



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**



Leje.

**INHIBICION DE LA CORROSION EN SISTEMAS
EN AEROSOL**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C A
P R E S E N T A

MARIA DEL ROSARIO RODRIGUEZ HIDALGO

ASESOR: M. C. ADOLFO OBAYA VALDIVIA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1994

**COPIA CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

UNIVERSIDAD NACIONAL
 AVENIDA DE
 MEXICO

U. N. A. M.
 FACULTAD DE ESTUDIOS
 SUPERIORES CUAUTITLAN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES
 DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
 P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
 Jefe del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Inhibición de la corrosión en sistemas en aerosol.

que presenta la pasante: María del Rosario Rodríguez Hidalgo.
 con número de cuenta: 8758059-4 para obtener el TITULO de:
Química

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
 "POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
 Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 15 de Ago de 1994.

PRESIDENTE	Q. Elia Catalina León Arias	<i>[Firma]</i> 15/VIII/94
VOCAL	I. Q. Gloria Borjón Apan	<i>[Firma]</i>
SECRETARIO	M. C. Adolfo Obaya Valdivia	<i>[Firma]</i> 16/VIII/94
PRIMER SUPLENTE	Q. Ana Ma. Velázquez Sánchez	<i>[Firma]</i> 19/VIII/94
SEGUNDO SUPLENTE	Q. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	<i>[Firma]</i> 16/VIII/94

AGRADECIMIENTOS

Gracias DIOS por haberme permitido llegar a una de mis metas trazadas en la vida.

A mis Padres y Hermanos les doy las gracias, ya que siempre han creído en mí y me han impulsado a seguir adelante sobre todo en los momentos más críticos de nuestras vidas.

A todos los profesores que contribuyeron en mi preparación académica, gracias.

A los profesores que integraron el jurado, gracias por el tiempo dedicado a éste trabajo y sobre todo por la confianza depositada en mí.

A mis amigas y amigos que he tenido en mi vida, especialmente a los de la FES - Cuautitlán, gracias por su amistad y apoyo.

A todos mil gracias.

I N D I C E

	PAG.	
1	OBJETIVOS	
1.1	Objetivo general	
1.2	Objetivos particulares	
2	INTRODUCCION	
3	GENERALIDADES	1
3.1	Antecedentes históricos de los aerosoles	1
3.2	Los sistemas en aerosol	4
3.2.1	Sistemas en aerosol homogéneos	4
3.2.2	Sistemas en aerosol heterogéneos	4
3.3	Componentes de los aerosoles	6
3.3.1	Propelente	6
3.3.2	Disolventes	8
3.3.3	Ingredientes activos	9
3.4	Operación de un aerosol	11
3.5	Envases de aerosol	13
3.5.1	Envases de acero	14
3.5.2	Envases de aluminio	14
3.6	Regulaciones para los aerosoles	17

4	LA CORROSION EN LOS SISTEMAS EN AEROSOL	21
4.1	Corrosión	24
4.1.1	Definición	24
4.1.2	Fundamentos de la corrosión	24
4.2	Polarización y despolarización de los electrodos	29
4.2.1	Las áreas relativas del ánodo y el cátodo	30
4.3	Tipos de corrosión	33
4.3.1	Corrosión por picadura	37
4.4	Corrosión de metales (acero, hierro y aluminio)	40
4.4.1	Corrosión de hierro y acero	40
4.4.2	Factores que contribuyen al fenómeno de corrosión	41
4.4.3	Corrosión del aluminio	53
5	INHIBICION DE LA CORROSION EN LOS SISTEMAS EN AEROSOL	58
5.1	Definición	58
5.2	Clasificación de los inhibidores de la corrosión en diferentes medios	59
5.2.1	Inhibición en medios ácidos	59
5.2.2	Inhibición en medios casi neutros	60
5.2.3	Inhibición en soluciones alcalinas	68
5.3	Inhibidores para protección temporal	70

5.4	Estudios realizados para inhibir la corrosión en los sistemas en aerosol	74
6	CONCLUSIONES	79
7	BIBLIOGRAFIA Y HEMEROGRAFIA	81

INDICE DE FIGURAS, GRAFICAS Y TABLAS

	PAG.
F-3-1 Operación de un aerosol homogéneo	12
T-3.1 Relación de tipos de envases de aerosol y la proporción en que se encuentran en el mercado	13
T-3.2 Volumen y valor de la producción por producto y clase de actividad	18
F-4-1 Unión del area de soldadura y el lado de costura	22
F-4-2 Un tipo de corrosión de grieta en el lado de la costura de soldadura	23
F-4-3 Célula de corrosión	26
F-4-4 Reacción anódica	27
F-4-5 Reacción catódica	28
F-4-6 Polarización catódica	29
T-4.1 Serie galvánica de varios metales comerciales y aleaciones	32
T-4.2 Diferentes tipos de corrosión	35
T-4.3 Características principales de los tipos de corrosión	36
F-4-7 Relación entre la picadura más profunda y la penetración media en el metal	38
G-4-1 Efecto de la concentración de oxígeno sobre la corrosión del acero dulce en	

agua destilada	43
G-4-2 Diagrama de Pourbaix de las condiciones teóricas durante la corrosión del hierro	45
G-4-3 Diagrama de Pourbaix que demuestra las opciones para controlar la corrosión del hierro en agua neutra	46
G-4-4 Efecto del pH sobre la corrosión del hierro en agua aireada a temperatura ambiente	47
G-4-5 Efecto de la temperatura sobre la corrosión del hierro en agua que contiene oxígeno disuelto	48
G-4-6 Efecto del pH sobre la corrosión de aluminio puro en soluciones aireadas	55
F-4-8 Diagrama de Pourbaix de las condiciones teóricas para la corrosión del aluminio	56
T-5.1 Clasificación química de los inhibidores de la corrosión	73
G-5-1 Prueba de inhibición normal para un desinfectante durante 114 horas con 0.05% de NaNO_2	75
G-5-2 Prueba de doble nivel de inhibición para un desinfectante durante 114 horas con 0.10% de NaNO_2	76

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL.

Compilar la información bibliográfica que hasta la fecha existe sobre la corrosión y su inhibición en sistemas en aerosol.

1.2 OBJETIVOS PARTICULARES.

Organizar la información sobre los sistemas en aerosol de acuerdo a los componentes y envases.

Reagrupar la información sobre el fenómeno de corrosión en los sistemas en aerosol.

Reconocer a los inhibidores de la corrosión en los sistemas en aerosol de acuerdo al medio y su clasificación química.

2 INTRODUCCION

La importancia de los estudios de la corrosión es grande, ya que esta se relaciona con tres aspectos muy relevantes, la cuestión económica, la pérdida de los recursos naturales y el potencial humano⁽⁸⁷⁾. Dentro del aspecto económico se sabe que las pérdidas por corrosión son de alrededor del 3.0 % de la producción total de acero a nivel mundial; por lo que varios países desarrollados se han avocado a un estudio formal y sistemático con el fin de minimizar pérdidas. En cuanto a la pérdida de recursos naturales (metales), donde la reserva mundial es limitada y cuyo consumo es excesivo, se incluyen las correspondientes pérdidas que acompañan a la producción y montaje de estructuras metálicas, y el no menos importante ahorro de potencial humano dedicado al diseño y reconstrucción de materiales metálicos corroídos.

Dentro de toda esta problemática se encuentra un subconjunto, que es la corrosión en los sistemas en aerosol, cuyo costo económico se estima en \$800,000.00 dólares al año. Es por esto que las industrias dedicadas a la fabricación de sistemas en aerosol han hecho estudios relacionados a la costeabilidad de válvulas, empaques, soldaduras, rearrreglos en las formulaciones y especialmente en la producción de técnicas para inhibir la corrosión en dichos sistemas y obtener así productos de mejor calidad⁽⁸¹⁾.

En el presente trabajo se estudia a los sistemas en aerosol en cuanto a sus principales componentes químicos. La corrosión en los envases de los sistemas en aerosol sus fundamentos, tipos y factores que contribuyen en el fenómeno. Y finalmente se estudia los posibles

inhibidores que se pueden utilizar para controlar la corrosión, de acuerdo al pH presente en el sistema en aerosol.

3 GENERALIDADES

3.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE LOS AEROSOL.

Mo. Ostwald fue uno de los primeros en enfocar su atención al campo de los aerosoles, los cuales se incluyen como coloides de acuerdo con sus propiedades ópticas⁽⁵⁸⁾. Un aerosol es una dispersión coloidal de un líquido ó un sólido en un gas o aire, en la cual el radio de las partículas es menor a 50 micras⁽⁷⁴⁾.

En la industria de los aerosoles el término "aerosol" inicialmente tuvo un significado igual al de la química coloidal. El primer aerosol comercial fue dado a conocer en 1949⁽²²⁾: un insecticida, cuyo sistema de partículas suspendidas en el aire abarcaban un 80%, cada partícula tenía un diámetro de 30 a 50 micras, ya que con este tamaño de partícula promedio era un insecticida muy efectivo porque éstas permanecían suspendidas en el aire por espacio de 1 hora aproximadamente.

En 1955, la Asociación Manufacturera de Especialidades Químicas (CSMA) publicó un glosario de términos para la industria de los aerosoles. En él definía a un aerosol como una suspensión de sólidos finos ó partículas líquidas en aire o gas e hizo la distinción entre el término aerosol y producto en aerosol. El producto en aerosol se definió como "un producto de envase autorociable en el cual la fuerza de expulsión era abastecida por un gas licuado". Esta definición se aplica a rociadores ó sprays, recubrimientos de superficie y espumas entre otros productos. Los productos presurizados con gases comprimidos, tales como cremas

batidas, no eran aún incluidos⁽⁶⁴⁾.

La palabra aerosol viene a ser ahora un término familiar para la mayor parte del mundo. De acuerdo al glosario de la (CSMA)⁽⁶⁵⁾, un producto en aerosol queda definido como un "envase sellado a presión con un gas licuado o comprimido de modo que el producto pueda ser dispersado" y aquí ya no se limita a la definición científica.

La industria de los aerosoles tuvo un gran desarrollo a partir del uso de los insecticidas en aerosol, durante la Segunda Guerra Mundial había pocos productos en aerosol en el mercado y se tenía una cantidad considerable de información acerca de los aerosoles. Dada la necesidad de tener un insecticida portátil el estudio de los aerosoles se convirtió en algo imperativo debido a las enfermedades que causaban los insectos a las tropas de ultramar. El primer trabajo de Goodhue, Sullivan y Fales^(70,24,25,44) sobre insecticidas en aerosol fue extremadamente oportuna, Westinghouse tuvo el primer contacto con los insecticidas en la Segunda Guerra Mundial en 1942. Desde julio de ese mismo año se requirieron 10,000 unidades por día, hasta el fin de la Guerra. Los insecticidas en aerosol eran empaquetados en un envase de acero que pesaba 11 libras conteniendo pequeñas unidades de Freón[®]12 fabricados por Westinghouse para cargar refrigeradores. Los envases eran hechos con dos conchas y una tira de 0.044 pulgadas de acero y soldadura. El cilindro se ajustaba y en la parte superior del envase se colocaba la válvula con un cámara giratoria. Los envases tenían una capacidad de 16 onzas líquidas (fl.oz) y se llenaban con una mezcla del 70% en peso de Freón 12 y 10% en peso de un piretroide y aceite de sésamo concentrado [28.6 centímetros cúbicos = 1 fl. oz]. La presión en los aerosoles era

aproximadamente de 70 libras por pulgada cuadrada (psi) a 22°C. Los insecticidas en aerosol les llamaba Westinghouse "bombas para bichos" debido a la semejanza que había con las bombas pequeñas⁽²⁴⁾. En la Segunda Guerra Mundial los insecticidas eran más pesados, poco atractivos, de manejo difícil y muy costosos debido a ésto se hicieron cambios que favorecieran sobre todo el fácil manejo, lográndose así que fueran vendidos para el público en general. El primer envío de aerosoles se registró en marzo de 1947 y en 1949 eran vendidos los desodorantes en aerosol, rociadores de perfume, bronceadores, pinturas y lacas. Dentro de los productos en aerosol se incluyeron antisépticos, cosméticos, lociones, cremas, fungicidas, desinfectantes, germicidas, y shampoos. Los avances de productos en aerosol vinieron a ser más y más importantes, la lista de productos así mismo continuó creciendo. El fenómeno de crecimiento de la industria de los aerosoles duró aproximadamente 25 años teniendo una excelente publicidad. La producción de aerosoles se estimó en 1947 de 4.3 millones de unidades y en 1973 fue de casi 3 billones de unidades⁽²⁾.

La producción en 1974 bajo a 2.721 billones de unidades y para 1975 se estimó en 2.354 billones de unidades⁽⁵⁹⁾. Y en 1976 el mercado se desniveló más estimándose en 2.290 billones de unidades. El decremento a partir de 1973 se debió a la contribución de varios factores, incluyendo la escasez de propelentes, la controversia de los fluorocarbonos y el ozono y la publicidad en contra de los aerosoles⁽⁶⁰⁾.

3.2 LOS SISTEMAS EN AEROSOL.

La mayoría de los sistemas en aerosol contienen tres componentes: el propelente, disolvente y los ingredientes activos. Dependiendo de la manera en la cual estos componentes son combinados en el sistema, los aerosoles pueden ser divididos en dos clases: homogéneos y heterogéneos⁽⁶⁴⁾.

3.2.1 SISTEMAS EN AEROSOL HOMOGÉNEOS.

Los sistemas en aerosol homogéneos son aquellos en que todos sus componentes son solubles mutuamente. Los aerosoles homogéneos son sistemas de dos fases, éstos consisten de una fase líquida en equilibrio con una fase vapor. Los ejemplos más comunes de aerosoles homogéneos son spray para el cabello, desodorantes personales y colonias. Una de las ventajas de los aerosoles en sistemas homogéneos es que no es necesario agitarlos antes de usarse.

3.2.2 SISTEMAS EN AEROSOL HETEROGÉNEOS.

Los sistemas en aerosol donde todos los componentes no son mutuamente solubles son clasificados como heterogéneos, es decir son sistemas que contienen al menos tres fases. Hay varios tipos de aerosoles heterogéneos:

1) los sistemas en suspensión que consisten de una fase sólida y una fase líquida en equilibrio con una fase vapor, los antitranspirantes en seco son formulados como suspensiones de sólidos

en un propelente de gas licuado, y

2) los sistemas en emulsión que contienen dos fases líquidas en equilibrio con una fase vapor aquí se encuentran algunos desodorantes, insecticidas y espumas.

3.3 COMPONENTES DE LOS AEROSOL.

3.3.1 PROPELENTE.^(25,70)

El propelente es el componente básico de los sistemas en aerosol, éste efectúa la presión que hace al producto salir del envase cuando se oprime la válvula. Ellos también influyen en la forma en la cual el producto es descargado, ya sea como espuma, rocío o chorro. Esto varía de acuerdo al tipo y concentración del propelente.

