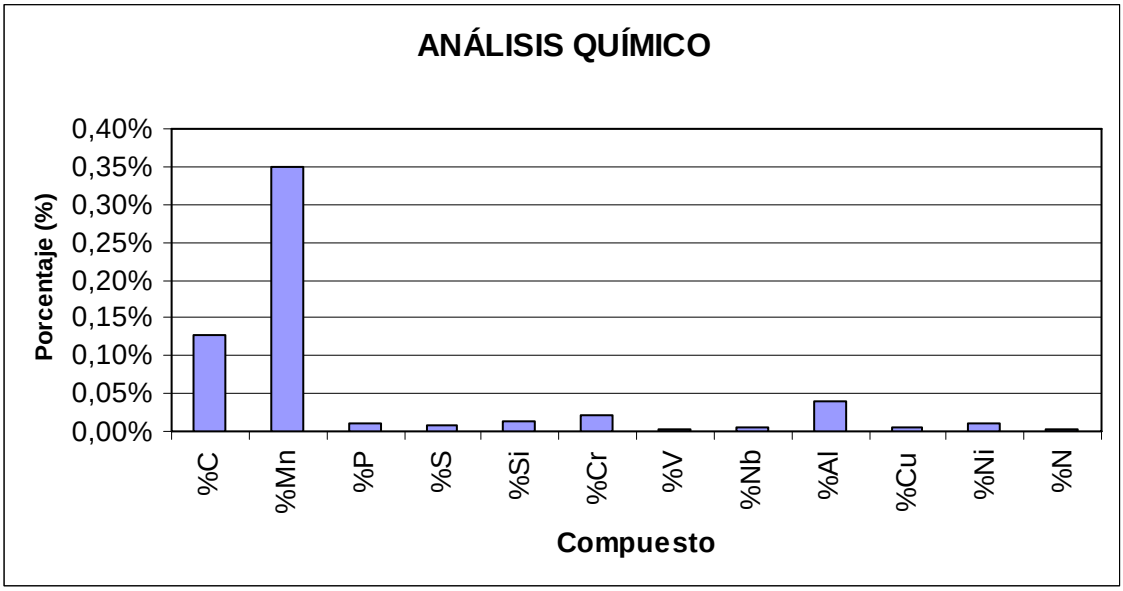



FIGURA Nº12: Porcentaje de elementos químicos del sustrato metálico.

El carbono y el manganeso son los elementos más apreciables y forman el 80,14% del total de los componentes. Según CSH estos resultados representan un acero de bajo espesor, y de baja aleación debido al poco porcentaje que representan los otros elementos con respecto a C y Mn.

Este material es equivalente a un SAE 1010 (Anexos 6), acero con bajo contenido de carbono, sin silicio (Si < 0.030%) para garantizar el estañado, galvanizado, esmaltado, pintado, cromado, etc. Por su bajo contenido de carbono estos aceros se utilizan para estructuras de baja resistencia, tubería soldada, piezas no críticas y que no estén expuestas a altos esfuerzos, tales como partes automotrices, perfiles tubulares, etc. La norma SAE sólo garantiza el análisis químico.

**7.2 Cifras Mecánicas**

Los ensayos aplicados a la muestra de hojalata colaminada virgen, rigen según las normas NCh198Of56 de Dureza, NCh1147.Of1977 en el ensayo de resistencia a la flexión estática.

CUADRO Nº7: Cifras mecánicas

| Espesor mm | Dureza HB 30T | Ruptura $kg/mm^2$ | Fluencia $kg/mm^2$ | Alarg. % |
|---|---|---|---|---|
| 0.265 | 60 | 42.5 | 34.09 | 24.3 |

Los aceros que sufren un alargamiento mayor a 0,05 cm/cm (5%) corresponden a un acero dúctil, o sea, que esta muestra es muy dúctil, esto significa que tiene una gran capacidad de deformarse al soportar esfuerzos de tracción sin llegar a la rotura. También en este caso, los valores indican un gran alargamiento antes de la ruptura, además de un límite a la fluencia alto, el cual corresponde a la fuerza capaz de resistir por unidad de área antes de deformarse irreversiblemente.

## 7.3 Análisis Metalográfico

El ensayo metalográfico reveló una estructura de:

- Grano equiaxial tamaño 9-10 según norma ASTM,
- Espesor del sustrato 0,25 mm,
- Espesor del cromo 0,02 µm y,
- Espesor del recubrimiento 50 µm[8].

FIGURA Nº13: Fotografía de sección de la hojalata colaminada ampliada 50x.

## 7.4 Ensayo de Porosidad

Las distintas capas constituyentes de la hojalata presentan siempre, en mayor o menor medida, discontinuidades microestructurales, porosidad y defectos en los recubrimientos, los que favorecen el fenómeno de corrosión ante la presencia de medios alimenticios. De ahí la importancia de este ensayo, el cual ayuda a ver la susceptibilidad a este problema.

El ensayo de porosidad se basa en la medición de intensidad de corriente generado producto de la aplicación de un diferencial de potencial constante entre una

[8] En la figura Nº12 no se alcanza a apreciar el espesor del recubrimiento, pero se entrega este dato por la importancia que significa conocer todos los espesores que componen la muestra.

muestra de hojalata y un electrodo de grafito sumergidos en una solución acuosa conductora.

Aunque el grafito es el compuesto utilizado siempre para este tipo de ensayo, cabe destacar que presenta la ventaja de ser un mineral de textura compacta inerte y barato, a diferencia del oro y platino, los cuales teóricamente también pueden ser utilizados para este ensayo, pero son de precios muy elevados.

Una *hipótesis* importante a plantearse para este ensayo, es ver si la magnitud de la degradación del sólido se relaciona con la mayor o menor existencia de poros en la capa polimérica. Se obtiene el resultado de porosidad de una muestra envejecida 3 meses en otra tesis actualmente en desarrollo.

### 7.4.1 Equipos e Instrumentos

- FUENTE DE PODER:

  Marca INSTEK. Modelo PS – 1830D

### 7.4.2 Materiales

- Conectores de voltaje.
- Recipiente de vidrio.
- Porta muestra.
- Muestra de hojalata virgen de 25mm de diámetro.
- Electrodo de grafito.

### 7.4.3 Método de trabajo:

La metodología utilizada se basa en la técnica del Electrotest (CATALA, 1977) y consiste en lo siguiente:

Es necesario preparar una solución estándar de 1,5% de Cloruro de sodio y 1% de ácido acético. Se utilizó un electrodo de grafito que actuó como cátodo, el

portamuestra como ánodo y una fuente de poder. La muestra corresponde a la hojalata colaminada virgen, obtenida como lámina y cortada para hacerla coincidir en el portamuestra.

Los pasos a seguir para el ensayo son los siguientes:

A) Se cortaron las muestras de hojalata de 23mm de diámetro, se pusieron en el portamuestra y luego, con un sistema de pinzas se mantiene en forma vertical dentro del recipiente de vidrio.

B) Se cubre la muestra con la solución sin alcanzar el soporte metálico del portamuestra.

C) Se introduce el electrodo de grafito en el recipiente, para que actúe como ánodo.

D) Se conecta el portamuestra (ánodo) y el electrodo de grafito (cátodo) a la fuente de poder.

E) Se aplica al sistema un potencial constante de 6,5V durante 25 minutos. Al finalizar el tiempo se registra la intensidad de corriente en el mismo equipo.

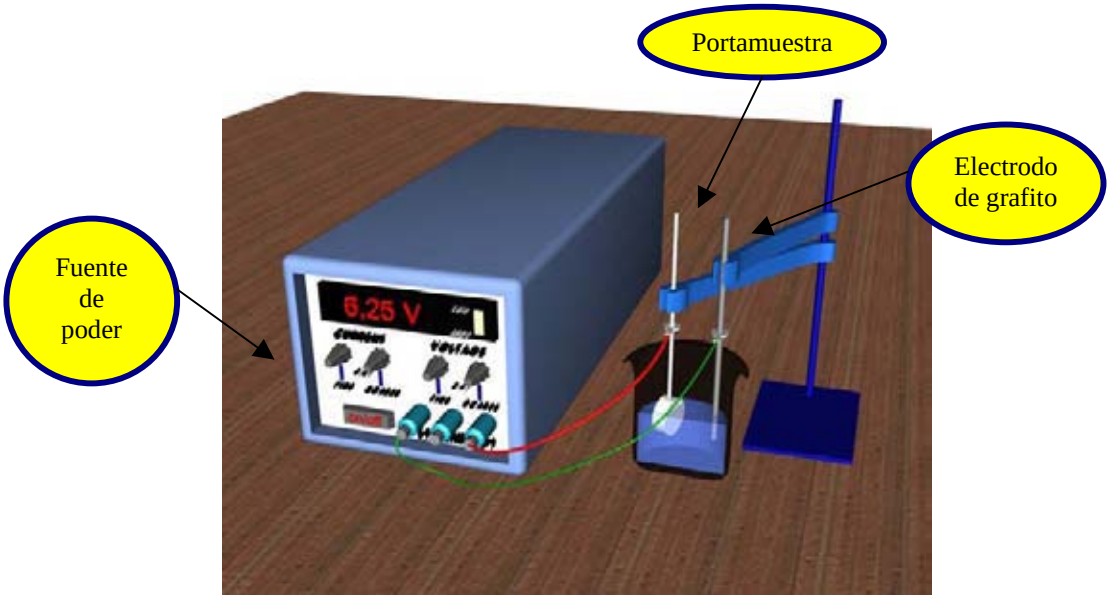



FIGURA Nº 14: Esquema del sistema de medición de porosidad.

**7.4.4 Resultados:**

| | |
|---|---|
| Muestra | : Hojalata colaminada |
| Medio de ensayo | : 1,5 % de NaCl[9] y 1,0% de CH3COOH[10] |
| pH | : 2,73 |
| Voltaje de perturbación | : 6,5 V |
| Duración del ensayo | : 25 min |
| Temperatura | : 20 ºC aprox. |

CUADRO Nº 8: Valores de porosidad en miliamperes.

| Muestra | Corriente (A) |
|---|---|
| 1 | 0,006 |
| 2 | 0,003 |
| 3 | 0,001 |
| 4 | 0,001 |
| 5 | 0,001 |

Media = 0,0024 A

Los resultados se interpretan de acuerdo al nivel de corriente obtenido, el cual es proporcional al nivel de porosidad del barniz. Si la corriente es alta significa que la porosidad también lo es, o de lo contrario, si la corriente es pequeña también es pequeño el nivel de porosidad de la película polimérica.

En este caso la media corresponde a 0,0024A, lo que implica un valor muy bajo de intensidad, por ende un nivel muy bajo de porosidad.

El nivel de porosidad en una muestra envejecida 3 meses en el medio cítrico citrato da como resultado de 0,016A. De esta manera se ve que la porosidad es mayor una vez que envejece. La validación de la hipótesis nombrada en 7.4 se podrá asegurar una vez terminado el ensayo de absorción atómica.

[9] NaCl: Cloruro de sodio.
[10] $CH_3COOH$: Ácido Acético.

# CAPITULO IV

## DESEMPEÑO DE LA HOJALATA COLAMINADA EN UN MEDIO CÍTRICO-CITRATO Y ACÉTICO-ACETATO QUE SIMULAN PRODUCTOS ALIMENTICIOS

# 8 OBSERVACIÓN

Antes de empezar este capítulo se debe aclarar que una vez revisada la literatura se decidió obviar el estudio en el medio acético acetato, y concentrar los estudios al medio cítrico citrato, ya que este último representa una mayor cantidad de productos (Frutas, hortalizas, verduras, etc.), además existe una mayor exportación de ellos en Chile.

En la tesis “Funcionalidad de la hojalata de CRC con barnices dorado y aluminio, en medios acético acetato y solución de gobierno de pepinos en conserva” de Ruth Márquez se da cuenta de lo anteriormente expuesto. La tesis da a conocer que el único uso en Chile donde cabe el estudio en un medio acético acetato es para los pepinillos en conserva.

# 9 DESEMPEÑO DE LA HOJALATA COLAMINADA EN UN MEDIO CÍTRICO CITRATO (CC)

El desempeño se refiere a como se comporta la hojalata colaminada en contacto con los alimentos, de manera que se utilizará, en laboratorio, un medio ácido que represente una amplia gama de ellos. Este medio es llamado ‘cítrico citrato’.

Se pretende ver los problemas de corrosión que se presentan en el ataque del medio sobre la muestra, los cuales corresponden principalmente a:

- Proceso de corrosión ácida localizada
- Proceso de desbarnizado acelerado

Las siguientes experiencias son efectuadas en los Laboratorios de Electroquímica de Materiales, del Instituto de Química, Facultad de Ciencias de la Universidad Austral de Chile.

## 9.1 Metodología General

El método general consiste en la aplicación de las técnicas de Polarización Electroquímica, Microscopía Electrónica y Absorción Atómica, las cuales en su conjunto permiten conocer e interpretar el comportamiento de la hojalata en estudio, cuando la piezas esta recién construidas (vírgenes) y frente a los fenómenos de degradación expuesta por acción del buffer cítrico-citrato, con un pH de 3.85, el cual actuará como medio estándar. Esto significa que algunas muestras se mantendrán por un tiempo de 3 meses en el mismo medio de estudio (CC) y otras no.

## 9.2 Ensayo 1: Técnica de Polarización Electroquímica

Este primer ensayo corresponde a la preparación de las muestras de hojalata para los laboratorios posteriores (ensayos 2 y 3), de manera que exista una similitud a los estudios hechos anteriormente a otros tipos de hojalata.

Para su mejor comprensión, se presentan algunos fundamentos y un esquema de la forma particular del desarrollo de esta experiencia.

- Cuando un electrodo metálico está en equilibrio en un medio electrolítico, las corrientes parciales de disolución anódica y deposición catódica son exactamente iguales y opuestas. No hay reacción neta y el sistema queda definido por la corriente de intercambio y el potencial de equilibrio.

- Si el potencial de equilibrio se altera, imponiendo al sistema una corriente externa de cualquier naturaleza, se dice que el electrodo metálico está polarizado, definiéndose como polarización o sobrepotencial la diferencia de potencial desarrollado.

- Toda reacción de corrosión se desarrolla según un mecanismo electroquímico, constituido por dos reacciones parciales:
  - Oxidación anódica del metal y,
  - Reducción catódica de especie reducible en el medio.

El siguiente esquema ayuda a ordenar la forma de trabajo:

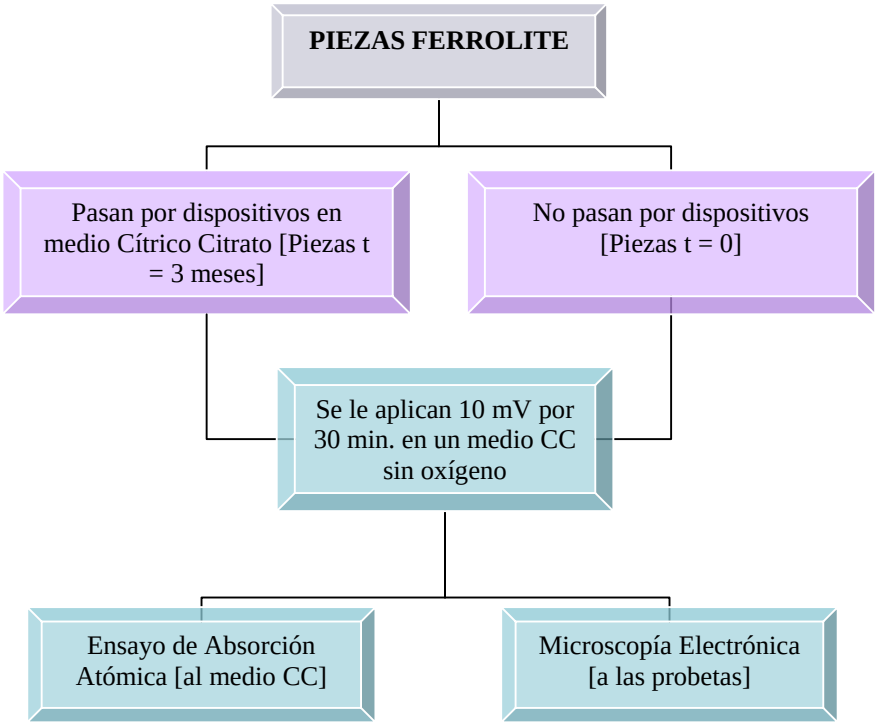



FIGURA Nº15: Esquema del método de trabajo.

