

3
reg



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

BANCO DE MEXICO
FAC. DE QUIMICA

"IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA COMO UNA HERRAMIENTA EN LA EVALUACION DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS PARA EL INTERIOR DE LATAS DE CONSERVAS".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
MARTINIANO CASTILLO VALERIANO



MEXICO, D. F.

1996

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

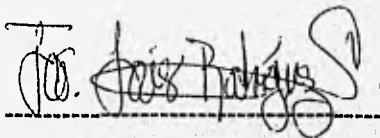
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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.

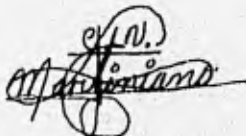
JURADO ASIGNADO:

Presidente: Prof. Miguel Saloma Terrazas.
Vocal: Prof. Antonio Huerta Cerdán.
Secretario: Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez.
1er. Suplente: Prof. Carlos Rodríguez Rivera.
2do. Suplente: Prof. Jorge Antonio González Sánchez.

Sitio donde se desarrollo el tema: *Laboratorio de corrosión,
Edificio "D", Facultad de Química, U.N.A.M.*



Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez.
Asesor del tema.



Martiniano Castillo Valeriano.
Sustentante.

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

- Agradezco a Dios por haberme dado una familia tan linda y guiarme por el camino de la verdad.

- A la U.N.A.M. por darme la oportunidad de estudiar una carrera universitaria en sus instalaciones.

- (+) A la memoria de mi madre **Ma. Luisa Valeriano García**, que me apoyó y me ayudó mientras el creador se lo permitió.

Madre te doy gracias por aquellos consejos que me dabas cuando solía estar desconsolado, tú me alentabas y me ayudabas a levantarme de esos golpes tan duros que da la vida.

Madre desde tu partida, en casa hay un hueco que ninguna persona podrá llenar. Ahora me doy cuenta demasiado tarde de la falta que me haces; simplemente nunca te olvidaré y doy gracias a Dios porque no te defraudé, y de eso debes estar orgullosa. Este trabajo lo realice en honor a ti.

¡Cómo anhelaría que estuvieras en estos momentos!, pero yo se que lo estás haciendo desde algún rincón cerca del cielo.

Dios cuídala y protégela, ya que algún día no muy lejano volveremos a estar juntos como un tiempo atrás ocurrió.

¡Gracias Madre, te llevo en un rincón de mi corazón!.

- A mi padre **Victor Castillo Castillo** por el apoyo que me brindó.

- A mis hermanos: **Sofía Castillo V., Ma. Luisa Castillo V. y Pablo Castillo V.**, por ayudarme moral y económicamente, a llegar al fin de un camino tan largo y a cumplir una de mis metas tan anteladas por mí, simplemente sin ese gran apoyo que me brindaron desinteresadamente yo no hubiera podido realizarme como profesionalista que ahora lo soy.

¡Gracias hermanos!.

- A mis hermanos: **Ma. De La Gracia Castillo V. y José Nicolás Castillo V.** por esos momentos tan bellos que vivimos cuando fuimos estudiantes, y espero que podamos seguir compartiendo aquellos felices momentos, pero ahora como profesionalistas.

- Al **Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez**, por el tiempo que me regaló para dirigir este trabajo. Gracias Francisco por confiar en mi persona y haberme brindado tu computadora.

Lo más difícil que hay en la vida es dedicar un gran tiempo a la sabiduría; don que Dios te dió algún día y ojalá siga por toda tu vida.

Por los conocimientos que me regalastes, tu amistad y dedicación te doy mil gracias de todo corazón.

- A los profesores:

. **Dr. Joan Genescá Llongueras**

. **I.Q.M. Carlos Rodríguez Rivera.**

. **Q.F.B. Juan Diego Ortiz Palma Pérez.**

Por su ayuda y apoyo a la realización de esta tesis.

- A mis grandes cuatuchos: **Iván Galán, Oscar García, José Francisco Cortéz, José Navarrete, Ignacio Macias, Luis Gonzaga, Juan José, Noel Menera, Hugo Armando Mosqueda y Carlos Poblano** por los grandes momentos que vivimos y brindarme su amistad.

- A todos mis compañeros de la generación **I.Q.M.-91.**

- A la familia Rogel Martínez, en especialmente a ti **Isabel Rogel Martínez** por tu apoyo y comprensión.

INDÍCE

INTRODUCCIÓN.....	8
OBJETIVOS.....	10
CAPÍTULO 1 - Fundamento Teórico.....	11
1.1 Norma Oficial Mexicana.NOM-EE-10-S-1980.....	11
1.1.1 Objetivo y campo de aplicación.....	11
1.1.2 Definiciones.....	11
1.2 Norma Oficial Mexicana.NOM-EE-97-S-1980.....	15
1.2.1 Objetivo y campo de aplicación.....	15
1.2.2 Definiciones.....	15
1.2.3 Clasificación de defectos.....	15
1.2.4 Método de prueba.....	18
1.3 Agresividad de los alimentos.....	20
1.3.1 Adición de ácidos.....	21
1.3.2 Dióxido de azufre.....	23
1.3.3 Agentes oxidantes.....	23
1.3.4 Antibióticos.....	24
1.3.5Sales y azúcares.....	24
1.3.6 Nitratos y Nitritos.....	25
1.3.7 Otros conservadores químicos.....	25
1.3.8 Corrosión del contenedor de los alimentos.....	26
1.4 El envasado de los alimentos.....	27

1.4.1 Materiales empleados en la fabricación de los botes.....	27
1.4.2 Fabricación de los botes.....	32
1.4.3 El enlatado de los alimentos.....	32
1.5 Impedancia.....	35
1.5.1 Concepto de Impedancia.....	35
1.5.2 Circuito equivalente para un metal no pintado y/o recubierto.....	41
1.5.3 Modelo de circuitos equivalentes de metal pintado y/o recubierto.....	43
1.5.4 Inclusión de la Impedancia de Warburg.....	44
1.6 Recubrimientos de las latas para conservas.....	45
1.6.1 Recubrimientos vinílicos.....	46
1.6.2 Recubrimientos fenólicos.....	47
1.6.3 Recubrimientos epóxicos.....	48
1.6.4 Recubrimientos oleoresinosos.....	49
CAPÍTULO 2.- Desarrollo Experimental.....	50
2.1 Sustrato.....	50
2.2 Recubrimientos empleados.....	51
2.3 Diseño de las celdas electroquímicas.....	51
2.4 Soluciones electrolíticas.....	52
2.4.1 Cálculos.....	53
2.5 Métricas de Impedancia.....	54
2.6 Evaluación visual.....	57
2.6.1 Evaluación del grado de oxidación en la superficie del acero pintado.....	58