Generalmente hay dos tipos de propelentes para aerosol, el de gas licuado y el de gas comprimido. En la industria de los aerosoles, un gas licuado es definido como un compuesto que tiene una presión de vapor más grande que la presión atmosférica (14.7 psia) a 40°C⁽⁷²⁾. El propósito particular del límite de presión y temperatura en la definición es para incluir líquidos tales como el Fluorocarbono 11 (tricloromonofluorometano) y el cloruro de metileno. Ninguno de estos compuestos puede funcionar de manera individual como propelente, porque ellos tienen también una baja presión de vapor a temperatura ambiente. Sin embargo, la mezcla de propelentes es muy satisfactoria, cuando se mezcla con otro gas licuado alcanzan presiones de vapor de 14.7 psia a 39.0 °C y justamente cae dentro de la definición. Las dos mejores clases de propelente de gas licuado son los hidrocarburos fluorinados (fluorocarbonos) y los hidrocarburos.

La distinción entre los gases licuados y comprimidos es algo artificial, gases tales como el dióxido de carbono y el óxido nitroso pueden ser licuados a muy baja temperatura. Ellos son excluidos de la

definición de gases licuados debido a que tienen presiones superiores a 700 psia a 21°C en estado licuado. Esta presión de vapor es muy lejana también para algunas consideraciones prácticas, por lo que sólo son utilizados en sistemas en aerosol en estado comprimido, generalmente contienen presiones menores a 100 psia.

Algunas propiedades de los propelentes de gas licuado son las siguientes:

- *Punto de ebullición y presión de vapor.* Un propelente de gas licuado (o mezcla de propelentes) debe tener un punto de ebullición bastante bajo a temperatura ambiente de modo que la presión en el envase de aerosol sea suficiente para expulsar el contenido cuando se oprime la válvula. La presión no debe exceder de cierto límite.

- *Costos:* El costo por fabricación de un propelente tiende a ser muy bajo de tal forma que últimamente el precio de un producto en aerosol esta al alcance para el público en general.

- *Flamabilidad:* Es necesario que sean no flamables, es una propiedad deseable para un propelente en aerosol. Esto es particularmente cierto en la fabricación del propelente y en el llenado del aerosol el cual permanecerá almacen antes de ser vendido y manipulado por el comprador.

- *Olor:* El olor de los productos en aerosol tales como los spray para el cabello, desodorantes, perfumes, colonias, antitranspirantes, etc., es de importancia para el consumidor. Por lo que lo más deseable es que el propelente contenga niveles muy bajos de olor. Los propelentes de perfumes y colonias en aerosol esencialmente no deben

de tener olor.

- *Pureza:* Los propelentes deben estar muy puros y su calidad debe ser consistente. Una variación de la cantidad de impurezas podría provocar un cambio en el olor, hacer inoperable la válvula o promover la corrosión en el envase del aerosol. Estos efectos adversos pueden suscitar que el producto sea retirado del comercio.

- *Estabilidad:* Los propelentes deben ser muy estables en la formulación del aerosol. Alguna reacción con los componentes, o simplemente la descomposición del propelente, incitaría el deterioro del producto, cambios en el olor ó bien la corrosión del envase.

- *Toxicidad:* Es esencial la baja toxicidad. Dificilmente se puede evitar la inhalación de productos como spray para el cabello, desodorantes ambientales, antitranspirantes, perfumes, etc. Así como la aplicación de cosméticos y fármacos a la piel. Cabe recordar que algunos fármacos en aerosol son formulados para terapias respiratorias.

3.3.2 DISOLVENTES^(74,78)

Puesto que los propelentes de gas licuado son líquidos, ellos forman parte del sistema de disolventes en los sistemas en aerosol homogéneos, por lo que influyen en las propiedades del disolvente.

Los disolventes más utilizados en algunos aerosoles son el

alcohol etílico, el alcohol isopropílico, el cloruro de metileno y el metil cloroformo. Como los propelentes, el disolvente generalmente realiza varias funciones. Una de las funciones más importantes del disolvente es combinar a los ingredientes activos en solución con el propelente. La mayoría de los propelentes tienen características muy pobres de disolvente y en ocasiones, los ingredientes activos no son solubles en el propelente. Para obtener una mezcla homogénea es necesario adicionar un líquido con propiedades de disolvente. Algunas veces es recomendable tener otro líquido presente, el cuál no sea miscible con el propelente; por ejemplo, agua o propilen glicol. En este caso, un co-disolvente, tal como alcohol etílico se adiciona para obtener un sistema homogéneo.

Otra de las funciones de los disolventes es que ayudan a producir un spray con un tamaño de partícula que sea más efectivo para una determinada aplicación. Si no estuviera presente el disolvente, el propelente se podría evaporar completamente en una pequeña descarga, dejando partículas extremadamente pequeñas. El disolvente se evapora lentamente en el aire una vez que el propelente se ha vaporizado; por tanto, el tamaño específico de gota puede obtenerse por las propiedades de la formulación.

Otra de las funciones de los disolventes es reducir la presión de vapor del propelente.

3.3.3 INGREDIENTES ACTIVOS.⁽⁶⁴⁾

Los ingredientes activos son las sustancias *perfumes, fármacos, insecticidas, desodorantes, fijador para el cabello,*

resinas, etc.) esenciales para la función específica del aerosol. El principal quehacer del químico en aerosoles es combinar los ingredientes activos, el disolvente y el propelente en una forma eficiente, atractiva y aceptable para obtener el producto deseado.

A la mezcla de los tres mejores componentes (*propelente disolvente e ingredientes activos*), en los aerosoles se adicionan otro número de materiales que vienen a mejorar al producto. Entre ellos tenemos incluidos a los humectantes, emolientes, plastificantes, estabilizadores, surfactantes, etc. Frecuentemente las formulaciones de los aerosoles requieren de un conocimiento amplio para obtener el producto en aerosol adecuado.

3.4 OPERACION DE UN AEROSOL.

Básicamente, un aerosol homogéneo es una mezcla íntima del propelente de gas licuado, el disolvente y los ingredientes activos empacados bajo presión en el envase apropiado que está equipado con una válvula . Cuando se oprime la válvula, la presión interna fuerza al aerosol a subir por el tubo inserto y sale por la válvula. Tan pronto como el aerosol se le permite entrar a la atmósfera, parte del propelente se vaporiza y otras moléculas de propelente salen volando en el espacio, al suceder ésto, ellas chocan con las moléculas de disolvente y causan colisiones con las moléculas del disolvente y con ellas mismas, rompiendo las fuerzas de atracción entre ellas. Como el propelente se vaporiza en el aire, las moléculas de disolvente están en pequeños grupos de partículas. El propelente de gas licuado, por lo tanto, no solamente suministra la presión que fuerza al aerosol a salir del envase cuando se oprime la válvula sino que también rompe el concentrado en pequeñas gotas o partículas antes de que el aerosol llegue a la atmósfera⁽¹⁴⁾.

Esta operación se ilustra en la figura (3.1):

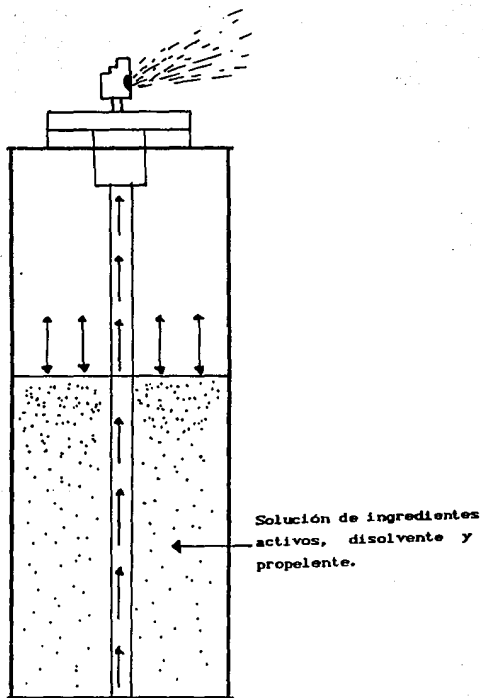


Figura 8.1 Operación de un aerosol homogéneo.

3.5 ENVASES DE AEROSOL.

Hay esencialmente cuatro clases principales de envases de aerosol, el de acero, aluminio, vidrio y plástico. Estos se señalan en la tabla 3.1 de acuerdo con la proporción en que se encuentran en el mercado (octubre de 1993). La introducción en el mercado pudo ser estimada por la información de varias compañías fabricantes de envases.

TABLA 3.1

Relación de tipos de envases de aerosol y la proporción en que se encuentran en el mercado

TIPOS DE ENVASES DE AEROSOL.	PROPORCIÓN APROXIMADA EN EL MERCADO (%)
1.- Envases de acero.	
a) envases de tres piezas.	63 - 70
b) envases que contienen hierro.	2 - 3
c) envases soudronicos.	} 7 - 9
d) envases conoveld.	
2.- Envases de aluminio.	3 - 4
3.- Botellas de vidrio	9 - 10
4.- Envases de plástico	5.0

Ref. (48).

Es importante hacer notar que en mercado se encuentran productos en aerosol en envases de vidrio y plástico, pero el presente trabajo esta enfocado solamente a envases de acero y aluminio.

3.5.1 ENVASES DE ACERO.

El metal más comunente utilizado para los envases de acero es la hojalata. Esta es una aleacion de hierro y carbono con cantidades variables de estaño sobre la superficie. El estaño se deposita primero sobre el acero por métodos electrolíticos y en seguida se funde de modo que se forma una película uniforme enlazada a la superficie. La hojalata se encuentra disponible con diferentes espesores de estaño sobre la superficie. La variedad de espesores son indicados por los términos 1/2 lb, 1 lb, 1 1/2 lb, etc. La capa de estaño sobre la superficie del acero no es uniforme. Este espesor de estaño en las muestras de 1 lb de hojalata se encuentra variando entre 0.00003 a 0.00010 in. El espesor teórico de 1 lb de estaño distribuido sobre la superficie se supone que es de 0.000065 in^(0.01).

La hojalata se utiliza en envases de tres piezas con costura de soldadura de lado, en los envases que contienen hierro fundido, en los envases Soudronic con costura de soldadura y en los envases de dos piezas. Otro metal utilizado para el cuerpo de los envases Conoweld, es el cromo y los óxidos de cromo depositados en el acero.

3.5.2 ENVASES DE ALUMINIO.^(20,78,81,82)

En 1954 los envases de aerosol de aluminio tenía una capacidad de 2 1/4 fl. oz y fue puesto a disposición por la Compañía Peerless Tube. Dos años más tarde, otro envase con una capacidad de 16 cc se fabricó. Ya que los envases de aluminio constituían menos del 3% en el mercado de los aerosoles en aquellos tiempos. La primera causa es el bajo costo de penetración, lo cual era elevadamente significativo con respecto a los envases de acero. Los envases de aluminio eran utilizados cuando la apariencia del producto era más importante que el costo del envase. Los desodorantes en spray femeninos es un ejemplo de un producto en el cual esta consideración era particularmente importante. También, la mayoría de los spray eran formulados con el fluorocarbono 12, ya que se tienen presiones elevadas, este propelente requiere de un envase que pueda cubrir con las especificaciones DOT 2Q (Departament of transportation); los envases de aluminio cumplen con dicha especificación.

Los envases de aluminio tienen otras ventajas. El aluminio es mucho mas ligero que el acero. Como resultado, el producto es más fácil de manipular y el peso al transportarlo se ve reducido. Es elevada la fuerza de explosión, particularmente en los envases de una sola pieza. Esto igualmente se encuentra en las especificaciones DOT 2P y en la DOT 2Q. Los envases de aluminio son un poco más resistentes a la corrosión porque la película de óxido de aluminio es más continua, ésta se forma en presencia de oxígeno y vapor de agua. En los envases de hojalata, la ausencia de aire es frecuentemente deseable para minimizar la corrosión. Esto puede tener un efecto contrario en los envases de aluminio porque éste necesita del continuo recubrimiento de óxido. Además, con los envases de una pieza

no hay un lado de costura, donde la corrosión puede ocurrir es en la tapa o en el asiento.

Los envases de aluminio son disponibles en tamaños superiores a las 35 onzas. La Compañía Peerless Tube listó 21 tamaños diferentes.

3.6 REGULACIONES PARA LOS AEROSOLES.

El Gobierno Federal puso gran interés en la transportación de los materiales peligrosos. Las regulaciones efectuadas para éste tipo de materiales implicaba el empaque, etiqueta, papel de preparación de envío, llenado y manipulación de estos materiales. Las regulaciones se publicaron en el Título 49 del Código Federal de Regulaciones (CFR), parte 100 - 199, revisado en Diciembre 31, de 1976. Después en marzo de 1977, se publicaron las *Regulaciones de materiales peligrosos del Departamento de Transportación por aire, tren, carretera y mar.*

De acuerdo a las regulaciones del Department of Transportation (DOT) la presión de los sistemas en aerosol determina el tipo de envase que puede utilizarse así como también si éste es peligroso o no. Cuando éste se considera un material peligroso es regulado por el DOT y se tiene que consultar el Título 49 del CFR, parte 100 - 199 .

Ahora bien, aquí en México no hay mucha información sobre que disposiciones tiene el Gobierno con respecto a los sistemas en aerosol, dentro de las Normas Oficiales Mexicanas, sólo se encuentra la NOM-EE-92-1980 que marca algunas especificaciones de los envases y embalaje de los sistemas en aerosol no recubiertos pero en envases de vidrio. Y la NOM-EE-97-S-1980 de envases de hojalata cilíndricos sanitarios para contener alimentos, que habla básicamente de la medición de defectos en dichos envases.

Dentro de la Encuesta Industrial Mensual (Diciembre de 1992) que realizó el Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática INEGI, 1993 México se encontró lo siguiente:

TABLA 3.2

**Volumen y valor de la producción por producto
y clase de actividad.**

CLASE DE ACTI- VIDAD Y PRO- DUCTO.	UNIDAD DE MEDIDA	VARIABLE	1991	1992	VARIACION EN % ANUAL
Fabricación de e n v a s e s y otros prod. de hojalata.	Total:		54364	69609	17.2
	V.P.				
Botes y envases de hojalata de hasta 1/4 litro	Miles de piezas	Cantidad	39660	47313	1.5
		valor	9744	11232	14.2
de más de 1/4 de litro hasta 1/2 litro.	Miles de piezas	Cantidad	80246	133635	54.6
		Valor	21974	33243	35.3
de más de 1/2 litro hasta 1 litro.	Miles de piezas	Cantidad	6642	6228	5.9
		Valor	4920	5210	20.4
de más de 2 li- tros hasta 4 litros.	Miles de piezas	Cantidad	1180	1486	21.7
		Valor	2037	3183	79.6
Botes y envases de metales no ferrosos.	Miles de piezas	Cantidad	7416	4267	-34.5
		Valor			

Continuación TABLA 3.2

CLASE DE ACTIVIDAD Y PRODUCTO.	UNIDAD DE MEDIDA	VARIABLE	1991	1992	VARIACION EN % ANUAL
Otros productos de hojalata. (latas)	Miles de piezas	Cantidad	242	246	0.0
		Valor	1616	1729	11.1
Tapas de hojalata.	Miles de piezas	Cantidad	23690	31244	10.5
		Valor	2201	2816	5.5
Otros desechos y subproductos.		Valor	939	912	-21.1
Otros productos no genericos.		Valor	612	1051	64.7

Ref. (29).