Comenzando por obtener láminas de Ferrolite intactas, se exponen dos situaciones, la primera, el ensayo a una Hojalata Colaminada nueva o virgen (que se identificará por hojalata a tiempo 0 ó t = 0, lado superior derecho del diagrama), la cual no lleva ningún tratamiento para los ensayos posteriores; y la segunda, a otra hojalata colaminada que será expuesta al medio cítrico citrato por un periodo de 3 meses (que se identificará por hojalata a tiempo 3 meses o t = 3 meses, al lado superior izquierdo)

Cabe destacar que fue necesario diseñar y construir dispositivos capaces de contener la probeta dentro del medio o buffer en un momento en que ya no exista oxigeno, por lo que después de muchas pruebas se logró ese desafío (Anexos 2). Una vez pasado los 3 meses se sacaron las muestras del medio y se le aplicaron los 2 ensayos explicados posteriormente, que por cierto, son los mismo aplicados a la hojalata t = 0.

### 9.2.1 Equipos e Instrumentos

- POTENCIOSTATO:

  Marca PINE INSTRUMENT COMPANY. Modelo afrd4.

- EQUIPO DE INTERFASE:

  Marca SCIENCE WORKSHOP 500. Modelo CI-6760

- COMPUTADORA:

  Pentium 100MHz, 16 Mb RAM.

- MILIVOLTÍMETRO:

  Marca VIZ TEST INSTRUMENT. Modelo WD-747 TECH DMM.

- BOMBA DE VACÍO:

  Marca VAC TORR, con motor incorporado GENERAL ELECTRIC de 220V y potencia 1HP.

### 9.2.2 Materiales

- Conectores de voltaje.
- Cilindro de nitrógeno.
- Recipientes de plástico con y sin tapa.
- Porta muestra.
- 5 muestra de la Hojalata Colaminada (t = 0 y t = 3 meses) de 25mm de diámetro.[11]
- Mangueras de plástico.
- Llaves de paso.
- Pasta para moldear (Plasticina)
- Electrodo de Calomelano o referencia.
- Electrodo de Platino.
- Capilar de Luggin.

[11] La resistencia al corte fue apreciablemente (no medida, sino que estimada) mayor que la hojalata nacional. Esto sucedió ya que se cortaron las muestras de la hojalata nacional y extranjera en el mismo momento.

### 9.2.3 Método de trabajo:

A.- Limpieza de las piezas a utilizar.

Se deben limpiar el porta muestra, la celda, electrodo de referencia, Calomelano, capilar de Luggin y las muestras cada vez que se comienza con un ensayo. Fue necesario usar primero agua potable, segundo agua destilada, tercero agua des-ionizada y por último un enjuague en la solución en que se trabajará. En el caso del capilar de Luggin se debe usar una bomba de vacío para lograr lavar bien su interior debido a dos fritas[12] que dificultan el paso libre de un líquido.

B.- Armado de la celda.

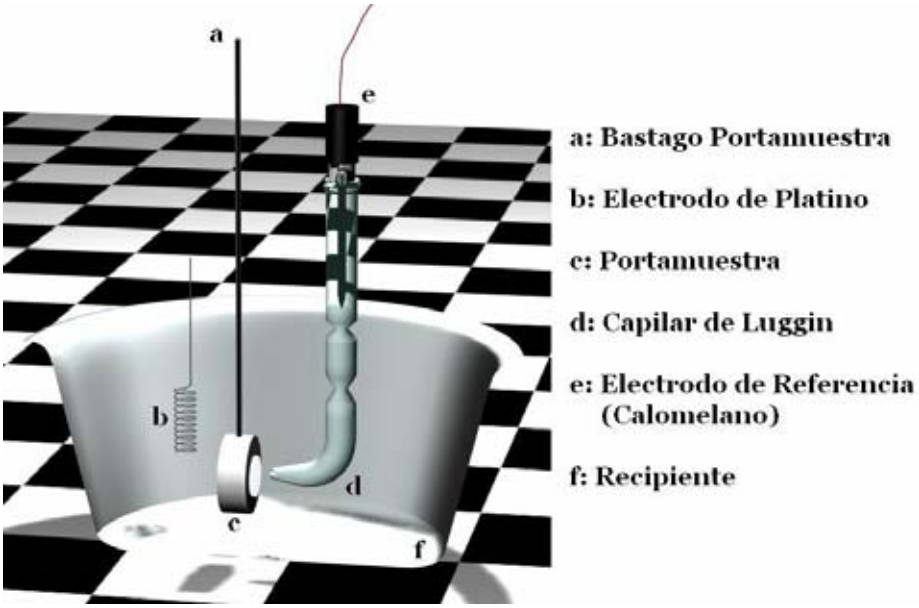


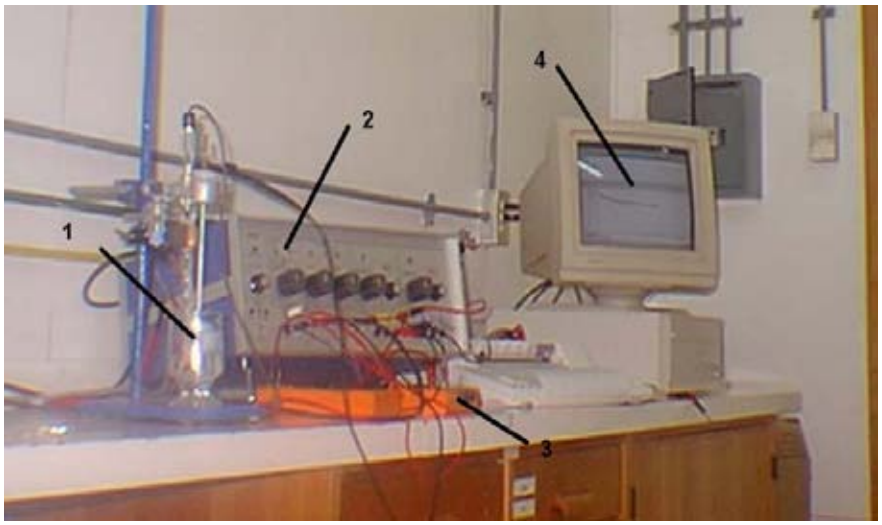

FIGURA Nº16: Esquema de la celda de polarización

En el figura Nº16 se puede apreciar la forma en que se disponen los componentes, considerando una cercanía sin contacto entre el capilar de Luggin y la muestra, además la posición del electrodo de referencia. Se le agrega el medio CC sin que toque el vástago del portamuestra.

[12] La frita es una disminución del diámetro del tubo donde además existe un material cerámico poroso que impide el paso de impurezas.

La celda va sellada con plasticina y se deja estabilizando por 24 hrs, esto es necesario para definir el potencial cero de referencia.

El nitrógeno se deja fluir todo el tiempo, para asegurar la ausencia de oxígeno. Además, la manguera de salida va introducida en un segundo recipiente, lleno de agua, para así evitar la entrada directa del oxígeno, haciendo así el efecto de trampa.




1.- Celda
2.- Potenciostato
3.- Milivoltímetros
4.- Computadora

FIGURA Nº17: Disposición de los instrumentos para polarización

C.- Mediciones

Una vez estabilizada la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia (en la celda, concurrido aprox. 24 hrs.), lo que se comprueba con un milivoltímetro, se hacen las conexiones necesarias al potenciostato para así aplicar un voltaje constante de 10 mV por 30 minutos a una temperatura ambiente de 20ºC.

El potenciostato, por medio de la interfase Science Workshop 500 (CI – 6760), la cual está conectada a un ordenador, y el software Science Workshop v2.3.3, se puede obtener la gráfica Voltaje vs. Tiempo. En el caso particular de este trabajo, la gráfica pierde importancia al tratarse de una preparación de la muestra para ensayos posteriores donde se necesita que el procedimiento sea el mismo que el aplicado en estudios anteriores. Así la muestra de hojalata colaminada se puede comparar con otras que

hayan pasado por el mismo análisis. Entonces, lo que se toma en cuenta es el voltaje a los 30 minutos, los cuales estan representados en los cuadro Nº9 y Nº10.

D.- Últimos pasos

Al finalizar el ensayo se desarma la celda y se guardan y rotulan, por un lado, el electrolito utilizado en el ensayo, el cual sirve para el análisis de absorción atómica; y las probetas en papel de arroz (que no dejan pelusas) dentro de un recipiente especial (desecador), al cual se le extrae el oxígeno por medio de la bomba de vacío, de manera que no sufran un golpe de oxidación.

**9.2.4 Resultados:**

Los cuadros Nº9 y Nº10 muestran el voltaje de estabilización (después de 24 hrs), el voltaje obtenido en la gráfica en el minuto 30 y la sensibilidad, dato obtenido del potenciostato, el que corresponde a una herramienta muy útil, ya que con ese valor es posible transformar el voltaje a corriente, esto es 'Voltaje' (t = 30min) * 'Sensibilidad' =

CUADRO Nº9: Resultado de ensayo de polarización para Hojalata Colaminada t = 0.

| MUESTRAS | Voltaje de estabilización (V) | VOLTAJE Aplic. t = 30 min. (V) | CONVERTIDOR DE V (uA) [Sensibilidad] | CORRIENTE (uA) |
|---|---|---|---|---|
| ***M1*** | **0,121** | **0,288** | **1** | **0,288** |
| ***M7*** | **0,081** | **0,195** | **1** | **0,195** |
| ***M8*** | **0,275** | **0,376** | **1** | **0,376** |

M1, M7 y M8 son las muestras elegidas para los posteriores ensayos, ya que sus resultados son valores extremos, por ende, las más afectadas.

CUADRO Nº10: Resultado de polarización para Hojalata Colaminada t = 3 meses.

| MUESTRAS | Voltaje de estabilización (V) | VOLTAJE Aplic. t = 30 min. (V) | CONVERTIDOR DE V (uA) [Sensibilidad] | CORRIENTE (uA) |
|---|---|---|---|---|
| ***ME3*** | **0,550** | **3,076** | **0,2** | **0,6152** |
| ***ME4*** | **0,860** | **3,931** | **0,2** | **0,7862** |

ME3 y ME4 son las muestras elegidas para los posteriores ensayos, ya que sus resultados son valores extremos, por ende, las más afectadas.

**9.3 Ensayo 2: Microscopía Electrónica (ME)**

La microscopía electrónica de barrido SEM es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotos del espectro visible, la imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que 'barre' un área determinada sobre la superficie de la muestra.

La trayectoria del haz pasa por una serie de lentes electromagnéticos que lo magnifican y focalizan, de modo que, cuando el haz finalmente incide sobre la muestra, tiene un diámetro de solo 10mm.

La imagen es adquirida por una cámara adosada al equipo. Esta imagen es generada al captar uno de varios tipos de radiación, provocados por el bombardeo de electrones sobre la muestra.

La excelente resolución y la gran profundidad de foco (del orden de 2 micrones) permiten la aplicación del SEM a disciplinas del ámbito geológico-metalúrgico, biotecnología y ciencia de los materiales, como es el caso del proceso de corrosión que se estudia en este ensayo.

FIGURA Nº18: Microscopio Electrónico de Barrido

Los datos entregados en la microfotografía corresponden a:

- Voltaje de aceleración [EHT]: Energía aplicada a la muestra, la cual pasa a través de la columna del microscopio.
- Magnificación [Mag]: Las veces que está ampliada la macrofotografía.
- WD: Ancho que se amplifica.

### 9.3.1 Equipos e Instrumentos

- MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO SEM:
  Marca NANOLAB 2000. Modelo 3110

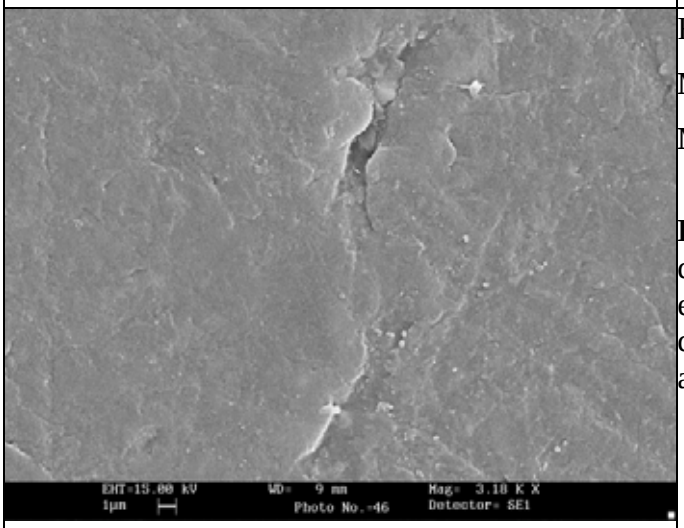
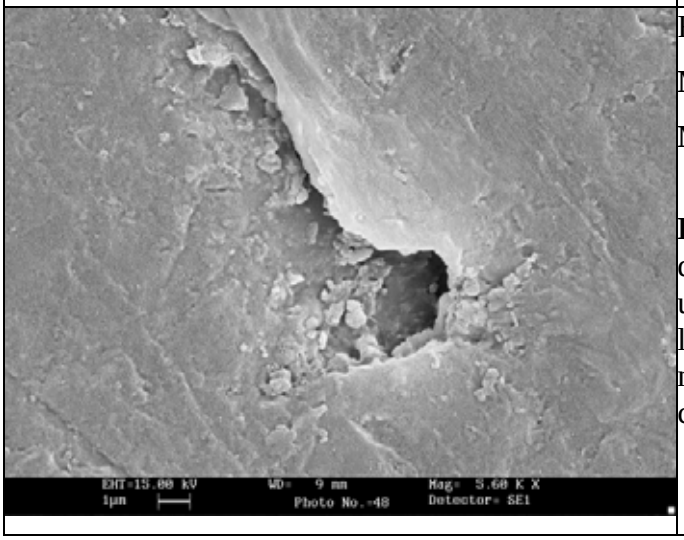
### 9.3.2 Materiales

- Muestras de la Hojalata Colaminada M1, M7, M8, ME3 y ME4, preseleccionadas del Ensayo 1: Técnica de Polarización.

### 9.3.3 Resultados

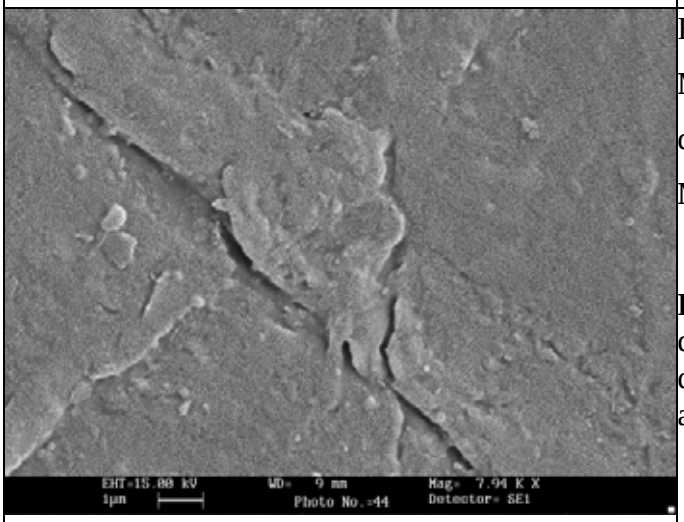
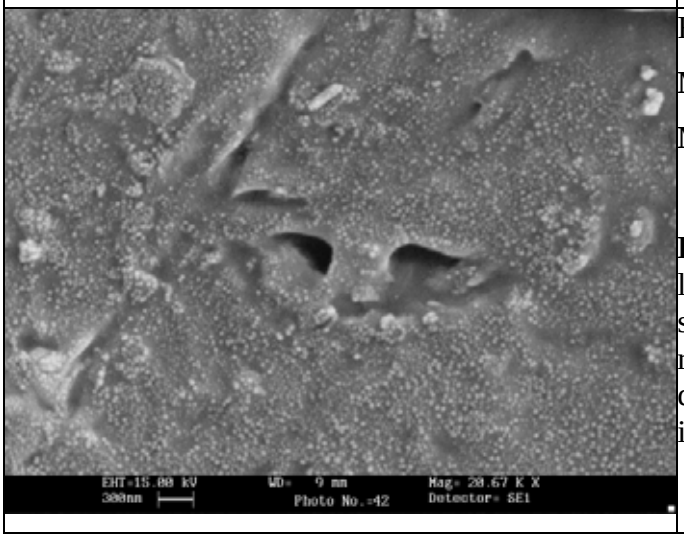
En los cuadros Nº11 al Nº15 se presentan las microfotografías de las muestras más relevantes obtenidas de los cuadros Nº9 y Nº10, buscando en ellas problemas como degradación, delaminación y porosidad entre otros. Estos resultados ayudan a validar el análisis por absorción atómica.