2.6.2 Evaluación del grado de ampollamiento de pinturas.....	58
CAPÍTULO 3.- Resultados Obtenidos.....	60
3.1 Resultados obtenidos de la evaluación visual.....	60
3.2 Diagramas de Impedancia.....	60
3.2.1 Con solución al 3% de cloruros.....	60
3.2.2 Con solución Buffer(pH=3.33).....	61
3.3 Resultados en tablas y diagramas de resistencias y capacitancias.....	62
3.3.1 Resultados de las probetas con solución al 3% de cloruros.....	75
3.3.2 Resultados de las probetas con solución Buffer(pH=3.33).....	79
CAPÍTULO 4.-Análisis de Resultados.....	84
4.1 Análisis de la evaluación visual.....	84
4.2 Análisis de resultados de las probetas con solución al 3% de cloruros.....	85
4.3Análisis de resultados de las probetas con solución Buffer(pH=3.33).....	86
CAPÍTULO 5.- Conclusiones.....	88
BIBLIOGRAFÍA.....	89

INTRODUCCIÓN

Las latas que se emplean para almacenar alimentos y/o bebidas, contienen en su interior recubrimientos específicos para que el metal con que han sido elaboradas éstas, no reaccione con dichos contenidos e intoxiquen a la gente que los ingiera; cuando hay interacción del alimento con la lata tiende a llevarse a cabo una reacción de carácter electroquímico, actuando el alimento como un electrólito. Esta reacción puede verse favorecida por muchos factores, algunos de ellos son:

- La temperatura del enlatado y almacenamiento.
- Poco cuidado en el manejo de las latas provocando abolladuras en éstas.
- El pH del alimento.
- Una mala aplicación del recubrimiento en la hojalata
- Porosidad del recubrimiento.
- Agresividad del alimento hacia el recubrimiento-contenedor.

Algunas consecuencias que suelen darse en el proceso de corrosión de la hojalata con el alimento son:

- Cambios en el olor, sabor y color de los alimentos.
- Degradación del esmaltado en la hojalata.
- incorporación de iones metálicos(característicos de la composición de la hojalata) al alimento, como el estaño, plomo e hierro principalmente.

En el presente trabajo se determinó la degradación de esos recubrimientos aislantes con el paso del tiempo, para ello se usó una técnica electroquímica de bajo campo como lo es la Impedancia, ella permitió calcular perfectamente el deterioro de la capa

protectora de los contenedores. Para la aplicación de la técnica, se tuvo que construir tres probetas (por cada solución electrolítica utilizada) con muestras de latas que se les aplicó el esmaltado industrialmente, aplicándoles la técnica de Impedancia diariamente durante un tiempo determinado (aproximadamente 25 días). Los resultados que se obtuvieron de esta experimentación son a base de diagramas de Nyquist y Bode. Los diagramas de Nyquist se mostraron como mitades de círculos, debido al barrido de frecuencia que se efectuó, estos semicírculos fueron por lo regular dos (no descartando un tercero) característicos de la capa protectora y la doble capa del metal. Los resultados obtenidos de los diagramas de Nyquist y Bode se visualizan en tablas y gráficas. En tablas son con base a R_1 y R_2 (diámetros del primero y segundo semicírculo), C_1 y C_2 (capacitancias del primero y segundo semicírculo). En las gráficas se presentaron con base en R_1 - R_2 vs tiempo (diámetros del primero y segundo semicírculo, respectivamente, contra el tiempo), C_1 y C_2 vs tiempo (capacitancias del primero y segundo semicírculo, respectivamente, contra el tiempo), las cuales permitieron visualizar perfectamente el deterioro de los recubrimiento y en algunas ocasiones proporcionaron información de la velocidad de corrosión de la lata.

Se realizó una evaluación visual tomando como referencias las normas D610-85 ("evaluación del grado de oxidación en la superficie del acero pintado") y D714-87 ("evaluación del grado de ampollamiento de pinturas") para analizar mejor el estado de la capa aislante.

De las tres probetas y en el tiempo bajo estudio; las probetas uno y dos con un recubrimiento fenólico y vinílico, respectivamente, no presentaron averiación alguna, en cambio la probeta tres con un recubrimiento fenólico sufrió daño.

OBJETIVOS

- Conocer la importancia que tienen los conservadores químicos adicionados a los alimentos hacia el sistema metal-recubrimiento.
- Caracterizar las interfaces equivalentes metal-solución y metal-recubrimiento.
- Determinar los circuitos eléctricos equivalentes que permitan representar apropiadamente a las interfases metal-solución y metal-recubrimiento.
- Evaluar la degradación de los recubrimientos aplicados industrialmente a latas que se utilizan para almacenar alimentos y/o bebidas, utilizando una técnica electroquímica de bajo campo como lo es la IMPEDANCIA.
- Dar a conocer la importancia que tiene el método de análisis de resultados de IMPEDANCIA.

CAPÍTULO I FUNDAMENTO TEÓRICO

En este capítulo se presenta un breve panorama teórico de los alimentos enlatados, desde su envase metálico hasta el tratamiento final del producto; además de presentar los conceptos básicos de la técnica de Impedancia.

El fundamento teórico comienza con dos normas oficiales mexicanas (NOM-EE-10-S-1980 Y NOM-EE-97-S-1980), las cuales proporcionan información acerca de la manufactura de las latas de conservas, así como de los defectos que éstas pueden presentar. Después se presenta una visión general de los compuestos químicos más comunes que suelen adicionarse a los alimentos con el fin de preservarlos en buen estado durante el período de almacenamiento hasta su consumo, y cómo actúan estos agentes químicos hacia el contenedor metálico. Siguiendo con unos conceptos básicos de Impedancia Electroquímica y por último se ofrece un breve panorama de los recubrimientos más utilizados industrialmente en las latas de conservas.

1.1 NORMA OFICIAL MEXICANA. NOM-EE-10-S-1980. ENVASE Y ENVALAJE. ENVASES METÁLICOS PARA ALIMENTOS. TERMINOLOGÍA

1.1.1.- Objetivo y campo de aplicación.

Esta Norma Oficial establece los términos empleados en la industria de los envases metálicos destinados a los contenedores de alimentos.

1.1.2.- Definiciones.

Para los efectos de esta Norma se establecen las siguientes definiciones:

1.1.2.1.-Acero.-Hierro que contiene pequeñas cantidades de carburo, que posee elasticidad, dureza y otras propiedades mecánicas.

1.1.2.2 Aleación.- Compuesto metálico formado por dos o más metales.

1.1.2.3 Aleación-Termo.-Liga de aproximadamente 80% de plomo y 20% de estaño.

1.1.2.4 Altura.-Medida exterior del envase tomada desde el borde inferior hasta el borde superior expresada en milímetros.

1.1.2.5 Asa.- Pieza unida al envase que sirve para facilitar su manejo.

1.1.2.6 Barniz.- Disolución de aceite secante, resinas y otros materiales en un líquido volátil, que después de haber sido aplicado sobre una lámina y al evaporarse el disolvente a temperatura y tiempo determinado, deja una película protectora que impide el ataque físico o químico a la lámina del envase.

1.1.2.7 Barniz Sanitario.- Producto que cumple con lo señalado en 1.1.2.6 y cuyas características son:

Ser inocuo, no ceder sus componentes, no ceder partículas extrañas, no ceder otros sabores extraños.

1.1.2.8 Bote.-Recipiente de lámina que puede tener en su sección transversal forma circular, cuadrangular, rectangular, ovalada u otras.