Valor: millones de pesos.

V.P = volumen de producción.

Toda la información se encuentra en la División: Productos metálicos maquinaria y equipo. (VIII).

Como se puede observar el volumen y valor de la producción varía notablemente de un año a otro siendo en la mayoría de los casos en aumento lo cual indica que a pesar de que cada día aparecen nuevos envases de diferentes materiales, aún se sigue utilizando envases metálicos de varias capacidades para los distintos productos que hay en el mercado.

4 LA CORROSION EN LOS SISTEMAS EN AEROSOL.

Son varias propiedades que se deben tener en cuenta para lograr un sistema en aerosol. Una es la adecuada estabilidad de vida de anaquel o en el tiempo de almacenamiento. Si un sistema en aerosol tiene una fuga, como resultado se obtiene la corrosión del envase o el deterioro del sistema por la inestabilidad. Ahora bien, al salir al mercado un sistema en aerosol con una vida corta de anaquel, esto implica una enorme pérdida económica ya que éste se tiene que retirar de la venta. Por lo que es importante tomar en cuenta las debidas consideraciones para que el sistema en aerosol tenga la suficiente estabilidad en el tiempo de almacenamiento.

Una vida corta de anaquel puede resultar por varias causas: 1) la fuga en el sistema por corrosión puede ocurrir por un pequeño orificio aún cuando la apariencia del sistema sea estable. 2) el olor puede cambiar sin que se note la corrosión del envase o el mismo sistema puede deteriorarse y bajar la efectividad y/o la actividad de este. 3) Una válvula puede fallar después de ser oprimida por un cierto tiempo, debido a que la formulación afectó el empaque de la válvula o por causas de cambios químicos y físicos en el sistema provocado por la acumulación de partículas que obstruyen el orificio de la válvula. Puesto que las causas de la poca estabilidad en el tiempo de almacenamiento son muy variadas, un sistema aerosol debe estar sujeto a un número de pruebas que asegure que el tiempo de vida de anaquel sea satisfactorio.

En resumen, una comprensión de los factores y los materiales que causan la corrosión pueden frecuentemente servir para evitar la

inestabilidad de los sistemas en aerosol⁽⁶⁴⁾ .. Ver figuras 4-1 y 4-2.

UNION DEL AREA DE SOLDADURA Y EL LADO DE COSTURA
(el asiento del envase).

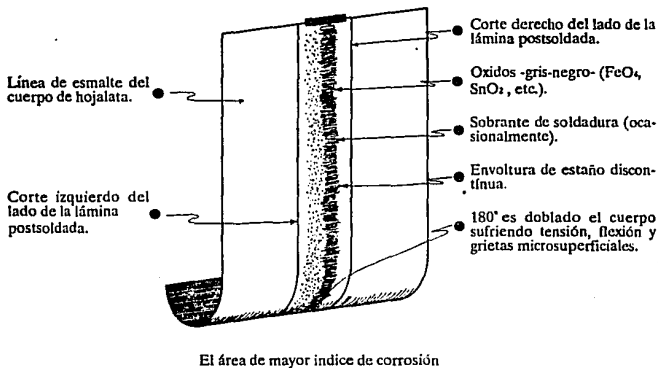


FIGURA 4-1.

Unión del área de soldadura y el lado de costura.

UN TIPO DE CORROSION DE GRIETA EN EL LADO DE LA COSTURA DE SOLDADURA.
(etapa intermedia)

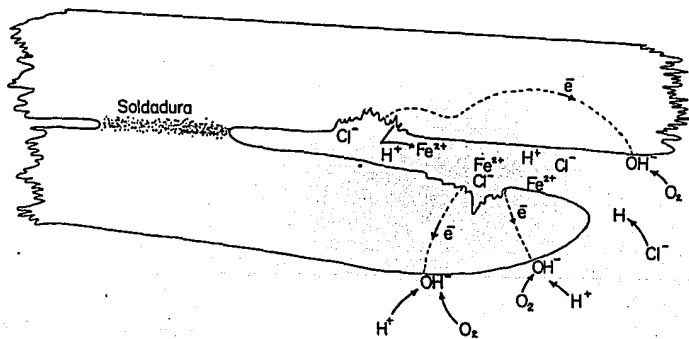


FIGURA 4-2.

Un tipo de corrosión de grieta en el lado de la costura de soldadura.

4.1 CORROSION.

La corrosión en los envases de los sistemas en aerosol es una de las mayores razones por las que se tiene un tiempo de vida corta de anaquel. Esta puede tener un efecto mínimo mientras los componentes del aerosol no sean afectados. En casos extremos, la corrosión puede perforar el envase de aerosol con la subsecuente pérdida del sistema. La corrosión en gran medida se debe a procesos electroquímicos, por lo que se tratarán algunos conceptos básicos de la electroquímica de corrosión⁽⁸⁸⁾.

4.1.1 DEFINICION.

La corrosión se define como el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente. Los daños causados por medios físicos no se denominan corrosión sino erosión, abrasión o desgaste. El término corrosión se aplica sólo al ataque químico, por otro lado el término aherrumbrado u oxidación se aplica a la corrosión del hierro y de las aleaciones en las que este es el metal base; en éste proceso se forman productos de corrosión compuestos en su mayoría por óxidos de hierro hidratados. por lo tanto, los metales no ferrosos se corroen pero no se aherrumbran⁽⁸⁷⁾.

4.1.2 FUNDAMENTOS DE LA CORROSION.

Para que las reacciones electroquímicas tengan lugar, es necesario tomar en cuenta las siguientes consideraciones. 1) La

existencia de un *electrolito* para que ocurra la conducción eléctrica, 2) La existencia de dos *electrodos* con una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo y 3) tener una trayectoria para el flujo de los electrones que van desde el ánodo hacia el cátodo.

Un *electrolito* es un líquido que contiene iones los cuales conducen la corriente. El agua es un ejemplo de un *electrolito*, ya que contiene iones hidrógeno e iones hidroxilo. Los dos *electrodos* pueden ser de dos diferentes metales puestos en solución del *electrolito*. El proceso electroquímico con diferentes metales es llamado *acción galvánica*. Una diferencia de potencial puede aparecer por las variaciones ya sea en el medio, en la estructura del metal, concentración de impurezas, etc. El proceso electroquímico en este caso se le conoce por el nombre de *acción localizada*.

La trayectoria para los electrones puede ser a través de una pieza de alambre o, si los dos *electrodos* se encuentran sobre la misma pieza de metal, los electrones pueden fluir directamente desde el ánodo hasta el cátodo a través del metal. El sistema completo es nombrado *célula de corrosión* y se ilustra en la figura 4-3.

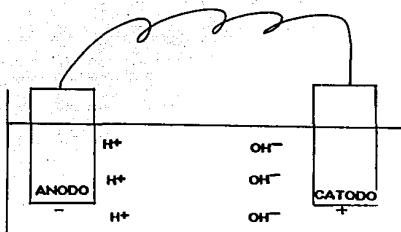


FIGURA 4-3. Célula de corrosión

La diferencia de potencial entre los dos electrodos es la fuerza que estimula a que se lleve a cabo el proceso electroquímico. El grado en el cual el potencial de los electrodos pueda diferir depende de varios factores, como por ejemplo el tipo de metal, su medio ambiente, etc.⁽⁸²⁾. Sin embargo, antes de que existan las condiciones para que el proceso electroquímico pueda ocurrir, un número de reacciones toman lugar simultáneamente en el ánodo y en el cátodo. La carga positiva de los iones del metal permiten al ánodo entrar en contacto con la solución del electrólito. Si se le permite al ánodo continuar el desgaste del metal se logrará la completa destrucción del mismo. Por este motivo, la mayoría de la corrosión ocurre cuando el proceso electroquímico tiene lugar en el ánodo. Mientras tanto, los electrones que se encuentran libres en el ánodo

resultan de la pérdida de los iones con carga positiva del metal, que fluyen hacia el cátodo a través de la trayectoria metálica. Este proceso electroquímico anódico se ilustra en la figura 4-4.

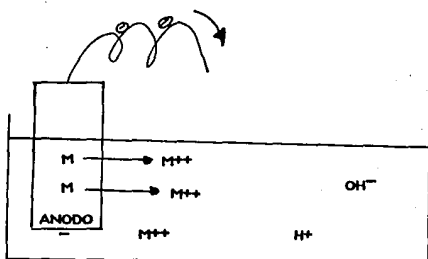


FIGURA 4-4. Reacción anódica.

Entre tanto, una serie diferente de reacciones ocurren en el cátodo. Los iones con carga positiva del hidrógeno migran a través de la solución electrolítica hacia el cátodo. Aquí los iones hidrógeno se encuentran con los electrones que viajan desde el ánodo hacia el cátodo formando gas hidrógeno. Este proceso catódico se ilustra en la figura 4-5.

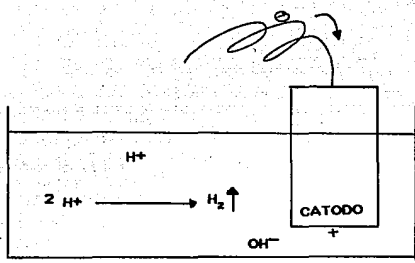


FIGURA 4-5. Reacción catódica.

4.2 POLARIZACION Y DESPOLARIZACION DE LOS ELECTRODOS.

El hidrógeno formado en el cátodo puede escapar como gas hidrógeno o quedarse acumulado en el cátodo. Cuando hay suficientes moléculas recolectadas de hidrógeno en el cátodo, ellas forman una barrera que interfiere en la reducción de otros iones hidrógeno con los electrones del cátodo. El decremento del proceso electroquímico reduce la velocidad de corrosión. Este efecto de las moléculas de hidrógeno en el cátodo es llamado *polarización*, y la cantidad de partículas que pueden polarizar el electrodo es el grado de polarización, éste depende de varios factores los principales son las condiciones y el tipo de metal que forman al electrodo. La polarización se ilustra en la figura 4-6.

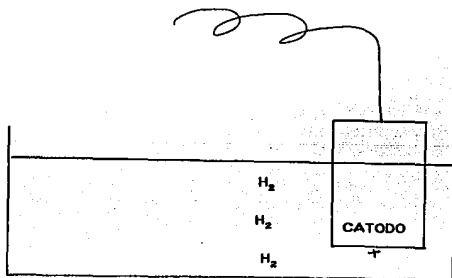


FIGURA 4-6. Polarización catódica.

El oxígeno puede tener un efecto pronunciado en la polarización. Si el oxígeno está disuelto en el electrolito, éste puede reaccionar con el hidrógeno del cátodo y formar agua o peróxido de hidrógeno e iones hidroxilo⁽³²⁾. En algunos casos, estas reacciones remueven las moléculas de hidrógeno del cátodo y permiten la reducción de los iones hidrógeno por los electrones, y así continuar el proceso de la corrosión. La reacción del oxígeno con el hidrógeno es llamada *despolarización*, y el oxígeno es llamado *despolarizador catódico*.

4.2.1 LAS AREAS RELATIVAS DEL ANODO Y EL CATODO.

La relación entre el área del ánodo y el cátodo pueden tener un marcado efecto sobre la velocidad de corrosión. Cuando el área del cátodo es más grande comparada con la del ánodo, la corrosión se ve favorecida. Esto es porque la polarización del hidrógeno en el cátodo es más amplia, ya que cubre un área comparativamente más grande. Bajo estas condiciones, el hidrógeno es fácilmente accesible para ser atacado por el oxígeno, el cual hace la remoción desde el cátodo permitiendo la continuación de la corrosión. Cuando el área del cátodo es más pequeña comparada con la del ánodo, la velocidad de la corrosión es mucho muy lenta porque la polarización de las moléculas de hidrógeno pueden concentrarse sobre una pequeña área y en consecuencia, es más difícil la remoción. Para minimizar la corrosión es deseable tener un área relativamente pequeña del cátodo comparada con la del ánodo. La relación del área entre el ánodo y el cátodo tiene un fuerte efecto en el proceso de la

corrosión, la importancia radica cuando se aplica a los envases de los sistemas en aerosol de hojalata. En estos envases, el área del recubrimiento de estaño es muy grande. Si, en los envases de hojalata, el hierro es el ánodo y el estaño es el cátodo, la corrosión será rápida debido a una relación desfavorable entre la extensa área del cátodo y la pequeña área del ánodo. Aquí es una razón adicional, porque esta situación particular es indeseable en los envases de los sistemas en aerosol. Una vez que ocurre casi toda la corrosión en el ánodo, se encontrarán pequeñas áreas de hierro completamente disponibles a la perforación en el recubrimiento de estaño, pudiendo resultar agujeros en un corto tiempo. La mayor parte de las condiciones deseables se obtienen cuando la polaridad es inversa, es decir el estaño es el ánodo y el hierro es el cátodo. En este caso, si la corrosión ocurriera, el estaño sería atacado primeramente en vez del hierro catódico. Generalizando, al ocurrir la desestañación en lugar de la perforación, la velocidad de corrosión sería mucho muy baja debido a la favorable relación entre la amplia área del ánodo y la pequeña área del cátodo. A continuación se presenta en la tabla 4.1 la serie galvánica de algunos metales en donde se aprecia la susceptibilidad a la corrosión de acuerdo a los metales más activos (anódicos) y menos activos (catódicos).

TABLA 4.1.