CUADRO Nº11: Resultados Microscopía Electrónica de Muestra 1 no envejecida.

| M1 | DETALLE |
|---|---|
|  | Foto 46<br>**MS**: Muestra colaminada.<br>**Mag**: 3,18 K X<br><br>**Descripción**: Se observa degradación del recubrimiento PET en zonas localizadas que se van desprendiendo por sustratos sin alcanzar a la hojalata. |
|  | Foto 48<br>**MS**: Muestra colaminada<br>**Mag**: 5,60 K X<br><br>**Descripción**: Se observa zona con degradación que se inició a partir de un poro y se extendió en forma de línea, hay desprendimiento de material PET y producto de corrosión. |

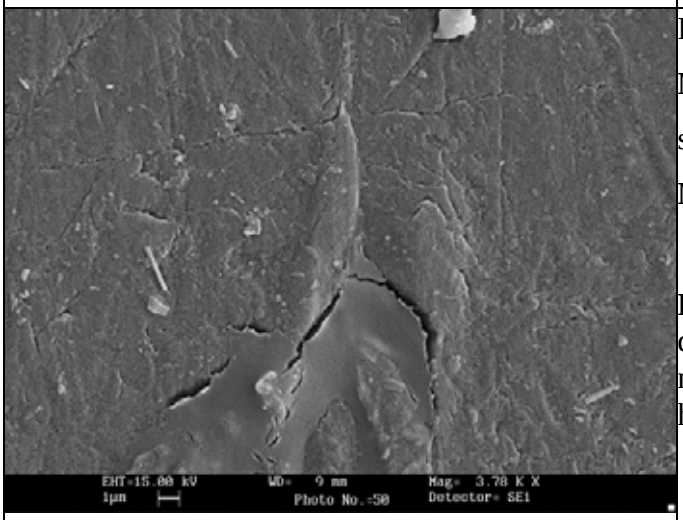
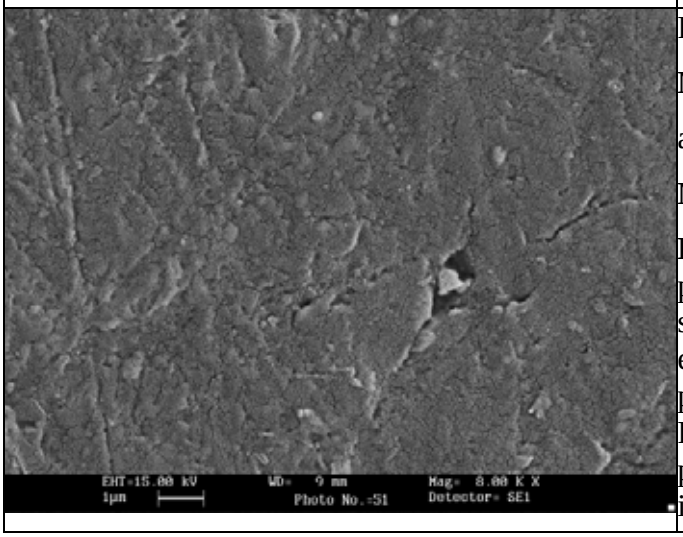
MS: Morfología superficial.

CUADRO Nº12: Resultados Microscopía Electrónica de Muestra 8 no envejecida.

| M8 | DETALLE |
|---|---|
|   | Foto 44<br>**MS**: Muestra colaminada con degradación PET.<br>**Mag**: 7,94 K X<br>**Descripción**: Se observa delaminación superficial en forma de placas que se desprenden por acción del electrolito. |
|   | Foto 42<br>**MS**: Muestra colaminada<br>**Mag**: 20,67 K X<br>**Descripción**: Se tienen gránulos de la selección como precipitados sobre la superficie del recubrimiento PET. Hay dos poros de forma irregular que facilitan la interacción hojalata/Electrolito. |

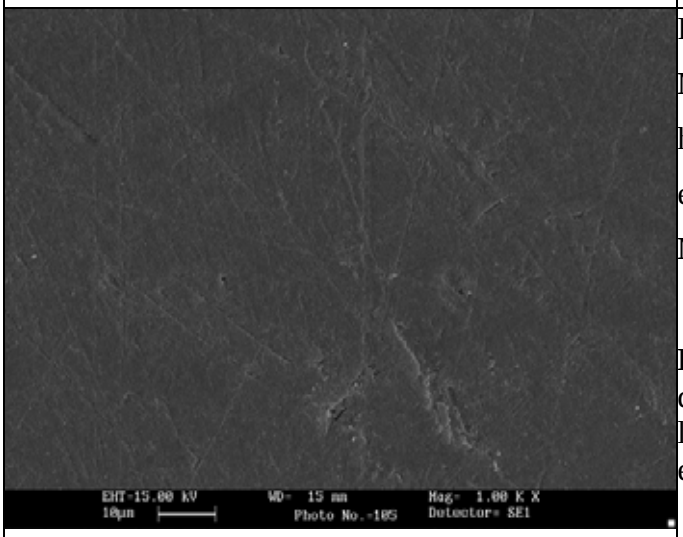
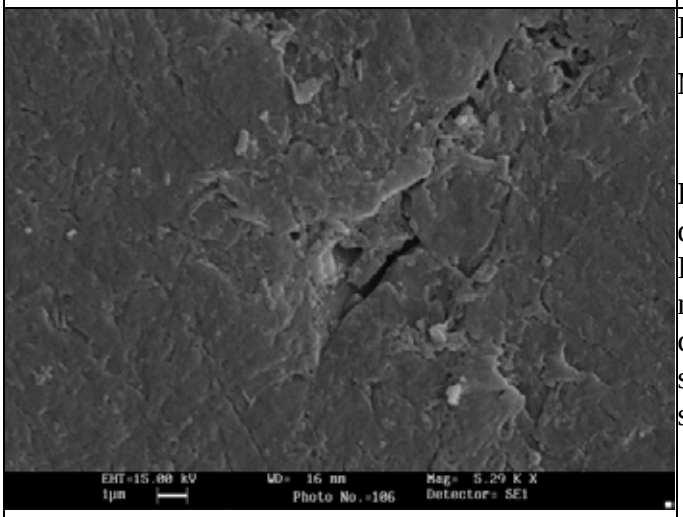
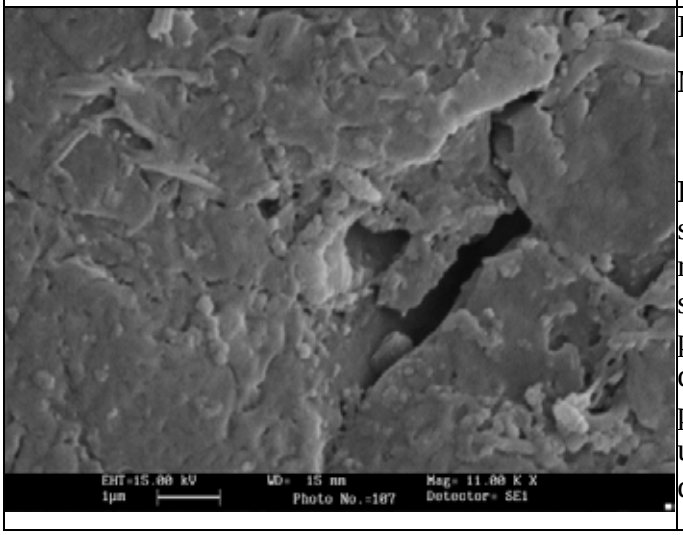
MS: Morfología superficial.

CUADRO Nº13: Resultados Microscopía Electrónica de Muestra 7 no envejecida.

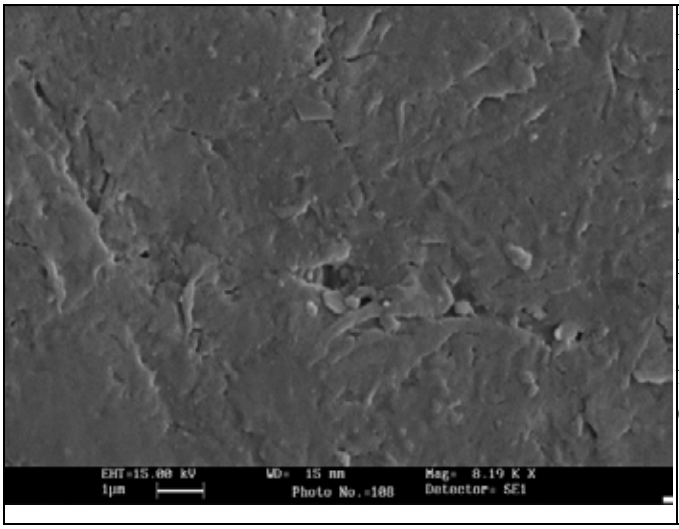
| M7 | DETALLE |
|---|---|
|   | Foto 50<br>**MS**: Recubrimiento colaminado sobre la hojalata.<br>**Mag**: 3,78 K X<br>**Descripción**: Se tiene delaminación de PET por zonas en los sustratos más externos sin alcanzar a la hojalata. |
|   | Foto 51<br>**MS**: Recubrimiento colaminado por acción del electrolito.<br>**Mag**: 8,00 K X<br>**Descripción**: Hay degradación a partir de poros o defectos superficiales puntuales, que crece en forma de fisuras, produciéndose posteriormente delaminación del PET. Se Observa en un poro producto de corrosión por interacción con la hojalata. |

MS: Morfología superficial.

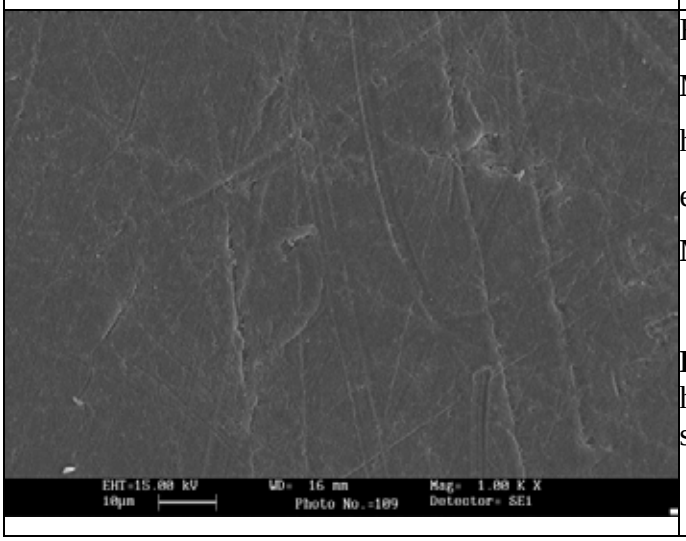
CUADRO Nº14: Resultados Microscopía Electrónica de ME3 envejecida.

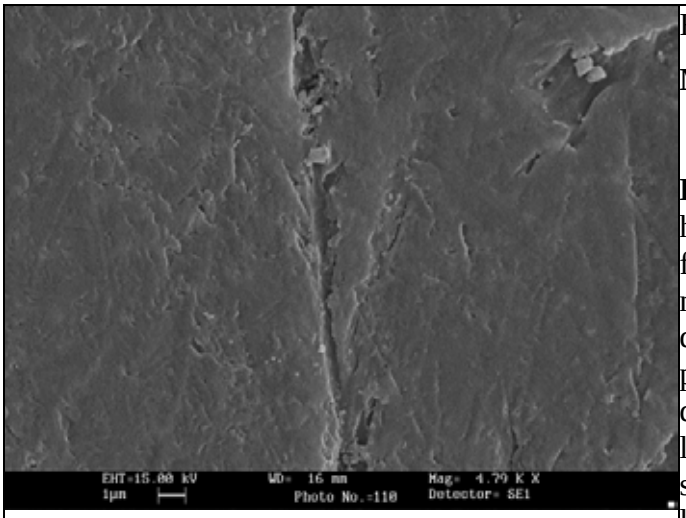
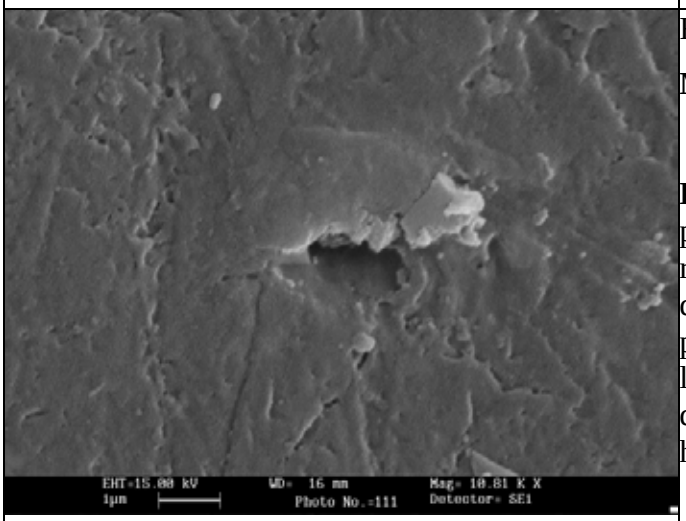
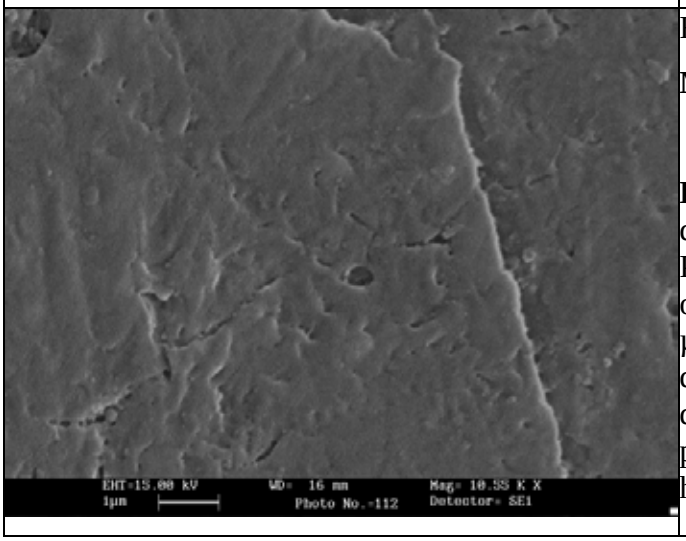
| ME3 | DETALLE |
|---|---|
|   | Foto 105<br>**MS**: Recubrimiento PET sobre hojalata cromada después de ensayo electroquímico.<br>**Mag**: 1,00 KX<br>**Descripción**: Se observan discontinuidades superficiales localizadas por efecto del electrolito en el tiempo. |
|   | Foto 106<br>**Mag**: 5,29 KX<br>**Descripción**: Detalla zona de discontinuidad en recubrimiento PET. Se produce un resquebrajamiento del polímero, con mucho desprendimiento a nivel superficial, desprotegiendo la superficie metálica de la hojalata. |
|   | Foto 107<br>**Mag**: 11,00 KX<br>**Descripción**: Con mayor aumento se aprecia la micro estructura del recubrimiento polimérico, superficie expuesta de la hojalata y producto de la corrosión por efecto del electrolito. La zona queda porosa y fisurada desprendiéndose un pequeño sustrato hacia el interior del material. |

MS: Morfología superficial.

| | |
|---|---|
|   | Foto 108<br>**Mag**: 8,19 KX<br><br>**Descripción**: Otra zona que muestra discontinuidades en la superficie del recubrimiento PET por efecto del ataque del electrolito en el ensayo. Se observan micro poros, pequeñas fisuras y desprendimiento puntual del polímero sobre la hojalata. |

CUADRO Nº15: Resultados Microscopía Electrónica de ME4 envejecida.

| **ME4** | **DETALLE** |
|---|---|
|   | Foto 109<br>**MS**: Recubrimiento PET sobre hojalata cromada después de ensayo electroquímico.<br>**Mag**: 1,00 KX<br><br>**Descripción**: Se observan pequeñas hendiduras como discontinuidades superficiales. |

| | |
|---|---|
|  | Foto 110<br>**Mag**: 4,79 KX<br>**Descripción**: Detalle de zona de hendiduras, se observan micro fisuras longitudinales con una morfología rugosa y desprendimiento lineal del polímero. En la parte superior derecha, el desprendimiento es localizado, queda expuesta la superficie de la hojalata producto de la corrosión. |
|  | Foto 111<br>**Mag**: 10,81 KX<br>**Descripción**: Detalle de ataque puntual del electrolito sobre el recubrimiento PET. Hay delaminación, probablemente a partir de poros superficiales, levantamiento de recubrimiento dejando expuesta la superficie de hojalata. |
|  | Foto 112<br>**Mag**: 10,55 KX<br>**Descripción**: Otra zona de discontinuidades superficiales en el PET por efecto del electrolito. Se observan micro poros (0,1 – 0,3 µm) y micro grietas longitudinales que crecen, permitiendo la degradación y desprendimiento puntual del recubrimiento sobre la hojalata. |

MS: Morfología superficial.