1.1.2.9 Capacidad.- Volúmen o masa expresada en gramos de agua destilada a 293 K (20 C) contenidos en el envase lleno y cerrado.

1.1.2.10 Cierre.- Unión de la tapa o fondo con el cuerpo del envase.

1.1.2.11 Cierre hermético.- Unión que no permite la entrada ni salida de elemento alguno en el envase.

1.1.2.12 Cierre por Presión Sencilla.- Unión mediante un ajuste por deslizamiento.

1.1.2.13 Cierre por Doble Presión.- Unión mediante dos ajustes por deslizamiento.

1.1.2.14 Cierre por Triple Presión.-Unión mediante tres ajustes por deslizamiento.

1.1.2.15 Compuesto Sellador.- Material orgánico que se coloca en el canal de las tapas de los envases y que ayuda a efectuar un cierre hermético.

1.1.2.16 Corrosión.-Ataque que sufre la hojalata por agentes químicos.

1.1.2.17 Costilla.- Marca vertical en el cuerpo del envase en cualquier punto de su perímetro diferente a la costura o engargolado lateral.

1.1.2.18 Cordón.- Ondulación de relieve que se hace en el cuerpo del envase para proporcionarle mayor resistencia a éste.

1.1.2.19 Costura.- Unión lateral de la lámina para formar el cuerpo del envase.

1.1.2.20 Costura Lateral Engargolado.- Unión de los extremos de la hoja que forma el cuerpo del envase, los cuales son doblados y engargolados, soldados o no y/o unidos con compuesto sellador.

1.1.2.21 Costura Lateral Sobrepuesta.- Unión de los extremos de la hoja que forma el cuerpo del envase, los cuales son sobrepuestos y soldados.

1.1.2.22 Cuerpo.- Parte principal del envase.

1.1.2.23 Cuerpo Embutido.- Envase cuyo fondo y cuerpo forman una sola pieza obtenida por estampado.

1.1.2.24 Cuerpo con Uniones.- Envase construido al doblar una hoja y cuyos extremos se unen por costura.

1.1.2.25 Diámetro.- Línea recta que divide en dos partes iguales el círculo exterior del engargolado de un envase.

1.1.2.26 Dimensión.- Es la longitud, extensión o volumen de una línea, una superficie o cuerpo, respectivamente.

1.1.2.27 Engargolado.- Unión de dos láminas por medio de varios dobleces, hecho en forma tal, que su sección comprende cuatro, cinco o siete láminas.

1.1.2.28 Estañado.- Capa de estaño que cubre a la lámina de acero por ambos lados.

1.1.2.29 Estampado.- Envase fabricado con matriz o molde.

1.1.2.30 Espesor de la Lámina.-Medida del grosor de la lámina expresada con milímetros.

1.1.2.31 Envase Metálico.-Recipiente de lámina de acero, aluminio o de otro metal adecuado, destinado a contener productos para asegurar y facilitar su transporte y conservación. Está formado por cuerpo y fondo o por cuerpo, fondo y tapa, y cuando lo requiera con cuerpo y asa.

1.1.2.32 Envase Metálico Cilíndrico.- Recipiente definido en 1.1.2.31 que tiene la forma de un cilindro recto con base circular.

1.1.2.33 Envase Metálico Sanitario.- Recipiente definido en 1.1.2.31 que puede ser

recubierto parcial o totalmente con barniz sanitario, destinado a proteger el producto de su deterioro, contaminación o adulteración.

1.1.2.34 Recipiente Metálico Ovalado.- Recipiente definido en 1.1.2.31 que tiene la forma de un prisma con base elíptica.

1.1.2.35 Envase Metálico Rectangular.- Recipiente definido en 1.1.2.31 que tiene la forma de un prisma recto con base rectangular, con ángulos y aristas con forma redondeada.

1.1.2.36 Envase Metálico a Presión.- Recipiente definido en 1.1.2.3, cuyo contenido se vacía por efecto de su presión interna por medio de una válvula.

1.1.2.37 Forma.- Figura exterior de los envases.

1.1.2.38 Fuga.- Escape o pérdida de un líquido o un gas debido a cualquier falla en la hermeticidad del envase.

1.1.2.39 Hojalata.- Lámina de acero de bajo carbono, laminada en frío, recubierta por ambos lados por estaño.

1.1.2.40 Lámina.- Plancha metálica.

1.1.2.41 Lámina Negra.- Plancha de acero de bajo carbono que sirve de metal base para la fabricación de hojalata y lámina emplomada("Terne Plate"). También puede utilizarse directamente en la elaboración de los envases.

1.1.2.42 Lámina Emplomada("Terne Plate").- Plancha negra que ha sido laminada en frío o caliente, recubierta por ambos lados con una liga cuya composición aproximadamente es de 80% de plomo y 20% de estaño.

1.1.2.43 Lata.- Envase de hojalata con capacidad máxima de 29 litros.

1.1.2.44 Liga Metálica.- Aleación de dos o más metales obtenidos por fusión de sus componentes.

1.1.2.45 Soldadura.- Liga metálica que sirve para unir las láminas y conseguir un cierre hermético.

1.1.2.46 Tambor.- Envase de sección transversal circular con capacidad de 29 litros hasta 300 litros.

1.1.2.47 Tapa.- Parte que cierra al envase por la cara superior que puede ser separado para

abrirlo sin ocasionar la destrucción del envase, pudiendo estar unido al cuerpo principal por cierre hermético.

1.1.2.48 Temple.- Procedimiento para modificar las propiedades mecánicas (como dureza y flexibilidad) originales.

1.1.2.49 Tubo Metálico Depresible. Recipiente de lámina emplomada de aluminio o de otro material adecuado, de forma cilíndrica, cuyo borde interior lo constituye una arista, su borde superior tiene forma cónica con tapa y cuyo contenido se vacía oprimiendo el envase manualmente.

1.2 NORMA OFICIAL MEXICANA.NOM-EE-97-S-1990.ENVASE DE HOJALATA CILÍNDRICOS SANITARIOS PARA CONTENER ALIMENTOS(MEDICIÓN DE DEFECTOS)¹⁷

1.2.1 Objetivo y campo de aplicación.

Esta Norma Oficial tiene por objeto establecer un método para evaluar los defectos de los envases sanitarios de hojalata de producto terminado.

1.2.2 Definiciones.

1.2.2.1 Defecto.- Aquel que no cumple con las especificaciones mínimas de calidad.

1.2.2.2 Defecto Crítico.- Aquel que tiene grandes probabilidades de producir condiciones peligrosas o inseguras en el producto para las personas que lo usan.

1.2.2.3 Defecto Mayor.- Es aquel que sin ser crítico tiene grandes probabilidades de provocar una falla o reducir en forma drástica la utilidad del producto para el fin que se destina.

1.2.2.4 Defecto menor.- Es aquel que representa una desviación con respecto a sus especificaciones establecidas pero no tienen una influencia decisiva en el uso del producto.

1.2.3 Clasificación de defectos.

1.2.3.1 Defectos de litografía.

- Críticos.

- Mayores
- . Litografía transferida.
- Menores.
- . Apariencia de la litografía.
- . Litografía rayada.
- . Fuera de registro.
- . Fuera de tono.

