

UNIVERSIDAD AUSTRAL DE CHILE

Facultad de Ciencias Agrarias
Escuela de Ingeniería en Alimentos

Desempeño y funcionalidad de la hojalata colaminada en un medio simulado de alimentos a través del tiempo

Tesis presentada como parte de los requisitos para optar al grado de Licenciado en Ingeniería en
Alimentos.

Profesor Patrocinante: Sr. Carlos Cabezas C. - Instituto de Química - Facultad de
Ciencias.

Francisco Javier Delgado Barraza
Valdivia Chile 2003

Contenido

Profesores Colaboradores .	1
Profesores Informantes . .	3
1. INTRODUCCION .	5
2. REVISION BIBLIOGRAFICA . .	7
2.1 Antecedentes generales . .	7
2.1.1 Propiedades de la hojalata .	8
2.1.2 Barnices de protección para envases metálicos . .	9
2.2 Descripción de la hojalata colaminada . .	10
2.2.1 Substratos de acero . .	11
2.2.2 Películas de polímeros . .	12
2.3 Propiedades de la hojalata colaminada .	13
2.4 Proceso de fabricación . .	14
2.5 Barniz versus corrosión . .	17
2.6 Mecanismo de corrosión de la hojalata .	18
2.6.1 Corrosión bajo la película del barniz .	18
2.6.2 Corrosión por picado . .	18
2.7 La corrosión de los botes barnizados .	19
2.8 Principios de técnicas utilizadas . .	20
2.8.1 Fundamentos de la polarización . .	20
2.8.2 Determinación de la porosidad . .	21
2.8.3 Microscopía electrónica . .	21
2.8.4 Espectroscopía por absorción atómica .	21
3. MATERIAL Y METODO . .	23
3.1 Lugar de ensayo .	23
3.2 Equipos e Instrumentos . .	23
3.3 Materiales . .	24

3.4 Metodología . .	24
3.4.1 Celda electrolítica . .	25
3.4.2 Descripción de la celda electrolítica . .	25
3.5 Ensayos de polarización . .	26
3.6 Ensayos de absorción atómica .	27
3.7 Ensayos de microscopía electrónica de barrido .	27
3.8 Ensayos de porosidad .	28
4. PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS . .	31
4.1 Ensayos de porosidad .	31
4.2 Microscopia electrónica de barrido . .	33
4.2.1 Resultados de microscopia electronica para hojalata colaminada .	33
4.2.2 Contrastación de hojalata colaminada y hojalatas recubiertas con barnices tradicionales . .	38
4.3 Determinación de metales por absorción atómica .	41
4.3.1 Resultados obtenidos .	41
4.3.2 Contrastación con hojalatas recubiertas con barnices tradicionales . .	42
4.4 Resultados experimentales de polarización electroquímica con aplicación de un potencial de barrido .	43
5. CONCLUSIONES . .	45
6. RESUMEN .	47
SUMMARY .	48
BIBLIOGRAFIA .	49
ANEXOS .	51
ANEXO 1 . .	51
ANEXO 2 . .	52
ANEXO 3 . .	53
ANEXO 4 . .	54
ANEXO 5 . .	55
ANEXO 6 . .	55

Profesores Colaboradores

Sr. Ernesto Zumelzu D. - Instituto de Materiales - Facultad de Ciencias de la Ingeniería - Universidad Austral de Chile.

Profesores Informantes

Sr. Bernardo Carrillo L. - Instituto de Ciencia y Tecnología de los alimentos - Facultad de Ciencias Agrarias - Universidad Austral de Chile.

1. INTRODUCCION

Para lograr un óptimo grado de calidad en un producto alimenticio envasado, deben complementarse tres factores: adecuado procesamiento del producto, definición del método de conservación y la correcta elección del tipo de envase.

La hojalata es quizás uno de los materiales con mayor uso para la fabricación de envases, debido principalmente a las características que posee: protección a la manipulación, barrera a la luz y resistencia a presiones internas. Además es de bajo costo comparado con otros tipos de envase como el aluminio y el vidrio.

La hojalata colaminada o "Ferrolite" como se le conoce en el país de origen, Gran Bretaña, se trata de una hojalata unida a una capa múltiple de polímeros, siendo una buena alternativa de envase y puede llegar a ser un sustituto o complemento de la hojalata barnizada convencional. Este material es utilizado preferentemente en la fabricación de envases para alimentos y aerosoles.

El objetivo de este trabajo es obtener información relativa al desempeño de la hojalata colaminada, frente a medios representativos de alimentos y su evolución a través del tiempo. Actualmente no se registran estudios de este tipo en la literatura especializada, aún cuando en el mercado se le atribuyen propiedades que de ser ciertas le permitirían superar a las hojalatas barnizadas tradicionales.

Por medio de la combinación de ensayos electroquímicos, espectroscopía de absorción atómica, microscopía electrónica de barrido y porosidad, se caracterizará la evolución en el tiempo de su desempeño, simulando tanto los medios alimenticios como

la permanencia en el tiempo, semejante a lo que ocurre en los lugares de venta con los alimentos envasados.

La hipótesis base para el presente trabajo es que la hojalata colaminada, en comparación a la hojalata barnizada tradicional, tiene un mejor desempeño por presentar un mejor continuidad de la película protectora y por tanto, tener menor susceptibilidad a la degradación de la hojalata.

Para la realización del presente trabajo se plantean los siguientes objetivos:

Objetivo general

Evaluar la evolución en el tiempo de la funcionalidad de una hojalata colaminada, en un medio representativo de alimentos.

Objetivos específicos

Evaluar electroquímicamente la susceptibilidad a la corrosión de la hojalata colaminada, en el medio seleccionado.

Caracterizar el ataque a la superficie del sistema mediante observaciones por microscopía electrónica de barrido.

Evaluar la cantidad de iones presentes en el electrolito generados por la degradación del sólido metálico.

Evaluar la continuidad de la película aislante.

Comparar el desempeño de la hojalata colaminada respecto a las hojalatas tradicionales

2. REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1 Antecedentes generales

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

En la actualidad, de entre la amplia gama de medios de que dispone la industria para acondicionar y presentar los alimentos conservados por calor, el envase de hojalata es, sin duda, del uso mas generalizado, estimándose su consumo entre el 80 al 90 por ciento de los envases utilizados en la industria conservera (PRIMO, 1987). ZUMELZU et al. (1996), sostienen que este predominio es consecuencia de un conjunto de propiedades que no reúnen otros tipos de envases. La hojalata ofrece una favorable y única combinación de características tales como rigidez, formabilidad, buena conductividad térmica y resistencia al choque térmico, conferidas por la base del acero, así como aspecto brillante y atractivo, obtenido del abrillantamiento por la capa aleada de hierro y estaño

Los envases son de extrema utilidad para proteger los alimentos durante la

comercialización y distribución de los alimentos. Así, en la actualidad los consumidores reciben productos en condiciones mas frescas, con mas vida potencial en las estanterías y un mayor atractivo y comodidad, gracias a los progresos en el envase.

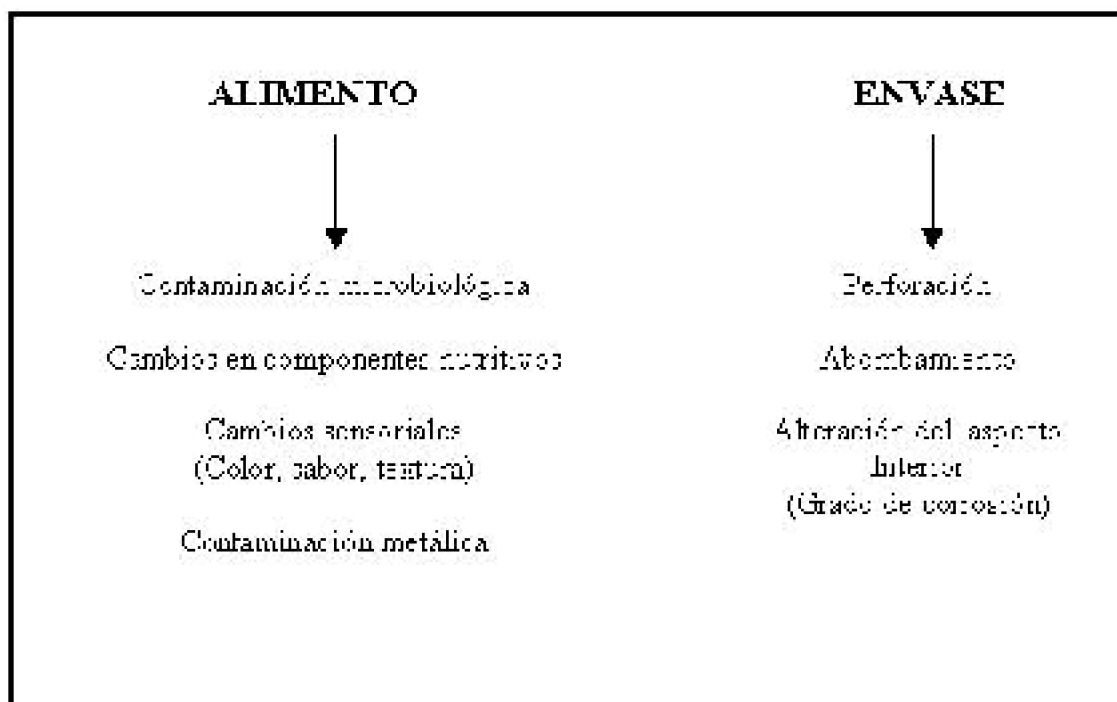


FIGURA 1. Formas de alteración de los alimentos enlatados.

FUENTE: VERA (2000).

2.1.1 Propiedades de la hojalata

Este material de envasado posee un conjunto de características propias que lo convierten en uno de los mas apropiados para la fabricación de envases conserveros. Entre los atributos de la hojalata y sus envases merecen especial mención los siguientes:

1. Resistencia mecánica, ligereza de peso e inquebrabilidad de los envases, que los hace muy apropiados para ser manipulados y transportados, hasta el lugar de venta, asegurando su contenido, contra pérdidas posibles de ocurrir por golpes, movimientos bruscos o caídas;
2. Son inviolables, garantizando así su contenido y peso exacto;
3. Es una excelente barrera entre el contenido y el medio externo, evitando, de esta manera, la contaminación por factores extraños y la exposición a la luz solar que pudiera dañar el producto. Además, permiten conservar el aroma y humedad propias del producto envasado;
4. Pueden ser litografiados o etiquetados, ofreciendo una grata apariencia;
5. Para el caso específico de las conservas, los envases de hojalata resisten la acción del calor durante la esterilización comercial de la conserva.

6. Son especialmente apropiados para envasar los productos en líneas automáticas, que aseguran tanto la cantidad envasada como la higiene del producto (CHILE, FUNDACION CHILE, 1979).

Los alimentos enlatados son microbiológicamente estables, pero pueden sufrir algunos cambios físicos y químicos durante el almacenamiento, como consecuencia de la acción de componentes propios de los alimentos susceptibles de alteración, que son mostrados en la FIGURA 1. Esta acción no se detiene incluso con la protección que brinda el envasado y por otra parte, en los envases hay siempre una actividad físico – química continua en la interfase envase – alimento, como consecuencia de la cual, éste queda expuesto a ciertos cambios químicos que se traducen, en algunos casos, en alteraciones sustanciales de sus características sensoriales y nutritivas, siempre indeseables, e incluso en la pérdida del alimento para su consumo (CATALA, 1985).

Las distintas capas constituyentes de la hojalata presentan siempre una estructura discontinua, en mayor o menor grado, como consecuencia de la porosidad propia o natural (porosidad primaria) y de los daños o defectos mecánicos (porosidad secundaria) derivados de las manipulaciones a que se ve sometido el material (CATALA, 1979).

LLANOS (1995), señala que conjuntamente con la hojalata suelen emplearse recubrimientos protectores (barnices sanitarios) basándose en compuestos orgánicos. El mismo autor sostiene que la utilización de un producto determinado como barniz sanitario, depende del alimento que va a ser envasado, y su empleo persigue básicamente aumentar la resistencia a la acción corrosiva de estos alimentos y a la producción de sulfuro ferroso por parte de alimentos ricos en proteínas (carnes, pescados, guisantes, coles, maíz)

2.1.2 Barnices de protección para envases metálicos

Los barnices son revestimientos protectores de los envases metálicos. Presentan características que se detallan a continuación.

2.1.2.1 Estructura de los revestimientos. Los revestimientos orgánicos empleados en el envase metálico competen a la química macromolecular de polímeros y se benefician de las propiedades físico – químicas de los compuestos obtenidos a partir de la unión de un gran número de estructuras atómicas idénticas, constituidas ellas mismas por un número restringido de elementos, principalmente carbono, hidrógeno y oxígeno. El encadenamiento se lleva a cabo mediante la acción intermedia de centros reactivos (dobles enlaces o agrupamiento de átomos), según dos formas principales:

- Polimerización o unión sencilla de monómeros, que conducen a un polímero de composición centesimal invariable.

- Policondensación, donde la macromolécula se obtiene por reacciones químicas de uno o varios monómeros con eliminación de otra sustancia, casi siempre agua.

2.1.2.2 Campo de aplicación y funciones esenciales. Aunque algunos alimentos de carne blanca, como peras, melocotones, piña, champiñones, espárragos, se prefieren envasar en latas metálicas de hojalata desnuda para beneficiarse, desde el punto de vista

organoléptico de un cierto grado de corrosión del revestimiento de estaño en posición de ánodo soluble (efecto reductor de los iones de estaño y por lo tanto protector frente a la oxidación), actualmente en la mayoría de los casos se recurren al uso de revestimientos orgánicos para limitar y suprimir los fenómenos de corrosión. A esta exigencia se añade con frecuencia el deseo de mejorar el aspecto del embalaje metálico (decoración).

Dependiendo de las exigencias de protección del producto, los diversos revestimientos orgánicos utilizados, principalmente en forma de barniz, deben satisfacer todas las presiones mecánicas y ataques químicos que pueden presentarse en las etapas de fabricación y utilización de embalajes.

La función esencial de los barnices es la de minimizar las interacciones de los metales del embalaje con los productos acondicionados y el medio exterior. Igualmente pueden facilitar el moldeo del metal y jugar un papel importante en la presentación en el momento de la apertura.

En el exterior, los revestimientos orgánicos deben asegurar simultáneamente la función de protección y decoración (MULTON, 1995).