El tipo de degradación del polímero PET a partir de poros con posterior fisuración y delaminación se repite a tiempo cero y a tres meses, diferenciándose por la cantidad de superficie expuesta al electrolito, por lo tanto, susceptible de sufrir degradación, *siendo mayor para la envejecida*. Por ejemplo, M8 (no envejecida, cuadro Nº12) fue necesaria una ampliación de 20,67 KX (ampliada 20.670 veces) para lograr ver micro poros que permitían contacto entre el metal y el medio. En cambio, ME4 (envejecida, cuadro Nº15) solo se requirió un ampliación de 10,81 KX para apreciar la presencia de poros, los cuales permitían un mayor contacto entre metal y el medio.

### 9.4 Ensayo 3: Absorción Atómica (EAA)

Estos ensayos fueron efectuados en los laboratorios de la Universidad Austral de Chile por el Doctor Quiroz, y nos dan como resultado los componentes que se separan de la probeta y quedan en el electrolito una vez terminado el ensayo de polarización electroquímica.

Una *hipótesis* importante a plantearse en este capítulo es ver si el proceso de corrosión ocurre en la medida que el electrolito entre en contacto con la superficie metálica del sistema.

En este ensayo se estudió el medio o solución buffer cítrico citrato con un pH de 3,85 a 0,1 M y 0,05% en NaCl, utilizado en una condición anaeróbica.

FIGURA Nº19: Espectrómetro de absorción atómica

### 9.4.1 Equipos e Instrumentos

- ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA:
  Marca PERKIN ELMER. Modelo 3110

### 9.4.2 Materiales

- Medio cítrico-citrato obtenido del ensayo 1: Técnica de Polarización.

### 9.4.3 Resultados

CUADRO Nº16: Resultados de las muestras no envejecidas o t = 0 meses.

| Nombre | Código | Cr (mg/L) | Fe (mg/L) | Sn (mg/L) | Total (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|
| Muestra 1 | M1 | < 0,10 | 0,25 | --- | 0,25 |
| Muestra 2 | M7 | < 0,10 | 0,06 | --- | 0,06 |
| Muestra 3 | M8 | < 0,10 | 0,13 | --- | 0,13 |

CUADRO Nº17: Resultados de las muestras envejecidas o t = 3 meses

| Nombre | Código | Cr (mg/L) | Fe (mg/L) | Sn (mg/L) | Total (mg/L) |
|---|---|---|---|---|---|
| Muestra Envej. 1 | ME3 | < 0,10 | 1,50 | --- | 1,5 |
| Muestra Envej. 2 | ME4 | < 0,10 | 0,41 | --- | 0,41 |

Es importante destacar que:

- No se encontró estaño en el medio, demostrando una vez más que no posee[13].

- La cantidad de Cromo desprendido es muy pequeña, se considera despreciable en todos los casos.

- En las hojalatas envejecidas aumento la cantidad de Fe liberada al medio CC, esto implica que hubo cierta degradación después de haber estado un periodo de 3 meses con un ataque del mismo medio y sin oxigeno.

[13] El análisis químico, donde se estudia solo el sustrato, tampoco se encontró estaño.

Hasta ahora se han nombrado dos hipótesis importantes:

- Sección 7.4: La magnitud de degradación del sólido se relaciona con la mayor o menor existencia de poros en la capa polimérica.
- Sección 9.4: El proceso de corrosión ocurre en la medida que el electrolito entre en contacto con la superficie metálica del sistema.

CUADRO Nº18: Promedios de porosidad y Fe de muestras representativas

| **Periodo** | 0 meses | 3 meses |
|---|---|---|
| **EAA. $Fe^{2+}$ [mg/L]** | 0,147 | 0,955 |
| **Porosidad [A]** | 0,0024 | 0,016 |

Los ensayos de absorción atómica permiten aceptar la hipótesis respecto a la relación entre la existencia de poros y la degradación de la muestra.

Es posible ver que la porosidad aumenta una vez envejecida la muestra, y al mismo tiempo la cantidad de Fe liberado al ataque producido en el ensayo electroquímico aumentó debido a la porosidad. Además, en las observaciones de microscopía electrónica se puede ver el aumento de degradación sufrida en las muestras, una vez envejecidas, donde existió un mayor desprendimiento a nivel superficial, desprotegiéndose la superficie metálica (foto 106 del cuadro Nº14)

# CAPITULO V

## COMPARACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LA HOJALATA COLAMINADA CON UNA HOJALATA NACIONAL EXISTENTE EN LA LITERATURA

# 10. COMPARACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LA HOJALATA COLAMINADA CON UNA HOJALATA NACIONAL EXISTENTE EN LA LITERATURA

Para este capítulo es necesario buscar otro documento donde se hayan hecho ensayos similares a una hojalata electrolítica de fabricación nacional.

Se cuenta con la tesis de Edin Paredes llamada “Estudios del sellado mecánico de envases y del comportamiento de la hojalata en un medio alimenticio simulado”, donde uno de sus objetivos generales es “Desempeño de la hojalata con recubrimiento de barniz aluminio y dorado, en ambiente cítrico citrato”, el cual utiliza el mismo medio de estudio (CC), hace los mismos laboratorios (Ensayo de polarización, microscopía electrónica, absorción atómica), y es de fabricación nacional (INESA) Por lo tanto, cumple con los requerimientos básicos para la comparación.

En resumen, se va a comparar el desempeño de la hojalata colaminada (de procedencia extranjera), con el de una hojalata de barniz dorado y aluminio; en un medio cítrico citrato que simula productos alimenticios.

## 10.1 Ventajas de la Hojalata Colaminada Sobre una Convencional

La hojalata colaminada o Ferrolite tiene numerosas ventajas cuando se compara con la hojalata barnizada convencional. Primero, es producido en un sistema de revestimiento por rollos, en el cual ambas superficies son simultáneamente recubiertas sin el uso de adhesivos. El proceso es muy simple y admite un amplio rango de películas poliméricas para ser aplicadas bajo condiciones próvidamente controladas, asegurando un producto de una consistente buena calidad. Los tres tipos de películas descritos (PP, PET, N) son adecuados para un amplio rango de aplicaciones, otorgando especificaciones racionalizadas al hacer latas, y estableciendo el sistema más adecuado para una aplicación especifica.

El hecho de que los revestimientos son amorfos o semicristalinos, significa que ellos son muy moldeables y pueden ser profundamente rallados, y aún así retener la barrera de protección para el sustrato.

Relativamente grueso y libre de poros los revestimientos pueden ser aplicados en una pasada a través del aplicador de películas, al contrario para las barnizadas, donde son necesarias 2 ó 3 pasadas para así proveer la protección necesaria. Los revestimientos, PET en particular, son resistentes a la abrasión, reduciendo la exposición del metal, y por lo tanto, la corrosión en grietas y otras áreas desformadas fuertemente.

Todos los revestimientos poliméricos tienen una apariencia vistosa, ya que se les puede dar color y además mantener cierto brillo.

**10.2 Perfil Medioambiental**

Ya que los solventes son virtualmente eliminados del proceso del Ferrolite, las emisiones de compuestos orgánicos volátiles son mínimas. Reemplazando el stock de barnizados con Ferrolite obviamente remueve lo concerniente a este tipo de emisiones e incineración de solventes. Además, todos los sistemas son libres de PVC, el cual también es contaminante al incinerarlo o al dejarlo en un vertedero.

El proceso del Ferrolite ha sido calculado para consumir 68-81 MJ/SITA para productos típicos, esto es significativamente más bajo que la lamina de barniz de dos o tres pasadas. Esto se debe al hecho de que sólo se requiere una pasada en la línea de Ferrolite para todas las aplicaciones con un sistema cerrado de control de temperaturas una inducción eficiente de calor. Existen ahorros de energía adicionales debido a que la operación de formado se alimenta por rollos.

Ferrolite puede ser reciclado usando todos los tipos de rutas, por ejemplo, recuperación magnética desde desperdicios, ayudas comunitarias como ‘Salva una Lata’ o colecciones de latas, etc.

Experimentos de la planta de fabricación de acero de la British Steel Tinplate, en Port Talbot, han mostrado que reciclando el producto y devolviéndolo directamente a la fábrica de acero, no produce un incumplimiento con la legislación Europea, considerando las emisiones y que no es perjudicial para la calidad del acero. Por otro lado, el laboratorio Warren Spring (UK) ha conducido experimentos y confirmado que no se han encontrado problemas cuando el Ferrolite se procesa vía incineración municipal (Jones y Bastable, 1992)

## 11. CONTRASTE ENTRE LA HOJALATA COLAMINADA, ALUMINIO Y DORADA

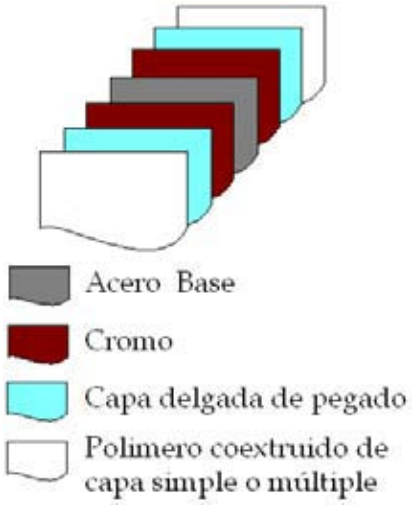
Como se ha dicho anteriormente, se va a comparar el desempeño de las hojalatas colaminada, con la de barniz aluminio y barniz dorado; lo que implica tener los resultados de los ensayos de 'microscopía electrónica' y 'absorción atómica'. Además se debe aclarar que las hojalatas recubiertas con los barnices sanitarios (dorado y aluminio) tienen características muy similares, donde la principal diferencia es el recubrimiento, así que se les llamará solo hojalata electrolítica[14]. Además de ello, también se mostrarán características generales de dichos productos.

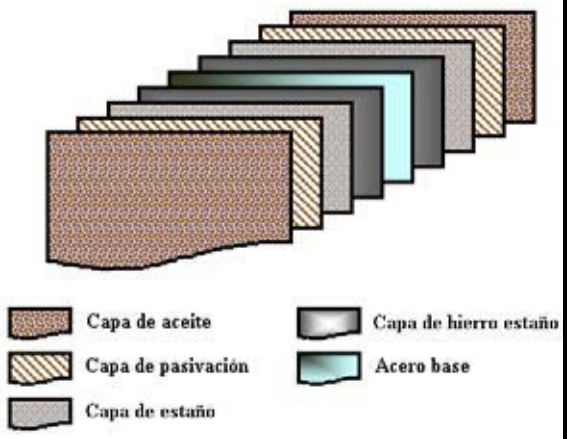
Es bueno tener en cuenta los requerimientos básicos que una lata de hojalata debe cumplir, y ellos son:

- Proteger el contenido.
- Contener.
- Preservar un tiempo prudente un alimento en su interior sin cambiar sus propiedades organolépticas y sin contaminarlo, o sea, tener buena resistencia química y a la corrosión.
- Ser de un material capaz de resistir fuerzas externas como ralladuras, golpes leves, flexión, etc. (Sin considerar maquinados fuertes)
- Los recubrimientos de las tapas y terminaciones deben ser capaces de resistir la condición de esterilización, agua y vapor bajo presión sin pérdida de adhesión al metal.
- Ser transportables y anunciar productos.

[14] Nombre dado ya que la deposición del estaño sobre el acero base es electrolíticamente.

CUADRO Nº19: Comparación de características generales entre las hojalatas.

<table>
<tr><th colspan="2">HOJALATA</th></tr>
<tr><th>COLAMINADA</th><th>ELECTROLÍTICA BARNIZADA</th></tr>
<tr><td>Estratificación:<br> 

<br>- Cabe destacar que el recubrimiento puede ser una capa exterior con uno polímero o varios, según el requerimiento.</td><td>Estratificación:<br> 

<br>- El recubrimiento (barniz) es quien da nombre a la hojalata electrolítica, es necesaria una capa de aceite y, puede ser dorado o aluminio en una o ambas caras.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Comentario: En la hojalata electrolítica se forma una capa intermedia de hierro y estaño, en el caso de la colaminada también existe una capa intermedia entre el acero base y el cromo (oxido de cromo) Una ausencia importante en la hojalata colaminada es la capa de aceite y pasivasión, lo que implica que no existen solventes en su composición, por lo tanto no hay contaminación por productos tóxicos. La función de la capa de aceite es sólo de protección para que la hojalata no sufra ralladuras en su superficie, la colaminada no tiene ese problema al tener una superficie más resistente, como se mencionó anteriormente (sección 10.1)</td></tr>
<tr><td>Espesor del sustrato va de 0,1 a 0,4mm</td><td>Espesor del sustrato va de 0,15 a 0,4mm</td></tr>
<tr><td colspan="2">Comentario: La hojalata colaminada pasa por todo el rango de espesores de la electrolítica barnizada, pero además es posible obtener sustratos más delgados según el requerimiento.</td></tr>
</table>

| | |
|---|---|
| El recubrimiento es un polímero tipo PET, PP ó PP + N. | El recubrimiento es un compuesto químico de naturaleza epoxifenólico. |
| **Comentario**: Los polímeros PET son más resistentes a la corrosión y a los ataques químicos en comparación con los barnizados. La hojalata electrolítica necesita de una capa de pasivasión, antes del recubrimiento, para mejorar sensiblemente este problema. | |
| No existe una tecnología desarrollada en Chile para un proceso capaz de agregar el recubrimiento polimérico a un sustrato. | La tecnología en CSH y en Chile, no está preparada para otro tipo de recubrimientos que no sean barnices sanitarios. |
| **Comentario**: La tecnología para producir el colaminado es alta, lo que implicaría reemplazar líneas de producción completas y/o remover otras. Se debe hacer un estudio más acabado para ver si se pueden acomodar dichas líneas. | |
| Mejorado el proceso del aplicador de recubrimiento. | Aplicador de recubrimiento estándar. |
| **Comentario**: En la hojalata colaminada es posible agregar el o los recubrimientos en una pasada, en cambio la hojalata electrolítica necesita 2 ó 3 pasadas para que se logre un buen resultado. | |
| Se pueden hacer principalmente envases embutidos de dos cuerpos, de una pieza, tapas y fondos. | Es posible hacer latas con las tres piezas unidas por soldadura, además de embutidos de dos cuerpos, de una pieza, tapas y fondos. |
| **Comentario**: Esta limitación de la hojalata colaminada se presenta ya que el recubrimiento polimérico no permite soldadura, de manera que se recurre a tipos de dobleces especiales o en casos especiales el colaminado no se agrega a toda la lámina de acero, de manera que queden espacios libres soldables. En cambio la hojalata electrolítica barnizada se puede soldar y hacer los cuerpos completos de las latas, además de dos cuerpos, de una pieza, tapas y fondos. | |