1.2.3.2 Defectos en el barniz interior.

- Críticos.
- . Parte del cuerpo sin barniz.
- . Ralladuras en el barniz.
- Mayores.
- . Barniz fracturado.
- . Ampulaciones.
- . Película no uniforme.
- Menores.
- . Impurezas en el barniz.

1.2.3.3 Defectos de la costura.

- Críticos.
- . Solapa abierta.
- . Soldadura incompleta en la costura lateral.
- . Soldadura incompleta en la solapa.
- Mayores.
- . Contaminación interior por la soldadura.
- . Limpieza excesiva.
- Menores.
- . Exceso de soldadura en la costura lateral.
- . Solapa débil.

1.2.3.4 Defectos mecánicos

- Críticos.
 - . Pestaña golpeada o fracturada.
 - . Costura mal enganchada.
- Mayores.
 - . Extremos desalineados.
 - . Pestaña volteada.
 - . Doble fondo.
 - . Pestaña cortada.
 - . Caída excesiva en v de la solapa.

1.2.3.5 Defectos de cierre.

- Críticos.
 - . Fractura del cierre.
 - . Cierre falso.
 - . Cierre flojo.
 - . Cierre patinado.
 - . Plato roto.
 - . Gancho de la tapa fracturado.
- Mayores.
 - . Labio, ondulación o pico.
 - . Exceso descompuesto.
 - . Cierres brincados.
 - . Ganchos fuera de dimensión.

1.2.3.6 Defectos generales.

- Críticos.
 - . Hojalata interior oxidada.
 - . Agujeros no perceptibles a simple vista.
- Mayores.

- . Hojalata exterior oxidada.
- . Mal engargolada.

1.2.3.7 Material extraño.

- Mayores.
- . Contaminación extraña en el interior.
- Menores.
- . Sales de rodillo.
- . Suciedad en el cuerpo(exterior).

1.2.3.8 Defectos generales en tapas.

- Críticos.
- . Agujeros no perceptibles a simple vista.
- Mayores.
- . Microfugas en membranas de garantía.
- . La no adherencia del barniz.
- . Ralladura en barniz interior.
- . Falta de compuesto.
- Menores.
- . Exceso de compuesto en el hombro.
- . Angosturas en el compuesto.
- . Canal del rizo con impurezas.
- . Marca de rebabas.

1.2.4 Método de prueba.

1.2.4.1 Defectos de litografía.

- *Litografía transferida(movida).*- Se constata si la litografía está movida o fuera de lugar.
- *Litografía rayada.*- Se constata su presencia y se mide el área afectada.
- *Litografía fuera de registro.*- Se compara la litografía del envase con la registrada por los fabricantes del envase.
- *Apariencia de la litografía.*- Se constata la presencia de manchas de la tinta, letras

corridas, falta de nitidez en la impresión, etc.

- *Fuera de tono.*- Se compara el tono de la litografía con el de la litografía patrón, aprobada previamente por el comprador.

1.2.4.2 Medición de defectos en el barniz

- Parte del cuerpo sin barnizar.
- Ralladuras en el barniz.
- Ampulaciones.
- Película no uniforme.
- Impurezas en el barniz.
- Barniz fracturado.

1.2.4.3 Defectos en la costura.

- Solapa abierta.
- Soldadura incompleta.
- Contaminación interior por soldadura.
- Limpieza excesiva.
- Exceso de soldadura.
- Solapa débil.

1.2.4.4 Defectos mecánicos.

- Pestaña fracturada.
- Extremos desalineados.
- Pestaña volteada.
- Pestaña cortada.
- Caída excesiva en v de la solapa.

1.2.4.5 Defectos de cierre.

- Fractura de cierre.
- Falta de engargolado.
- Cierre falso.

- Cierre flojo.
- Cierre patinado.
- Labio ondulación o pico.
- Exceso de compuesto.
- Cierres brincados.
- Ganchos fuera de dimensión.

1.2.4.6 Defectos generales.

- Hojalata oxidada exterior y interior.
- Agujeros no perceptibles a simple vista.
- Mal engargolado.

1.2.4.7 Material extraño.

- Sales de rodillo.
- Suciedad en el cuerpo.

1.2.4.8 Defectos generales.

- Microfugas en membranas de garantía.
- Mala adherencia del barniz.
- Falta de compuesto.
- Exceso de compuesto en el hombro.
- Angosturas en el compuesto.
- Canal del rizo con impurezas.
- Marca de rebaba.

1.3 AGRESIVIDAD DE LOS ALIMENTOS^{23,24}.

Para evitar la descomposición microbiana de los alimentos se puede añadir a estos diversos compuestos químicos. En algunos casos sólo se consigue aumentar la vida de

almacén de los alimentos conservados a temperaturas de refrigeración superiores a las de congelación. En ocasiones, los compuestos químicos adicionados a los alimentos, pueden estabilizarlos indefinidamente a temperatura ambiente. El empleo de agentes químicos tiene como función prevenir o retardar el deterioro de los alimentos; aunque para los alimentos los compuestos químicos son de vital importancia para su conservación, no lo es así para el contenedor que los almacena, ya que la mayoría de estos agentes químicos actúan con gran agresividad hacia dicho recipiente, ocasionando su deterioro y por consiguiente la contaminación del alimento.

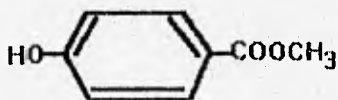
1.3.1 Adición de ácidos²³.

El adicionar ácidos a los alimentos no es con el fin de bajar el pH hasta niveles que no permitieran el crecimiento de los microorganismos, ya que los productos serían rechazados a causa de su sabor, por ello cuando se emplean ácidos, lo que se hace es utilizar una combinación de este tratamiento con otros métodos de conservación, como lo es la refrigeración o la pasteurización.

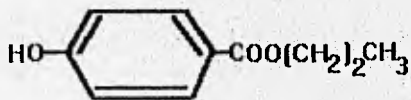
1.3.1.1 Ácido benzoico y compuestos afines.

El ácido benzoico (C_6H_5COOH) se encuentra en forma natural en algunos alimentos, sus derivados tienen la siguiente forma estructural:

Metilparabén
metil- p-hidroxibenzoato



Propilparabén
propil p-hidroxibenzoato



La actividad antimicrobiana de éstos compuestos está relacionada con el pH, de tal forma que ésta es mayor cuando menor es el valor del pH. Esta actividad radica en la molécula no disociada, está basada en que estos compuestos son más activos cuando más bajo es el pH de los alimentos y prácticamente ineficaces en valores neutros. El pKa del benzoato²¹ es de 4.20 y a un pH de 4.00 el 60% del compuesto no está disociado, mientras que a un pH de 6.0, solamente está sin disociar el 1.5%, esto da como resultado la utilización limitada del ácido benzoico y sus sales sódicas en los alimentos muy ácidos como las sidras, bebidas dulces, salsa de tomate, margarinas, jarabes y otros.

Se puede añadir ácido benzoico, ácido parahidroxibenzoico y sus sales a los alimentos a una concentración máxima del 1% de su peso.

1.3.1.2 Ácido Sórbico.