2.1.2.3 Propiedades de los revestimientos. Para asegurar su papel protector, los barnices deben responder a un cierto número de criterios definidos en función del tipo de bote, del producto acondicionado y de la durabilidad deseada. Estas características esenciales pueden clasificarse de la siguiente forma:

- **Aptitud para la alimentación.** Su composición debe incluir materias primas de inocuidad reconocida, apoyándose especialmente en las listas positivas establecidas por el FDA (Food and Drugs Administration). En tanto, la legislación Chilena cita a través del título 2, artículo 125 del Reglamento Sanitario de los Alimentos, los límites máximos permisibles para elementos metálicos y monómeros residuales

- **Características mecánicas de los barnices.** Los revestimientos orgánicos deben tener buena adherencia al metal; aptitud para el deslizamiento del contenido interior y flexibilidad del revestimiento para soportar el adecuado moldeo en la superficie metálica

- **Inercia química.** Se espera de los revestimientos que posean una reactividad nula o mínima con el contenido, para evitar alteraciones no deseadas en la calidad organoléptica del producto.

2.2 Descripción de la hojalata colaminada

Recientes desarrollos tecnológicos de diseños para nuevos materiales realizados por la British Steel (BST) y la Carnaud Metal Box (CMB), han lanzado al mercado una hojalata colaminada recubierta con múltiples capas de barnices sanitarios elaborada en un proceso continuo. Este material colaminado no se fabrica en Chile y presenta limitaciones para su uso. Principalmente se destina para envases embutidos de dos cuerpos, de una pieza, tapa y fondos. No se pueden fabricar envases de tres piezas, porque la multicapas de polímeros superficiales no admite soldadura.

El Ferrolite o “ colaminado hojalata - polímeros” tiene aplicaciones específicas sólo para embutidos y tapas, sin embargo, los fabricantes aseguran que el recubrimiento final tiene un buen desarrollo en una amplia variedad de aplicaciones de embalajes incluyendo envases alimenticios, aerosoles, envases de dos piezas DRD y bandejas de alimentos. Las compañías involucradas en la elaboración de este material destinado para envases han realizado numerosas pruebas para determinar la compatibilidad con alimentos y su vida útil en estantería (ANEXO 1).

El Ferrolite permite aplicar diferentes tipos de polímeros simultáneamente en ambas superficies del sustrato metálico, por medio de eso, se permite la elección óptima de barnices para un amplio rango de usos finales en un sistema altamente eficiente (NOKE, 1995).

Se logra una unión muy íntima entre los polímeros y sustrato metálico, logrando una excelente formabilidad y un tratamiento mucho mejor que el logrado con los sistemas de barnizados convencionales. Esta calidad es lograda sin la aplicación de adhesivos, por lo que no hay emisiones de solventes al medio ambiente resultantes del proceso.

El diseño innovador de este proceso permite que películas de polímeros de diferentes tipos y espesores puedan ser adheridas al sustrato sin que se produzca encogimiento térmicamente inducido. Este también produce barnices de mínima cristalización, por lo tanto, con excelente formabilidad.

Son posibles una amplia variedad de combinaciones de barnices (por ejemplo, tipo de barnices y espesor). Los barnices son seleccionados para optimizar el rendimiento del envase, apuntando al mas bajo costo de especificación.

Los materiales utilizados en su fabricación son:

2.2.1 Substratos de acero

El Ferrolite, nombre comercial de este producto, se compone de un sustrato metálico recubierto con diversos tipos de polímeros coextruidos (fundidos), logrando una primera capa que facilita la adhesión de los restantes recubrimientos por calentamiento.

Para fabricar el Ferrrolite pueden ser usados varios sustratos de acero base, como hojalata y principalmente hierro cromado (ECCS). El procesamiento del material en forma de rollo posibilita sustratos delgados (entre 0 a 10 mm) para manipularlo y laminarlo.

El hierro cromado, que representa el principal sustrato, se utiliza como complemento indispensable de la hojalata. Consiste en una capa acero dulce recubierta electrolíticamente por una capa formada por cromo metálico y óxidos de cromo, con un contenido medio de:

- 80 mg/m^2 para el cromo metálico
- 20 mg/m^2 para sus óxidos

El hierro cromado barnizado se comporta bien durante las operaciones de embutido gracias a la excelente adherencia de la película de barniz. (OTHENIN y PELLETIER, 1994)

2.2.2 Películas de polímeros

Según NOKE (1995), son tres los principales tipos de films usados para Ferrolite, se describen de la siguiente forma:

(a) Base de Poliolefina.

El constituyente principal en la capa gruesa es una resina de polipropileno o un copolímero Etileno – Propileno. La capa de resina unida es un ácido resina poliolefina modificada conteniendo carboxyl o grupos anhídros. El propósito de la resina de pegado es ligar la capa gruesa a la superficie del metal.

El film es formado por coextrusión (fusión por calor) de la resina gruesa para formar un material de dos capas. El grosor del film puede oscilar entre 15 a 200 micrones, pero se usa generalmente un rango de 20 a 40 micrones. El espesor de la capa de pegado es aproximadamente el 10% del espesor total de la película, es decir unos 2 micrones como mínimo, requerido para mantener la continuidad de la capa de barniz

(b) Base Poliéster

Los films en este caso son también materiales coextruidos. La capa gruesa exterior es un poliéster orientado biaxialmente, tales como el polietileno teraftalato (PET), la capa interior es una sustancia no cristalina (amorfa) de copoliéster lineal el cual tiene un punto de fusión (aprox. 150 °C) menor que la capa externa (aprox. 240 °C). La capa interna debe ser continua y tener un espesor típico entre 2 a 5 micrones. El espesor total de la película de poliéster es típicamente entre un rango de 12 a 30 micrones.

(c) Película Poliolefina / Poliamida.

Es una estructura de películas más compleja Se usan cuatro capas de materiales coextruidos, que consiste en una capa interna adherida y una capa gruesa de resina polipropileno, ambas similares, para esta adaptación en capas del film base-poliolefina respectivamente, además una capa externa de poliamida que debe ser adherida a la superficie externa de la capa de polipropileno.

La estructura formada se ilustra en la FIGURA 2, donde se visualizan las distintas capas de la hojalata colaminada

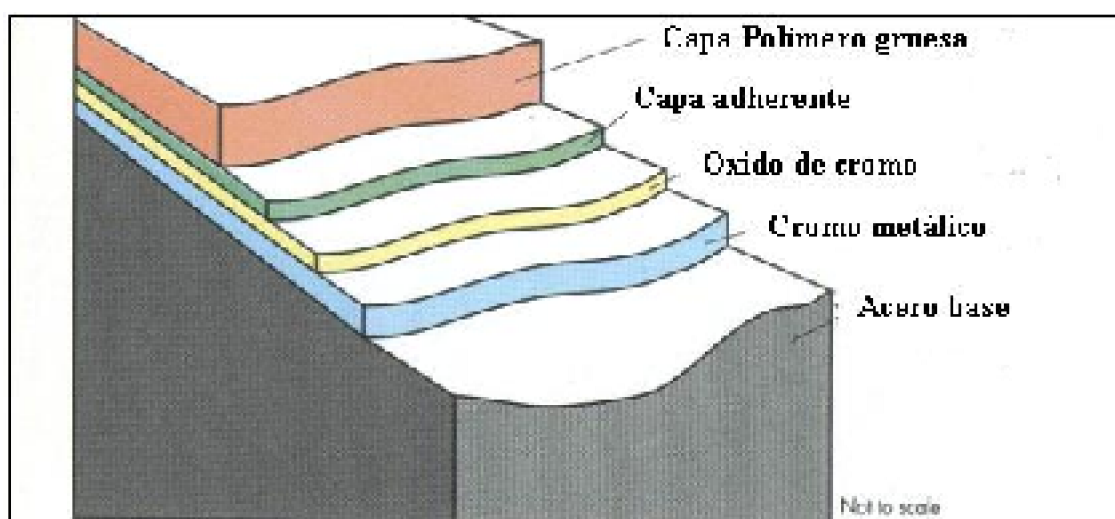


FIGURA 2. Estructura ilustrada de la hojalata colaminada.

2.3 Propiedades de la hojalata colaminada

La hojalata colaminada tiene ventajas y desventajas cuando se compara con los envases protegidos con barnices convencionales. La desventaja en el uso de la hojalata colaminada, es que sólo puede ser usado para la fabricación de envases de dos cuerpos, ya que su morfología interior no permite soldadura por la presencia de la multicapa polimérica. La ventaja que presenta es que ambas superficies del sustrato metálico pueden ser barnizadas sin el uso de adhesivos. El proceso es básicamente simple y permite que un amplio rango de polímeros sean aplicados bajo condiciones controladas asegurando un producto de calidad altamente consistente. Las características de las capas poliméricas utilizadas en la fabricación de hojalata colaminada son mostradas en el CUADRO 1.

El hecho de que los polímeros tengan una estructura amorfa o semi – cristalina, permite que sean muy moldeables. Relativamente grueso, libre de fenoles, puede ser aplicado en una pasada a través del sustrato metálico, al contrario de los barnices tradicionales, donde dos o tres pasadas son necesarias para la protección adecuada. Los barnices, PET en particular, son resistentes a la abrasión, minimizando la exposición del metal y, por lo tanto, la aparición de corrosión en zonas como la costura o áreas deformadas. Además los polímeros tienen una atractiva apariencia. Los detalles de las películas poliméricas se detallan en el ANEXO 2.

CUADRO 1. Características de las películas de polímeros.

Resina / tipo de Película	Características	Aplicación
Poliolefina (PP)	• Moldeable • Replicable • Superficie suave, otorgando propiedades de sellado	• Envases de dos cuerpos • Bandejas de alimentos
Poliéster (PET)	• Moldeable • Replicable • Superficie dura, resistente a la abrasión	• Envases de aerosoles
Poliolefina / Poliamida (PPN)	• Superficie de nylon ofrece una ligera superficie de fricción y baja dureza para aumentar la formabilidad de Poliolefina	• Envases de apertura fácil

FUENTE: NOKE (1995).

2.4 Proceso de fabricación

El proceso se presenta esquemáticamente en la FIGURA 3. Esta 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.

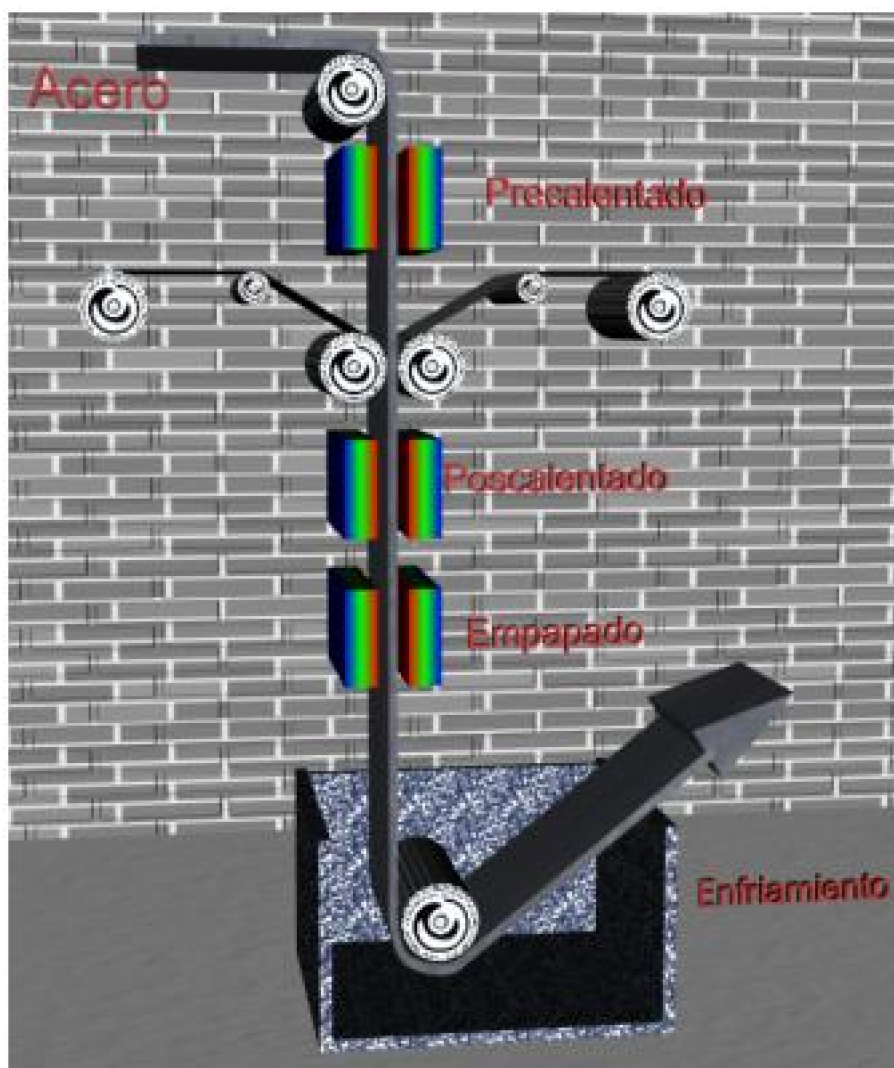


FIGURA 3. Proceso esquemático del Ferrolite.

Inicialmente el sustrato es precalentado por inducción RF ¹ (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 mostrada en la FIGURA 4 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.

¹ 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.

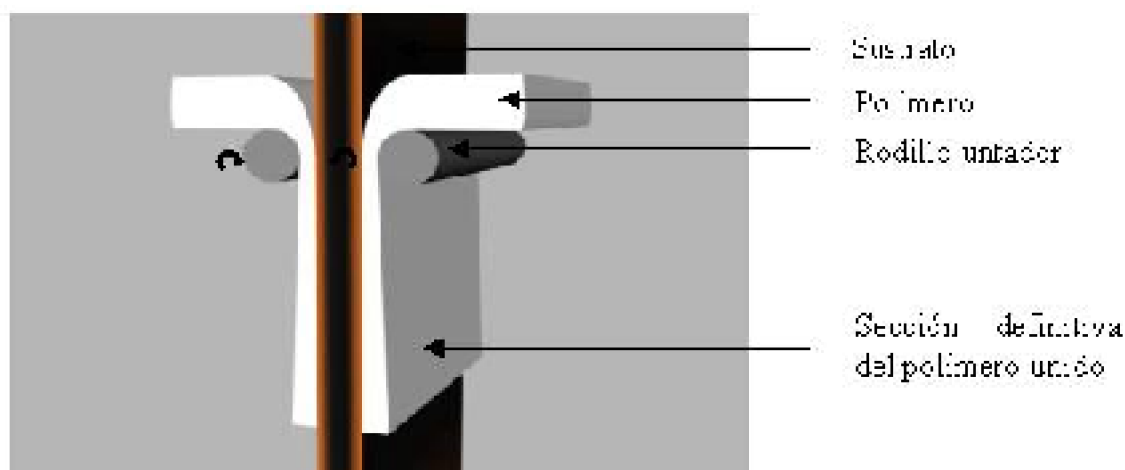


FIGURA 4. Extrusión en rodillos untadores.