CUADRO Nº20: Comparación del desempeño entre las hojalatas.

| | HOJALATA | |
|---|---|---|
| | **COLAMINADA** | **ELECTROLÍTICA BARNIZADA** |
| Microscopía Electrónica (**t = 0 meses**) | - En la mayoría de las muestras se presenta una degradación y delaminación por efecto del electrolito, y solo en unos casos existe contacto con el acero base, principalmente cuando hay un poro o un defecto puntual. | - Todas las muestras presentan corrosión producida al quedar en contacto el electrolito con el acero base debido a un daño intensivo producido en el ensayo de polarización electroquímica. |
| | **Comentario**: Es importante considerar que estas muestras no se dejaron en los dispositivos que las envejecen durante 3 meses, por lo que se demuestra que la hojalata colaminada es más resistente a la acción de corrosión que la hojalata electrolítica en una primera instancia. Esto se concluye debido a que en la mayoría de los resultados de la hojalata colaminada existió menos contacto entre sustrato/electrolito, al contrario de la hojalata electrolítica donde fue mayor. Otra característica importante es que la hojalata electrolítica barnizada no existe delaminación, y los poros crecen hacia el interior en forma de tubo; en cambio, la hojalata colaminada aparece un fenómeno llamado delaminación, donde las capas poliméricas se desprenden por efecto del electrolito, y además los poros crecen en forma desproporcionadas e impredecibles (figura Nº20) | |

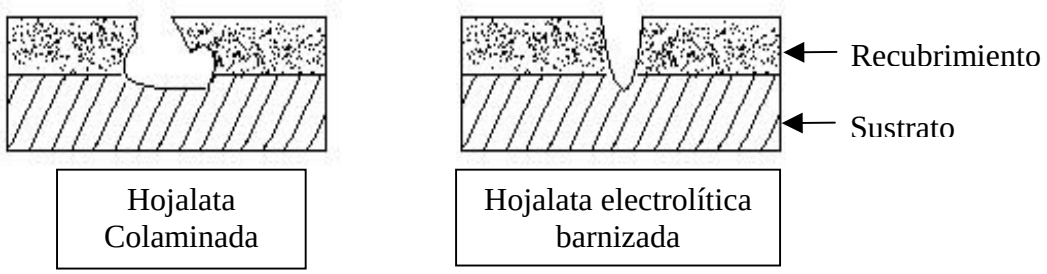
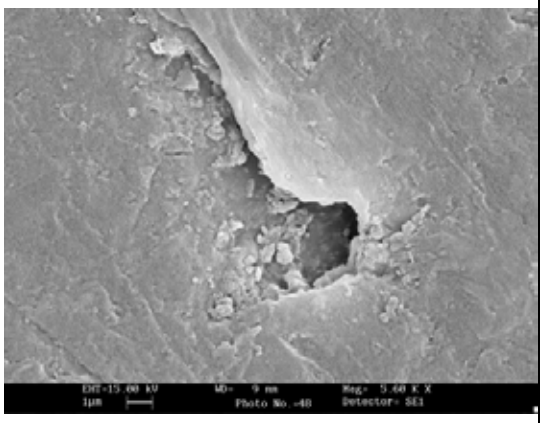
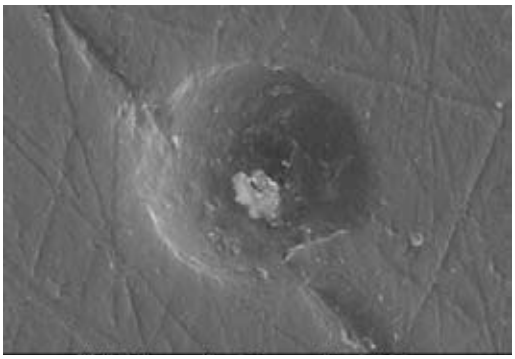
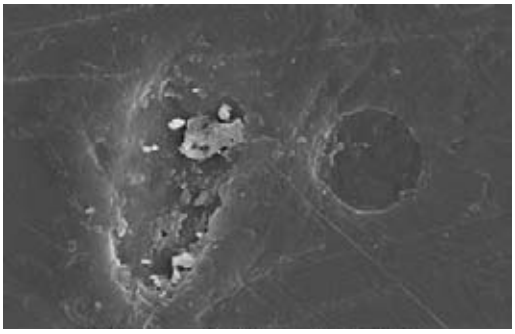
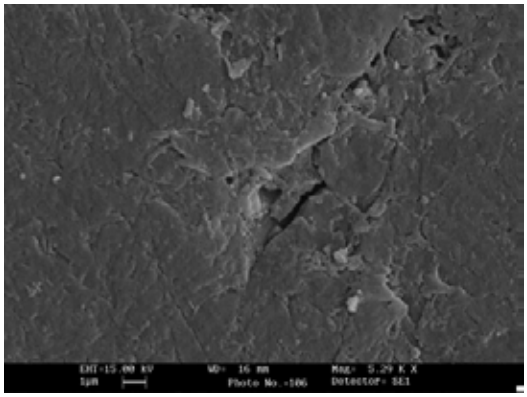
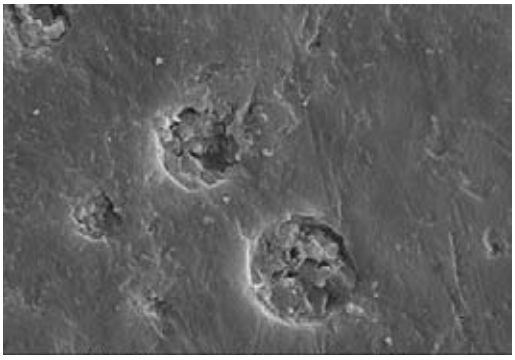
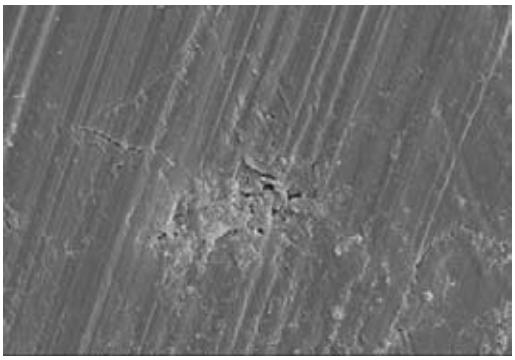



FIGURA Nº20: formación general de los poros.

<table>
<tr>
<td rowspan="2">Microscopía Electrónica (t = 0 meses)</td>
<td>- Muestra más degradada.<br>  <br>Una magnificación de 5,6 K X muestra desprendimiento de material PET y un poro que se extendió producto de la corrosión. Esto no alcanzó la hojalata.</td>
<td>- Muestra más degradada de barniz dorado:<br>  <br>Una magnificación de 5,6 K X muestra que sin desprendimiento del barniz existe una morfología de picado, la cual alcanza al acero base, pasando por el sustrato de estaño y de pasivado.<br>-Muestra más degradada de barniz aluminio:<br>  <br>Una magnificación de 2,5 KX evidencia dos micropicados de distinto tamaño y morfología. La corrosión alcanza al acero base en forma localizada, así como también al sustrato de estaño. La morfología de corrosión, muestra el daño intensivo en la superficie de la hojalata.</td>
</tr>
<tr>
<td colspan="2">Comentario: Estas características corroboran que la hojalata colaminada es más resistente a la degradación que la electrolítica dorada y aluminio, cuando son láminas nuevas. En el caso de Colaminada/Dorada, a la misma magnificación (5,6 KX) se presentan poros localizados, pero en este último el poro llega al acero base. En el otro caso Colaminada/Aluminio, este último necesitó la mitad de ampliación para ver las fallas en la superficie del barniz, las cuales son más importante que en la hojalata colaminada.</td>
</tr>
</table>

| | | |
|---|---|---|
| Microscopía Electrónica (t = 3 meses) | Muestra más representativa:<br>  <br>Con una magnificación: 5,29 KX se observa una zona de discontinuidad en el recubrimiento PET, con resquebrajamiento del polímero, con mucho desprendimiento a nivel superficial, desprotegiéndose la superficie metálica. | - Muestra más representativa de recubrimiento aluminio:<br>  <br>Con una magnificación: 2,6 KX se aprecia un conjunto de picados con alta densidad de ataque localizado, además se observa dos picados con idéntica morfología con una superficie rugosa y discontinua.<br>- Muestra más representativa de recubrimiento dorado:<br>  <br>Con una magnificación: 3,49 KX se observa el desprendimiento del recubrimiento protector, con microfisuras y picado del cual aparecen productos de corrosión metálica, La cual alcanza el acero base de la hojalata, en forma localizada. |

<table>
<tr><td></td><td colspan="2">Comentario: En la hojalata colaminada es necesario una ampliación mucho mayor para lograr ver los problemas presentados en ella, en cambio la hojalata dorada y aluminio, con una magnificación menor ya se observan las fallas. A pesar de que en ambas partes se desprotege la superficie metálica, cabe destacar que en la hojalata colaminada solo se produjeron resquebrajamientos del polímero, en cambio las hojalatas dorado y aluminio presentaron picados en una superficie rugosa y discontinua. Se considera una mejor reacción al ataque electroquímico a la hojalata colaminada.</td></tr>
<tr><td>Ensayo de absorción atómica (Medio CC, t = 0)</td><td>Las muestras no envejecidas liberaron la siguiente cantidad (promedio) de iones metálicos al electrolito CC:<br><table><tr><th>Código</th><th>Cr (mg/L)</th><th>Fe (mg/L)</th></tr><tr><td>M[15]</td><td>< 0,10</td><td>0,15</td></tr></table><br>Los niveles de cromo liberados sobre el electrolito son despreciables, no así el hierro, que aunque no es una medida que produzca algún problema en el alimento, revela la existencia de defectos y/o poros en el recubrimiento.<br>No hay presencia de estaño.</td><td>Las muestras no envejecidas liberaron la siguiente cantidad (promedio) de iones metálicos al electrolito CC.<br><table><tr><th>Código</th><th>Cr (mg/L)</th><th>Fe (mg/L)</th><th>Sn (mg/L)</th></tr><tr><td>MA[16]</td><td>< 0,1</td><td><0,07</td><td>0,01</td></tr><tr><td>MD[17]</td><td>< 0,1</td><td>0,39</td><td>0,017</td></tr></table><br>Los niveles de cromo liberados sobre el electrolito son despreciables en ambos casos. La muestra de aluminio muestra valores muy pequeños para todos los compuestos, por lo que este recubrimiento es muy resistente al medio CC cuando está nueva. La muestra dorada revela que existen defectos y/o poros en el recubrimiento, donde la cantidad de compuestos liberados son apreciablemente mayores que la muestra de barniz aluminio y colaminada.</td></tr>
</table>

[15] M: Muestra hojalata colaminada no envejecida.
[16] MA: Muestra hojalata electrolítica con barniz aluminio no envejecida.
[17] MD: Muestra hojalata electrolítica con barniz dorado no envejecida

<table>
<tr><td></td><td colspan="2">Comentario: Las muestras al ser atacadas, electroquímicamente, liberan iones desde el sustrato, según la capacidad de resistencia química de sus recubrimientos y la cantidad de defectos en ellos. En la hojalata colaminada los valores son pequeños, por lo tanto, los defectos y/o poros también lo son.<br>Al comparar se aprecia que la hojalata colaminada tiene mejor resistencia al ataque químico que la hojalata electroquímica con barniz dorado, y menos que la con barniz aluminio. O sea, la hojalata electroquímica con barniz aluminio tiene una mejor respuesta el ser expuesta a un medio agresivo cuando está nueva.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Ensayo de absorción atómica (Medio CC, t = 3)</td><td>Las muestras envejecidas liberaron la siguiente cantidad (promedio) de iones metálicos al electrolito CC:<br><table><tr><th>Código</th><th>Cr (mg/L)</th><th>Fe (mg/L)</th></tr><tr><td>ME[18]</td><td>< 0,10</td><td>0,955</td></tr></table><br>Una vez más el cromo representa una cantidad despreciable. La cantidad de hierro aumenta comparada con la hojalata colaminada en t = 0. No hay presencia de estaño.</td><td>Las muestras envejecidas liberaron la siguiente cantidad (promedio) de iones metálicos al electrolito CC:<br><table><tr><th>Código</th><th>Cr (mg/L)</th><th>Fe (mg/L)</th><th>Sn (mg/L)</th></tr><tr><td>MAI[19]</td><td>< 0,1</td><td>0,38</td><td>0,073</td></tr><tr><td>MDI[20]</td><td>< 0,1</td><td>1,75</td><td>0,016</td></tr></table><br>Una vez más el cromo representa una cantidad despreciable. La cantidad de hierro y estaño aumentan para la muestra aluminio y dorada comparada con la con la misma en t = 0.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Comentario: Se presenta una situación similar a las hojalatas cuando no están envejecidas, nuevamente la hojalata electrolítica con barniz aluminio presenta una mejor reacción frente al ataque electroquímico comparada con la colaminada y con barniz dorado. La hojalata colaminada solo presenta una resistencia si se compara con la hojalata con barniz dorado.</td></tr>
</table>

[18] ME: Muestra hojalata colaminada envejecida.
[19] MAI: Muestra hojalata electrolítica con barniz aluminio envejecida.
[20] MDI: Muestra hojalata electrolítica con barniz dorado envejecida.

# CONCLUSIONES

## 1. Con respecto a la caracterización de las propiedades mecánicas de la hojalata colaminada.

En este capítulo se buscó determinar las propiedades físico-mecánicas y la composición química de la muestra de hojalata colaminada. En los ensayos se efectuaron en laboratorios de la Compañía Siderurgica Huachipato. Se obtuvieron los resultados de ensayos tales como:

- Previamente el análisis químico dio lo siguiente: el sustrato tiene un bajo contenido de carbono (0,126%) y alto de manganeso (0,35%), sobresaliendo C y Mn en comparación con los demás componentes. En este caso, su composición química presenta características similares a un SAE1010.

- Cifras mecánicas: proporciona valores de espesor, dureza, limite de fluencia, ruptura y alargamiento. Como resultado más importante se puede decir que la hojalata es muy dúctil debido a su porcentaje de alargamiento (24,3%) y a su límite de ruptura de 42,5 $kg/mm^2$.

- Análisis metalográfico: revela el tamaño del grano (9 a 10 según norma ASTM) y entre sus espesores más importantes se encuentran el del sustrato (0,25mm) y el del recubrimiento (50 µm).

- Finalmente, el ensayo de porosidad, que muestra la porosidad en relación a la intensidad de corriente según el método de Electrotest. Se obtuvo un valor promedio de 0,0024A, lo que se asocia a una muy pequeña porosidad del material.

La primera importancia de estos resultados es una gama de características antes desconocidas, las cuales sirven de parámetro de comparación con otras hojalatas ya estudiadas. También con respecto al acero base, que aporta sobre todo la resistencia mecánica al material, no existe limitante si se quiere usar el mismo tipo de sustrato estudiado, la ventaja es que se pueden probar otro tipo de sustratos metálicos en el caso de una nueva aplicación, teniendo en cuenta que implicará un nuevo estudio para conocer el tipo de reacciones, temperaturas en el proceso para unión sustrato-recubrimiento, etc. Finalmente, se muestran los rangos de espesores, muy pequeños, que se deben manejar para este tipo de material, por ende tener claro que es necesaria una alta tecnología, minuciosamente controlada para lograr buenos resultados, incluyendo en esto también la porosidad.