Comúnmente este compuesto se emplea como conservador de alimentos bajo la forma de sal cálcica, sódica o potásica. Estas sustancias están permitidas en los alimentos en proporción de que no exceda del 0.2%. Son más efectivos en los alimentos ácidos que en los neutros. El ácido sórbico actúa mejor a un pH inferior a 6.0 y, en general, son ineficaces a un pH alrededor de 7.0. El pKa del sorbato²³ es de 4.80 y a un pH de 4.0, el 46% del compuesto está sin disociar, mientras que a un pH de 6.0 únicamente lo está el 6%. El ácido sórbico puede emplearse en pasteles sin dar sabor al producto.

La molécula no-disociada es esencial para la actividad antimicrobiana de estas sustancias, el crecimiento se impide al inhibir el consumo por la célula de las moléculas de sustrato tales como aminoácidos, fosfatos, ácidos orgánicos y similares.

Para la sidra se prefiere el ácido sórbico. Los sorbatos son eficaces en la conservación del chocolate, jaleas, pasteles, frutas desecadas, salsa, higos, jarabes, quesos,

macarrones y otros productos de esta naturaleza.

Con respecto a la toxicidad, se ha comprobado que el ácido sórbico se metaboliza en el organismo a dióxido de carbono y agua, de la misma forma que los ácidos grasos de los alimentos

1.3.1.3 Ácido acético y láctico.

Estos dos ácidos orgánicos se encuentran entre los más ampliamente utilizados como conservadores. En la mayoría de los casos se originan en los propios alimentos por la acción de las bacterias ácido-lácticas.

El efecto antimicrobiano de los ácidos orgánicos, como el propiónico y el láctico, se debe tanto al descenso del pH por debajo de la zona de crecimiento como a la inhibición metabólica debido a las moléculas de ácido sin disociar.

1.3.1.4 Propionatos.

El ácido propiónico es un ácido orgánico constituido por tres carbonos, este ácido y sus sales cálcicas y sódicas, se pueden emplear en el pan, pasteles, ciertos quesos y otros alimentos; es más activo en los alimentos poco ácidos.

1.3.2 Dióxido de azufre²⁴.

El dióxido de azufre (SO_2) o las sales del ácido sulfuroso se emplean para evitar el oscurecimiento de los alimentos, pero en otros casos también se utilizan para impedir el crecimiento antimicrobiano. El dióxido de azufre se utiliza para la fabricación del vino, vinagre y en la conservación de frutas concentradas.

1.3.3 Agentes oxidantes.

El peróxido de hidrógeno se emplea para reducir el número de bacterias viables en alimentos líquidos, como la leche. El cloro, añadido como tal a los alimentos no constituye un inhibidor bacteriano efectivo, ni destruye una cantidad apreciable de bacterias, puesto que

reaccionan con los componentes del alimento, especialmente con las proteínas.

1.3.4 Antibióticos.

Se trata de sustancias²⁴ producidas por microorganismos con capacidad de inhibición sobre otro tipo de organismos y que tiene un empleo potencial como conservadores de alimentos.

Los antibióticos²³ que se han empleado y se han encontrado eficaces como conservadores de los alimentos son los siguientes: clor- y oxitetraciclina, nisina, tilosina, polimixina B u subtilina.

La nisina se emplea en quesos y productos de panaderías. La nisina junto con la tilosina y subtilina, tienen utilidad como aditivo para reducir el tratamiento térmico de los alimentos enlatados sin que se produzcan alteraciones posteriores. La subtilina es un antibiótico eficaz en los alimentos enlatados que han sido débilmente tratados por el calor.

1.3.5 Sales y Azúcares²⁴.

El cloruro sódico se emplea de muchas formas para conservar alimentos. En algunos casos únicamente añadiendo sal hasta conseguir un 2 a 5% en el producto final, que junto al almacenamiento refrigerado o a la adición de ácido y conservación refrigerada es suficiente para evitar el crecimiento de organismos. Los pescados y carnes pueden ser perfectamente conservados tratándolos con sal, incluso en ausencia de refrigeración.

Los azúcares, como la sacarosa, ejercen su efecto conservador de la misma forma que la sal. Una de las principales diferencias se refiere a las concentraciones. En general, para obtener el mismo grado de inhibición se requiere seis veces más de sacarosa que de sal. Los azúcares, como agentes conservadores, se utilizan sobre todo en la elaboración de conservas de frutas, dulces, leche condensada y similares. La estabilidad comercial de ciertos pasteles, bollos y otros artículos similares, se debe en gran parte al efecto conservador de las elevadas concentraciones que, al igual que la sal hacen que el agua no sea utilizable por los microorganismos y así mueran.

1.3.6 Nitratos y Nitritos²³.

El nitrato y el nitrito sódicos ($NaNO_3$ y $NaNO_2$), así como las sales potásicas de estos compuestos, entran a formar parte de fórmulas para el curado de la carne, ya que estabilizan su color rojo e inhiben a los microorganismos.

El nitrito sódico está permitido en carnes curadas a niveles que no excedan de 200 ppm, aunque muchos fabricantes no pasan de 100 ppm. Se ha comprobado que estos compuestos desaparecen con el calor y también durante el almacenamiento.

El ion nitrito es el más importante de los dos, en las carnes conservadas y es altamente reactivo y capaz de actuar como agente oxidante y reductor.

En los Estados Unidos, el nitrito se emplea en los pescados frescos, aunque no se permite su adición a cierto productos curados o enlatados. La utilización del nitrito, en los pescados, evita el crecimiento de ciertas bacterias patógenas. El nitrito se añade a los pescados enlatados.

1.3.7 Otros conservadores químicos²³.

1.3.7.1 Acetato sódico (CH_3COONa , CH_3COOH , XH_2O).- Derivado del ácido acético, se emplea en panadería y en pastelería para evitar el enmohecimiento.

1.3.7.2 Ácido cítrico.- Es un ácido orgánico que ejerce una acción conservadora en los alimentos, como puede ser en ciertas bebidas alcohólicas.

1.3.7.3 Etanol (CH_3CH_2OH).- Está presente en extractos para dar sabor y sus efectos conservadores se deben a sus propiedades desecantes y desnaturalizantes.

1.3.7.4 Dietilpirocarbonato.- Se utiliza en los vinos embotellados y en las bebidas no alcohólicas como inhibidor de las levaduras. Se descompone para formar etanol y dióxido de carbono por hidrólisis o alcoholisis.

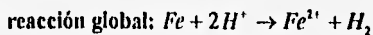
1.3.7.5 Hidroxianisol butilado (BHA).- Se emplea principalmente como antioxidante de los alimentos.

1.3.8 Corrosión del contenedor de los alimentos.

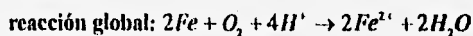
Como se pudo ver en este capítulo, los alimentos contienen compuestos químicos, que pueden ser un componente de ellos mismos o simplemente se les adicionó con el fin de conservarlos y mantenerlos en buen estado hasta su consumo.