Serie galvánica de varios metales comerciales y aleaciones

MAS ACTIVOS
(ANODICOS)

Susceptibilidad o Valor de Corrosión

Magnesio y aleaciones de magnesio.
Zinc.
Aluminio comercialmente puro (como la aleación Al - 1100).
Cadmio
Aleaciones bajas de aluminio (como aleación Al - 2024, 93.4 % Al / 4.5 % Cu / 1.5 % Mg.
Hierro, acero y moldes de hierro.
Acero templado de cromo - 13% Cr.
Niquel
18 - 8 y 18 - 8 Mo. Acero templado s s - 304 y s s - 316.
Soldaduras de estaño - plomo - incluyendo la soldadura de envases comerciales (98% Pb / 2% Sn.
Plomo.
Estaño y cobre, (Cu / Zn) Zinc.
Niquel activo.
Clorimet 2 (66% Ni / 33% Mo / 1%) y Hastelloy B (60% Ni / 33% Mo / 7% Fe).
Cobre, bronce (Cu/Sn), Monel (70% Ni / 30% Cu) y Cupronickels (Cu / Ni).
Soldadura de plata.
Niquel pasivo e Inconel (80% Ni / 13% Cr / 7% Fe) pasivo 18 - 8, 18 - 8 Mo. y acero templado de cromo (pasivo).
Clorimet 3 (62% Ni / 18% Cu / 18% Mo) y Hastelloy C (62% Ni / 17% Cr / 15% Mo).
Plata.
Titanio, grafito, oro y platino.

MENOS ACTIVOS
(CATODICOS)

Medidos en 3.5% de sol. de NaCl.

4.3 TIPOS DE CORROSION. .

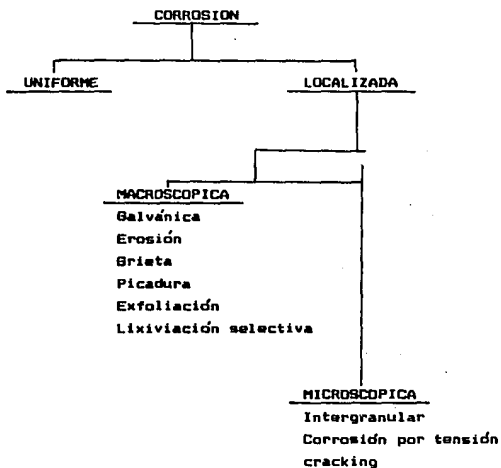
Con frecuencia se piensa que la corrosión se reduce a los fenómenos de formación de herrumbre o al empañado o pérdida de brillo que sufren los metales. Sin embargo la corrosión también actúa de otras maneras que pueden conducir, por ejemplo a que un metal falle por agrietamiento o a la pérdida de su resistencia o ductibilidad. Los principales tipos de corrosión son clasificados usualmente en alguno de éstos factores: 1) La naturaleza del corroyente -la corrosión se clasifica en "húmeda y seca", la humedad es necesaria para la formación de la corrosión y usualmente en la corrosión en seco se involucran reacciones con gases a elevadas temperaturas. 2) Los mecanismos corrosión -éstos involucran procesos electroquímicos o directamente reacciones químicas. 3) La apariencia del metal corroyente -la corrosión es *uniforme* si el metal se corroe a una misma velocidad sobre toda su superficie; o es *localizada* la cual sólo pequeñas áreas son afectadas.

La clasificación por apariencia (*uniforme o localizada*) es la más útil pero para hacer esto más completo se puede hacer la distinción entre *macroscópicamente localizada* y *ataque local microscópico*. En ésta última, la cantidad de metal disuelto es mínima y es considerada la más peligrosa ya que el problema se presenta antes de que sea observable a simple vista. También en el ataque microscópico raramente la corrosión se extiende más allá de la estructura del metal provocando su debilitamiento. Esta se distingue de algunas formas macroscópicas tal como la *picadura* en la cual, aun cuando ella pueda iniciar en una estructura defectuosa, también puede

crecer la corrosión en un material bueno⁽²⁶⁾. Los varios tipos de corrosión se presentan en la tabla 4.2:

TABLA 4.2

Diferentes Tipos de Corrosión



Ref. (20).

En la tabla 4.3 se presentan las principales características de los tipos de corrosión que existen:

TABLA 4.3.

Características Principales de los Tipos de Corrosión

Tipo de corrosión.	Características
Ataque uniforme.	Es la corrosión más común. Generalmente se lleva a cabo por reacción química o electroquímica.
Corrosión galvánica.	Es muy común. Esta se basa en la diferencia de potencial entre dos metales. Se ve muy influida por la pasividad y los inhibidores.
Corrosión por grieta.	También llamada corrosión de depósito de ataque o célula de concentración de corrosión. Generalmente ocurre en forma galvánica en ausencia de oxígeno.
Corrosión de picadura.	Se localiza en forma de ataque galvánico extremo e intenso. Es la más destructiva e insidiosa. Usualmente requiere de un tiempo prolongado de iniciación antes de comenzar. Los causantes de este tipo de corrosión son el cloro y el bromo especialmente en medio ácido.

continuación Tabla 4.3.

Características Principales de los Tipos de Corrosión

Tipo de corrosión.	Características
Corrosión intergranular.	Principalmente ataca a los aceros inoxidable.
Lixiviación selectiva.	No es muy común. Ataca principalmente al latón, bronce, etc.
Corrosión - erosión.	Para que se lleve a cabo necesita tener un fluido en movimiento. No se encuentra en los sistemas en aerosol.
Corrosión por tensión.	Esta produce una delgada y muy profunda rendija. El acero y el aluminio son muy resistentes a este tipo de corrosión.

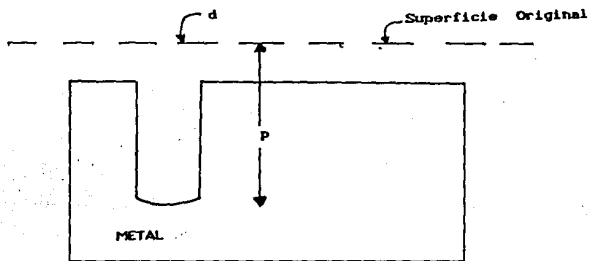
Ref. (19,26,84,87).

La corrosión de picadura es la de mayor interés, debido al deterioro y pérdida económica anual que origina en metales, sobre todo en aquellos que conforman recipientes a presión (aerosoles).

4.3.1 CORROSION POR PICADURA

Se denomina así al tipo de corrosión de ataque local que se forma debido a que la velocidad de la corrosión es mayor en una zona

que en otras. Si se produce un ataque apreciable confinado a una área fija del metal relativamente pequeña, que actúa como ánodo, las picaduras que resultan se definen como profundas. Si el área de ataque es relativamente grande y no tan profundas, las picaduras se consideran superficiales. En ocasiones se expresa la profundidad de las picaduras por el término factor de picadura. Este factor es la relación de la penetración máxima producida en el metal a la penetración media determinada por la pérdida de peso de la muestra, ver la figura 4-7.



Factor de picaduras = p/d .

FIGURA 4-7. Relación entre la picadura más profunda y la penetración media en el metal.

Muchos metales (principalmente acero, aluminio e hierro) cuando están

expuestos a líquidos que se mueven a velocidades elevadas sufren una corrosión del tipo localizada y también corrosión por erosión. Por ejemplo, los enlatados de alimentos a alta presión etc. La cavitación se produce por la formación y colapso de burbujas de vapor en la superficie dinámica de contacto metal-líquido ocasionando una serie de picaduras que algunas veces se asemejan a un panel de fisuras de diversas profundidades.

4.4 CORROSION DE METALES (ACERO, HIERRO Y ALUMINIO).

La teoría electroquímica de la corrosión, muestra la corrosión como una red de pilas galvánicas en corto circuito sobre la superficie de un metal. Los iones del metal se disuelven en las áreas anódicas en cantidad equivalente a la reacción de las áreas catódicas, lo cual explica la corrosión en los metales principalmente en el hierro, acero y aluminio.

4.4.1 CORROSION DE HIERRO Y ACERO

En las áreas anódicas tiene lugar la siguiente reacción:



Esta reacción es rápida en todos los medios, cuando el hierro se corroe, la velocidad está controlada usualmente por la reacción catódica, que en general es mucho más lenta (control catódico).

En soluciones desaireadas la reacción catódica es la siguiente:



esta reacción es bastante rápida en ácidos, pero es lenta en los medios alcalinos y en los acuosos neutros, la velocidad del

desprendimiento de hidrógeno a un pH específico depende de la presencia o ausencia en el metal de impurezas de baja sobretensión de H₂. Con el hierro puro, la propia superficie del metal debe proporcionar las zonas de desprendimiento de H₂, de aquí que el hierro de alta pureza se corroe en ácidos a velocidades más bajas que el hierro comercial. La reacción catódica se puede acelerar por el oxígeno disuelto según la reacción siguiente, proceso que se denomina *despolarización*:



El oxígeno disuelto reacciona con los átomos de hidrógeno adsorbidos sobre la superficie de hierro, la reacción de oxidación procede con la misma rapidez con la que el oxígeno alcanza la superficie del metal la reacción final de la oxidación es:



4.4.2 FACTORES QUE CONTRIBUYEN AL FENOMENO DE CORRSION

La corrosión del hierro y acero se ve incrementada en gran medida por diversos factores relacionados al contacto metal-ambiente, entre los factores más importantes que incrementan la corrosión se tienen:

Agua saturada de aire y efecto del oxígeno disuelto sobre la polaridad en los envases.

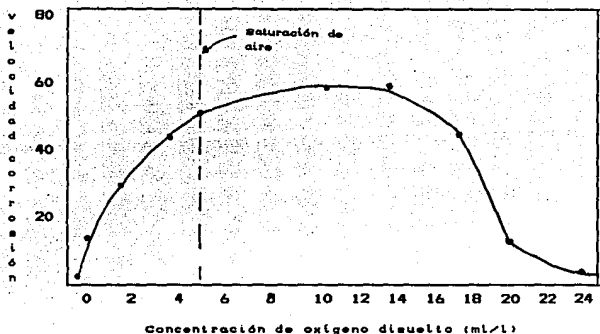
Efecto del pH

Efecto de la temperatura

Efecto de otros componentes en el fenómeno de la corrosión.

Agua saturada de aire y efecto del oxígeno disuelto sobre la polaridad en los envases.

Para que el hierro sufra corrosión en agua neutra o casi neutra, a temperaturas ordinarias es necesario la presencia de oxígeno disuelto. En agua saturada con aire, la velocidad de corrosión inicial alcanza un valor de 100 mdd (miligramos por decímetro cuadrado por día). Esta velocidad disminuye a medida que se incrementa una película de óxido de hierro que actúa como una barrera de difusión del O_2 . En el agua destilada, la concentración crítica de oxígeno por encima de la cual la corrosión decrece otra vez es aproximada a 12 ml de O_2/l , gráfica 4-1. Este valor aumenta con las sales disueltas y decrece con el aumento del pH. Para un pH aproximado a 10.0 la concentración crítica de oxígeno alcanza el valor del agua saturada de aire (6 ml O_2/l) y todavía es menor para soluciones más alcalinas.



Ref. (87).

GRAFICA 4.1

Efecto de la concentración de oxígeno sobre la corrosión del acero dulce en agua destilada.

El estaño y el hierro son similares en sus propiedades electroquímicas⁽⁸⁸⁾ y son comparativamente pequeños los cambios en el medio ambiente o en el sistema en aerosol que pueden determinar qué metal será el cátodo y cuál el ánodo. Uno de los factores del medio ambiente que influye en la polaridad del metal del sistema de hojalata es la concentración de oxígeno. En presencia de bajas concentraciones de oxígeno, el estaño es el ánodo y el hierro es el cátodo. Este produce una velocidad de corrosión comparativamente baja. Esta es una de las razones por las que los productos alimenticios son empacados a vacío en envases de hojalata⁽⁸⁹⁾. A

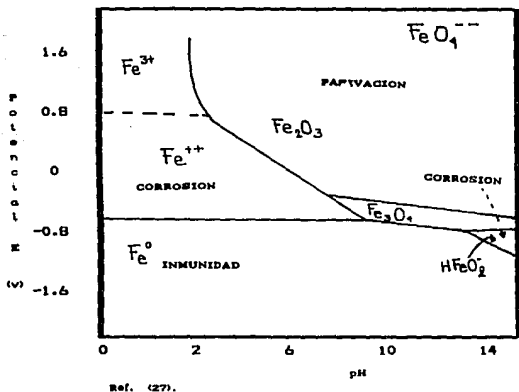
concentraciones elevadas de oxígeno, la polaridad del sistema es inversa, es decir el estaño viene a ser el cátodo y el hierro el ánodo. Bajo esta condición es fácil que se promueva la corrosión.

El efecto del oxígeno en la corrosión de los envases de hojalata de los sistemas en aerosol se puede resumir en lo siguiente: 1) a bajas concentraciones de oxígeno se retarda la corrosión, debido a que la despolarización del cátodo es pequeña, ya que el estaño es el ánodo y el hierro es el cátodo; 2) a elevadas concentraciones de oxígeno se promueve la corrosión dando como resultado la actividad despolarizadora del oxígeno debido a que el estaño es el cátodo y el hierro es el ánodo.

Efecto del pH.

El efecto que produce el pH es usualmente complejo, por lo tanto resulta algo imprudente hacer aseveraciones sin definir exactamente el medio y las especies implicadas. Por esto es conveniente utilizar el diagrama de Pourbaix. El diagrama de Pourbaix señala la posibilidad de corrosión a un pH y una diferencia de potencial entre el metal puro y sus iones en solución, es decir señala las zonas de predominio de una especie en solución acuosa.

El diagrama de Pourbaix para el hierro en agua se presenta en la gráfica 4-2. Es importante notar que hay ciertas zonas de corrosión, inmunidad y pasivación. Tal diagrama es útil para obtener métodos de control de la corrosión^(6,27).

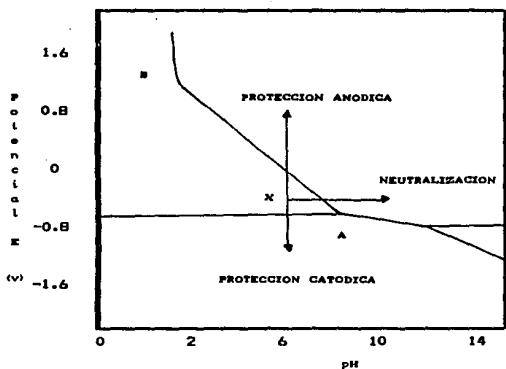


GRAFICA 4-2. Diagrama de Pourbaix de las condiciones teóricas durante la corrosión del hierro.

En el diagrama de Pourbaix las líneas horizontales representan los equilibrios puramente electroquímicos, las líneas verticales los equilibrios químicos los cuales unicamente dependen del pH y las líneas inclinadas los equilibrios en los cuales el potencial (E) depende del pH.

En la gráfica 4-3 se traza el diagrama de Pourbaix para el hierro en agua neutra, se observa que en la condición indicada por el punto X, es posible termodinámicamente que exista la corrosión; también se puede ver en el diagrama que el hierro puede ser inmune a la corrosión si se hace un cambio de potencial a -0.8 volts, esto es aplicar protección catódica. También se puede reducir la velocidad de

corrosión por el cambio hacia la zona de pasivación, esto es elevar el potencial a más de 0.0 volts y aplicar protección anódica. Otra alternativa es incrementar el pH del agua al añadir un álcali. La protección anódica y el incremento del pH pueden ser métodos peligrosos ya que para mover las condiciones del punto X hacia la línea AB de la gráfica 4-3 es posible que se vea incrementada la corrosión⁽²⁷⁾.