**2. Con respecto al desempeño de la hojalata colaminada en un medio cítrico citrato y acético acetato que simulan productos alimenticios.**

El primer desafío logrado fue diseñar y fabricar dispositivos capaces de hacer que las muestras se mantuvieran 3 meses sin presencia de oxigeno. Además se exigió que en el momento que las muestras entren en contacto con el medio CC, ya no haya oxigeno (Anexos 2)

En el ensayo de polarización electroquímica se prepararon las muestras para la observación y cuantificación de la degradación del sólido por acción del electrolito, vía microscopía electrónica de barrido y ensayo de absorción atómica respectivamente.

Como resultados generales de microscopía electrónica se vieron que las piezas más afectadas presentaban:

- Las degradaciones que comenzaban en los poros y se extendían en forma de fisuras, que en algunos casos llegaban a tener contacto con el sustrato, o sea, existe interacción no deseada entre hojalata/electrolito.

- Las degradaciones producidas directamente en el recubrimiento, donde se produce una delaminación en forma de placas por acción del electrolito.
- En los casos de las muestras envejecidas se nota un alto deterioro al contacto después de haber pasado por el ataque electroquímico.

El ensayo de absorción atómica reveló que la cantidad de Cr liberada al medio es muy pequeña, de manera que se considera despreciable y no requiere mayor atención. Lo importante fue saber que la cantidad de Fe liberada al medio, donde se esperaba que aumentara en las piezas que estuvieron en los dispositivos 3 meses, fuera suficiente (máximo 1,5 mg/L) para seguir cumpliendo la norma de la OMS y no ser tóxicas en los alimentos, y así fue (Anexos 4)

## 3. Conclusiones finales

En este trabajo de titulación se revelan las propiedades mecánicas y el desempeño de una hojalata extranjera, que tiene recubrimientos colaminados, en vez de barnices sanitarios que es como actualmente se produce en Chile. Además de la forma de construcción de dicha hojalata, la cual es un nuevo método más eficiente y ecológico, esto es, un esquema optimizado y sencillo de seguir donde se aprovecha al máximo cada parte del proceso y que la contaminación al medio ambiente es mínima, principalmente por no liberar solventes contaminantes.

La hipótesis general no se cumple a cabalidad, ya que al comparar la hojalata nacional con la colaminada se tiene una mejor reacción al ataque electroquímico de la hojalata electroquímica con barniz aluminio, seguido de la hojalata colaminada y finalmente la hojalata con barniz dorado. Por ende, el barniz aluminio ofrece una mejor resistencia a la corrosión. La hojalata electrolítica, en todas las muestras, producen fisuras, porosidad a baja resolución y desprendimiento del recubrimiento a partir de los poros, pero en el caso de la hojalata colaminada estas fallas siempre se presentan en lugares muy localizados y en zonas no muy extendidas. Para esta última, los poros

encontrados en microscopía electrónica de barrido son aproximadamente de 0,1 a 0,3 µm, no incidiendo significativamente sobre el proceso de corrosión sobre las muestras.

En resumen, la hojalata colaminada presenta ventajas en su fabricación, composición y desempeño, comparadas con la hojalata electrolítica con barniz dorado, y por ende, una mayor durabilidad, resistencia y confianza para el envasador. En cambio, con respecto a la hojalata electrolítica con barniz aluminio, solo presenta ventajas en su fabricación y composición, siendo inferior con respecto al desempeño mostrado en los ensayos. Por lo tanto, un problema importante se presenta si se quiere implementar este proceso en Chile, tomando en cuenta que la tecnología existente no está diseñada para producir este tipo de materiales ¿Será conveniente cambiar una tecnología completamente nueva sabiendo que la hojalata colaminada tiene mejor desempeño que la electrolítica con barniz dorado, no así comparada con barniz aluminio? Se deben buscar otras justificaciones para que esto suceda. Se debe tomar en cuenta que la nueva tecnología incluye un factor ecológico importante, disminuyendo notablemente la contaminación por la ausencia de solventes contaminantes, además que los tiempos del proceso se ven disminuidos al poder agregar recubrimientos en ambos lados del sustrato en una sola pasada, a diferencia de la hojalata nacional donde se agrega el recubrimiento por un solo lado y varias veces para lograr obtener el espesor deseado.

Con respecto a la hojalata colaminada, a futuro será necesario hacer otros tipos de estudios donde vayan involucradas las combinaciones de polímeros y sus espesores en recubrimientos de múltiples capas; tipos de sustratos según aplicación, tomando en cuenta la resistencia mecánica deseada para una aplicación; y por último, buscar en Chile otras posibles aplicaciones, ya que a pesar de que se señalan otras con la hojalata colaminada en artículos extranjeros (JONES Y BASTABLE, 1992), estos están dirigidos a otro mercado, el Europeo.

Además, será interesante estudiar del comportamiento de las hojalatas colaminadas no sólo para el medio más agresivo, como el utilizado en el presente trabajo, sino también para otros menores y así tener una visión más amplia del

comportamiento de cada combinación de capas poliméricas, pues cada combinación de capas poliméricas tiene distintas reacciones según el tipo de medio, tiempo de envasado y aplicaciones.

# BIBLIOGRAFÍA


1. LLANOS, M.. "Estudio de la funcionalidad de la hojalata de colada continua con barniz en medios acético y azucarado". Tesis Ing. E. Mecánico, Valdivia. Facultad de Ciencias de la Ingeniería. Universidad Austral de Chile, 1996.

2. CATALÁ, R., CABAÑES, J. Y BASTIDAS, J. "Evaluating of prolonged exposures of lacquered tinplate cans to citrate buffer solution using electrochemical techniques". Progress in organic coating. 30: 9 - 14.

3. ALEJANDRO ALEX LAGOS MARDONES, "Evaluación de la calidad de soldadura por resistencia en hojalatas". Tesis. Ing. E. Mecánico. Valdivia UACH. Facultad de Ciencias de la Ingeniería. Escuela de Mecánica. 1995.

4. GUNTHER LEONARDO JIPOULOU RUIZ, "Implementación del ensayo T-peel para medir la adherencia mecánica entre recubrimientos orgánicos y sustratos de hojalata". Tesis. Ing. E. Mecánico. Valdivia UACH. Facultad de Ciencias de la Ingeniería. Escuela de Mecánica. 1996.

5. CESAR VICENTE MARIANGEL CASTILLO, "Caracterización de la hojalata CAP y correlación con las variables de fabricación". Tesis. Ing. E. Mecánico. Valdivia UACH. Facultad de Ciencias de la Ingeniería. Escuela de Mecánica. 1994.

6. Y. HOUBAERT IRMEN, "Producción industrial e investigación científica de chapa delgada de acero". Documento de investigación del Laboratorio de Metalurgia General, Siderurgia y Metalurgia Física. Universidad de Gante, Bélgica. 1993.

7. RICARDO ENRIQUE VIVALLO PALACIOS, “Estudio de la funcionalidad de la hojalata de lingote con barniz en medios acéticos y azucarados”. Tesis. Ing. E. Mecánico. Valdivia UACH. Facultad de Ciencias de la Ingeniería. Escuela de Mecánica. 1994.

8. MORTON – JONES, “Procesamiento de plásticos: Inyección, moldeo, hule, PVC”. Editorial Limusa, S.A. de C.V. México, 1997.

9. D. JONES Y B. J. BASTABLE, Artículo “Ferrolite: un material de envasado para el futuro”. British Steel Tinplate, UK. 1992.

10. A. NOKE, Artículo “Ferrolite: un nuevo versátil material para envasado”, CMB Packaging Technology plc, Wantage, United Kingdom. 1992.

11. Revista “Alimentación, Equipos y Tecnología”. Edición Nº 10, páginas 53-56. Editorial Alción, diciembre de 1994.

12. Página Web “Space Corus Packaging Plus”, http://www.corusgroup.com/space/spacedata/polymercoated.html. Fecha de consulta Mayo, 2002.

13. Página Web “DotPackaging”, http://www.dotpackaging.com/features/closure/fclosure001.shtml. Mayo, 2002.

14. Página Web “Discover striking colours”, http://www.danielplatt.co.uk/floor3.htm. Fecha de consulta Mayo, 2002.

15. Página Web “APEAL”, http://www.apeal.org/Contents/Events/nutripack01.html. Fecha de consulta Junio, 2002.

16. Página “Web Matter OnLine”, http://www.matter.org.uk/steelmatter/manufacturing/coating/4_1_1.html. Fecha de consulta Junio 2002.

17. Página Web “Australian canned food”, http://www.cannedfood.org/. Fecha de consulta Julio, 2002.

18. EDIN IVÁN PAREDES CARCAMO, “Estudios del sellado mecánico de envases y del comportamiento de la hojalata en un medio alimenticio simulado”. Tesis Ingeniero mecánico. Valdivia UACH. Facultad de Ciencias de la Ingeniería. Escuela de Mecánica. 2002.

# ANEXOS

1. ESQUEMAS Y FOTOS DE LOS MATERIALES DE LABORATORIO

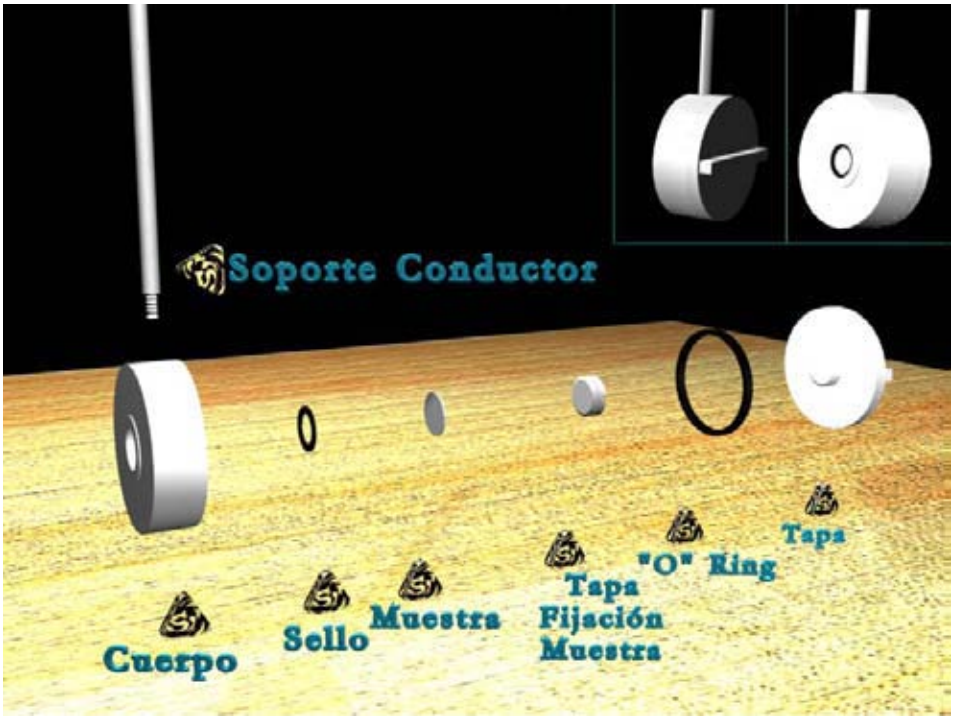



FIGURA Nº 1: Esquema del Porta muestra

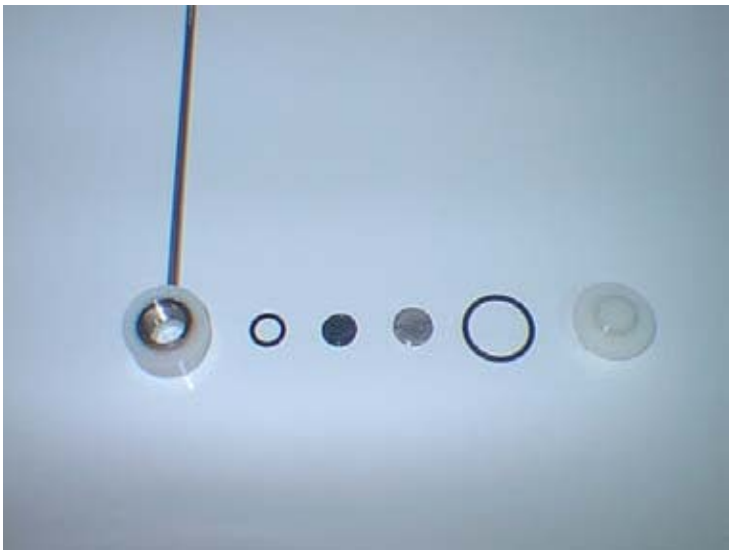


FIGURA Nº 2: Porta muestra de laboratorio

FIGURA Nº 3: Electrodo de referencia (Calomelano)

FIGURA Nº 4: Electrodo de Platino

FIGURA Nº 5: Capilar de Luiggi

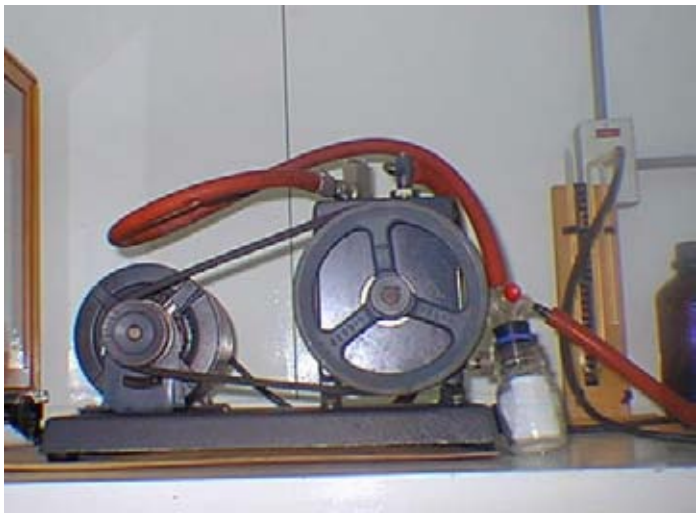


FIGURA Nº 6: Bomba de vacío Vac Torr.

FIGURA Nº 7: Potenciostato Pine Instrument Company y Milivoltímetros Viz Test Instrument.

## 2. DISPOSITIVOS CREADO PARA MANTENER EL MEDIO CÍTRICO – CITRATO Y HOJALATA COLAMINADA POR 3 MESES.

En estricto rigor se debe decir que, se hicieron 4 dispositivos idénticos, con el fin de abrir uno cada 3 meses (lo que implica un estudio de 1 año), pero para el desarrollo de esta tesis sólo se estudió el primer dispositivo. Los otros serán abiertos por otros alumnos tesistas quienes continuarán con el estudio de la Hojalata Colaminada.

A continuación se presenta el orden de armado de los dispositivos, de manera de cumplir con el requisito de que *las piezas ingresen en el medio CC cuando ya no exista oxígeno al interior de la celda*.

La figura Nº 1 representa la disposición de las muestras de hojalata en las tapas, éstas van sujetas por un hilo que sale por el tubo superior, como se detalla en la figura Nº 2. Se pegaron 2 piezas de acrílico en la tapa y otras 2 en el fondo, para dar utilidad a un hilo tensor (detalle en la figura 3), el cual mantendrá estiradas las muestras evitando que entren en contacto una con la otra. En este paso se introduce el ácido Cítrico-Citrato.