Estos compuestos químicos que actúan de una manera benéfica para dichos alimentos, no lo es así para el contenedor que los almacena ya que actuando de una manera agresiva, ocasionando su deterioro y en consecuencia la contaminación del alimento; por ello, los alimentos que son enlatados, al contenedor en su interior se le aplica un recubrimiento específico para cada alimento que lo protege de este ambiente corrosivo. Este recubrimiento contiene microporos, los cuales son la entrada de estos agentes, ocasionando el deterioro de la lata y por ende también el recubrimiento.

La corrosión acuosa de un metal⁸ por lo general es una reacción electroquímica. Para el metal la corrosión ocurre, una reacción de oxidación (generalmente la disolución del metal o formación de óxido) y una reacción catódica de reducción (como de un protón o de reducción de oxígeno); estos dos procesos ocurren simultáneamente, esto se puede ilustrar mejor con la corrosión del hierro en medios ácidos:



La corrosión interna de la lata también puede ser causado por el mínimo de oxígeno que haya sido atrapado en el enlatado.



1.4 EL ENVASADO DE LOS ALIMENTOS^{19,2,3}.

1.4.1 Materiales empleados en la fabricación de botes¹⁹.

Los materiales básicos necesarios para la fabricación de los envases de hojalata convencionales para alimento son:

- (1) **Hojalata:** componente estructural de los envases.
- (2) **Material empleado para la soldadura:** para unir intimamente las costuras laterales del cuerpo del bote (y en ocasiones incluso la unión de este con las tapas).
- (3) **Material para juntas:** para asegurar una unión hermética entre el cuerpo del bote y las tapas.
- (4) **Recubrimiento protector orgánico:** para mejorar el comportamiento de la hojalata frente a la corrosión.

La hojalata se fabrica recubriendo láminas o tiras de acero de bajo contenido de carbono con una fina capa protectora de estaño. El grosor de la lámina³ de acero suele ser de 0.15-0.500 mm y el peso nominal del recubrimiento de estaño oscila entre 5.6 y 34 g/ m² (8 y 32 millonésimas de centímetro). La tabla 1.1³ muestra las especificaciones para cinco tipos de acero empleados como base en el enlatado de los alimentos.

TABLA 1.1³
ESPECIFICACIONES PARA ACEROS DE BASE

PORCENTAJE PERMITIDO ELEMENTO	TIPO L	TIPO MS	TIPO MR	TIPO MC	PARA CERVEZA
Manganeso	0.25-0.60	0.25-0.60	0.25-0.60	0.25-0.60	0.25-0.70
Carbono	0.12 máx.	0.12 máx.	0.12 máx.	0.12 máx.	0.15 máx.
Fósforo	0.015 máx.	0.015 máx.	0.02 máx.	0.07-0.11	0.10-0.15
Azufre	0.05 máx.	0.05 máx.	0.05 máx.	0.05 máx.	0.05 máx.
Silicio	0.01 máx.	0.01 máx.	0.01 máx.	0.01 máx.	0.01 máx.
Cobre	0.06 máx.	0.10-0.20	0.20 máx.	0.20 máx.	0.20 máx.
Níquel	0.04 máx.	0.04 máx.	Ninguna limitación especificada		
Cromo	0.06 máx.	0.06 máx.	Ninguna limitación especificada		
Molibdeno	0.05 máx.	0.05 máx.	Ninguna limitación especificada		
Arsénico	0.02 máx.	0.02 máx.	Ninguna limitación especificada		

La tabla 1.2¹⁸ muestra la clase de alimentos que requieren estos diferentes alimentos.

TABLA 1.2¹⁸
CLASES GENERALES DE PRODUCTOS ALIMENTICIOS Y TIPOS DE BASES DE ACERO.

CLASE DE ALIMENTO	DE CARACTERÍSTICAS	EJEMPLOS	BASE DE ACERO REQUERIDA
<i>Muy corrosivos.</i>	Productos poco ácidos o moderadamente ácidos, entre ellos frutas de color oscuro y pepinos agrios.	jugos de manzana moras ciruelas pasas cerezas pepinos agrios	tipo L
<i>Moderadamente corrosivos.</i>	Productos de fruta ligeramente ácidos	chabacanos higos toronja duraznos	tipo MS tipo MR
<i>Ligeramente corrosivos.</i>	Productos poco ácidos	chicharos elote carnes pescado	tipo MR ó MC
<i>No corrosivos</i>	La mayoría de los productos secos no procesados	sopas deshidratadas alimentos congelados grasa vegetal nueces	tipo MR ó MC

La tabla 1.3¹⁸ enumera los recubrimientos más comunes, a base de materiales aprobados por la administración de alimentos y medicamentos de E.U.A.(FDA) y sus usos.

TABLA 1.3¹⁸
TIPOS GENERALES DE RECUBRIMIENTOS PARA LATAS.

RECUBRIMIENTO	USOS TÍPICOS	TIPO
<i>Esmalte para fruta</i>	moras de color oscuro, cerezas y, otras frutas que requieren protección de sales metálicas.	<i>Oleorresinosos.</i>
<i>Esmalte C</i>	elote, chicharo, y otros productos que contienen azufre, entre ellos algunos alimentos de mar.	<i>Oleorresinosos con pigmento de óxido de zinc suspendido.</i>
<i>Esmalte para ácido cítrico</i>	productos y concentrados cítricos.	<i>Oleorresinoso modificado.</i>
<i>Esmalte para alimento marinos</i>	productos de pescado y productos de carne de untar.	<i>Fenólico</i>
<i>Esmalte para carne</i>	carne y varios productos especializados.	<i>Epones modificados con pigmento de aluminio.</i>
<i>Esmalte para leche</i>	leche, huevos, y otros productos lácteos.	<i>Epones</i>
<i>Esmalte para bebidas enlatadas sin carbonatación</i>	jugos de verduras; jugos de fruta rojos; frutas muy corrosivas; no carbonatadas.	<i>Sistema de dos capas con base oleorresinosa y capa vinílica encima.</i>
<i>Esmalte para cerveza enlatada</i>	cerveza y bebidas carbonatadas.	<i>Sistema de dos capas con base oleorresinosa o de un polibutadieno con capa vinílica encima.</i>

Los materiales empleados en la soldadura de los botes suelen estar constituidos por estaño y plomo, en casos especiales se llega a utilizar estaño puro.