Ref. (6,27).

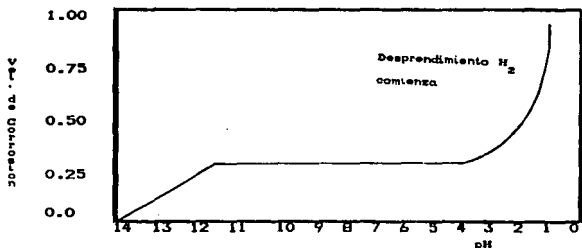
GRAFICA 4-3. Diagrama de Pourbaix que demuestra las opciones para controlar la corrosión del hierro en agua neutra.

Ahora bien en la gráfica 4-4 se puede observar otro efecto del pH sobre la corrosión del hierro en agua aireada y a temperatura ambiente.

-Dentro de la zona de pH 4.0 a 10.0 la velocidad de corrosión es independiente del pH, y solo depende de la velocidad de difusión del oxígeno a la superficie del metal.

-Dentro de la región ácida (pH < 4.0), la película de óxido ferroso se disuelve, el pH de la superficie del metal desciende y el hierro queda en mayor o menor contacto directo con el medio acuoso. Entonces la velocidad de reacción aumenta como resultado de la acción conjunta del desprendimiento de hidrógeno que se produce en proporción apreciable y de la despolarización del oxígeno.

-Por encima de pH 10.0 el aumento de la alcalinidad del medio eleva el pH de la superficie del hierro. En consecuencia la velocidad de corrosión disminuye, puesto que en el hierro aumenta la pasivación en presencia de álcalis y oxígeno disuelto. Un metal se considera pasivo si resiste sustancialmente la corrosión en un medio donde termodinámicamente hay una gran disminución de energía libre asociada con su paso desde el estado metálico a los correspondientes productos de corrosión⁽⁸⁷⁾.

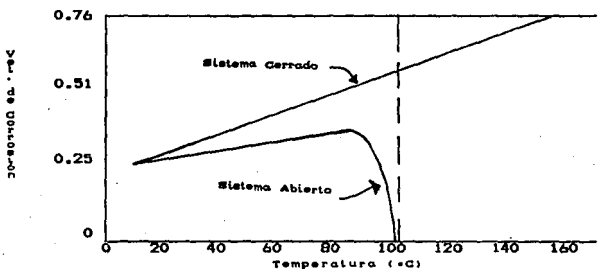


GRAFICA 4-4. Efecto del pH sobre la corrosión de hierro en agua aireada a temperatura ambiente.

Ref. (87).

Efecto de la temperatura

La corrosión está regulada por la difusión del oxígeno, la velocidad para una concentración dada de oxígeno se duplica cuando se incrementa la temperatura (aprox. 30°C). En sistemas abiertos la pérdida de O₂ ocasiona la disminución de la velocidad de corrosión, (gráfica 4-5). La disminución de la corrosión por encima de 80°C está asociada con el decremento de la solubilidad del O₂ en el agua a medida que aumenta la temperatura, efecto que contrarresta la aceleración del aumento de la temperatura. En sistemas cerrados el oxígeno no puede escapar, ocasionando el aumento de la velocidad de corrosión sobre el metal, hasta que se agota el oxígeno^(10,87).



Ref. (87).

GRAFICA 4-5.

Efecto de la temperatura sobre la corrosión del hierro en agua que contiene oxígeno disuelto.

Efecto de otros componentes en el fenómeno de la corrosión.

ACIDOS, ALCALIS Y SALES.

Un componente necesario para las reacciones electroquímicas es una solución electrolítica. Los ácidos inorgánicos, álcalis y sales son electrólitos, y no es para sorprenderse, pero estos materiales tiene una larga historia sobre las causas de la corrosión. El ión hidrógeno es uno de los principales factores que se ven implicados en el fenómeno de la corrosión, puesto que éstos participan en la reacción catódica con los electrones, los cuales forman hidrógeno libre⁽³²⁾. La velocidad de corrosión depende de la acidez de la solución, a un pH cercano a 4.5 la velocidad de la corrosión es muy rápida pero a un pH mayor a 4.5 es bastante lenta. Es decir a valores bajos de pH la corrosión es lenta; pero a valores altos de pH ésta tiende a ser verdaderamente rápida.

Los álcalis son usualmente menos corrosivos que los ácidos, pero pueden producir un ataque anódico en áreas localizadas, resultando un tipo de corrosión de picadura⁽³³⁾.

Las sales son buenos electrólitos y sus soluciones son elevadamente conductoras. Como resultado, ellas pueden ser bastante corrosivas. La corrosividad de una solución de sales dependerá de la concentración y el tipo de sal presente.

DISOLVENTES CON CLORO.

Los disolventes con cloro, tales como el cloruro de metileno, el cloroformo y el tricloroetileno son utilizados en las formulaciones de los sistemas en aerosol como disolventes de los ingredientes activos, como rebajadores de la presión de vapor o como

substituto del propelente fluorocarbono 11 por su bajo costo. En algunos sistemas en aerosol, ellos tienen más de una función específica por ejemplo, como disolvente para la limpieza en seco, etc..

Los disolventes clorados usualmente son inestables en presencia de metales, calor, humedad y oxígeno; ellos pueden descomponer y descomponerse al acidificar a los productos. Si esto ocurre durante el envío en tambores de acero o en la aplicación como limpiador de componentes metálicos a elevadas temperaturas, el problema de la corrosión puede aumentar considerablemente. Como resultado, varios compuestos tienen que ser probados como inhibidores para incrementar la estabilidad de los disolventes clorados. Los disolventes clorados más comunes contienen estabilizadores⁽⁶⁴⁾.

El cloruro de metileno es estable en la mayoría de las formulaciones en aerosol, y también son utilizados en sistemas en emulsión aceite-agua, agua-aceite. El cloroformo parece ser menos estable en sistemas acuosos. Algunas formulaciones acuosas contienen disolventes clorados, que pueden ser chequeados a fondo por su vida de anaquel.

AGENTES DE SUPERFICIE ACTIVA.

Varios productos en el mercado contienen agentes de superficie activa, por ejemplo, las espumas de afeitarse, los limpiadores de tapicería y de ventanas, etc. y tienen una satisfactoria vida de anaquel. Sin embargo, algunos agentes de superficie activa son muy corrosivos en los envases de metal de los sistemas en aerosol. La principal clase de surfactante en esta categoría es el alquil

sulfato de sodio. Este se considera muy corrosivo porque tiende a ionizarse en solución y también contiene sales inórganicas como impurezas. Por lo tanto, en soluciones acuosas son buenos electrolitos y conductores de electricidad. Root⁽⁶¹⁾, demostró que en estos sistemas el estaño es el cátodo y el hierro es el ánodo y la forma principal de corrosión era la de picadura. Este es un excelente ejemplo de cuando ocurre la corrosión muy rápido si el sistema tiene un cátodo con un área mucho más grande que el ánodo. Root también examinó otras formulaciones en las cuales el estaño se encontraba como ánodo y el hierro como cátodo. Estas formulaciones al parecer tenían una mucha mejor estabilidad al estar en almacenamiento.

Por el contrario, las sales aniónicas de trietanolamina de ácidos grasos tienen un uso muy amplio en los sistemas en aerosol principalmente en espumas. La velocidad de corrosión es aceptablemente bajo. Hay varias razones por las que estos surfactantes son menos corrosivos que los alquil sulfato de sodio. Ya que la trietanolamina de ácidos grasos son sales de un ácido débil y una base débil, ésta tiende a hidrolizarse en solución antes de la ionización. También, no contiene sales inórganicas como impurezas. Por lo tanto, las soluciones de sales de trietanolamina son electrolitos mucho muy débiles comparadas con el alquil sulfato de sodio. West⁽⁶¹⁾ aconsejaba que los ácidos grasos jabonosos podían considerarse como inhibidores de la corrosión. Otro factor muy importante es la solubilidad del estaño y el hierro en las sales de los ácidos grasos y el lauril sulfato. LaQue y Copson⁽⁶²⁾ decían que la corrosión se reducía cuando los productos de corrosión son insolubles. Se espera que el estaño y el hierro en sales de lauril

sulfato son más solubles en la fase acuosa que en las correspondientes sales de ácidos grasos.

Los surfactantes no iónicos en general presentan causas de corrosión mucho menor que los agentes aniónicos. Ya que éstos compuestos no se ionizan, por lo que en solución su conductividad es menor. Este es precisamente uno de los factores responsables de la baja velocidad de corrosión.

Los agentes catiónicos tales como los compuestos cuaternarios de amonio son utilizados en muy bajas concentraciones como agentes germicidas en varios productos en sistemas en aerosol. Esto se debe probablemente a que en concentraciones muy elevadas pueden causar la corrosión debido a que en solución son bastante buenos conductores.

EL AGUA.

El agua puede causar corrosión en los envases de los sistemas en aerosol. El efecto corrosivo del agua es debido a la presencia de sólidos disueltos y gases⁽³³⁾. La acción corrosiva del agua variará considerablemente dependiendo del tipo de agua. El agua destilada no es muy corrosiva, pero las aguas de mar, con elevadas concentraciones de sal son completamente corrosivas. El agua contiene concentraciones apreciables de dióxido de carbono el cual causa una corrosión muy significativa en el acero, aunque no tiene mucho efecto sobre el estaño.

Dado a la importancia corrosiva que tiene el agua es de interés contar con pruebas de estabilidad para el tiempo de almacenamiento. El nitrometano es un inhibidor bastante bueno para retardar la corrosión por el agua en los envases de hojalata⁽³⁴⁾.

4.4.3 CORROSION DEL ALUMINIO.

Cuando el aluminio se disuelve anódicamente se forma Al^{+3} , el ión monovalente reduce H_2O para formar el ión trivalente:



Por ello cuando se anodiza Al , se desprende H_2 en el ánodo y en el cátodo, esto se explica por el incremento de la corrosión de acción local durante la disolución acuosa. El aluminio (puro) es un metal ligero que posee buena resistencia a la corrosión en la atmósfera, pero es blando y débil de ahí la necesidad de aleaciones de aluminio. Entre las características de corrosión del aluminio se encuentran las siguientes:

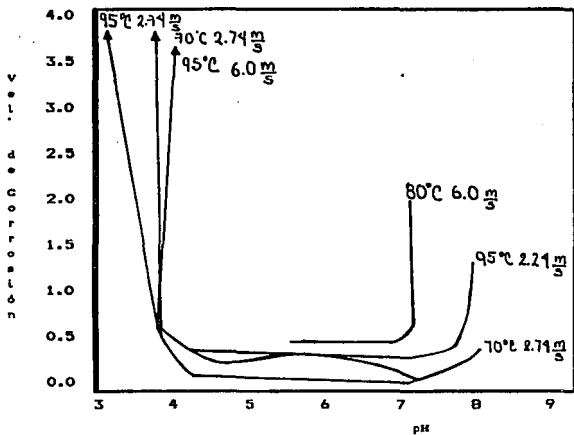
- 1.- Sensibilidad a la corrosión por álcalis
- 2.- Ataque pronunciado por trazas de iones Cu^{2+} en medios acuosos.
- 3.- El Al está sujeto al ataque rápido por Hg metálico e iones Hg^{+} .
- 4.- El Al es corroído por solventes clorados anhidros (CCl_4 , dicloruro de etileno etc.)

Efecto del pH en la corrosión del aluminio

El aluminio se corroe con mayor rapidez, tanto en ácidos como en álcalis, que en agua destilada, la velocidad depende de la naturaleza del anión. La gráfica 4-6 proporciona datos entre 70 y 95°C que muestran que la velocidad de corrosión tiene lugar entre pH 4.5 a 7.0. La velocidad de corrosión tiene lugar en una zona un poco

menos ácida y más alcalina comprendida entre los valores aproximados de pH 5.5 a 8.5. Las velocidades de corrosión en la zona alcalina aumentan mucho con la elevación del pH, o sea lo contrario de lo que ocurre con el hierro y el acero que se mantienen resistentes a la corrosión a estos valores de pH alcalinos⁽²⁷⁾. La razón de esta diferencia es que los iones Al^{+3} se complejan con los grupos OH^- para formar AlO_2^- de acuerdo con:

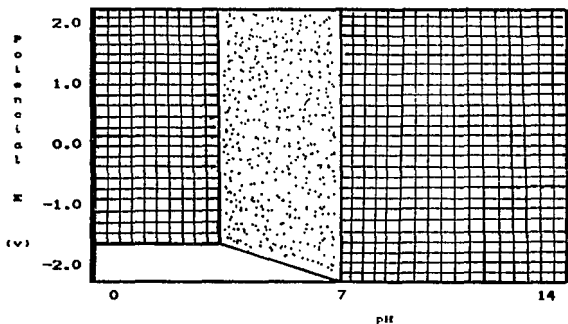




Ref. (87).

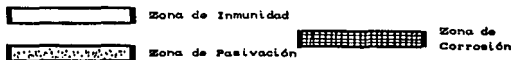
GRAFICA 4-6. Efecto del pH sobre la corrosión de aluminio puro en soluciones aireadas.

El diagrama de Pourbaix de las condiciones teóricas para la corrosión del aluminio demuestra lo anteriormente dicho, ver la figura 4.8. Aquí se puede observar la zona de inmunidad, corrosión y pasivación de acuerdo a la relación que existe entre el potencial y el pH⁽²⁷⁾.



Ref. (27).

FIGURA 4-8. Diagrama de Pourbaix de las condiciones teóricas para la corrosión del aluminio.



El aluminio como material de fabricación de envases de sistemas en aerosol tiene varias ventajas. Una de ellas es la resistencia a la corrosión debido a la película de óxido protectora. La película de óxido se forma fácilmente en presencia de agentes oxidantes u oxígeno y se ha reportado que bajo condiciones de pH de 4.5 a 8.5 es muy estable⁽²⁸⁾.

Ciertas combinaciones de propelentes con alcoholes pueden corroer a los sistemas en aerosol con envases de aluminio. La mezcla de alcohol etílico anhidro con fluorocarbono 114 reportó ser causa de perforaciones en los envases de aluminio a elevadas temperaturas. La corrosión se atribuyó a la formación de un complejo de aluminio, alcohol e hidrógeno. El incremento en la presión resultaba por la formación de hidrógeno gaseoso^(25,29). La presencia de 1.5 - 2.0 % en peso de agua tenía un efecto inhibitor sobre la formación del alcoholado, el cual evidentemente se favorecía bajo condiciones anhidras.