La tira compuesta resultante se pasa entonces a una segunda inducción de calor (Postcalentado) 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.

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 ², 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.

En la FIGURA 5 se ilustra que 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. Además el material ha sido sometido a diferentes ensayos con productos, siendo compatible con la mayoría de ellos, situación ilustrada en el ANEXO 2.

² IR: Radiación Infrarroja.

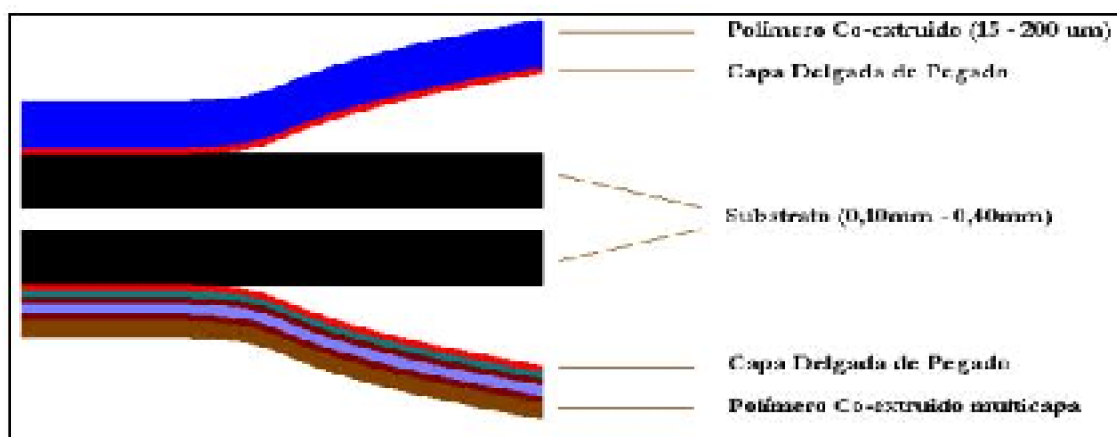


FIGURA 5. Estructura final de la hojalata colaminada en perspectivas simétricas.

2.5 Barniz versus corrosión

Hipótesis de fabricación

Los revestimientos orgánicos, barnices sanitarios aplicados sobre la hojalata, proporcionan en general, una adecuada protección del envase frente al producto envasado. Su eficacia protectora viene determinada tanto por las características físico – químicas del propio barniz, como por las condiciones de aplicación sobre el soporte metálico.

La aplicación de recubrimientos orgánicos o barnices que actúan como barrera aislando la superficie metálica de la agresividad del medio es el recurso más ampliamente utilizado para la prevención o reducción de la corrosión. En los envases metálicos se ha generalizado el empleo de barnices por la razón de las ventajas que ofrece tanto en la protección como en la decoración y presentación comercial. Actualmente mas del 70% de los envases metálicos están barnizados.

Hipótesis de desempeño.

Cualquier imperfección en la continuidad y adherencia de la capa orgánica, produciría el no cumplimiento del desempeño esperado, es decir, la aislación total del metal respecto al medio agresivo como porosidad, permeabilidad y falta de adherencia en la aplicación del barniz, hacen que no se cumpla la hipótesis de fabricación, en la cual la película de barniz, actúa como aislante perfecto entre la hojalata y el medio.

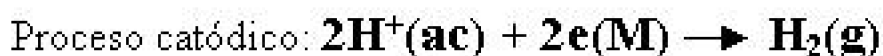
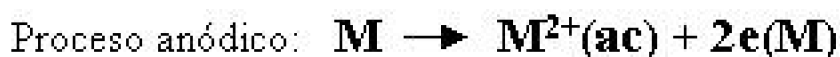
Este incumplimiento de dichas propiedades, facilita la acción corrosiva del medio, presentando como mecanismo de acción más característico, la corrosión por picaduras, facilitada por la discontinuidad de la película, y la presencia de poros en la superficie, que acentúan el efecto localizado del medio electrolítico.

Es esperable para el caso de la hojalata colaminada, que la aplicación de multicapas poliméricas como recubrimientos protectores otorguen propiedades mecánicas de sellado, resistencia a la abrasión, barreras internas, que permitan una buena resistencia a

la degradación por productos alimenticios.

2.6 Mecanismo de corrosión de la hojalata

Los metales no nobles pueden reaccionar con los ácidos presentes en los alimentos como frutas y verduras, con formación de hidrógeno gaseoso e iones metálicos, proceso denominado corrosión. La reacción electroquímica es de la forma:



La corrosión puede manifestarse cuando los metales están en contacto con soluciones conductoras, lo que ocurre con los productos alimentarios húmedos que contiene sales minerales y ácidos orgánicos.

Por otra parte, hoy en día la hojalata por sus aplicaciones se ha constituido en un material con “un mayor valor agregado”, puesto que cada vez es más dependiente de la información, la tecnología y por sus características estructurales, tiene una intensiva aplicación en la ingeniería (ZUMELZU y CABEZAS, 1995).

La hojalata al interactuar con el producto alimenticio sufre procesos de alteración físico químicos, los cuales a su vez, provocan cambios en las características sensoriales vinculadas a la calidad del alimento envasado. Esta situación no deseada debe ser estudiada y evaluada a fin de establecer criterios prácticos y válidos, que aseguren su adecuado control.

De forma simplificada se puede decir que la corrosión es un fenómeno electroquímico en el que se conjugan una reacción anódica, disolución del metal en forma de iones positivos y liberación de cargas negativas, y una reacción catódica, reducción del oxígeno o de los protones. La corrosión propiamente dicha se produce por el lado anódico (OTHENIN y PELLETIER, 1995).

Para el caso de envases barnizados pueden existir dos tipos de corrosión:

2.6.1 Corrosión bajo la película del barniz

En la pila estaño - hierro (hojalata estañada), el estaño constituye el ánodo de sacrificio y el hierro se beneficia de la protección catódica, ilustrado en la FIGURA 6a.

2.6.2 Corrosión por picado

El ataque por picado es una forma de corrosión muy localizada. Se presenta como un

ataque muy intenso en áreas muy pequeñas, en tanto que el resto del metal permanece pasivo. El principal responsable de la magnitud de este tipo de corrosión está dado por la porosidad que presente el recubrimiento de la hojalata

La velocidad de ataque por la picadura puede ser de 30.000 a un millón de veces mayor que el resto de la superficie. Se ha observado, dentro de las picaduras, densidades de corriente de $0,1$ a 10 A/cm^2 , en tanto que en la superficie pasiva, en el exterior de la picadura, la densidad de corriente es del orden de 10^{-6} A/cm^2 .

En la pila cromo – hierro (hojalata cromada), el hierro es siempre anódico con respecto al cromo, por lo que al estar expuesto a la corrosión, es él quien se disuelve, como se muestra en la FIGURA 6b, formando picaduras que pueden desembocar en la perforación del envase; por consiguiente, los materiales cromados deben beneficiarse siempre de una protección orgánica reforzada con respecto a la de la hojalata estañada (BUREAU y MULTON, 1995)

Cuando los riesgos de corrosión pueden afectar a la lata metálica, se recurre cada vez más a un doble barnizado interior con el fin de obtener la inercia química necesaria, debido al envasado de productos altamente ácidos, donde el grado de interacción es mucho mayor.

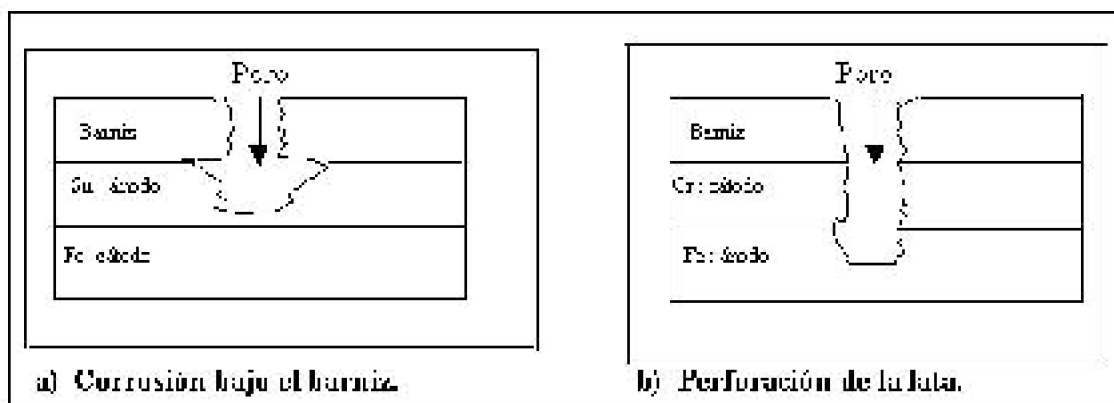


FIGURA 6. Formas de corrosión.

2.7 La corrosión de los botes barnizados

Los barnices no siempre se utilizan por su papel de pantalla inerte entre la lata y su contenido, ya que a menudo la mejora del aspecto interior de la lata en el momento de su apertura tiene prioridad sobre la resistencia a la corrosión.

Con respecto a los barnices corrientes, el grosor habitual de $5 \mu\text{m}$ no siempre es suficiente y los arañazos del barniz, consecutivos al montaje de la lata, producen el contacto directo entre el soporte metálico y el alimento, pudiendo dar lugar a zonas de corrosión.

En el sistema hierro – cromo, el hierro es siempre anódico con respecto al cromo, por

lo que al estar expuestos simultáneamente a la corrosión, el elemento en estado sólido que posee mayor tendencia a oxidarse es el Fe, según los potenciales de reducción de los elementos a condiciones estándar, ya que el Fe(s) tiene un potencial de reducción menor que el Cr(s). Debido a esta característica, en la superficie metálica de acero base se formarán picaduras que pueden desembocar en la perforación; por consiguiente, los materiales cromados deben beneficiarse siempre con una protección orgánica reforzada con respecto a la de la hojalata.

Cuando los riesgos de corrosión pueden afectar a la lata metálica, se recurre cada vez más a un doble barnizado interior con el fin de obtener la inercia química necesaria

2.8 Principios de técnicas utilizadas

La hipótesis de trabajo señala el mejor desempeño de la hojalata colaminada frente a las hojalatas tradicionales, lo cual debe ser determinado mediante la aplicación de métodos y técnicas que han sido utilizadas y validadas por diversos autores. Los resultados obtenidos son contrastados y explicados sobre la base de la determinación de la porosidad del barniz, caracterización de la morfología de la superficie del sistema hojalata – barniz y evaluación de la concentración de iones de metálicos productos de la degradación del sólido metálico.

2.8.1 Fundamentos de la polarización

Cuando un electrodo está en equilibrio en un medio electrolítico, las corrientes parciales anódica (oxidación) y catódica (reducción), son exactamente iguales y opuestas. No tiene lugar por tanto, reacción neta y el sistema electroquímico queda definido por la corriente de intercambio y el potencial de equilibrio.

Si en un determinado momento, el potencial de equilibrio se altera por imposición al sistema de una corriente externa de cualquier naturaleza, el electrodo metálico se dice que está polarizado, definiéndose como polarización, la diferencia del potencial desarrollada respecto al equilibrio, produciéndose un control por transferencia de carga, asociada a la pérdida de masa o a la pérdida de espesor del metal por unidad de tiempo. Toda reacción de corrosión se desarrolla según un mecanismo electroquímico constituido por dos reacciones parciales:

- Oxidación anódica del metal
- Reducción catódica de especies reducibles en el medio

Cabe señalar que en este trabajo, la polarización se aplica para preparar las muestras a fin de realizar observaciones de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de absorción atómica. Se aplica un potencial constante para generar un daño simulado y controlado, que permite facilitar la interpretación y comparación de los resultados obtenidos.

Para la determinación de la curva de Tafel en la hojalata colaminada se utilizará la aplicación de un potencial de barrido, con la finalidad de obtener parámetros de corrosión tales como densidad de corriente de corrosión, potencial de corrosión y resistencia a la corrosión.

2.8.2 Determinación de la porosidad

Una de las principales problemáticas que debe enfrentar el envasador de alimentos, es la presencia de microdefectos estructurales en los envases de hojalata barnizados, es por esta razón que los investigadores le han dado una cierta relevancia al conocimiento de la calidad de poros presentes al momento de envasar, ya que estos, a la larga pasan a ser los causantes del término de la vida útil del envase, por permitir el contacto directo entre el acero base y el electrolito. CATALÁ et al. (1997), propone cuantificar los poros con un sencillo experimento electroquímico mediante la aplicación de un voltaje constante a una hojalata, durante un tiempo determinado, en una solución estándar agresiva de ácido acético y cloruro de sodio, evaluándose la corriente generada en el sistema luego de transcurrido este tiempo

2.8.3 Microscopía electrónica

El microscopio electrónico es un instrumento que permite una imagen aumentada de un objeto por la interacción de un haz de electrones con éste. El haz de electrones se genera en la parte superior del microscopio por un filamento de tungsteno calentado por el paso de una corriente eléctrica (MARIANGEL, 1994)

La caracterización superficial de las muestras de hojalata se realiza a través de técnicas de microscopía electrónica de barrido, de tal forma que se puede observar cual es el efecto del medio sobre la hojalata y de ese modo caracterizar el tipo de corrosión desde el punto de vista del daño superficial del sólido (VIVALLO, 1995)

La utilización de la técnica de la microscopía electrónica es de vital importancia para identificar el tipo de daño, tanto en el metal como en la capa orgánica, producto de la exposición de la hojalata al medio agresivo. Las ventajas del uso del microscopio electrónico de barrido para las observaciones superficiales son: La facilidad de la preparación de las muestras, la obtención inmediata de la imagen correspondiente, la baja intensidad del haz electrónico (que reduce el daño a la muestra y la contaminación superficial), y la enorme profundidad del campo que origina imágenes tridimensionales a una resolución razonable

2.8.4 Espectroscopía por absorción atómica

Es un análisis muy utilizado en la química analítica, se basa en la absorción, emisión o fluorescencia por átomos o iones elementales. Hay dos regiones del espectro que dan información atómica: la ultravioleta visible y la de los rayos X.