Las tapas se suelen fijar al cuerpo de los botes para conservas mediante costuras mecánicas y no por soldadura. En la FIGURA 1.1^{3,19} se muestra lo que se denomina el "SERTIDO" de los botes. El material elástico de las juntas, constituido generalmente a base de goma, se haya situado entre los pliegues de la costura con objeto de que este tipo de unión

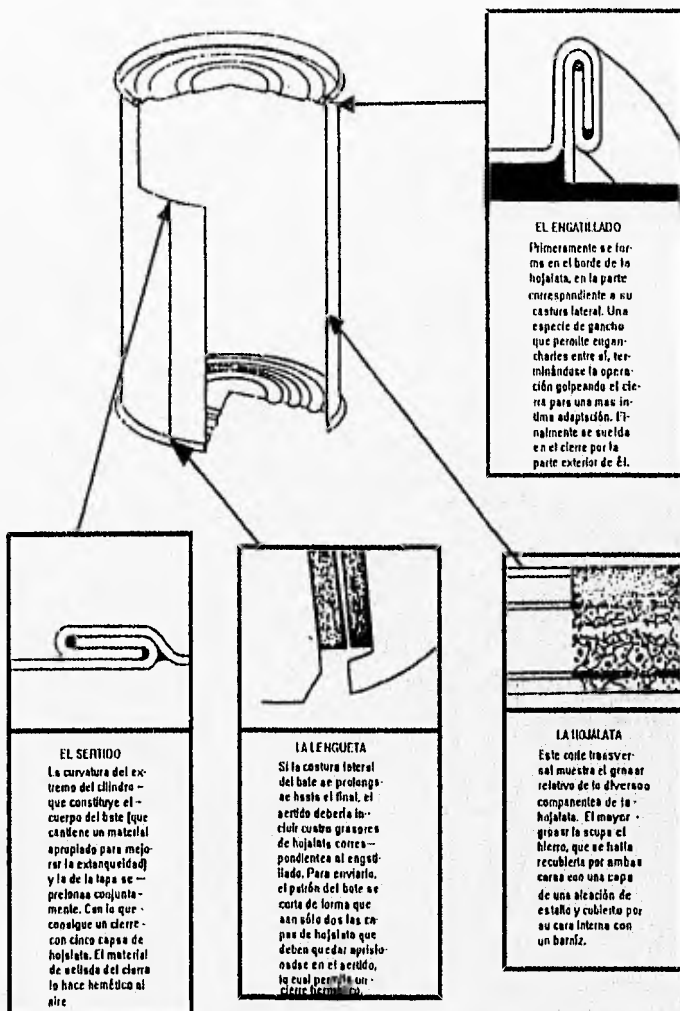
sea hermética a diferentes temperaturas, presiones y condiciones muy extremas. El empleo de materiales utilizados como juntas en los botes está avalado por un gran número de pruebas de laboratorio y por la experiencia comercial.

Conjuntamente con la hojalata suelen emplearse recubrimientos protectores a base de compuestos orgánicos^{3,18}. La utilización de un producto determinado depende del alimento que va a ser usado; su empleo persigue los siguientes objetivos:

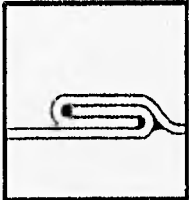
- A.- Aumentar la resistencia a la corrosión debido a la acción de ciertas frutas y vegetales.
- B.- Evitar la formación de manchas negras producidas por sulfuros, tanto en el envase como en el producto, cuando éste contiene proteínas sulfuradas.
- C.- Reducción de la acción decolorante del estaño sobre ciertos pigmentos de frutas.

Se utilizan recubrimientos protectores^{3,6,18} a base de **oleoresinas, fenolformaldehído, vinilo, epóxidos y butadieno**. Existen diferentes combinaciones de ellos para el recubrimiento de la hojalata que cumple con diversas exigencias.

Los recubrimientos deben ser completamente atóxicos, no poseer olor o sabor alguno y ser de rápida aplicación y solidificación. Deben resistir las manipulaciones de la fabricación de los botes, aislar al producto del material que constituye al envase y finalmente deben ser económicos. Los recubrimientos también se utilizan, aunque en menor extensión, en la cara externa para dificultar la corrosión. Existe otro tipo de recubrimiento con fines decorativos y cuya misión consiste en mejorar el aspecto del envase y proporcionar informe al consumidor.



EL ENGATILLADO
 Primeramente se forma en el borde de la hojalata, en la parte correspondiente a su costura lateral. Una especie de gancho que permite engancharlos entre sí, terminándose la operación golpeando el cierre para una más íntima adaptación. Finalmente se vuelde en el cierre por la parte exterior de él.



EL SERTIDO
 La curvatura del extremo del cilindro que constituye el cuerpo del bote (que contiene un material apropiado para mejorar la estanqueidad) y la de la tapa se preparan conjuntamente. Con lo que con cualquier cierre con cinco capas de hojalata. El material de sellado del cierre lo hace hermético al aire.



LA LENGUETA
 Si la costura lateral del bote se prolonga hasta el final, el cerrillo debería incluir cuatro gruesos de hojalata correspondientes al engatillado. Para servirlo, el patrón del bote se corta de forma que sean sólo dos las capas de hojalata que deben quedar apiladas en el cerrillo, lo cual permitirá un cierre hermético.



LA HOJALATA
 Este corte transversal muestra el grosor relativo de los diversos componentes de la hojalata. El mayor grosor la ocupa el hierro, que se halla recubierto por ambas caras con una capa de una aleación de estaño y cubierta por su cara interna con un barniz.

FIG. 1.1- SERTIDO Y ENGATILLADO Y LENGÜETA DE UN PATRÓN DE HOJALATA PARA LA FABRICACIÓN DE UN BOTE DE CONSERVA.

1.4.2 Fabricación de los botes^{1,12}.

La mayor parte de los botes son cilíndricos. Esta forma permite un ahorro en los materiales empleados y además proporciona la mayor resistencia a las tensiones y a las presiones. La elaboración de cualquier tipo de bote, incluso el más sencillo para la conservación de frutas, vegetales y carne, requiere de las siguientes operaciones unitarias (tabla 1.3^{2,19}).

TABLA 3^{2,19}
OPERACIONES UNITARIAS

CUERPO DEL BOTE	TAPAS UNITARIAS
Alimentación	Alimentación
Cuerpo de ranuras	Estampación
Formación del cuerpo	Formación de los anillos de expansión
Engatillado	
Rebordeado	
Sertido	

1.4.3 El enlatado de los alimentos

El enlatado de los alimentos consta de las siguientes operaciones básicas o unitarias^{2,19}.

- Manipulación y almacenamiento de los botes vacíos.
- preparación del producto a envasar.
- Llenado.
- Cerrado.
- Tratamiento térmico.
- Enfriamiento.
- Manipulación y almacenamiento de los botes llenos.

1.4.3.1 Manipulación y almacenamiento de los botes vacíos

Los envases de hojalata tienen que transportarse de forma que no sufran desperfectos en los bordes, golpes contundentes y roturas en la soldadura. Los botes vacíos tienen que almacenarse en lugares secos, para evitar la corrosión.

1.4.3.2 Lavado de los botes vacíos

Un buen lavado de los botes tiene que realizarse en posición invertida con una ducha de agua caliente.

1.4.3.3 Preparación del producto

Esta operación se realiza de diversas formas según la naturaleza del producto. Desde el punto de vista de la estética y la utilidad, el propósito de manipulaciones tales como el pelado y el rebanado resulta evidente. Y debe resultar evidente también que el lavado realizado de forma adecuada sirve para aminorar substancialmente el grado de contaminación del alimento con microorganismos que pueden provocar su alteración, por lo que el lavado disminuye el efecto secundario del tratamiento térmico sobre el producto en sí.