5 INHIBICION DE LA CORROSION EN LOS SISTEMAS EN AEROSOL.

5.1 DEFINICION.

La inhibición es una medida preventiva contra el ataque corrosivo en los materiales metálicos. Esta consiste en usar compuestos químicos los cuales, cuando se adicionan en pequeñas concentraciones a un ambiente agresivo, son capaces de bajar la velocidad de corrosión en el metal⁽⁶¹⁾.

Considerando a la corrosión como un proceso de naturaleza electroquímica, participando al menos dos reacciones parciales electroquímicas, la inhibición puede ser definida también sobre bases electroquímicas. La inhibición reducirá la velocidad en ambas reacciones parciales (oxidación anódica y/o reducción catódica). En consecuencia se tendrán inhibidores anódicos, catódicos y mezclas.

Otra clasificación tentativa de los inhibidores es considerando su naturaleza química (substancias inorgánicas y orgánicas) o bien sus características como compuestos oxidantes o no oxidantes. Aunque también son clasificadas de acuerdo a su aplicación en el campo de la tecnología.

Los inhibidores pueden ser utilizados con electrolitos a diferentes valores de pH, es decir soluciones ácidas, neutras o alcalinas. Dado a que en muy diferentes situaciones los factores varían de un medio a otro^(62, 70, 42, 62).

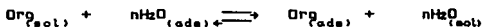
5.2 CLASIFICACION DE LOS INHIBIDORES DE LA CORROSION EN DIFERENTES MEDIOS.

5.2.1 INHIBICION EN MEDIOS ACIDOS.

Usualmente, la corrosión de los metales y aleaciones en soluciones ácidas es muy severa; sin embargo, este tipo de ataque puede ser inhibido por un extenso número de sustancias orgánicas. Aquí se incluyen a los hidrocarburos con triple enlace, alcoholes acetilénicos, sulfóxidos y mercaptanos, compuestos alifáticos, aromáticos y heterocíclicos que contienen nitrógeno, y algunas otras familias de compuestos orgánicos simples o productos formados por condensación por la reacción entre dos diferentes especies tales como aldehídos y aminas.

Generalmente, se supone que el primer paso en el mecanismo de acción de la inhibición en un medio agresivamente ácido es la adsorción del inhibidor en la superficie del metal. El proceso de adsorción en la inhibición está influenciado por la naturaleza y carga de la superficie del metal, por la estructura química del inhibidor orgánico y por el tipo de electrolito. La adsorción física (o electrostática) y la quimisorción son los principales tipos de interacción entre un inhibidor orgánico y la superficie del metal.

En la adsorción de inhibidores orgánicos las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del metal están en contacto con las demás en solución acuosa. En consecuencia, la adsorción de una sustancia orgánica en el metal sobre la solución en la interfase puede escribirse de acuerdo a la siguiente reacción:



donde n es el número de moléculas removidas de la superficie del metal por cada molécula de inhibidor adsorbida. De acuerdo a Bockris y Swinkels⁽⁷⁷⁾, n se supone que es independiente de la cobertura o carga del electrodo.

Aclarando que el valor de n dependerá del área que atraviesa seccionalmente la molécula orgánica con respecto a la molécula del agua. La adsorción de la molécula orgánica ocurre debido a la interacción de energía entre el inhibidor y la superficie del metal, ésta es más grande que la interacción de energía entre las moléculas de agua y la superficie del metal⁽⁷²⁾.

5.2.2 INHIBICION EN MEDIOS CASI NEUTROS.

Generalmente, los inhibidores son eficientes en soluciones ácidas y tienen un pequeño o no hay efecto en soluciones casi neutras. Este comportamiento específico se debe a las diferencias en el mecanismo del proceso de corrosión. En soluciones ácidas la acción del inhibidor es debido a la adsorción del óxido libre en la superficie del metal. En este medio el proceso catódico es el principal y es más que nada la evolución del hidrógeno.

El proceso de corrosión de los metales en contacto con soluciones casi neutras resulta por la formación de escasos productos solubles en la superficie, tales como óxidos, hidróxidos o sales; la reacción catódica parcial es la reducción del oxígeno. La acción del inhibidor será ejercitar a la película de óxido sobre la superficie

para incrementar o mantener la protección de la superficie del metal en soluciones agresivas. El reemplazo de las moléculas de agua preadsorbidas por la adsorción de las moléculas de inhibidor puede considerarse como el paso fundamental de la inhibición. Las reacciones químicas y electroquímicas del inhibidor en la superficie pueden también explicar la eficiencia del inhibidor.

Como un resultado de la adsorción o la reacción de adsorción del inhibidor en la película de óxido de la superficie del metal, puede haber diferentes mecanismos de inhibición. El grueso de la película de la superficie del metal tiene pobres propiedades de conductividad eléctrica se establece que la presencia de inhibidores restringe la difusión de oxígeno; estas interferencias adicionales con la reacción de reducción de oxígeno se refieren a los inhibidores catódicos. Los aditivos elevan ligeramente la pasivación de la película usualmente se inhibe la reacción del metal anódico; como consecuencia, este tipo de inhibidores son considerados inhibidores anódicos.

De acuerdo con Thomas ^(7P), el mecanismo de acción de inhibidores aniónicos inorgánicos y orgánicos sobre la corrosión de varios metales tales como Fe, Al y Zn en soluciones cercanas a la neutralidad implican lo siguiente:

Estabilización de la película de óxido pasivada para reducir su velocidad en disolución.

Repasivación de la superficie debido a la reparación de la película de óxido para promover la re-formación de óxido.

Reparación de la película de óxido para la formación de compuestos insolubles en la superficie y consecuentemente

formación de poros.

Prevención de la adsorción de aniones agresivos debido a la adsorción competitiva de los inhibidores aniónicos.

La inhibición de la corrosión en soluciones neutras es también obtenida por el uso de oxígeno recogido, ya sea de hidrazinas y sus derivados o de sulfito de sodio. En este caso, la prevención de la corrosión resulta de la remoción del oxígeno disuelto a través de la reacción química del oxígeno con el recogido. Este efecto no es una acción del inhibidor, pero modifica la velocidad del medio agresivo.

-INHIBIDORES INORGANICOS.

La inhibición de la corrosión en metales y aleaciones en soluciones cercanas a la neutralidad en varios casos se llevan a cabo utilizando compuestos inorgánicos⁽⁴⁰⁾. Un intento para clasificar a los inhibidores inorgánicos es de acuerdo a sus mecanismos de acción:

1. Los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} usualmente se presentan como constituyentes en aguas industriales. Su acción puede estar relacionada a la precipitación, debido a la alcalinidad local producida, los correspondientes carbonatos sobre la superficie del metal, inhiben la reducción catódica del oxígeno.

2. Los iones Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} adicionados intencionalmente al agua son destinados para modificar las propiedades de la película protectora de la superficie. En el caso de inhibir la corrosión del zinc en una solución al 3% de NaCl por la acción de cloruro de

cobalto diluido Leidheiser y Suzuki⁽⁸⁴⁾ aseguraron que la eficiencia de la inhibición se debía a la introducción de átomos de Co en la superficie del óxido de zinc. Por otro lado, la eficiencia del agente inhibidor Fe^{2+} contra la corrosión en aleaciones Cu-Ni en agua era atribuido a la formación de una capa protectora de $\gamma-FeOOH$.

3. Los aniones inorgánicos tales como polifosfatos, fosfatos, silicatos y boratos. Todos ellos contribuyen a la formación y mantenimiento de películas protectoras de acuerdo a varios mecanismos⁽⁸⁰⁾. Estos en general efectúan la reacción catódica por la restricción de la difusión del oxígeno disuelto en la superficie del metal. Aunque algunos de ellos son reportes que señalan que afectan por igual a la reacción anódica.

4. Inhibidores oxidantes tales como cromatos y nitritos, son compuestos útiles en la reducción de la velocidad de corrosión en metales y aleaciones tienen un comportamiento de actividad-pasividad anódica. Ellos al funcionar causan la segura pasivación del material metálico. La desventaja en la adopción de los inhibidores oxidantes se relaciona a la necesidad de mantener una concentración suficiente para asegurar la pasivación espontánea. Si esta condición de seguridad no se lleva a cabo, la peligrosidad del ataque de corrosión puede ocurrir inmediatamente. Abajo de la concentración crítica los oxidantes tienden a incrementar el ataque de picadura y otras formas de corrosión localizada. Por lo tanto, los inhibidores oxidantes deben ser utilizados con precaución en presencia de iones cloro y otros iones asociados al ataque localizado⁽⁸⁵⁾.

-INHIBIDORES ORGANICOS.

El uso de sales de sodio de ácidos orgánicos como benzoato, silicilato, cinamato, tartrato y azelato son propuestos como una alternativa para los compuestos inorgánicos antes mencionados, particularmente con metales ferrosos. La acción de estas sustancias puede estar relacionada a la adsorción de los aniones en la superficie de óxido en una forma similar como la adsorción del oxígeno en medio ácido. Otra acción posible en soluciones neutras es intercambiar un ión; el proceso a seguir es que cuando el anión del inhibidor sea adsorbido sustituya a un ión de óxido permitiendo que el óxido quede atrapado.

En algunos casos se forman complejos entre los aniones y los iones del metal que se encuentran en la superficie como productos de la corrosión. En soluciones inhibidas, la presencia de ciertos aniones, tales como cloruros o sulfatos pueden acelerar la velocidad de la película de solución o romper la película de óxido. Consecuentemente, la concentración necesaria del inhibidor para la protección efectiva dependerá de la concentración de los aniones agresivos ⁽⁷⁾. Una hipótesis puede ser que la acción del inhibidor aniónico prevalezca cuando la concentración del anión agresivo de la superficie sea reducido abajo del nivel crítico, como en la inhibición por aniones alifáticos (acetato, propianato y azelato) y aromáticos (benzoato, ftalato y cinamato) ^(14,17,18,41,54). En este caso, antes que la concentración crítica, debe ser considerado el valor del pH crítico para la inhibición. El oxígeno disuelto en aire saturado asegura en soluciones casi neutras el grado crítico de la fuerza oxidante de la solución. Este queda demostrado por el

incremento de la concentración del oxígeno disuelto y la disminución de los valores críticos del pH para la inhibición y la concentración del anión inhibidor.

Otras fórmulas inhibitoras para metales ferrosos incluyen compuestos que contienen fósforo, frecuentemente en conjunción con iones zinc. Las sales del ácido aminometileno fosfónico, ácido hidroxietildenodifosfónico y el ácido fosfinocarboxílico son muy recomendados. Marsall⁽⁸³⁾ demostró que la inhibición de la corrosión en metales ferrosos por compuestos organofosforosos y zinc permitan la formación de una película sobre la superficie del metal la cual impedía la difusión de especies en la vecindad de la superficie y retarda la velocidad de la reacción anódica y la reacción de reducción catódica del oxígeno. Por un análisis técnico de superficie, se detectó la presencia de fósforo y zinc en la película. Otros compuestos que forman película como el policrilato y el polimetacrilato se probaron como inhibidores de la corrosión en aguas.

La velocidad de corrosión del aluminio en soluciones casi neutras es reducida por aniones inhibidores tales como acetato o benzoato, debido al amplio intervalo de estabilidad del óxido de aluminio, la presencia del oxígeno disuelto en la solución no es necesaria para la acción del anión inhibidor.

En algunos casos los inhibidores son formulados para la protección de un metal en específico. Ejemplos son los compuestos heterocíclicos como el benzotriazol y sus derivados⁽⁸³⁾, el 2-mercaptobenzotriazol⁽⁸⁴⁾ y el 2-mercaptobenzimidazol⁽⁸⁵⁾ que se utilizan para inhibir la corrosión del cobre o aleaciones que tengan

como metal base al cobre en soluciones neutras. Algunos de los inhibidores mencionados mantienen su eficiencia por igual en soluciones contaminadas con iones sulfuro.

El tratamiento pre-pelicular con inhibidores orgánicos supone (94,50,75) que la resistencia a la corrosión del cobre y sus aleaciones, en soluciones neutras claramente depende de la naturaleza y propiedades de la película de la superficie. Este tratamiento para proteger temporalmente la superficie durante la transportación y el almacenamiento de los productos, asegurando una velocidad muy baja de corrosión. El tratamiento pre-pelicular de la superficie del metal con un inhibidor también permite reducir la concentración de inhibidor en la solución agresiva.

El mecanismo de acción de algunos de estos inhibidores se estudian por elipsometría^(80,81), espectroscopía ultravioleta visible e infrarrojo^(82,83), espectroscopía de fotoelectrón de rayos X (XPS)⁽⁴⁰⁾, espectroscopía del electrón de Auger (AES)⁽⁸⁵⁾ y técnicas electroquímicas^(88,84). Se da por supuesto que en medio neutro el benzotriazol es quimisorbido en la superficie del cobre⁽⁸⁶⁾. La protección eficiente con benzotriazol también se le puede atribuir a la formación de complejos poliméricos en la superficie⁽⁴²⁾. Dado que un complejo puede ser capaz de reforzar la película de Cu_2O la cual está usualmente sobre la superficie del metal.

-AGENTES QUELANTES COMO INHIBIDORES.

Los agentes quelantes son moléculas orgánicas que contienen al menos dos grupos funcionales polares disponibles para la formación de

enlaces coordinados con los cationes del metal. Encontramos a los grupos básicos como el $-NH_2$ o al nitrógeno heterocíclico y los grupos ácidos como el $-COOH$ o al $-SH$ en las reacciones de quelación. Como una consecuencia de la reacción de quelación las estructuras en resonancia estables son también empleadas, la estructura más estable consiste de cinco miembros en resonancia conteniendo al ión del metal^(10, 09).

El agente quelante actúa en la superficie activa eficientemente como inhibidor de la corrosión cuando se forman quelatos insolubles. En contraste, la formación de quelatos solubles pueden provocar la estimulación del ataque corrosivo.

Se proponen diferentes mecanismos de acción para explicar como los agentes quelantes funcionan como inhibidores. En algunos casos, el espesor y las características de la capa formada en la superficie en soluciones inhibidas por agentes quelantes pueden soportar una reacción de precipitación en la superficie del quelato formado entre el aditivo orgánico y el ión del metal disuelto. El espesor de la capa formada crea una barrera física obstaculizando el contacto entre el electrolito y la superficie del metal.

En presencia de una capa muy delgada en la superficie, es un mecanismo diferente de acción. Inicialmente se lleva a cabo la quimisorción del agente quelante, subsecuentemente, este agente interactúa consigo mismo y aún con los iones del metal enlazados en la red de cristal o con los iones de alrededor del metal en asociación con la película de óxido de la superficie. Varios agentes quelantes de superficie activa son utilizados como inhibidores de la corrosión para diferentes metales:

- Derivados del alcohol catecol, derivados de la sarcosina⁽⁶⁰⁾, aminas, grasas carboximetiladas y ácidos α -mercaptocarboxílicos para aceros.
- Azo compuestos⁽⁶¹⁾, como cuproferrón y ácido rubeánico para aleaciones de aluminio.
- Derivados azole y ácidos alquil ester de tioglicólicos para zinc y acero galvanizado.
- Derivados de oximas y quinolinas para cobre⁽⁶⁾.
- Derivados de cresolftalexón y timolftalexón para titanio en soluciones de ácido sulfúrico⁽⁶⁷⁾.