Los espectros atómicos ultravioleta y visible, se obtienen mediante un adecuado

tratamiento térmico que convierte los componentes de una muestra en átomos o iones elementales gaseosos. La emisión, absorción o fluorescencia de la mezcla gaseosa resultante sirve a continuación para la determinación cuantitativa y cualitativa de uno o varios de los elementos presentes en las soluciones estándar, real y aquellas resultantes luego del ataque electroquímico (DOUGLAS y LEARY, 1994).

A través de este método es posible entonces determinar cual es la cantidad de iones metálicos que migran hacia el medio electrolítico desde la superficie metálica. De esta forma es posible interpretar el comportamiento que sigue la hojalata colaminada a través del tiempo en el medio de ensayo.

3. MATERIAL Y METODO

3.1 Lugar de ensayo

El desarrollo de la experiencia se realizó en el laboratorio electroquímico de materiales y en el laboratorio de análisis de nutrientes y elementos trazas, pertenecientes al Instituto de Química, Facultad de Ciencias; laboratorio de microscopía electrónica, Facultad de Medicina, Universidad Austral de Chile (UACH).

3.2 Equipos e Instrumentos

Para la realización de la experiencia se utilizaron los siguientes materiales específicos:

Laboratorio de electroquímica de materiales

- Potenciostato:

Marca PINE INSTRUMENT COMPANY. modelo afrc4

- Equipo de interfase

Marca SCIENCE WORKSHOP 500 interfase

- Computador VEC 400, 16 mb ram

- Milivoltímetro.

Marca VIZ TEST INSTRUMENTS. modelo: wd – 747 tech .

escalas: ohm, dc, volt.

- Bomba de vacío:

Marca: VAC torr, con motor incorporado de 220 V y potencial de 1 hp.

Laboratorio de microscopía electrónica

- Microscopio electrónico de barrido:

Marca: NANOLAB 2000. modelo:3110.

Laboratorio de análisis de nutrientes y elementos trazas

- Espectrofotómetro de absorción atómica:

Marca PERKIN ELMER. Modelo 3110

3.3 Materiales

- Hojalata colaminada, hecha en Carnaud Metal, Inglaterra.

- Recipientes plásticos de 50 ml

- Pasta para moldear (Plasticina)

- Capilares de Luggin

- Portamuestras

- Electrodo de Platino

- Electrodo de Calomelano

- Estanque abastecedor de Nitrógeno

- Mangueras con llaves de Paso.

- Trampas de Oxígeno

- Desecadores con Silica Gel

3.4 Metodología

El método general consistió en la determinación de ciertos parámetros a través de las técnicas de polarización, absorción atómica, microscopía electrónica y porosidad, las cuales en su conjunto permitieron conocer e interpretar el comportamiento de la hojalata en estudio frente a los fenómenos de degradación a la cual estuvo expuesta por acción

del buffer cítrico - citrato pH 3,8 y concentración 0,1 M, el cual actuó como medio de ensayo.

Se contó para ello con un dispositivo mostrado en la FIGURA 7, el cual fue montado en Octubre del 2001. Los muestreos fueron cuatro, donde se analizaron las muestras con un intervalo de tres meses. El montaje es detallado en el ANEXO 3.

Descripción:

- Cuatro recipientes sellados unidos a una red de nitrógeno gaseoso para mantener las condiciones anaeróbicas
- En cada recipiente se encuentran las muestras, en forma de disco, expuestas al medio cítrico – citrato.

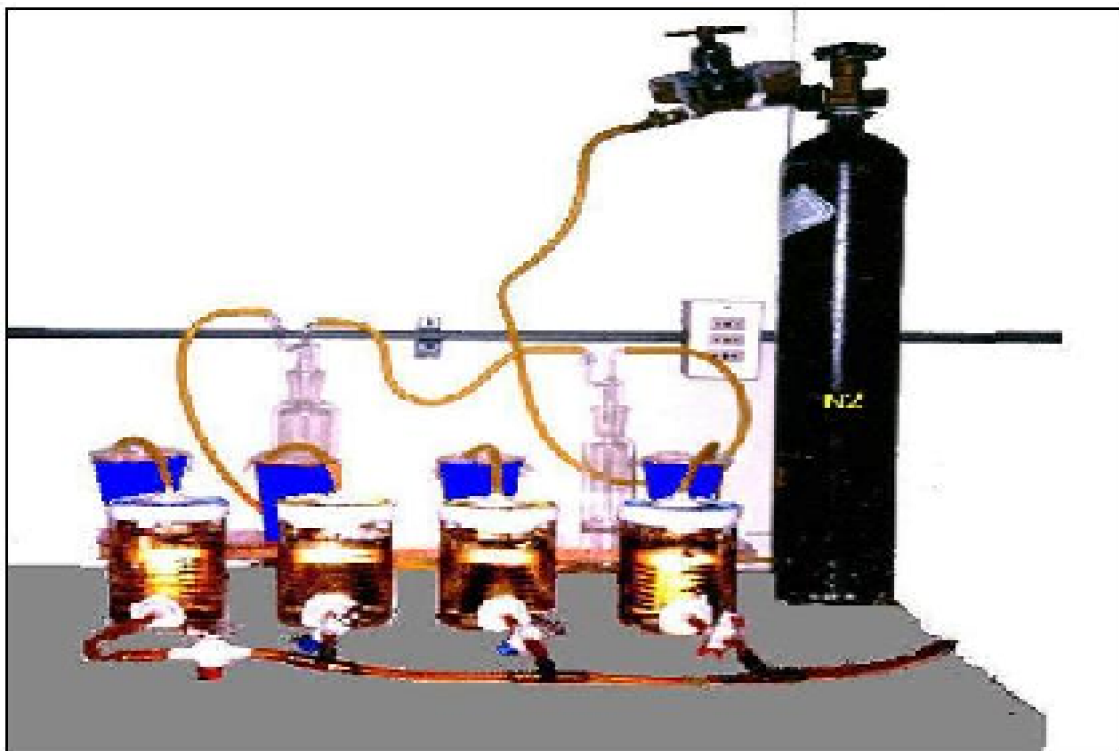


FIGURA 7. Dispositivo de trabajo.

3.4.1 Celda electrolítica

La celda electrolítica corresponde al montaje de un sistema el cual permite la inducción de corriente a partir de una fuente de voltaje, produciéndose corrosión basado en la Ley de Ohm, $V = I * R$, donde V corresponde al voltaje aplicado al sistema, I corresponde a la intensidad producida por la corriente generada y R es la resistencia entregada por el barniz de la hojalata frente a la acción corrosiva que se está generando en el medio electrolítico

3.4.2 Descripción de la celda electrolítica

La celda electrolítica (FIGURA 7) está compuesta por un portamuestra con soporte metálico que actúa como electrodo de trabajo, un capilar de Luggin el cual contiene un electrodo de calomelano que actúa como electrodo de referencia y un electrodo de platino que actúa como electrodo auxiliar. Además se cuenta con un estanque el cual alimenta de nitrógeno al sistema, desplazando de esa forma al oxígeno presente en el medio, para evitar corrosión inducida por oxígeno.

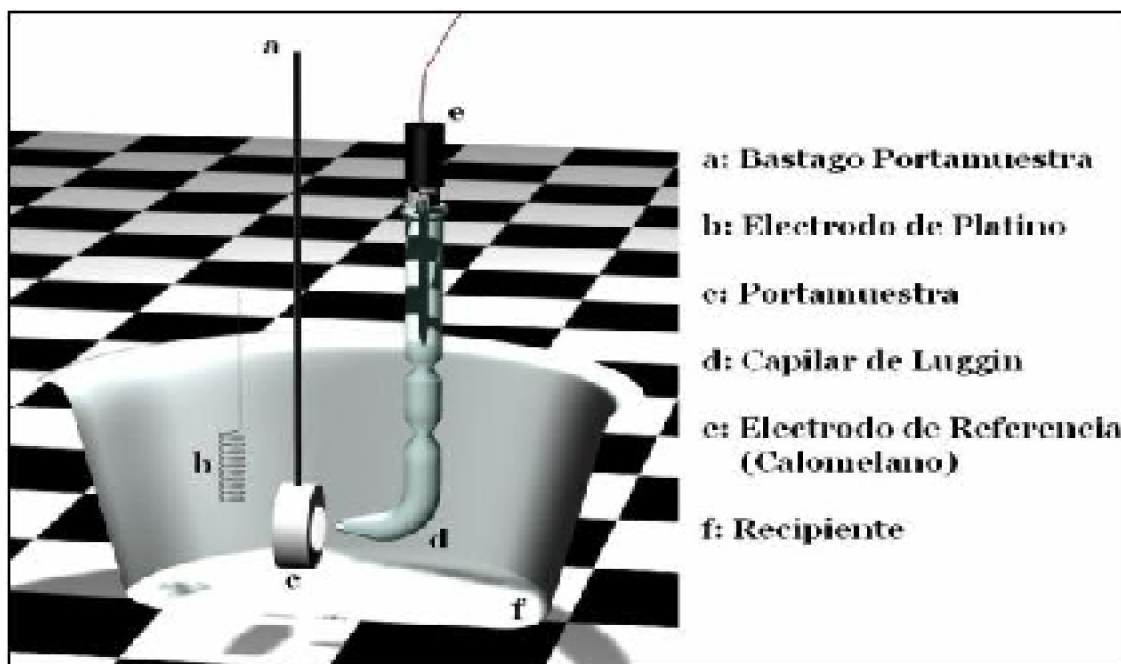


FIGURA 8. Montaje de celda electroquímica.

En el FIGURA 8 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 cítrico - citrato sin que toque el vástago del portamuestra.

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.

3.5 Ensayos de polarización

El objetivo de estos ensayos fue aplicar un voltaje constante a la muestra en estudio, con el fin de prepararla para los ensayos de Absorción atómica y Microscopía electrónica de barrido.

Método experimental. A continuación se darán a conocer los pasos que se siguieron para la realización de este experimento.

- Se montó la celda electroquímica (FIGURA 8) con todos sus componentes

incluyendo la muestra de hojalata colaminada de diámetro 11.5 mm, que estará expuesta al medio.

- El medio de solución será tampón cítrico - citrato de pH 3,5 el cual actuó como medio electrolítico.

- Los electrodos de trabajo (muestra de hojalata) y de referencia (calomelano) se conectaron a un milivoltímetro para medir el potencial de estabilización y chequear los sobrepotenciales impuestos. Estos dos electrodos mas el auxiliar (platino helicoidal), se conectan posteriormente al Potenciostato.

- Se aplicó un voltaje de 10 mV por un tiempo de 30 minutos, registrando los potenciales inicial y final.

3.6 Ensayos de absorción atómica

La finalidad de este experimento fue determinar las concentraciones de iones metálicos generados en la polarización anódica a 10 mV constante durante 30 minutos, para verificar la relación de ellas con los resultados electroquímicos.

Método experimental. La disolución a estudiar es la resultante de la polarización anódica a 10 mV durante 30 minutos.

3.7 Ensayos de microscopía electrónica de barrido

En este ensayo se utilizará la muestra de hojalata usada en la polarización a 10 mV.

Método experimental. Para la realización de este ensayo se realizó una serie de acciones previas para la obtención de la imagen en el microscopio

- Para asegurar la fidelidad de la imagen, la muestra se cubrió con una mezcla de Oro y Paladio. Esto se realizó en un equipo llamado sombreador en donde se aplicó una diferencia de potencial de 10 kilovolts (kV) por 5 minutos para alcanzar un espesor de 35 a 40 Angstrom (Å).

- Se introdujo la muestra en el porta espécimen del microscopio, en donde se aplicó una presión de vacío de aproximadamente 10×10^{-6} Torr.

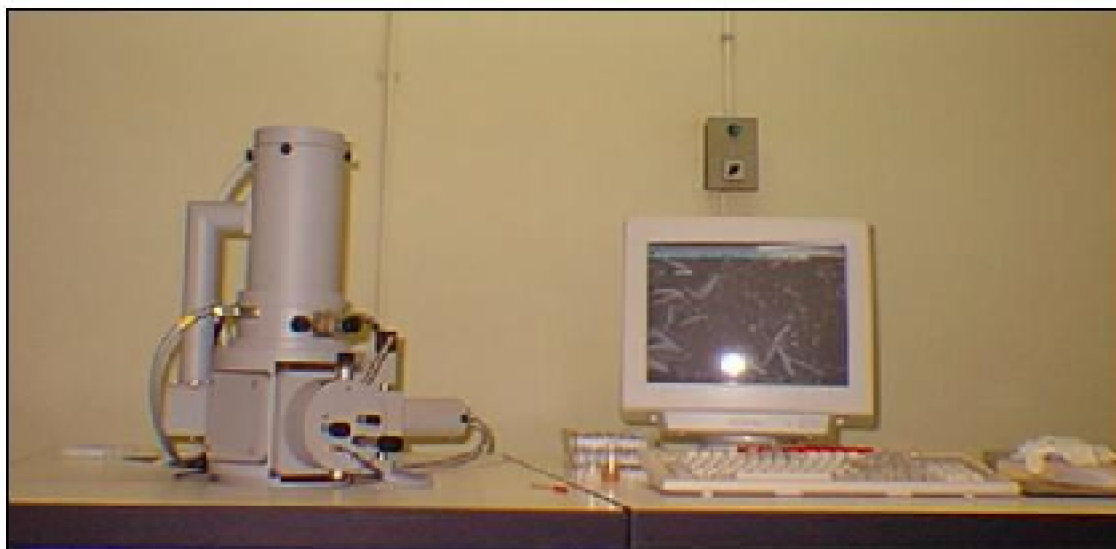


FIGURA 9. Microscopio electrónico de barrido.

3.8 Ensayos de porosidad

Los envases metálicos están particularmente adaptados para una larga conservación gracias a la solidez inherente de sus materiales y a su impermeabilidad a los líquidos, a los gases y a la luz. En este contexto, el límite de resistencia a lo largo del tiempo puede estar condicionado por fenómenos de corrosión interna o externa susceptibles de afectar a los metales.