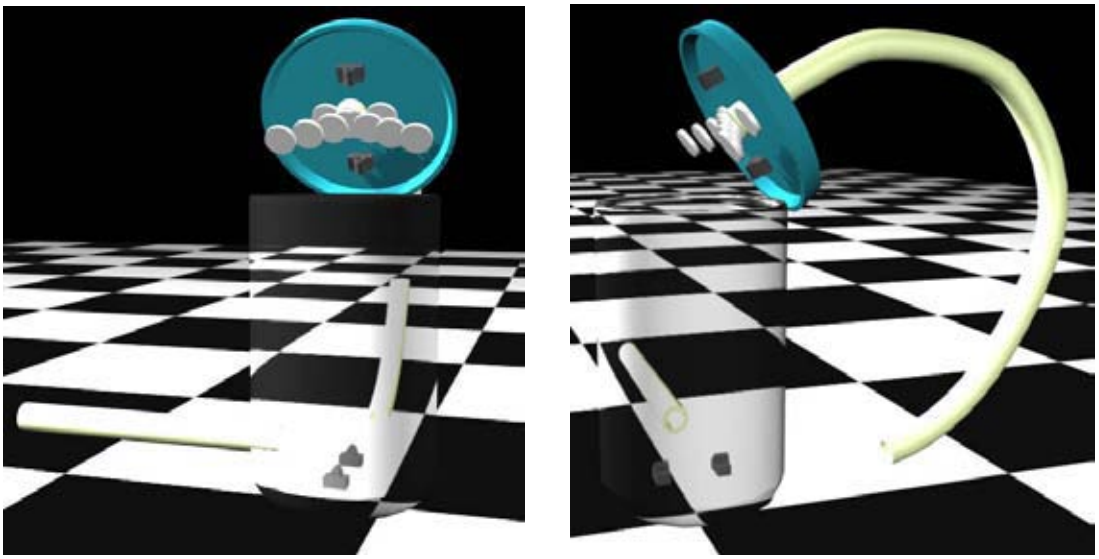


FIGURA Nº 1: Posición de muestras en la tapa (Vista frontal/lateral).

La figura Nº 2 muestra como son sostenidas las probetas en la tapa, para que en su interior éstas no entren en contacto con el medio ácido, mientras no se desplace el oxígeno con ayuda del nitrógeno. En este momento se permite el paso del nitrógeno. El baso con agua (amarillo en este esquema) sirve de trampa, ya que el nitrógeno sale, en ese extremo, por debajo del agua del baso, no dejando entrar aire por la misma salida.

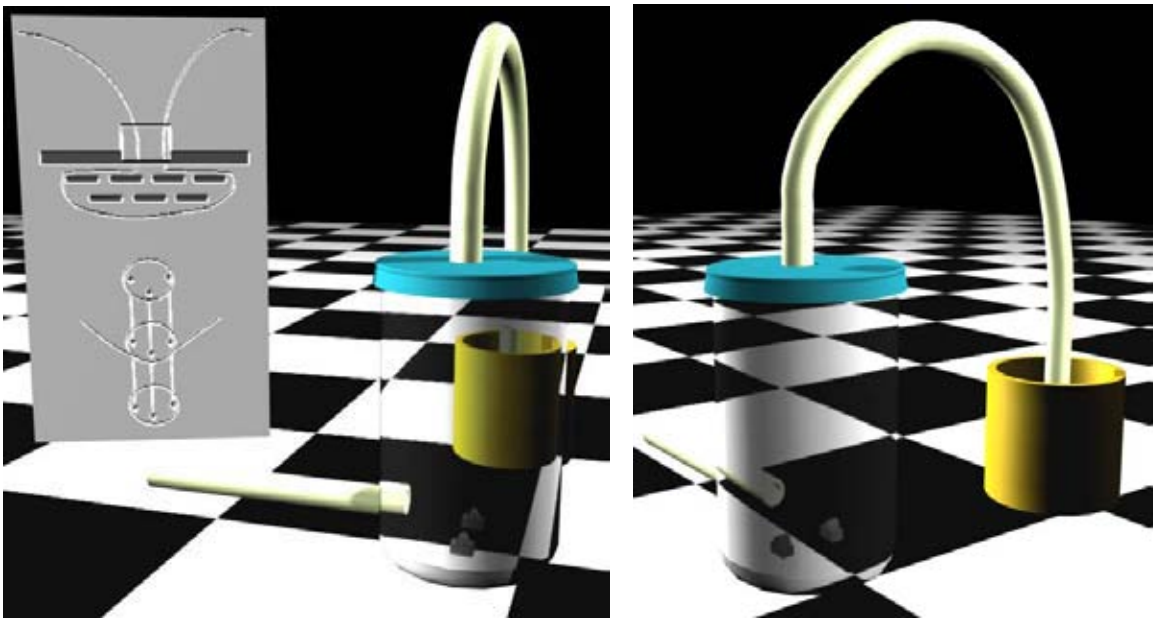


FIGURA Nº 2: Cerrado de la tapa del dispositivo.

En la figura Nº 3 se ve el esquema de uno de los dispositivos listos. En la realidad se encuentran los 4 dispositivos conectados al tubo de nitrógeno, con un sistema de mangueras con llaves, de manera de poder cerrar una llave y poder abrir un dispositivo sin alterar los que deben quedar más tiempo, además de un trampa de oxígeno, facilitada por el laboratorio del Instituto de Química, entre el tubo de nitrógeno y los dispositivos.

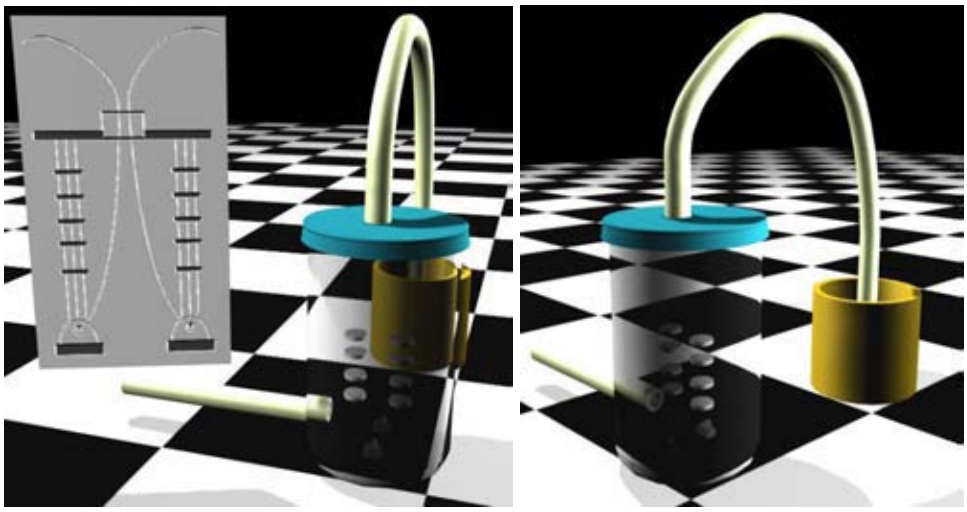


FIGURA Nº 3: Esquema final de un dispositivo armado.

La figura Nº 4 muestra el circuito de los dispositivos armados en el laboratorio, al fondo las trampas de oxígeno y enfrente las llaves de paso.

FIGURA Nº 4: Dispositivos armados en laboratorio

# 3. RESULTADOS DE LOS LABORATORIOS DE BST DE ENVASES

CUADRO Nº 1: Rendimiento del envase para principales aplicaciones.

TAPAS Y CONOS DE AEROSOLES

| **Producto** | **Substrato** | **Temperatura de almacenaje** | **Vida de la estantería (meses)** | | **Comentarios** |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Actual | Esperada | |
| Mouse de Cabello | ECCS | Temp. de la pieza & 35ºC | 24 | 24 | Aceptable |
| Espuma de afeitar | ECCS | Temp. de la pieza & 35ºC | 8* | 24 | Aceptable |
| Desodorante | ECCS | Temp. de la pieza & 35ºC | 8* | 24 | Aceptable |
| Crema depilatoria | ECCS | Temp. de la pieza | 24 | 24 | Aceptable |
| | ECCS | Temp. de la pieza | 8* | 24 | Aceptable |

COPAS DE VÁLVULAS DE AEROSOLES

| **Producto** | **Substrato** | **Temperatura de almacenaje** | **Vida de la estantería (meses)** | | **Comentarios** |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Actual** | **Esperada** | |
| Mouse de Cabello | ECCS | Temp. de la pieza & 35ºC | 24 | 24 | No afectado |
| Espuma de afeitar | ECCS | Temp. de la pieza & 35ºC | 8* | 24 | No afectado |
| Desodorante | ECCS | Temp. de la pieza & 35ºC | 8* | 24 | No afectado |
| Crema depilatoria | ECCS | Temp. de la pieza & 35ºC | 24 | 24 | No afectado |

TAPAS Y ANILLOS DE LATAS DE PINTURA

| **Producto** | **Substrato** | **Temperatura de almacenaje** | **Vida de la estantería (meses)** | | **Comentarios** |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Actual** | **Esperada** | |
| Pintura de emulsión Blanca | ECCS | 35ºC | 18 | 18 | Aceptable |

TERMINACIONES ACTUALES EN ALIMENTOS: DIÁMETRO 73[mm]

| **Producto** | **Substrato** | **Temperatura de almacenaje** | **Vida de la estantería (meses)** | | **Comentarios** |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Actual** | **Esperada** | |
| Casis[1] | ECCS | Temp. de la pieza | 24 | 24 | Aceptable |
| Arvejas blandas | ECCS | Temp. de la pieza | 24 | 24 | Aceptable |

TERMINACIONES FAEO: DIÁMETRO 73[mm]

| **Producto** | **Substrato** | **Temperatura de almacenaje** | **Vida de la estantería (meses)** | | **Comentarios** |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Actual** | **Esperada** | |
| Casis | ECCS | Temp. de la pieza & 37ºC | 18 | 18 | Aceptable |
| Arvejas blandas | ECCS | Temp. de la pieza & 37ºC | 18 | 18 | Aceptable |
| Casis | Hojalata[2] | 37ºC | 12 | 12 | Aceptable |
| Arvejas blandas | Hojalata | 37ºC | 12 | 12 | Aceptable |

[1] Planta muy parecida al grosellero, pero de fruto negro.
[2] Lamina estañada.

TARROS DRD: 52 x 70 [mm]

| **Producto** | **Substrato** | **Temperatura de almacenaje** | **Vida de la estantería (meses)** | | **Comentarios** |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Actual** | **Esperada** | |
| Comida para bebés | ECCS | Temp. de la pieza | 18 | 18 | Aceptable |
| Sopas de pollo | ECCS | Temp. de la pieza | 24 | 24 | Aceptable |

TARROS DRD: 73 x 61 [mm]

| **Producto** | **Substrato** | **Temperatura de almacenaje** | **Vida de la estantería (meses)** | | **Comentarios** |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Actual** | **Esperada** | |
| Sopas de pollo | ECCS | Temp. de la pieza | 24 | 24 | Aceptable |
| Arvejas blandas | ECCS | Temp. de la pieza | 24 | 2 | Aceptable |
| Carne picada | ECCS | Temp. de la pieza | 24 | 244 | Aceptable |

BANDEJAS: 150 [g]

| **Producto** | **Substrato** | **Temperatura de almacenaje** | **Vida de la estantería (meses)** | | **Comentarios** |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Actual** | **Esperada** | |
| Comida para perros | ECCS | Temp. de la pieza & 37ºC | 18 | 18 | Aceptable |
| Sopas de pollo | ECCS | 37ºC | 6 | 6 | Aceptable |
| Carne picada | ECCS | 37ºC | 6 | 6 | Aceptable |

*Las latas no están disponibles más allá del tiempo de almacenaje mostrado

## 4. LIMITES PERMISIBLES DE METALES EN CONSERVAS

CUADRO N º 2: Cantidad de contaminante permitidos en conservas (OMS)

| **Contaminantes** | **Productos** | **Límites máximo del producto final** |
|---|---|---|
| Hierro, cobre, zinc | Conservas de mariscos y pescados | 2,0 mg/kg |
| Estaño | Conservas de mariscos y pescados | 250 mg/kg |
| Plomo | Hortalizas en conservas | 1-2 mg/kg |
| | Zumos de frutas y bebidas | 0,3-0,5 mg/kg |
| | Conservas de mariscos y pescados al natural | 0,31 ppm |
| Mercurio | Conservas de mariscos y pescados | 1,0 mg/kg |
| Cadmio | Conservas de mariscos y pescados | 0,15 ppm |
| Arsénico | Moluscos, crustáceos y gastrópodos | 2,0 mg/kg |

## 5. CLASIFICACIÓN DE PRODUCTOS ALIMENTICIOS POR CORROSIVIDAD

CUADRO Nº 3: Clasificación de productos alimenticios por corrosividad.

| | **Clase I Muy corrosivo** | **Clase II Moderadamente corrosivo** | **Clase III Levemente corrosivo** |
|---|---|---|---|
| **ALIMENTOS** | Cerezas | Manzanas | Arvejas |
| | Bayas | Duraznos | Maíz |
| | Jugo manzanas | Peras | Carnes |
| | Ciruelas | Piña | Pescados |
| | Damascos | Cítricos | |
| | Encurtidos | | |
| | Chucrut | | |

Organización Mundial de la Salud y FAO.

# 6. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA

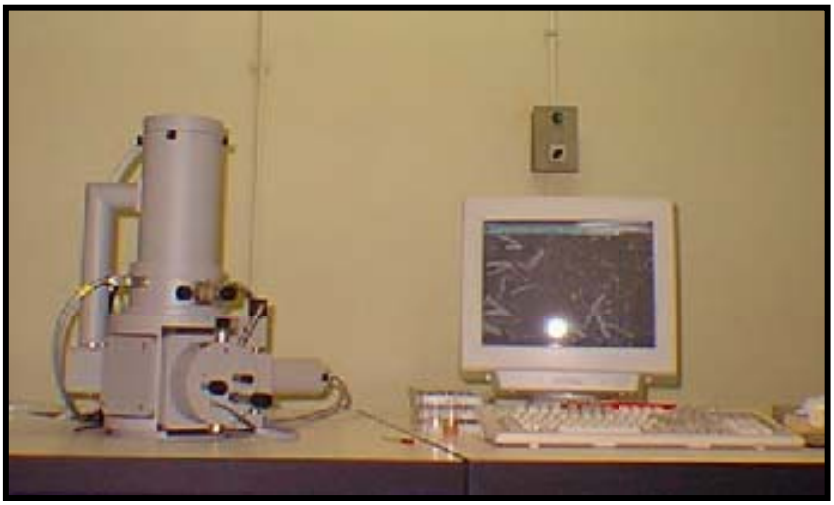


FIGURA Nº 8: Microscopio Electrónico.