5.2.3 INHIBICION EN SOLUCIONES ALCALINAS.

Todos los metales cuyos hidróxidos son anfotéricos y cubren metales por óxidos protectores los cuales son agotados en presencia de álcalis son sujetos para el ataque caústico. La localización del ataque sobre los metales puede ocurrir en forma de picadura y de grieta.

Los datos de la inhibición reportados contra la corrosión pertenecen a metales como aluminio, zinc, cobre y hierro en soluciones alcalinas. Substancias orgánicas como taninos, gelatina, saponinas y agar-agar son frecuentemente utilizadas. Su acción consiste en cubrir un rango de pH estabilizando las capas de óxido anfotérico e hidróxido, así como también reparan los poros en las películas de óxido e hidróxido, disminuyen la velocidad de difusión del reactivo para la superficie y remueven los productos de corrosión de la superficie.

Sustancias tan simples como la tiourea, fenoles sustituidos, naftoles, β -dicetonas, 8-hidroxiquinolina y quinalizarina se reportan también como inhibidores eficientes en medios alcalinos.

5.3 INHIBIDORES PARA PROTECCION TEMPORAL.

Se puede obtener una protección eficiente al controlar el medio ambiente agresivo, es decir eliminar la humedad y los gases agresivos o por la introducción de un inhibidor en fase vapor. Este último es obviamente posible sólo en ambientes cerrados como por ejemplo en envases de sistemas en aerosol. El tratamiento de inhibición en fase vapor ofrece la ventaja de preseverar los objetos independientemente de la forma y estado de la superficie.

Gran cantidad de compuestos orgánicos han sido estudiados tanto como inhibidores por contacto o como inhibidores en fase vapor⁽⁸⁴⁾; estas sustancias principalmente pertenecen a las siguientes clases: a) aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y heterocíclicas; b) sales de aminas con ácidos carbónico, carbámico, acético, benzoico, nitroso y crómico; c) ésteres orgánicos; d) derivados nitro y e) alcoholes acetilénicos.

La acción inhibidora de estas sustancias presupone la presencia física de sus moléculas o sus partes activas sobre la superficie metálica. No hay problema para compuestos rociados en la superficie del metal en fase aceitosa o solvente. Para los inhibidores en fase vapor cuya acción está relacionada a su presión de vapor, es diferente el mecanismo de transporte para la superficie metálica. En el caso de compuestos orgánicos, como aminas, el inhibidor se evapora en una forma molecular no disociada. La reacción sucesiva con el agua y/o la reacción de disociación pueden tener lugar cuando el inhibidor este listo sobre la superficie del metal. Tal mecanismo de transporte fue considerado por Rosenfeld et al. ⁽⁸⁵⁾

para el nitrito dicitclohexilamina; ellos proponían una evaporación no disociada en la forma de un complejo molecular de amina teniendo dos enlaces de hidrógeno en la molécula. Sólomente escogieron la superficie metálica para que la difusión y convección del compuesto reactante pudiera reaccionar con el agua, liberando grupos protectores.

En contraste, un mecanismo de transporte disociativo fue propuesto por Baker ⁽⁹⁾ para el mismo compuesto. Este mecanismo se basa en el hecho de que del nitrito dicitclohexilamina, que es una sal de un ácido débil volátil y una base, la hidrólisis con la disociación es competitiva; como resultado se obtiene la liberación de la amina y el ácido nítrico el cual llega independientemente a la superficie del metal.

La acción de los inhibidores para las moléculas originales y los productos de descomposición pueden ser atribuidos al menos al primer estado, la adsorción sobre la superficie del metal ⁽¹⁰⁾. Este proceso de adsorción puede ser físico, o bien de naturaleza química.

Un intento para correlacionar la eficiencia de la inhibición con las características moleculares puede llevarse a cabo de acuerdo al fenómeno de adsorción que presenta, lo antes dicho compromete la disponibilidad electrónica del átomo o los átomos considerados como centros de reacción. En el caso de aminas, el átomo que normalmente se tiene que cuidar es el nitrógeno el cual actúa como centro de reacción, la densidad de carga electrónica es fundamentalmente importante. Como un ejemplo, se presenta a las aminas alifáticas y ciclo alifáticas que tienen una eficiencia superior de inhibición que aquellas sustancias aromáticas con similar presión de vapor ⁽¹¹⁾.

El problema por el cual pueden ser enlazadas estructuralmente para inhibir son sus características específicas de acción sobre diferentes metales. Generalmente, los compuestos que son eficientes en la prevención del ataque atmosférico sobre los metales ferrosos no tiene un efecto análogo sobre los materiales no ferrosos, por lo general el proceso de corrosión se ve acelerado, como en el caso de algunas aminas que actúan sobre el cobre.

La variedad de técnicas electroquímicas adoptadas para estudiar y monitorear el fenómeno de corrosión también contribuye a la interpretación de los mecanismos de acción de los inhibidores. En la tabla 5.1 se observa la clasificación química de los inhibidores de la corrosión para soluciones acuosas en envases de hojalata.

· TABLA 5-1.

Clasificación química de los inhibidores de la corrosión.

(para soluciones acuosas en envases de hojalata).

INHIBIDORES ANODICOS	INHIBIDORES CAT/ANOD	INHIBIDORES CATODICOS	OTROS INHIBIDORES
<p>IONES estaño (como $[Sn(OH)_2]^{2-}$ y Sn^{2+} etc. Oxidos estanosos (SnO) y oxido estánico (SnO_2) Fosfatos, como HPO_4 y H_2PO_4 u otras mezclas Carbonato, como CO_3 y HCO_3 ó mezclas. Nitratos, NO_2 Cromatos (CrO_4^{2-}) en pH = 7.0 - 8.5. Molibdatos ($Mo_7O_{24}^{4-}$ y $Mo_8O_{26}^{4-}$ a pH = 1.5 - 7.2 MoO_4 a pH = 7.2 - 11.5 Silicatos (como $[SiO_2(OH)_2]^{-}$) Benzoatos ($C_6H_5CO_2^-$) a pH = 6.5 - 11.5 Boratos como $B_4O_7^{2-}$.</p>	<p>Cocodietanolamina y otras dialcanolaminas. Cocodietanolamida (normal) y otras alcanolamidas normal. Octilamina Morfolina Ciclohexilamina Varias imidazolinas Piperidina Benzotriazol Trietanolamina (TEA) Diciclohexilamonio, nitrato Tiourea Formaldehido Hidróxido (OH^-)</p>	<p>Lauroilsarkosinato de sodio y otras sarkosinatos. Estearato de sodio y otras sales de ácidos grasos. Hexametileneimina. N - aquil - γ^A - hidroxibutramida (como butoxine a pH mayor a 8. Hexametafosfato, como ($NaPO_3$)_n meta-fosfato pH = 6.5 - 7.0 Gelatina (de bajo punto isoelectrico a pH = 4.7) 2-mercaptobenzotiazol Hexametilene tetramina</p>	<p>Silicones volátiles. Nitrometano y otros nitroalcanos. Aminas neutralizadas alquilacidfosfatos. Ciertos esteres, especialmente los esteres reducidos. Alcohol propargilo. Epoxol 9 - 5. Desoxigenadores como sulfitos e hidrazina.</p>

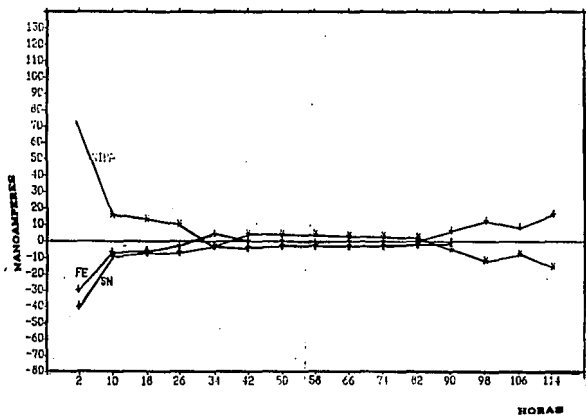
Ref. (29).

5.4 ESTUDIOS REALIZADOS PARA INHIBIR LA CORROSION EN LOS SISTEMAS EN AEROSOL.

En la actualidad las compañías dedicadas a la fabricación de envases de sistemas en aerosol han desarrollado varias pruebas contra la corrosión de éstos procurando obtener un envase que sea seguro y compatible con las diferentes formulaciones. Estas pruebas no consideran la corrosión por la fase vapor o los efectos en el envase por la cantidad de revestimiento en el envase. Algunas de estas pruebas se realizan en menos de 24 horas pero las pruebas más sofisticadas y confiables únicamente son continuas por 72 a 120 horas, para alcanzar cierto equilibrio entre el hierro (Fe), el estaño (Sn), el segmento de soldadura y los electrodos en la célula. La magnitud y polaridad de la respectiva corriente da la impresión de características galvánicas de los productos concentrados, en los aerosoles el propelente contribuye en éste efecto (como en el caso con el dióxido de carbono).

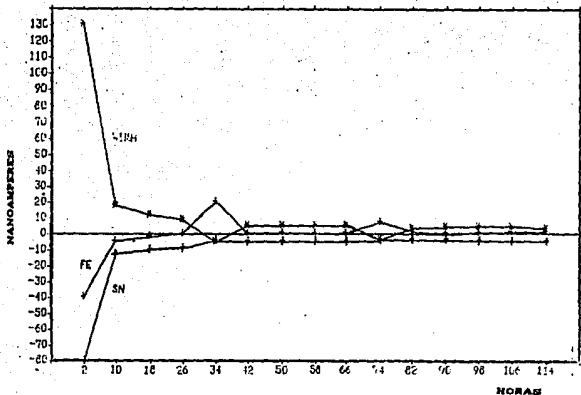
En las gráficas 5-1 y 5-2 ^(*) se presentan los resultados de una prueba típica de inhibición de 114 horas de un desinfectante con alcohol y desodorante concentrado. Con el nivel normal de 0.05% de nitrito de sodio el estaño se pasiva y el hierro y el material de soldadura se polarizan con el ataque preliminar sobre la soldadura. Cuando comercialmente se produjo esta formulación fue considerado tener un control estricto con la temperatura ya que con el calor se producían perforaciones en la soldadura. Si el nitrito de sodio se incrementaba a 0.10% el estaño continuaba en sacrificio, después los otros dos elementos se pasivaban. La amplia producción del inhibidor

al 0.10% en las fórmulas cubrieron lo que en años pasados no compatibilizaban con los problemas actuales. Tiempo después las pruebas de la corrosión galvánica se consideraron predictivas y útiles para determinar qué formulación se colocaba en el envase de prueba, para la mayoría de los productos acuosos ellos podían estar mejor al 95% exactamente si para llenarlos se utilizó un registro de



GRAFICA 5-1
 Prueba de inhibición normal para un desinfectante
 durante 114 horas con 0.05% de NaNO_2 .

ref. (9). Courtesy of the United States Can Company (Elgin, IL).



GRAFICA 5-2

Prueba de doble nivel de inhibición para un desinfectante durante 114 horas con 0.10% de NaNO_2 .

Ref. (8). Courtesy of the United States Can Company (Elgin, IL).

120 horas. En algunos casos la confianza se perdió, donde los polímeros y los ingredientes pulverizados estaban presentes, o donde ciertas especies químicas también se encontraban notablemente como el lauril sulfato y sus análogos. Por algún tiempo el desarrollo fue lento o los efectos latentes podían volverse importantes como la aceleración de la corrosión, la formación gradual de la película de herrumbre, el levantamiento del revestimiento interno o la exposición del cobre en la fórmula que resultan de la fatigosa

actividad.

Los shampoos para alfombras y tapetes, limpiadores de ventanas y algún otro producto en aerosol frecuentemente se formulan con lauril sulfato de sodio con muy buenos resultados. Algunas cremas de afeitar también utilizan este ingrediente. Por razones no completamente comprendidas éste tiene una actividad muy marcada, frecuentemente es más agresivo a temperaturas menores a 37° C que a temperaturas mayores. Por el contrario una gran cantidad de lauroil sarkosinato de sodio (inhibidor catódico) es frecuentemente adicionado para controlar y minimizar la corrosión, mas invariablemente también, la introducción accidental de 0.5 a 2.0 ppm de promotores de la corrosión tales como el ión cloro o el ión cobre pueden inducir vigorosamente la picadura e incluso perforar los envases de aluminio y hojalata. En las cremas de afeitar el estearato de sodio y palmitato, laurato de trietanolamina y miristato y otras sales de ácidos grasos son inhibidores muy efectivos.

Hay pocas formulaciones donde la hidrólisis de algunos ingredientes pueden causar la producción de ácido, teniendo como resultado la corrosión en el sistema. Por ejemplo el polivinilacetato (PVA) es utilizado en varios productos, éste lentamente se hidroliza para producir alcohol polivinílico y ácido acético.

También la galvanoplastia puede ser considerada como el inhibidor más importante de la corrosión para los envases de acero de los sistemas en aerosol, la delgada capa hecha de cristales rectangulares de FeSn₂ cuando se realiza la galvanoplastia, logra que el acero tenga mayor brillantez y menor porosidad. La dureza del FeSn₂ es más noble que cualquier otro compuesto que contenga Fe o

Sn. En algunos casos ésta capa puede promover la corrosión de los subyacentes granos ferríticos a causa de la acción galvánica. El pre-recubrimiento del acero con una capa muy delgada (0.001mm) de níquel y estaño antes de la galvanoplastia o con estaño, reduce la cantidad y modifica la estructura del FeSn₂. Pruebas que realizó el Tin Research Institute en 1965 indicaron que se incrementó con esto cuatro veces la resistencia a la corrosión.

Por lo que para compensar la posibilidad de la corrosión acelerada en determinadas zonas del metal, se puede hacer:

a) Un tratamiento de pasivación con sustancias alcalinas como cromatos o fosfato-cromato.

b) Formar películas de óxido estánico (SnO₂) con un grosor de 0.0001 mm.

c) Cuidar el exterior del envase de hojalata en zonas en que la humedad relativa es menor del 85%.

d) Reparar la película afectada por la oxidación anódica.

e) Aplicación de esmaltes en el envase.

f) Cambiar la relación de la fuerza electromotriz normal.

g) Adición de inhibidores químicos para la corrosión.