Sin embargo, el embalaje metálico, gracias a la diversidad de los materiales de revestimiento, ofrece la posibilidad de ajustar su nivel de protección en función del producto envasado

Se ha determinado, que la hojalata tiene discontinuidades microestructurales en las distintas capas que conforman la hojalata, porosidades y defectos en los recubrimientos de barniz que favorecen la ocurrencia de fenómenos de corrosión ante la presencia de medios alimenticios agresivos

Se ha dado relevancia al conocimiento de la cantidad de poros presentes al momento de envasar, ya que estos pasan a ser a la larga, los causantes del término de la vida útil del producto, por la interacción directa entre el medio electrolito y el metal. Para la realización de estos ensayos fue 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, un portamuestra como ánodo y una fuente de poder.

Las muestras ensayadas corresponden a los tres tipos de hojalatas recubiertas con barniz Dorado, barniz Aluminio y barniz colaminado respectivamente.

Método experimental. Se describe a continuación:

- Se contó con muestras de 11,5 mm de diámetro las cuales fueron puestas en un

portamuestra

- Se cubrió la muestra con la solución preparada sin alcanzar el soporte metálico del portamuestra.
- Se introdujo un electrodo de grafito al recipiente de trabajo, el cual actuó como cátodo
- Se conectaron el portamuestra (ánodo) y el electrodo de grafito (cátodo) a una fuente de poder.
- Se aplicó al sistema un potencial constante de 6.5 Volt durante 25 minutos. Al final de este tiempo se realizó la lectura de intensidad de corriente en el mismo equipo.

Muestra : Hojalata colaminada, hojalata tradicional recubierta con barniz dorado y aluminio

Medio de ensayo : 1,5 % de NaCl y 1,0% de CH_3COOH

Voltaje de perturbación : 6,5 V

Duración del ensayo : 25 min

Temperatura : 20 °C aprox.

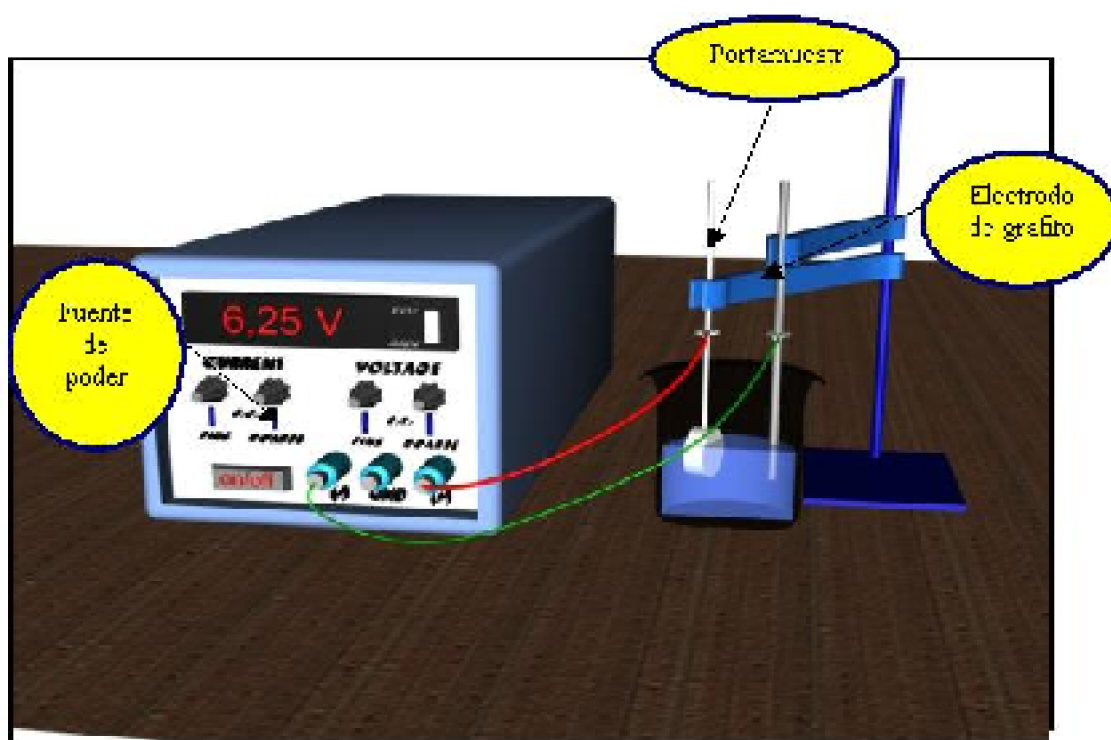


FIGURA 10. Montaje del ensayo de porosidad.

4. PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 Ensayos de porosidad

Los resultados obtenidos son presentados en el siguiente cuadro que comprendió el ensayo desde el inicio, a tiempo cero, hasta la finalización del ensayo, cuando las muestras completaron el ciclo de los doce meses.

CUADRO 2. Resultados de porosidad en Amperes (A).

Tiempo de envejecimiento (meses)	Tipo de recubrimiento en hojalata		
	Aluminio	Dorado	Colaminado
Cero	0,002	0,002	0,017
Tres	0,012	0,009	0,016
Seis	0,036	0,02	0,018
Nueve	0,046	0,029	0,020
Doce	0,040	0,050	0,018
Promedio	0,027	0,022	0,018

Los resultados obtenidos y que aparecen en el CUADRO 2, 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. Los valores obtenidos en las hojalatas tradicionales corresponden a trabajos realizados en otras tesis que formaron parte del mismo dispositivo y que se evaluaron bajo las mismas condiciones, permitiendo la comparación con la hojalata colaminada.

Se observa que en el tiempo cero, es decir, sin sometimiento al medio de ensayo, la corriente generada en las muestras de barniz dorado y aluminio son menores en comparación de la muestra de hojalata colaminada.

A los tres meses de ensayo se observa un considerable aumento en la corriente generada para las muestras recubiertas con los barnices dorado y aluminio. Esta situación no es observada en la corriente generada para la muestra recubierta con barniz colaminado

Al cabo de seis meses de ensayo, la porosidad de las muestras recubiertas con barniz aluminio y dorado mostraron un incremento en la corriente desde 0,012 (A) a 0,036 (A) en tres meses, traduciéndose en una abertura progresiva en los poros del barniz o en la aparición de más poros en la superficie ensayada.

Al completar el ciclo de doce meses de interacción entre la hojalata y el medio electrolítico, se observa que la porosidad de las muestras recubiertas con los barnices tradicionales mantuvieron la tendencia al aumento, lo que lleva a aumentar el riesgo de corrosión del envase por la acción del medio ácido, situación no observada en la hojalata colaminada, ya que mantuvo una porosidad constante a través del tiempo, siendo incluso menor al final de la experiencia en comparación con la hojalata recubierta con los barnices tradicionales.

La variación de la porosidad generada en las muestras entre el tiempo cero y los doce meses se ilustra en la FIGURA 11, evidenciando una gran variación de la porosidad, sobre todo en el caso de las hojalatas recubiertas con barniz dorado y aluminio. Para el caso de la hojalata colaminada, la variación es mucho menor en comparación a las hojalatas tradicionales

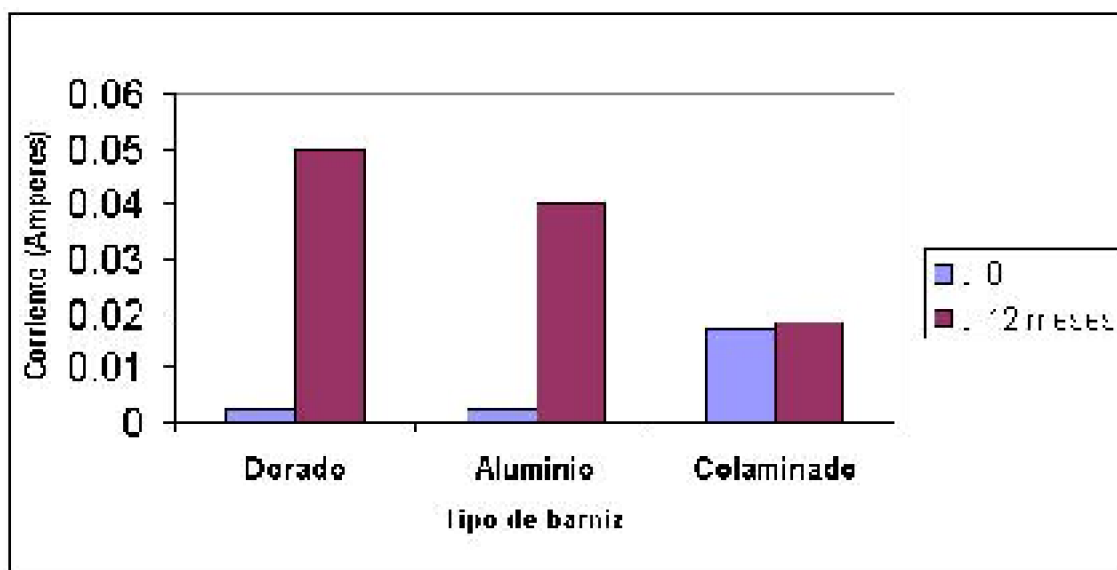


FIGURA 11. Variación de porosidad durante el tiempo de ensayo, expresadas en unidad de corriente (Amperes).

4.2 Microscopia electrónica de barrido

4.2.1 Resultados de microscopia electrónica para hojalata colaminada

El ensayo de microscopía electrónica de barrido, permite obtener las características superficiales y morfológicas de la superficie metálica a estudiar. Para este caso se presentan distintas panorámicas superficiales durante el tiempo de ensayo, posteriormente se contrastarán las observaciones obtenidas con las hojalatas recubiertas con barnices tradicionales con la finalidad de determinar el grado de deterioro que puede tener cada muestra analizada y comparar ese deterioro con el que puede sufrir la hojalata colaminada

A continuación se presenta el comportamiento superficial de la hojalata colaminada abordando desde la hojalata no envejecida (tiempo cero), hasta las muestras que fueron ensayadas en la parte final de la experiencia, la cual correspondió a las muestras envejecidas por doce meses, buscando en ellas problemas como degradación, delaminación y porosidad que se puedan presentar en la superficie de la hojalata colaminada

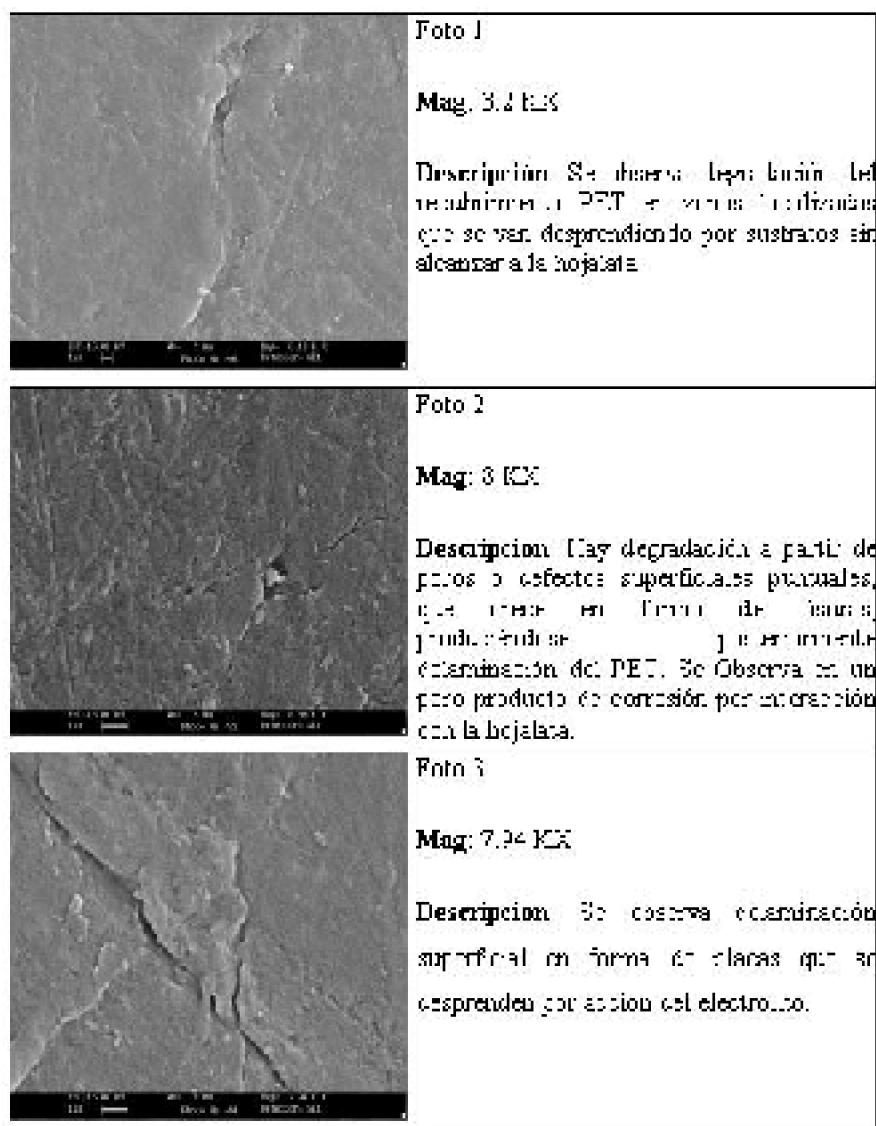


FIGURA 12. Resultados microscopía electrónica de muestras no envejecidas con recubrimiento colaminado (PET).