## 6.1 RESULTADOS MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TESIS DE COMPARACIÓN (PAREDES, 2002)

*MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM*

- **Muestra de aluminio (MA4)**

En la FIGURA Nº 9**,** se visualiza una microcorrosión localizada, que alcanza al acero base de la hojalata, por otra parte se aprecia un defecto en el barniz que favorecerá el ataque del electrolítico, en esta zona. Muestra ensayada a potencial constante durante 30 minutos a 10 mV, en ácido cítrico citrato, en ambiente anaeróbico, en tiempo inicial (t = 0 meses)

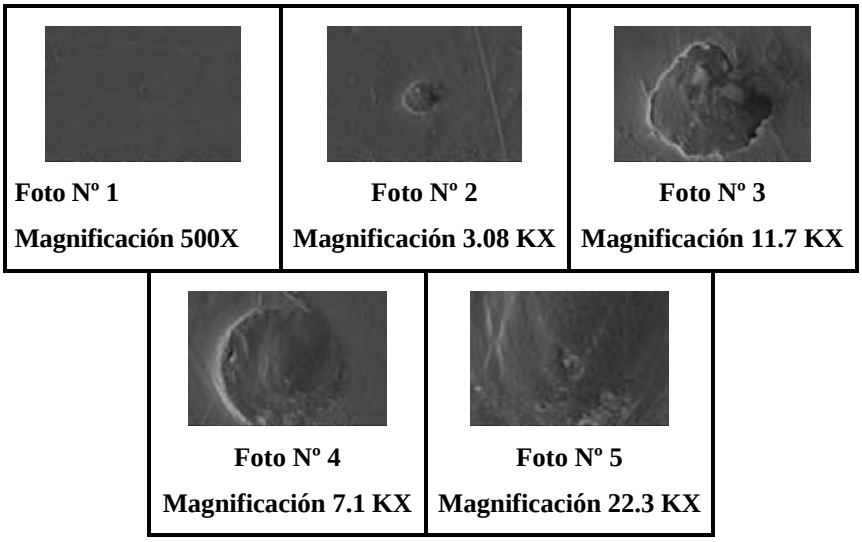



**FIGURA Nº 9**: Muestra de HCRC con recubrimiento de aluminio (MA4)

- **Muestra de aluminio** (**MA1**)

En la FIGURA Nº 10**,** se evidencian dos micropicados de distinto tamaño y morfología. La corrosión alcanza al acero base en forma localizada, así como también al sustrato de estaño. La morfología de corrosión, muestra el daño intensivo en la superficie de la hojalata. Muestra ensayada a potencial constante durante 30 minutos a 10 mV, en ácido cítrico citrato, en ambiente oxigenado, en tiempo inicial (t = 0 meses)

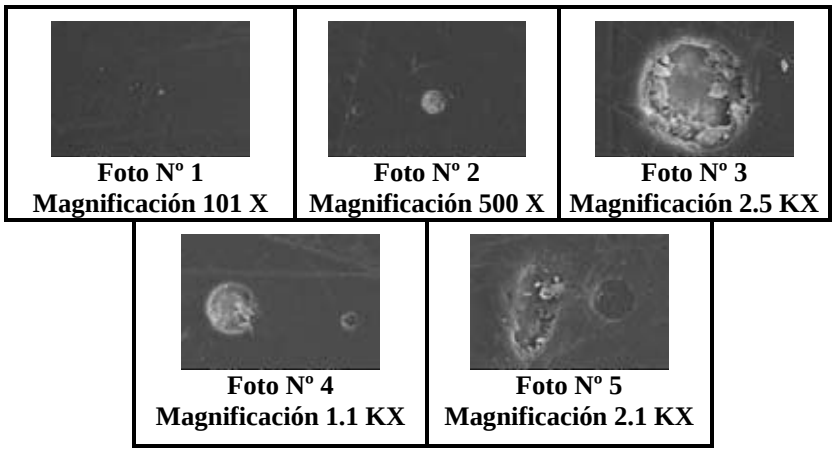



**FIGURA Nº 10**: Muestra de HCRC con recubrimiento de aluminio (MA1)

- **Muestra de aluminio (MAI)**

En la FIGURA Nº 11**,** se aprecia un conjunto de picados, con alta densidad de ataque localizado, además se observa dos picados con idéntica morfología. La superficie se aprecia rugosa y discontinua. Muestra ensayada a potencial constante durante 30 minutos a 10 mV, en ácido cítrico citrato, en ambiente anaeróbico, al cabo de tres meses (t = 3 meses)

**Foto Nº 1**
**Magnificación 498 X**

**Foto Nº 2**
**Magnificación 3.1 KX**

**Foto Nº 3**
**Magnificación 2.6 KX**

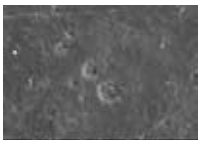


**Foto Nº 4**
**Magnificación 1.5 KX**

**FIGURA Nº 11**: Muestra de HCRC con recubrimiento de aluminio (MAI)

- **Muestra de dorada (MD5)**

En la FIGURA Nº 12, se observa un picado incipiente sin alcanzar el sustrato de estaño. Esto se debe a los poros existentes a nivel superficial, la morfología es similar en la superficie de la muestra de hojalata. Muestra ensayada a potencial constante durante 30 minutos a 10 mV, en ácido cítrico citrato, en ambiente anaeróbico, en tiempo inicial (t = 0 meses)

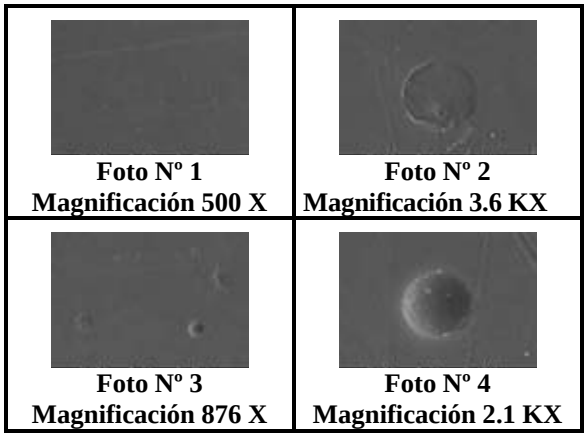



**FIGURA Nº 12**: Muestra de HCRC con recubrimiento de dorada (MD5)

- **Muestra de dorada (MD1)**

En la figura Nº13**,** se observa una morfología de picado, la cual alcanza al acero base, pasando por el sustrato de estaño y de pasivado, sin desprendimiento del recubrimiento de barniz. Muestra ensayada a potencial constante durante 30 minutos a 10mV, en ácido cítrico citrato, en ambiente oxigenado, en tiempo inicial (t = 0 meses)

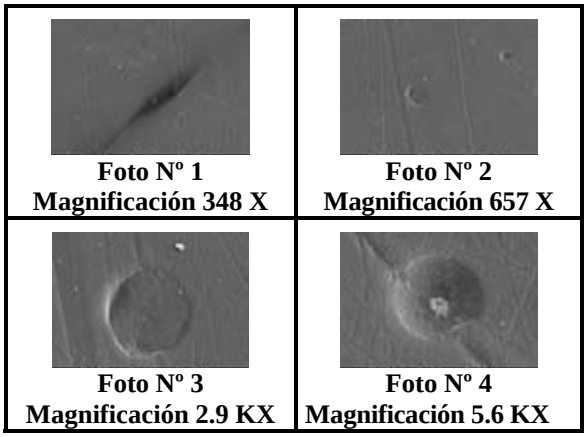



**FIGURA Nº 13**: Muestra de HCRC con recubrimiento de dorada (MD1)

- **Muestra de dorada (MDI)**

En la FIGURA Nº 14**,** se observa el desprendimiento del recubrimiento protector, con microfisuras y picado del cual aparecen productos de corrosión metálica, La corrosión alcanza el acero base de la hojalata, en forma localizada. Muestra ensayada a potencial constante durante 30 minutos a 10 mV, en ácido cítrico citrato, en ambiente anaeróbico, al cabo de tres meses (t = 3 meses)

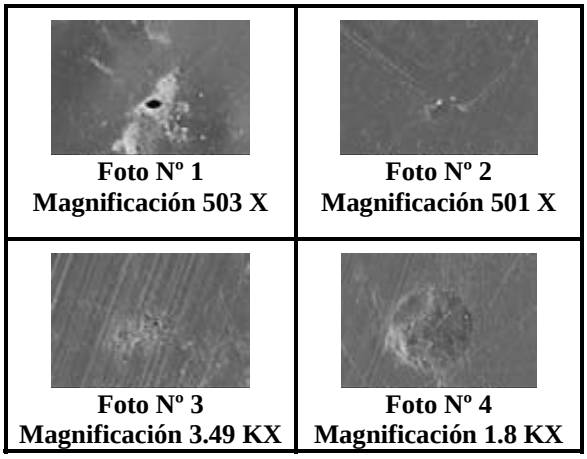



**FIGURA Nº 14**: Muestra de HCRC con recubrimiento de dorada (MDI)

*ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA*

| ***Barniz Aluminio*** | ***MA*** | ***MAI*** |
|---|---|---|
| Tiempo | T = 0.0 | T = 3.0 meses |
| Ambiente | Anaeróbico | Anaeróbico |
| Fe(mg/lt) | <0.07 | 0.38 |
| Cr(mg/Lt) | <0.1 | <0.1 |
| Sn(mg/lt) | 0.010 | 0.073 |
| **Totales** | **0.010** | **0.453** |

| ***Barniz dorado*** | ***MD*** | ***MDI*** |
|---|---|---|
| Tiempo | T = 0.0 | T = 3.0 meses |
| Ambiente | Anaeróbico | Anaeróbico |
| Fe(mg/lt) | 0.39 | 1.75 |
| Cr(mg/Lt) | <0.1 | <0.1 |
| Sn(mg/lt) | 0.017 | 0.016 |
| **Totales** | **0.407** | **1.766** |

# 7. ACEROS NORMA SAE - AISI

| Designación SAE - AISI | % C | | | % Mn | | | % P(máx) | % S(máx) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **NO RESULFURIZADOS MÁXIMO DE MANGANESO: 1,00 %** | | | | | | | | |
| 1005 | 0,06 | | máx | 0,35 | | máx | 0,040 | 0,050 |
| 1006 | 0,08 | | máx | 0,25 | - | 0,40 | 0,040 | 0,050 |
| 1008 | 0,10 | | máx | 0,30 | - | 0,50 | 0,040 | 0,050 |
| **1010** | **0,08** | **-** | **0,13** | **0,30** | **-** | **0,60** | **0,040** | **0,050** |
| 1015 | 0,13 | - | 0,18 | 0,30 | - | 0,60 | 0,040 | 0,050 |
| 1016 | 0,13 | - | 0,18 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1017 | 0,15 | - | 0,20 | 0,30 | - | 0,60 | 0,040 | 0,050 |
| 1018 | 0,15 | - | 0,20 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1019 | 0,15 | - | 0,20 | 0,70 | - | 1,00 | 0,040 | 0,050 |
| 1020 | 0,18 | - | 0,23 | 0,30 | - | 0,60 | 0,040 | 0,050 |
| 1021 | 0,18 | - | 0,23 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1022 | 0,18 | - | 0,23 | 0,70 | - | 1,00 | 0,040 | 0,050 |
| 1023 | 0,20 | - | 0,25 | 0,30 | - | 0,60 | 0,040 | 0,050 |
| 1025 | 0,22 | - | 0,28 | 0,30 | - | 0,60 | 0,040 | 0,050 |
| 1026 | 0,22 | - | 0,28 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1029 | 0,25 | - | 0,31 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1030 | 0,28 | - | 0,34 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1035 | 0,32 | - | 0,38 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1037 | 0,32 | - | 0,38 | 0,70 | - | 1,00 | 0,040 | 0,050 |
| 1038 | 0,35 | - | 0,42 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1039 | 0,37 | - | 0,44 | 0,70 | - | 1,00 | 0,040 | 0,050 |
| 1040 | 0,37 | - | 0,44 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1042 | 0,40 | - | 0,47 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1043 | 0,40 | - | 0,47 | 0,70 | - | 1,00 | 0,040 | 0,050 |
| 1044 | 0,43 | - | 0,50 | 0,30 | - | 0,60 | 0,040 | 0,050 |
| 1045 | 0,43 | - | 0,50 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1046 | 0,43 | - | 0,50 | 0,70 | - | 1,00 | 0,040 | 0,050 |
| 1049 | 0,46 | - | 0,53 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1050 | 0,48 | - | 0,55 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1053 | 0,48 | - | 0,55 | 0,70 | - | 1,00 | 0,040 | 0,050 |

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1055 | 0,50 | - | 0,60 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1059 | 0,55 | - | 0,65 | 0,50 | - | 0,80 | 0,040 | 0,050 |
| 1060 | 0,55 | - | 0,65 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1064 | 0,60 | - | 0,70 | 0,50 | - | 0,80 | 0,040 | 0,050 |
| 1065 | 0,60 | - | 0,70 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1069 | 0,65 | - | 0,75 | 0,40 | - | 0,70 | 0,040 | 0,050 |
| 1070 | 0,65 | - | 0,75 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1078 | 0,72 | - | 0,85 | 0,30 | - | 0,60 | 0,040 | 0,050 |
| 1080 | 0,75 | - | 0,88 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1084 | 0,80 | - | 0,93 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1086 | 0,80 | - | 0,93 | 0,30 | - | 0,50 | 0,040 | 0,050 |
| 1090 | 0,85 | - | 0,98 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,050 |
| 1095 | 0,90 | - | 1,03 | 0,30 | - | 0,50 | 0,040 | 0,050 |
| **ACEROS AL CARBONO CON ALTO CONTENIDO DE MANGANESO** | | | | | | | | |
| 1013 | 0,10 | - | 0,16 | 1,10 | - | 1,40 | 0,040 | 0,050 |
| 1022 | 0,18 | - | 0,24 | 1,10 | - | 1,40 | 0,040 | 0,050 |
| 1024 | 0,19 | - | 0,25 | 1,35 | - | 1,65 | 0,040 | 0,050 |
| 1026 | 0,22 | - | 0,29 | 1,10 | - | 1,40 | 0,040 | 0,050 |
| 1027 | 0,22 | - | 0,29 | 1,20 | - | 1,50 | 0,040 | 0,050 |
| 1041 | 0,36 | - | 0,44 | 1,35 | - | 1,65 | 0,040 | 0,050 |
| 1048 | 0,44 | - | 0,52 | 1,10 | - | 1,52 | 0,040 | 0,050 |
| 1051 | 0,45 | - | 0,56 | 0,85 | - | 1,56 | 0,040 | 0,050 |
| 1052 | 0,47 | - | 0,55 | 1,20 | - | 1,55 | 0,040 | 0,050 |
| 1061 | 0,55 | - | 0,65 | 0,75 | - | 1,65 | 0,040 | 0,050 |
| 1066 | 0,60 | - | 0,71 | 0,85 | - | 1,71 | 0,040 | 0,050 |
| **ACEROS RESULFURIZADOS (de fácil labrado)** | | | | | | | | |
| 1108 | 0,08 | - | 0,13 | 0,50 | - | 0,80 | 0,040 | 0,08-0,13 |
| 1109 | 0,08 | - | 0,13 | 0,60 | - | 0,90 | 0,040 | 0,08-0,13 |
| 1117 | 0,14 | - | 0,20 | 1,00 | - | 1,30 | 0,040 | 0,08-0,13 |
| 1118 | 0,14 | - | 0,20 | 1,30 | - | 1,60 | 0,040 | 0,08-0,13 |
| 1119 | 0,14 | - | 0,20 | 1,00 | - | 1,30 | 0,040 | 0,24-0,33 |
| 1132 | 0,27 | - | 0,14 | 1,35 | - | 1,65 | 0,040 | 0,08-0,13 |
| 1137 | 0,32 | - | 0,39 | 1,35 | - | 1,65 | 0,040 | 0,08-0,13 |
| 1139 | 0,35 | - | 0,43 | 1,35 | - | 1,65 | 0,040 | 0,13-0,20 |
| 1140 | 0,37 | - | 0,44 | 0,70 | - | 1,00 | 0,040 | 0,08-0,13 |
| 1141 | 0,37 | - | 0,45 | 1,35 | - | 1,65 | 0,040 | 0,08-0,13 |

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1144 | 0,40 | - | 0,48 | 1,35 | - | 1,65 | 0,040 | 0,24-0,33 |
| 1145 | 0,42 | - | 0,49 | 0,70 | - | 1,00 | 0,040 | 0,04-0,07 |
| 1146 | 0,42 | - | 0,49 | 0,70 | - | 1,00 | 0,040 | 0,08-0,13 |
| 1151 | 0,80 | - | 0,55 | 0,70 | - | 1,00 | 0,040 | 0,08-0,13 |
| **ACEROS REFOSFORADOS Y RESULFURIZADOS** | | | | | | | | |
| 1110 | 0,08 | - | 0,13 | 0,30 | - | 0,60 | 0,04 máx | 0,08-0,13 |
| 1211 | 0,13 | | máx | 0,60 | - | 0,90 | 0,07-0,012 | 0,10-0,15 |
| 1212 | 0,13 | | máx | 0,07 | - | 1,00 | 0,07-0,012 | 0,16-0,23 |
| 1213 | 0,13 | | máx | 0,70 | - | 1,00 | 0,07-0,012 | 0,24-0,33 |
| 1216 | 0,14 | - | 0,20 | 1,10 | - | 1,40 | 0,04 máx | 0,16-0,23 |
| 1215 | 0,09 | | máx | 0,75 | - | 1,05 | 0,04-0,09 | 0,26-0,35 |
| 12L14 | 0,15 | | máx | 0,85 | - | 1,15 | 0,04-0,09 | 0,26-0,35 |