En algunos casos la combinación de inhibidores es más efectiva que el uso de uno sólo, por ejemplo la mezcla de nitrato de sodio y morfolina tiende a ser más efectiva, aunque puede ocurrir la formación de un carcinógeno, la morfolina-N-nitrosoamina.

6 CONCLUSIONES.

A pesar de que el fenómeno de la corrosión y su inhibición en los sistemas en aerosol es de gran importancia, la bibliografía reporta poca información de la misma por lo que sería conveniente que a partir de la compilación bibliográfica realizada se plantearán más estudios al respecto con el fin de poder contar con mayor información sistemática y metodológica del tema.

Al organizar la información de los sistemas en aerosol de acuerdo a los componentes (propelente, disolventes, ingredientes activos etc.) y envases (aluminio y hojalata), conocemos en que consisten dichos sistemas y vemos que factores contribuyen en el fenómeno de corrosión. Entendiendo que la corrosión en los envases de los sistemas en aerosol es una de las mayores razones por las que se tiene un tiempo de vida corta de anaquel, porque la corrosión de picadura es la más frecuente en dichos sistemas.

Se reconoció a los inhibidores de la corrosión de los sistemas en aerosol de acuerdo al medio (pH) y su clasificación química:

- 1) En un medio ácido el ataque puede ser inhibido por un extenso número de sustancias orgánicas, como hidrocarburos con triple enlace, alcoholes, sulfóxidos etc.
- 2) En medios casi neutros se puede hacer uso de inhibidores inorgánicos, orgánicos o bien agentes quelantes.
- 3) En medios alcalinos sustancias orgánicas como taninos, saponinas y agar - agar son frecuentemente utilizadas por su excelente eficiencia.

Con respecto a la clasificación química se considera a la

corrosión como un proceso de naturaleza electroquímica, en donde la inhibición reduce la velocidad de las reacciones parciales electroquímicas (oxidación anódica y/o reducción catódica), en consecuencia se tienen inhibidores anódicos, catódicos y mezclas.

Una aproximación práctica para inhibir la corrosión en los sistemas en aerosol es hacer una evaluación cuidadosa de los ingredientes, especificaciones del envase, así como del sistema seleccionado como inhibidor las cuales cubran con un buen control de calidad para el producto.

En los pocos estudios que se han realizado los resultados obtenidos reportan muy buena estabilidad del sistema en aerosol durante el almacenamiento y vida de anaquel en ambientes agresivos.

7 BIBLIOGRAFIA Y HEMEROGRAFIA

- 1.- Aerosol Guide. Aerosol Division Chemical Specialties Manufactures Association. (CSMA) Inc. 6th. ed. March (1971).
- 2.- Aerosol market report. Du Pont Company, (1974).
- 3.- BAKER, H. R. Ind. Eng. Chem. , 46 : 2592 (1954).
- 4.- BAKER, S. G., I. C. Rhodes. Modern pharmaceuticals. Ed. Marcel Dekker Inc. New York. (1980). 509p.
- 5.- BEARD, W. C. Aerosols: science and technology; "valves". Interscience Publishers, Inc. New York, (1961).
- 6.- BOCKRIS, J. M., Amulya K. A. Reddy. Modern electrochemistry: an introduction to a interdisciplinary area. Plenum Pres. New York. (1977). Vol. 2. p.1121 - 1287.
- 7.- BRASHER, D. M., A. D. Mercer. Br. Corros. J. , 3 : 120, 130, 136, 144. (1968).
- 8.- BRUNDRD, C., G. Trabaneli and F. Zucchi. Proc. 4th Eur. Symp. Corros Innibitors., Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez V. Suppl 6, 443, (1975).
- 9.- BRUNDRD, C., F. Zucchi, M. Maja and P. Spinelli. Proc. 5th Eur. Symp. Corros. Inhibitors., Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez V. Suppl. 7, 977 (1980).
- 10.- CIGNA, R. and G. Gusmano. Br. Corros. J. , 14 : 223 (1979).
- 11.- Corrosion. General physics corporation. USA, (1981).
- 12.- COTTON, J. B. and R. B. Sholes. Br. Corros. J., 2 : 1 (1967).

- 13.- CRAIGE, S. T. The science and technology of aerosol packaging: "aluminium containers". John Wiley and Sons Inc. New York, (1974).
- 14.- DAVIES, D. E., Q. J. Mslaiman. Corros. Sci. 11 : 671 (1971).
- 15.- DEAN, B. R. Modern colloids: an introduction to the physical chemistry of large molecules and small particles. D, Van Nostrand Company Inc. New York, (1948). 303p.
- 16.- EVANS, U. R. In the corrosion and oxidation of metals. Ed. Ward Arnold, London, 1960, 1st. supplementary volume, 1968; 2nd. supplementary volume, (1976).
- 17.- FISHER, M. Z. Phys. Chem. (Leipzig). 258 : 897, 987. (1977).
- 18.- FISHER, M. Z. Phys. Chem. (Leipzig). 260 : 121. (1979).
- 19.- FONTANA, M. G. and N. D. Greene. Corrosion engineering. 2.ed. Mc Graw Hill Co. New York. (1978). 391p.
- 20.- FORESMAN, R. A. Aerosols: science and technology, "the metal containers". Interscience Publishers Inc. New York, (1961).
- 21.- FOX, P. G., G. Lewis and P. J. Boden. Corros. Sci. 19 : 457 (1979).
- 22.- FULTON, R. A. and S.A. Rohwer. Soap Sanit. Chem. 25 : 122 February, (1949).
- 23.- GIGGARD, E. D. Aerosol age. 6 : 20 March, (1961).
- 24.- GOODHUE, L. D. Ind. Eng. Chem. 34 : 1456 December, (1942).
- 25.- GOODHUE, L. D. and W. N. Sullivan. U. S. Patent 2321023. (1943).

- 26.- HENTHORNE, M. "Fundamentals of corrosion". Chemical Engineering. May (17) (1971). p. 127 - 132.
- 27.- HENTHORNE, M. "Control the process and control corrosion". Chemical Engineering. October (18) (1971). p. 139 - 147.
- 28.- HERZKA, A. International encyclopedia of pressurized packaging (aerosols). Pergamon Press, Elmsfor N. Y. , (1966).
- 29.- INEGI. (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática). Encuesta Industrial Mensual Diciembre de 1992. México, D. F. (1993).
- 30.- JINGENSON, B. M. y E. S. Straumanis. Compendio de química coloidal. 2ed. Compañia Editorial Continental S. A. México, D.F. (1962). 602p.
- 31.- JOHNSEN, M. A., W. E. Dorland and E. K. Dorland. The aerosol handbook. Wayne E. Dorland Co. Caldwell New Jersey, (1972).
- 32.- LA QUE, F. L., T. P. May and H. H. Uhlig. Corrosion action. The International Nickel Company Inc. (1955).
- 33.- LA QUE, F. L. and H. R. Copson. Corrosion resistance of metals and alloys. 2 ed. Reinhold Publishing Corp. New York. Chap. 13 (1963).
- 34.- LEIDHEISER, H. and I. Suzuki. J. Electrochem. Soc. 128 : 242 (1981).
- 35.- LEWIS, G. Corrosion. 38 : 119. (1982).
- 36.- MANSFELD, F., T. Smith and E. P. Parry. Corrosion. 27 : 289 (1973).
- 37.- MANSFELD, F. and T. Smith. Corrosion. 29 : 105 (1973).

- 38.- MANSFELD, F. Corrosion mechanism. Ed. Marcel Dekker Inc. New York. (1983). 455p.
- 39.- MARK, F. H., F. D. Othmer. Encyclopedia of chemical technology. 3ed. John Wiley and Sons Inc. USA, (1978). Vol. 1.1
- 40.- MARSHALL, A. Corrosion/81. National Association of Corrosion Engineers. Houston, (1981). paper 192.
- 41.- MAYNE, J. E. and C. L. Page. Br. Corros. J. 10 : 99 (1975).
- 42.- McCAFFERTY, In corrosion control by coatings. (H. Leidheirser Jr. ed.) Science Press Princenton, (1979). p. 279.
- 43.- McCLELLAND, J. S. Personal communication. Continental Can Company. USA. (1993). p. 20.
- 44.- McGOVERN, E. R., J. H. Fales and L. D. Googhue. Soap Sanit Chem. 19 : 99. September, (1943).
- 45.- MERCER, A. D. In corrosion. L. L. Shreir, ed. Vol. 2 Newnes-Butterworths. London, (1976). p. 182.
- 46.- MORITO, N. and W. Suetaka. Corross. Sci. 19 : 709 (1979).
- 47.- NOM - EE - 92 - 1980. Envase y embalaje - vidrio - envases en aerosol no recubiertos - especificaciones. (SECOFI).
- 48.- NON - EE - 97 - S - 1980. Envases de hojalata cilindricos sanitarios para contener alimentos - medicion de defectos. (SECOFI).
- 49.- NOTOYA, T. and J. W. Poling. Denki Kagaku. 47 (10) : 592 (1979).
- 50.- NOTOYA, T. and J. W. Poling. Corrosion. 35 : 193. (1979).

- 51.- OBARSKI, H. The science and technology of aerosol packaging: 'steel aerosol containers'. John Wiley and Sons Inc. New York, (1974).
- 52.- OHSAWA, M. and W. Suetaka. Corros. Sci. 19 : 709 (1979).
- 53.- OSTWALD, W. Kolloid Z. 1332 (1906).
- 54.- PAGE, C. L. and J. E. Mayne. Corros, Sci. 12 : 679. (1972).
- 55.- PARMELEE, H, M. and R. C. Downing. Soap. Sanit. Chem. 26 (1950). CSMA 2 (Freon^R Aerosol Report A - 19).
- 56.- PARROTT, E. L. Pharmaceutical technology fundamental pharmaceuticals. Ed. Burgess Publishing Company, Minn. USA. (1970) p. 415.
- 57.- PERRY, H. and H. Chilton. Perry manual del ingeniero químico. 2 ed. Ed. Mc Graw Hill. Mexico (1982). Vol II.
- 58.- POLING, G. W. Corros Sci. 10 : 359. (1970).
- 59.- Pressurized products survey. Chemical Specialties Manufacturers Association. (CSMA). May. (1975).
- 60.- Pressurized products survey. Chemical Specialties Manufacturers Association. (CSMA). May. (1976).
- 61.- RDOT, M. Proc. 38th. Mid Year Meet. Chem Spec. Manuf. Assoc. 53 May, (1952).
- 62.- ROSENFELD, I. L. In corrosion inhibitors. Ed. Mc Graw Hill. New York. (1981).
- 63.- ROSENFELD, I. L., V. P. Persiantseva and P. B. Terentief. Corrosion. 20 : 222t (1964).

- 64.- SANDERS, A. P. Handbook of aerosol technology. 2 ed. Robert H. E. Krieger Publishing Company. Malabar Florida. (1980).
- 65.- SANDERS, A. P. Soap. Chem. Spec. 41 : 117 December (1965) Freon^R Aerosol Report A - 64.
- 66.- SCHIWETZER, P. A. Corrosion and protection handbook. 2 ed. Marcel Dekker Inc. New York, (1989). 660p.
- 67.- SCHMITT, G. Br Corrosion J. 19 : 165 (1984).
- 68.- SCHWABE, K. Dechema monogr. 45 : 273 (1962).
- 69.- SCIARRA, J. J. and L. Stoller. The science and technology of aerosol packing. Ed. Niley., New York. (1974).
- 70.- SHEPHERD, H. R. Aerosol: science and technology. Wiley Inters Science., New York. (1961).
- 71.- SINCLAIR, D. Handbook on aerosols. Washington, D. C. (1930). p.64.
- 72.- SLABAUGH, W. H. "Corrosion", Journal of Chemical Education. 51 (4) (1974). p. 218 - 220.
- 73.- SNEED, M. C. and J. L. Maynard. General inorganic chemistry. 2ed. D. Van Nostrand and Company Inc. Princeton N. J. Chap. 8 (1942).
- 74.- SPELLER, F. N. Corrosion causes and prevention. Ed. Mc Graw Hill Book Co. New York, (1951).
- 75.- SPINELLI, R., M. Maja., G. Brundro and G. Trabenelli. Werkst Korros. 31 : 918 (1980).
- 76.- SULLIVAN, W. M., L. D. Goodhue and J. H. Fales. J. Econ. Ent. 3548 February, (1942).

- 77.- SWINKELS, J. J. *Electrochem Soc.* 111 : 736 (1964).
- 78.- Technical Brochure, "Aerosol containers, materials and capacities. American Can Company. November, (1973).
- 79.- THOMAS, J. G. In corrosion. L. L. Shreir ed. Vol.2 Newnes-Buttaworths, London, (1976). p.18.3
- 80.- THOMAS, J. G. Proc. 5th. Eur. Symp, Corros. Inhibitors. Ann Univ. Ferrara, N. S., Sez. V. Suppl. 7. 453 (1980).
- 81.- TIRBONOD, F. and C. Fraud. *Corros. Sci.* 18 : 139. (1978).
- 82.- TRABANELLI, G. and V. Carassiti. In advances in corrosion science and technology. Ed. Fontana. New York. (1970). Vol. 1 p. 147.
- 83.- TRABANELLI, G., F. Zucchi., G. Brunoro and V. Carassiti. *Werkst Korros.* 24 : 602. (1973).
- 84.- TRABANELLI, G. and F. Zucchi. In proceedings corrosion week '74. L. Prockl ed. DMKDK - Technoinform, Budapest, (1974). p .289.
- 85.- TRABANELLI, G., A. Fiegna and V. Carassiti. *Trib. Cebedeau.* no. 288, (1967).
- 86.- UHLIG, H. H. *The corrosion handbook.* John Wiley and Sons Inc. New York, (1948). 1188p.
- 87.- UHLIG, H. H. *Corrosión y control del corrosión.* Jonh Wiley and Sons Inc. Bilbao, (1979). 393p.
- 88.- WALKER, R. *Corrosion.* 31 : 97 (1975); 32 : 339, 414 (1976).

- 89.- WEISER, B. Harry. A textbook of colloid chemistry. 2 ed. John Wiley and Sons Inc. New York, (1956). 444p.
- 90.- WEISSTUCH, A., D. A. Carter and C. C. Nathan. Mater. Prot. Perform. 10 (4) : 11 (1971).
- 91.- WEST, C. W. Aerosol age. 6 : 20 (March, 1961).
- 92.- WEST, M. J. Corrosión y oxidación fundamentos. Ed. Limusa. Mexico (1986). 285p.
- 93.- ZECHER, D. C. Mater Perform. 15 (4) : 33 (1976).
- 94.- ZUCCHI, F., G. Brunoro and G. Trabaneli. Werkst Korros. 28 : 834 (1977).
- 95.- ZUCCHI, F., G. Brunoro and M. Zucchini. Mater Chem. 3 : 91 (1978).