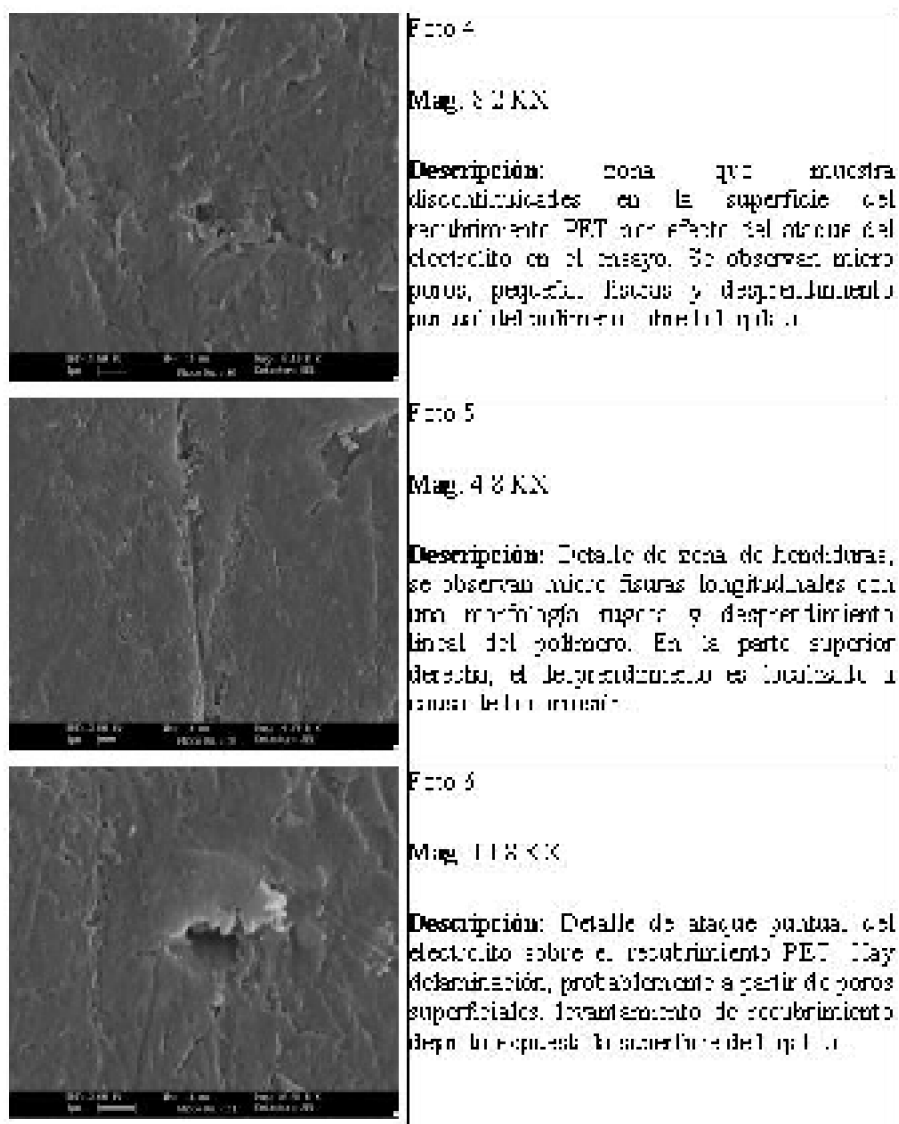


FIGURA 13. Resultados microscopía electrónica en muestras de $t = 3$ meses con recubrimiento colaminado (PET).

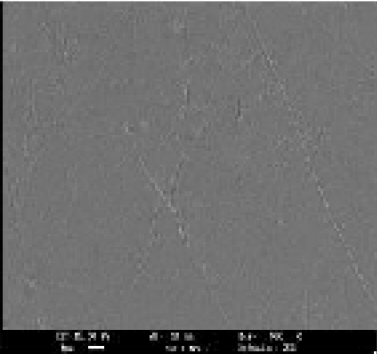

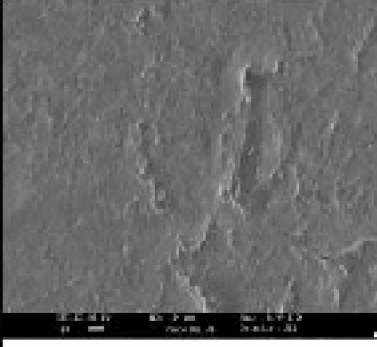
	<p>Foto 7</p> <p>Magn: 500X</p> <p>Descripción: Desde superficie de recubrimiento PET se observan discontinuidades en forma de líneas sobre la superficie del PET.</p>
	<p>Foto 8</p> <p>Magn: 500X</p> <p>Descripción: Se observa zona agrietada, perdiendo continuidad superficial por acción del electrolito.</p>
	<p>Foto 9</p> <p>Magn: 1000X</p> <p>Descripción: Otra zona de discontinuidades superficiales en el PET por efecto del electrolito. Se observan cuatro grietas longitudinales que crean, permeando la capa de PET y después penetra con el electrolito sobre la hojalata.</p>

FIGURA 14. Resultados microscopía electrónica en muestras de $t = 9$ meses con recubrimiento colaminado (PET).

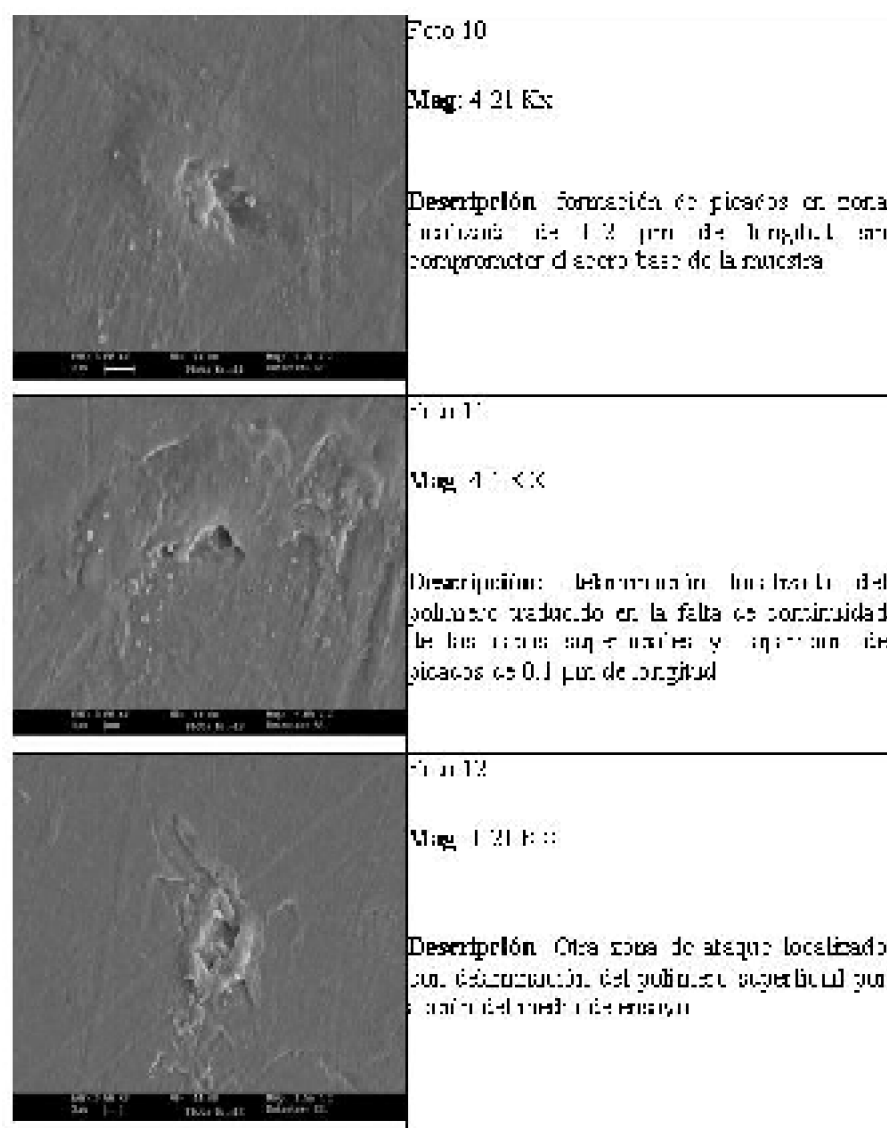


FIGURA 15. Resultados microscopía electrónica en muestras de $t = 12$ meses con recubrimiento colaminado (PET).

El tipo de degradación del polímero PET a partir de poros con posterior fisuración y delaminación se repite a tiempo cero y a tiempo de tres meses (FIGURA 12 Y 13), diferenciándose por la cantidad de superficie dañada expuesta al electrolito, por lo tanto, susceptible de sufrir degradación, presentando mayor susceptibilidad al deterioro las muestras envejecidas de tres meses, lo cual permitiría un mayor contacto entre metal y el medio electrolito.

Para el caso de la hojalata colaminada envejecida en nueve meses (FIGURA 14), se observa una superficie de ensayo con discontinuidades superficiales a nivel del polímero protector, visible con un apreciable aumento en el microscopio (4 y 5 KX), además se aprecian microgrietas en algunas zonas del polímero, lo que se traduce en la pérdida de continuidad polimérica mencionada anteriormente.

La hojalata con barniz colaminado envejecida en doce meses (FIGURA 15), presentó

defectos puntuales en forma de microporos y ataques localizados provocando delaminación del polímero mostradas en el cuadro sin comprometer el acero base, además no se aprecia desprendimiento del recubrimiento protector, por lo que el riesgo de corrosión en la superficie metálica no es apreciable.

4.2.2 Contrastación de hojalata colaminada y hojalatas recubiertas con barnices tradicionales

A continuación se presenta las características superficiales de los recubrimientos tradicionales, con la finalidad de comparar su comportamiento con el de la hojalata colaminada frente al medio ácido en las mismas condiciones de ensayo.

Muestra de hojalata recubierta con barniz dorada a $t=3$ y 6 meses.

En la FIGURA 16, 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.

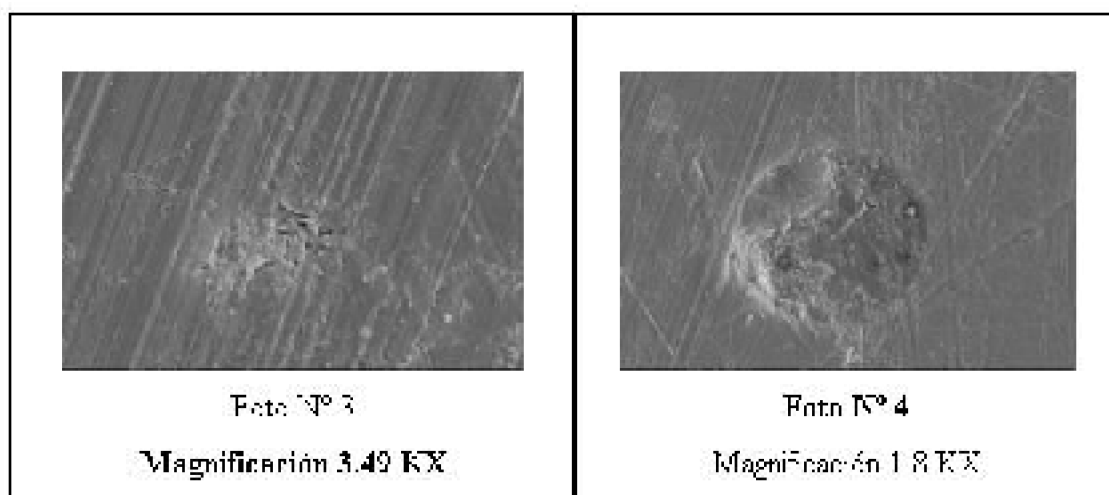


FIGURA 16. Muestra con recubrimiento dorado en $t=3$ y 6 meses

Muestra de hojalata recubierta con barniz dorado a $t=9$ y 12 meses.

Para el caso de las muestras de hojalata recubierta con barniz dorado, mostrados en la FIGURA 17, se observa un ataque localizado en forma de picaduras sobre la superficie estudiada, alcanzando al acero base. Esta situación fue reiterada en la mayoría de las muestras analizadas.

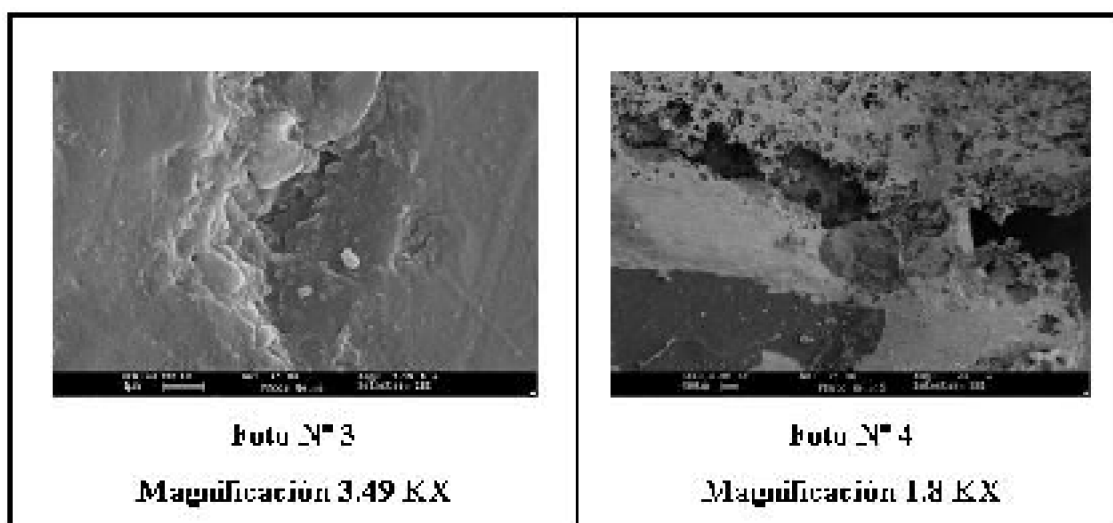


FIGURA 17. Muestra con recubrimiento dorado $t= 9$ y 12 meses.

Muestra hojalata recubierta con barniz aluminio en $t= 3$ y 6 meses.

En la FIGURA 18, 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, siendo una característica del ataque producido.

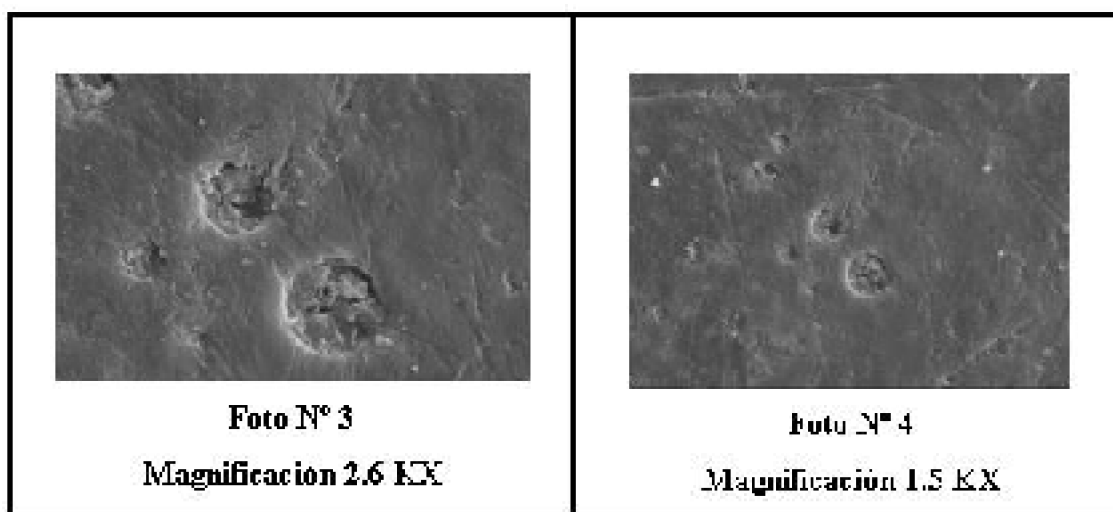


FIGURA 18. Muestra con recubrimiento de aluminio a $t= 3$ y 6 meses.

Muestra de hojalata recubierta con barniz aluminio a $t= 9$ y 12 meses.

En el caso de las muestras de hojalata recubierta con barniz aluminio, se produce desprendimiento del barniz en una parte de la muestra. En tanto, el recubrimiento que no alcanzó a desprenderse, se observa la aparición de zonas en las cuales se produce deterioro del recubrimiento con formación de picados, formando una red producto de las deformaciones puntuales generadas por la acción corrosiva del medio

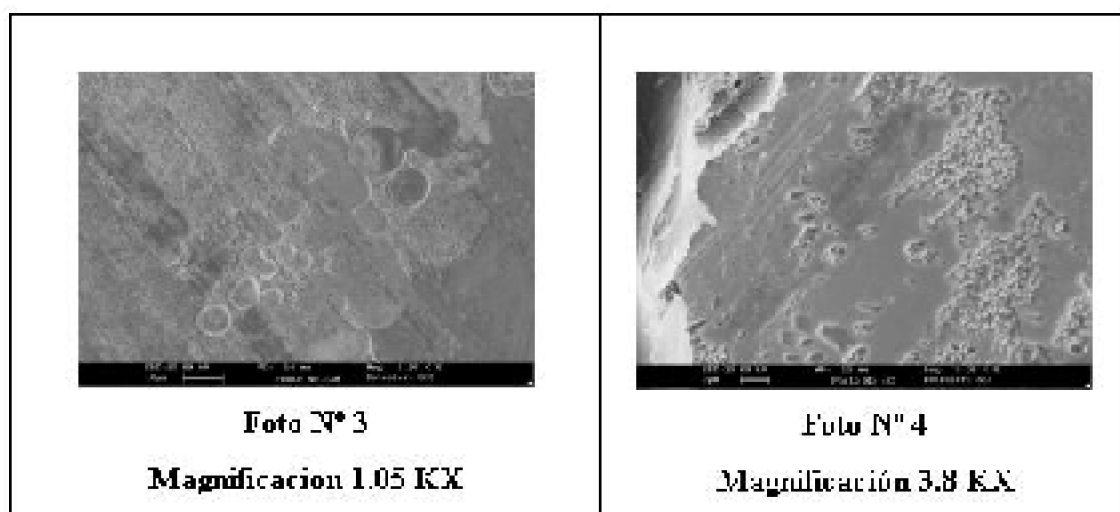


FIGURA 19. Muestra con recubrimiento de aluminio a $t=9$ y 12 meses.

CUADRO 3. Resumen de resultados de microscopía electrónica

Tipo de hojalata	Tiempo de ensayo (meses)			
	tres	seis	nueve	doce
Aluminio	Microcorrosión localizada que alcanza al acero base	Aparición de picados con alta densidad de ataque localizado	Desprendimiento parcial del barniz protector	Deterioro y deformación del barniz con formación de picados
Dorado	Morfología de corrosión localizada en forma de picados	Desprendimiento del polímero, creando nuevas zonas de ataque al metal	Generación de discontinuidad en las capas protectoras	Degradación superficial de la hojalata por discontinuidad en capas protectoras
Colaminado	Presencia de poros y delaminación superficial	Principio de ataque localizado	Presencia de discontinuidades superficiales	Ataque localizado que genera delaminación parcial del polímero

Por lo obtenido en los análisis que se han realizado de microscopía electrónica y resumidos en el CUADRO 3, se desprende que la hojalata recubierta con barniz colaminado, tiene un mejor desempeño en comparación a las hojalatas tradicionales, ya que al finalizar el período de ensayo fue el material con menor alteración en sus propiedades microestructurales, donde el barniz colaminado sufrió menor alteración producto del ataque electrolítico, en cambio para las hojalatas recubiertas con barniz dorado y aluminio, el ataque electrolítico provocó considerables daños en la superficie del barniz llegando incluso al acero base. RITTER (2000), señala que para hojalatas con recubrimientos tradicionales (Aluminio y Dorado) el ataque es a través de picados, lo que

aumenta a medida que transcurre el tiempo.

Los ensayos de porosidad que fueron realizados para contrastar las muestras entregaron resultados concordantes con lo mostrado en los ensayos de microscopía electrónica, ya que, a medida que aumentaba el tiempo de sometimiento de la muestra en el medio de ensayo, la generación de corriente aumentó progresivamente en las muestras recubiertas con barniz dorado y aluminio, coincidiendo con el grado de deterioro de las muestras. Para el caso de la hojalata colaminada, la porosidad fue constante, lo que queda demostrado con una generación de corriente homogénea durante el período de ensayo, y a la vez con un deterioro menor en la superficie del recubrimiento mostrado por microscopía electrónica.

Por otro lado, queda de manifiesto que la hojalata colaminada presenta mejores propiedades de adhesión al sustrato de acero, ya que por lo mostrado en el ensayo de microscopía electrónica, no se desprendió el recubrimiento polimérico como fue el caso de las hojalatas a comparar en el estudio

4.3 Determinación de metales por absorción atómica

4.3.1 Resultados obtenidos

Al realizar el ensayo para la determinación de metales en la solución por absorción atómica arrojó los siguientes resultados:

CUADRO 4. Concentración de iones metálicos en solución en función de tiempo (mg/L)

Tipo de Hojalata	Tiempo de ensayo (meses)				Total
	3	6	9	12	
Colaminada	0,95	5,9	7,0	0,4	14,25
Aluminio	0,47	8,0	13,6	7,6	29,7
Dorado	1,96	6,7	8,5	44,6	61,8

Cabe señalar que para la concentración de iones metálicos se consideró los que se encuentran presentes en la composición de las hojalatas, para el caso de las tradicionales se determina Fe, Sn y Cr y para el caso de la hojalata colaminada se determina Fe y Cr. Si se observa la cantidad de iones generados al finalizar la experiencia, lo generado por la hojalata colaminada es cuatro veces menos que lo generado por la hojalata recubierta con barniz aluminio y casi diez veces menor que lo generado por la hojalata recubierta con barniz dorado.

Para el caso específico de la hojalata colaminada se observa una presencia creciente de iones Fe disminuyendo desde los nueve meses de 7 mg/L a 0,4 mg/L tres meses después. Se piensa que los productos de corrosión generados a los nueve meses otorgan un efecto protector en la zona donde se produce el ataque localizado, evitando la

transferencia de iones Fe a la solución, esto se complementa con los resultados obtenidos en los ensayos de porosidad, donde la generación de corriente se mantuvo constante en el tiempo, no mostrando un grado variable de daño en el tiempo, entonces el ataque producido está presente en función del tiempo, y el polímero colaminado que recubre la hojalata no evidencia un daño superficial que afecte gravemente sus propiedades, lo cual hace que la corrosión disminuya considerablemente su velocidad de ataque, porque no tendría superficie donde se genere el intercambio iónico, quedando esto graficado en los ensayos de microscopía electrónica, donde se observa una degradación de menor grado en comparación con las hojalatas tradicionales, que generan una mayor cantidad de iones, ilustrados en la FIGURA 20.

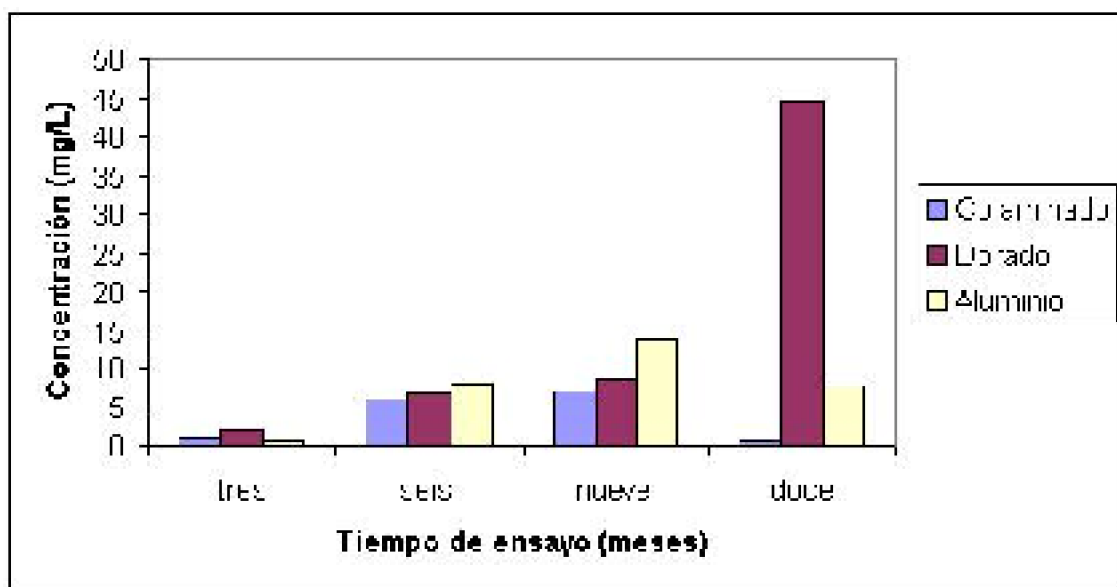


FIGURA 20. Concentración de iones metálicos en solución durante el período de ensayo.

El efecto protector dado por el colaminado es de mayor grado si se compara con los barnices Aluminio y Dorado, los cuales presentan un mayor grado de deterioro frente al medio al medio ácido

Finalmente el elemento cromo (Cr), presente en la composición de la hojalata como óxido de cromo es casi imperceptible, por lo que su concentración es mínima y probablemente no exista la continuidad de la capa de óxido de cromo en la superficie metálica, existiendo alguna relación entre la ausencia de cromo y la generación de poros.

4.3.2 Contrastación con hojalatas recubiertas con barnices tradicionales

La hojalata colaminada presenta un ataque localizado, que ataca en forma de picados, los cuales profundizan llegando al acero base, pero debido al efecto protector que tiende a detener la generación de corriente de corrosión.

En cambio, para el caso de la hojalata tradicional recubierta con barniz dorado se produce en una primera etapa un desestañado intenso, donde el estaño se disuelve al

reaccionar con el medio agresivo y posteriormente se produce ataque al acero base, por un aumento en la porosidad habiendo una mayor superficie expuesta al ataque electrolítico.

Para el caso de la hojalata recubierta de barniz aluminio se produce una disminución en la velocidad de migración de iones Fe a la solución. Se aprecia en este caso un comportamiento similar a la hojalata colaminada, presentando un efecto protector a la corrosión debido a los productos generados por la reacción, pero su velocidad de degradación es mayor que lo mostrado por la hojalata colaminada, lo que se complementa con los ensayos de porosidad y microscopía electrónica, donde los datos obtenidos demuestran el menor daño que ha sufrido la hojalata colaminada en relación a la hojalatas tradicionales, entregando un mejor desempeño frente al medio agresivo, aumentando de esa forma el tiempo de vida útil del envase.

VERA (2000), demostró que el deterioro sufrido por la hojalata está en función del tiempo, lo que fue confirmado por los ensayos de microscopía electrónica y absorción atómica. RITTER (2000), también señala que la presencia de iones metálicos aumenta si es mayor el tiempo de interacción entre la superficie metálica y el medio electrolítico

4.4 Resultados experimentales de polarización electroquímica con aplicación de un potencial de barrido

Se realizaron ensayos de polarización electroquímica para determinar potencial y densidad de corriente de corrosión en la hojalata colaminada. Cabe señalar que los valores indicadores de desempeño no se pudieron obtener, ya que al ser sometidas las muestras a barrido anódico y catódico (-300 a +300 mV), el sistema no generó respuesta en términos de corriente, por lo tanto no fue posible la determinación de potencial de corrosión (E) y densidad de corriente de corrosión (i), generándose una línea recta sin pendiente. De ahí entonces que la hojalata colaminada presentaría una gran continuidad superficial superior a las hojalatas recubiertas con barnices tradicionales, en las condiciones ensayo establecidas para la comparación con las hojalatas tradicionales.

Lo anterior indica que el barrido no detectó corriente, y que aparentemente el recubrimiento de barniz colaminado que cubre la hojalata cumple con su función de agente protector frente a la acción del medio ácido.

5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se concluye que la hojalata colaminada presenta las siguientes características:

- La hojalata colaminada mantiene una continuidad en su capa polimérica a lo largo del período de ensayo, situación mostrada en los ensayos de microscopía electrónica y porosidad. De esta forma se confirma la hipótesis de fabricación y desempeño planteada al inicio del ensayo.
- La porosidad de la hojalata colaminada no sufre alteración importante durante el período de ensayo, concluyendo que el polímero protector no sufre degradación frente al medio de ensayo, lo que sí ocurrió en el caso de las hojalatas recubiertas con barnices tradicionales.
- El mecanismo de corrosión que actuó en la hojalata colaminada fue a través de los poros del polímero, manifestándose posteriormente que el proceso está controlado por el efecto protector a raíz de la generación de productos de corrosión que obstruyen los poros, evitando de esa forma el contacto directo entre el medio electrolítico y la muestra.
- La transferencia de iones hacia la solución es controlada debido a las pocas zonas de interacción que se producen debido a la continuidad que presenta el polímero protector evitando que haya zonas de interacción donde se propicie la transferencia iónica.
- No pudo cuantificarse con técnicas electroquímicas de barrido potenciodinámico los parámetros de corrosión de la hojalata colaminada, pero sí se evaluó la magnitud del

fenómeno, por medio de absorción atómica, microscopía electrónica y porosidad.

6. RESUMEN

El presente trabajo consistió en evaluar el desempeño de la hojalata colaminada a través del tiempo y contrastarlo con las hojalatas de fabricación nacional. Para eso se montó un dispositivo para la realización del ensayo donde las muestras fueron sometidas al contacto directo con un medio cítrico – citrato durante un año.

Las muestras fueron evaluadas cada tres meses durante un año, tiempo que duró el ensayo. Se caracterizó el ataque a la superficie del sistema mediante observaciones por microscopía electrónica, se evaluó la cantidad de iones presentes en el medio de ensayo generados por la degradación de la hojalata y la continuidad del barniz. Finalmente se comparó el desempeño de la hojalata colaminada con las hojalatas tradicionales que se usan en la actualidad bajo las mismas condiciones de ensayo, evidenciando notoriamente que la hojalata colaminada entrega una mejor protección frente al medio ácido en comparación a las hojalatas tradicionales recubiertas con barniz dorado y barniz aluminio.

El deterioro superficial visto a través del ensayo de microscopía electrónica es menor a comparación de las hojalatas tradicionales; y la transferencia de iones metálicos a la solución cuantificado por el ensayo de absorción atómica ratifica el menor daño sufrido por la hojalata colaminada en comparación a las hojalatas tradicionales, ya que la generación de iones para la hojalata colaminada fue menor en comparación a las hojalatas tradicionales.

A partir del estudio realizado y comparando los resultados obtenidos frente a las hojalatas tradicionales, la hojalata colaminada se presenta como una real alternativa de envase para alimentos en conserva por el grado de protección entregado frente al medio

ácido.

SUMMARY

This work consisted of evaluating the function of Ferrolite through the time and also, contrasting it with the national tinplate production. For this purpose, a mechanism was carried out for making a test in which the samples were undergone to direct contact with a citrus – citrate medium during a year.

The test lasted a year. Every three months, the samples were evaluated. In the test had some characteristics like damage caused the metal surface under observation by means of electronic microscopy. Also, It was evaluated the amount of ions, that are involved in the test, produced by tinplate degradation and the lacquer process. Finally. It was compared, under the same test compared, under the same test conditions, the function of Ferrolite with traditional tinplates that are used nowadays. The result was evident: The Ferrolite gives higher protection, in the acid medium, than traditional tinplates covered with aluminium and golden lacquer.

The surface damage produced in the electronic microscopy test in traditional tinplates. Also, the transfers of metal ions to the solution expressed in the atomic absorption process confirms that the Ferrolite has a less damage than traditional tinplates because the ions generation of Ferrolite was less than traditional tinplate.

From this work and the comparison of these results of traditional tinplates, the Ferrolite is a true alternative as a container for canned food because in an acid medium, it gives more protection

BIBLIOGRAFIA

- BUREAU, G. y MULTON, J. 1995. Embalaje de los alimentos de gran consumo. Editorial Acribia, España. 748 p.
- CATALÁ, R. 1979. Envases para alimentos. In: Química Agrícola III. Alimentos. Editorial Alhambra. Madrid. Pp. 607-638.
- CATALÁ, R. 1985. Evaluación de la vida útil de los alimentos envasados. Revista de agroquímica y tecnología de los alimentos.25: 1-14.
- CATALÁ, R., CABAÑES, J. y BASTIDAS, J. 1997. Evaluations of prolonged exposure of lacquered tinplate cans to citrate buffer solution using electrochemical techniques. Progress in organic coatings. 30: 9-14.
- CHILE, FUNDACION CHILE, 1979. III Seminario "Calidad en la Industria Conservera".
- DOUGLAS y LEARY, 1994. Análisis Instrumental. Cuarta edición. Editorial McGraw – Hill/ interamericana de España.
- JONES, D. Y BASTABLE, B. 1995. "Ferrolite, a packaging material for the future". British Steel Tinplate. 14 p.
- LLANOS, M. 1995. Estudio de la funcionalidad de la hojalata de colada continua con barniz en medios acético y azucarado. Tesis Ingeniería (E) Mecánica Valdivia. Universidad Austral de Chile. Facultad de Ciencias de la Ingeniería.
- MARIANGEL, C. 1994. Caracterización de la hojalata CAP y su correlación con las variables de fabricación. Tesis Ingeniería (E) Mecánica Valdivia. Universidad Austral

- de Chile. Facultad de Ciencias de la Ingeniería.
- NOKE, A. 1995 "Ferrolite a new versatile packaging material of the 1990 s". Conferencia internacional ITRI, paper N° 31.
- OTHENIN, B. y PELLETIER, Y. 1995. El bote metálico para conservas. Sociedad Ferembal. In: Embalaje de los alimentos de gran consumo. Editorial Acribia, España. Pp 207 – 230.
- PRIMO, E. 1987. Envase para alimentos. In: Química Agrícola Tomo III. Editorial Alhambra S.A. Madrid. Pp. 607 – 638.
- RITTER, S. 2000. Estudio de la corrosión del sistema de hojalata colada y recocido continuos (HCRC), con y sin barniz en conservas de cerezas. Tesis. Ingeniería en Alimentos. Universidad Austral de Chile
- VERA, A. 2000. Susceptibilidad a la corrosión de la hojalata de acero base elaborado mediante el proceso HCRC en conservas de durazno. Tesis. Ingeniería en Alimentos. Universidad Austral de Chile
- VIVALLO, R. 1995. Estudio de la funcionalidad de la hojalata de lingote con barniz en medios acético y azucarado. Tesis Ingeniería (E) Mecánica. Universidad Austral de Chile.
- ZUMELZU, E. y CABEZAS C. 1994. Corrosión de envases y contaminación de alimentos en conservas. Revista Alimentación, equipos y tecnología. 19: 53 – 56.
- ZUMELZU, E. y CABEZAS C. 1995. Comportamiento a la corrosión de envases de hojalata en medio acético - acetato. Revista Alimentos. 20: 1 - 5.
- ZUMELZU, E. y CABEZAS C. QUIROZ, E. y PEREZ, V. 1996. Caracterización y comportamiento electroquímico de envases abombados con salsa de tomates. Alimentaria: 57 - 60

ANEXOS

ANEXO 1

Resultados de ensayos en laboratorio.

La hojalata colaminada ha sido testeado en **British Steel Tinsplate** (BST), como envases de alimentos, resultando ser compatible con un amplio rango de alimentos logrando una vida útil similar a la esperada.

terminaciones actuales en alimentos: DIÁMETRO 73 mm

Producto	Substrato	Temperatura de almacenaje	Vida de la estantería (meses)		Comentarios
			Actual	Esperada	
Casis ³	ECCS	Temp. ambiente	24	24	Aceptable
Arvejas blandas	ECCS	Temp. ambiente	24	24	Aceptable

tarros DRD: 52 x 70 mm

³ Planta muy parecida al grosellero, pero de fruto negro.

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

Bandejas: 150 [g]

Producto	Substrato	Temperatura de almacenaje	Vida de la estantería (meses)		Comentarios
			Actual	Esperada	
Comida para perros	ECCS	Temperatura ambiente	18	18	Aceptable
Sopas de pollo	ECCS	37°C	6	6	Aceptable
Carne picada	ECCS	37°C	6	6	Aceptable

tarros DRD: 73 x 61 [mm]

Producto	Substrato	Temperatura de almacenaje	Vida de la estantería (meses)		Comentarios
			Actual	Esperada	
Sopas de pollo	ECCS	Temperatura ambiente	24	24	Aceptable
Arvejas blandas	ECCS	Temperatura ambiente	24	2	Aceptable
Carne picada	ECCS	Temperatura ambiente	24	24	Aceptable

ANEXO 2

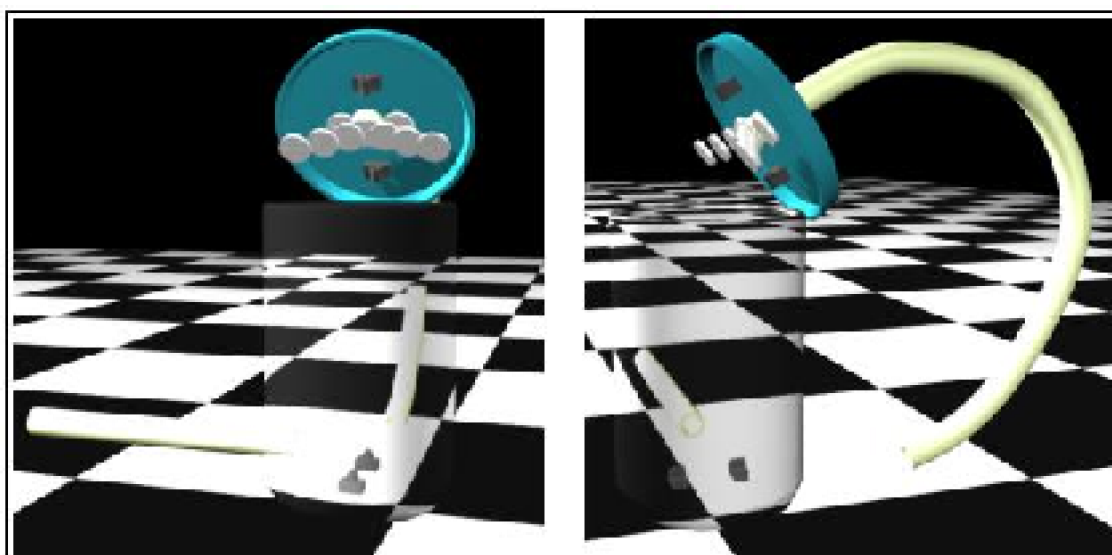
Detalles de las películas poliméricas.

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 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

ANEXO 3

Dispositivo creado para la realización del ensayo.

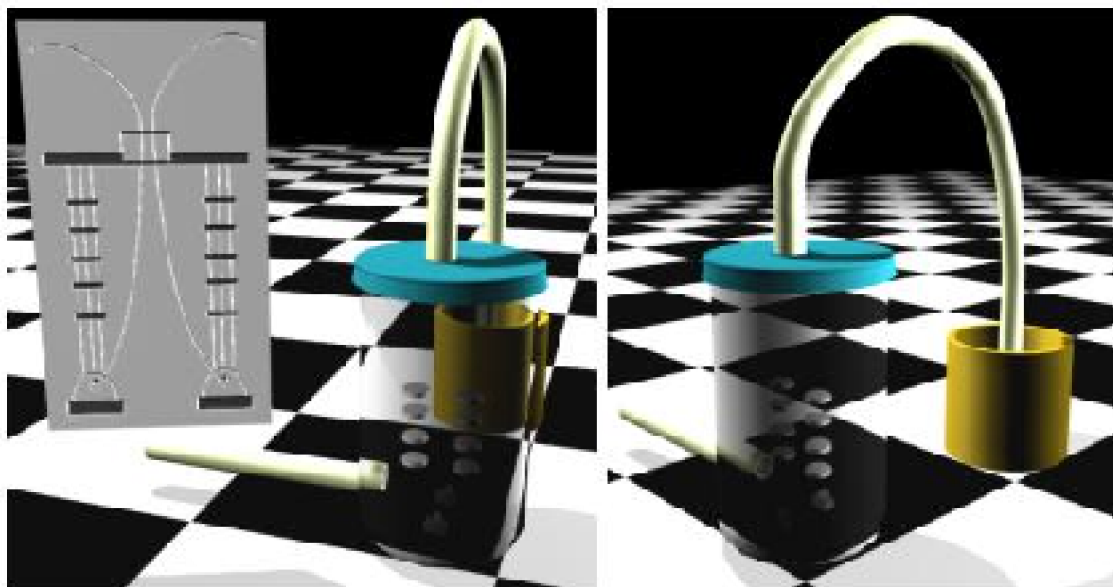
La figura representa la disposición de las muestras de hojalata en las tapas, éstas van sujetas por un hilo que sale por el tubo superior. Se pegaron 2 piezas de acrílico en la tapa y otras 2 piezas en el fondo, para dar utilidad a un hilo tensor), el cual mantendrá estiradas las muestras evitando que entren en contacto una con la otra. En este paso se introduce el ácido cítrico-citrato.



Posición de muestras en la tapa (Vista frontal y lateral).

En la figura siguiente 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.



Esquema final de un dispositivo armado.

ANEXO 4

Clasificación de productos alimenticios por corrosividad.

CUADRO. Clasificación de productos alimenticios por corrosividad.

	Clase I Muy corrosivo	Clase II Moderadamente corrosivo	Clase III Levemente corrosivo
A	Cerezas	Manzanas	Arvejas
i	Bayas	Duraznos	Maíz
m	Jugo manzanas	Peras	Carnes
e	Ciruelas	Piña	Pescados
n	Damascos	Cítricos	
t	Encurtidos		
o	Chucrut		
s			

FUENTE: Organización Mundial de la Salud y FAO.

ANEXO 5

Límites permisibles de metales en conservas.

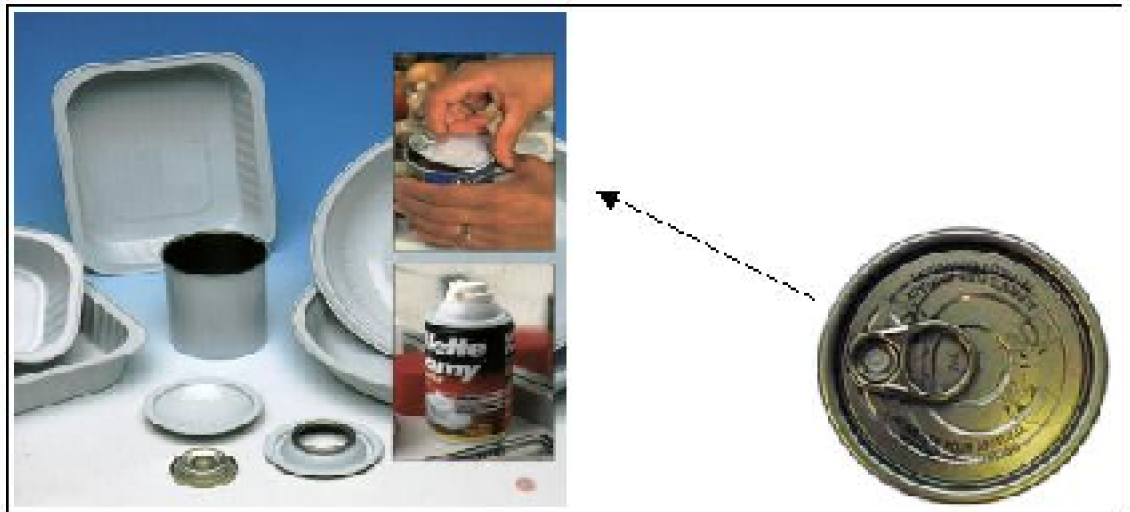
CUADRO. Cantidad de contaminante permitidos en conservas (OMS)

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

FUENTE: FAO/OMS, citado por Zumelzu Y CABEZAS (1994).

ANEXO 6

Ejemplos de componentes elaborados con hojalata colaminada



Componentes Ferrolite y tapas de apertura fácil



Latas DRD