1.4.3.4 Llenado

Los botes deben llenarse uniformemente y con la cantidad precisa del producto. El llenado realizado correctamente desaloja los gases no deseados, en especial al oxígeno y ayuda a la conservación de un vacío interno en el espacio de cabeza :

- A.- Conservar el aroma y las cualidades nutritivas de los componentes sensibles a la oxidación.
- B.- Dejar espacio suficiente para los gases que puedan liberarse durante el tratamiento térmico y que provocarían, de lo contrario, la deformación del bote, de forma semejante a la que sufren aquellos cuyo contenido se ha alterado por la acción de los microorganismos.
- C.- Aliviar las tensiones producidas por presiones internas.
- D.- Aminorar o eliminar la corrosión por el oxígeno.

1.4.3.5 Cerrado de los botes

El enlatado se basa en el calentamiento de un envase cerrado hasta que el contenido sea comercialmente estéril. Resultando obvio que es esencial que la operación de cerrado o "SERTIDO" se realice de tal forma que se imposibilite cualquier posible contaminación durante el enfriamiento subsiguiente de los botes y su manipulación y almacenamiento. El tratamiento térmico puede originar fugas en las costuras del bote y resulta por lo tanto muy importante en su comprobación.

1.4.3.6 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico de los alimentos enlatados, llamado corrientemente cocción, consiste en la aplicación del calor hasta una temperatura determinada durante un cierto tiempo. Esta operación tiene dos objetivos fundamentales: El primero consiste en producir un producto comercialmente estéril, lo cual significa que el producto ha sido sometido a una temperatura y durante un tiempo suficiente para destruir los microorganismos que puedan afectar a la salud del consumidor. El segundo objetivo consiste en conseguir la cocción del producto hasta tal punto que sólo requiera una acción posterior mínima por parte del consumidor. Debe tenerse siempre presente que para el logro de este doble objetivo deberá observarse el máximo cuidado para que el tratamiento no destruya cualidades tales como el aroma, la textura o valor nutritivo.

1.4.3.7 Enfriamiento

La última operación importante antes de que los botes queden listos para el etiquetado, el almacenamiento y su envío al mercado es el enfriamiento después del tratamiento térmico, el objetivo del enfriamiento es la detención de los efectos perjudiciales que podrían originarse de un calentamiento prolongado del producto, como por ejemplo, el ablandamiento excesivo del alimento o alteraciones de su color u aroma. El enfriamiento de algunos botes pequeños que contienen ciertos productos puede realizarse por aire; parcialmente se efectúa con agua.

1.4.3.8 Manipulación y almacenamiento de los botes llenos

El almacenamiento de los botes a temperaturas excesivamente altas o en condiciones favorables a la corrosión puede estropear una conserva. Debe evitarse el almacenamiento de los botes llenos en recintos húmedos o el empaquetamiento de botes húmedos en caja de cartón.

1.5 IMPEDANCIA,

La técnica de Impedancia Electroquímica es comúnmente usada en metales que cuentan con un recubrimiento, que los protege de la corrosión en el medio que están expuestos. En este trabajo lo que se desea, es ver la degradación del recubrimiento (puede ser un barniz, un polímero orgánico etc., etc.,...) que se aplica a las latas de conservas de los alimentos industriales.

El análisis de datos de impedancia¹⁰ es comúnmente llevada a cabo a través de un amplio intervalo de frecuencias, con la ayuda de las gráficas de Nyquist y Bode; con el objetivo de determinar las componentes individuales y el modelo de circuito equivalente que represente la interfase pintada o recubierta metal/solución. Los valores de las componentes individuales que se pueden obtener son: la resistencia de la película, R_p , resistencia de la solución (electrolito), R_o , capacitancia de la película, C_p , capacitancia de la doble capa, C_d , resistencia a la transferencia de carga, R_t , y impedancia de difusión de Warburg, Z_w ; todos estos valores se obtienen a través de la historia-tiempo de inmersión de la prueba y puede suministrar valuablemente un mecanismo de información en la plataforma envuelta de la corrosión del metal pintado y/o recubierto.

1.5.1 Concepto de impedancia

La Impedancia⁷ es la resistencia efectiva total a la C.A. de un componente o circuito; cabe mencionar que esta resistencia es un caso particular⁹ de dicha técnica electroquímica. La forma cartesiana de la Impedancia de una rama dada ó circuito es, en su forma general.

$$Z=a-jb.$$

Como se puede observar la función impedancia está representado por un número complejo, compuesto por una parte real(a) y de una parte imaginaria(jb); donde: $j = \sqrt{-1} = \exp(j\pi / 2)$, a=resistencia y b=reactancia.

Como la Impedancia es un vector que tiene magnitud(/z) y dirección, se puede graficar un diagrama vectorial⁷(diagrama de Argand) de la siguiente manera(figura 1.2⁷):

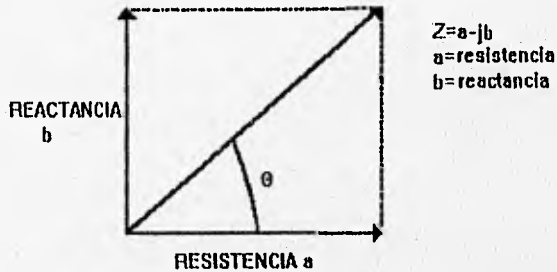
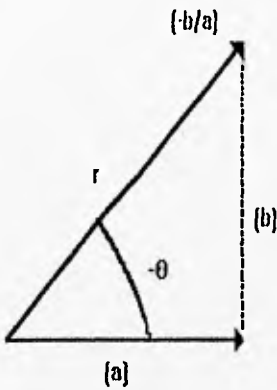


FIGURA 1.2⁷ Diagrama vectorial de Impedancia(diagrama de Argand).

Se observa que se adopta una forma de triángulo rectángulo, y conociéndose la longitud de los lados que forman el ángulo recto se puede resolver para el tercer lado; esto se puede mostrar en coordenadas cartesianas y en coordenadas polares(figura 1.3¹⁰).



COORDENADAS CARTESIANAS
 IMPEDANCIA $Z = a - jb$
 COMPONENTE RESISTIVO $a = r \cos \theta$
 COMPONENTE REACTIVO $b = r \sin \theta$

COORDENADAS POLARES
 MÓDULO DE IMPEDANCIA $r = |z| = \sqrt{a^2 + b^2}$
 ÁNGULO DE FASE $\theta = \tan^{-1} (-b/a)$

FIGURA 1.3¹⁰ Definición de las relaciones de Impedancia, en coordenadas cartesianas(a,b) y en coordenadas polares(r,θ).

Se tienen dos tipos de reactancias: inductiva y capacitiva.

En un circuito RL en serie como se ve en la siguiente figura 1.4⁷:

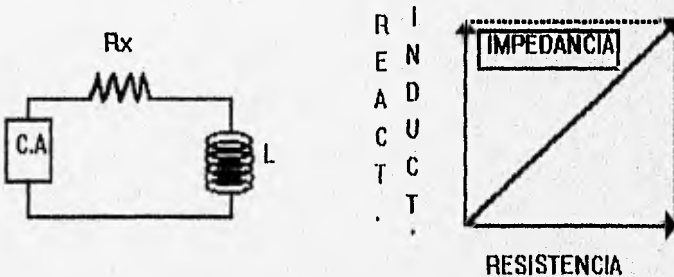


FIGURA 1.4⁷ Circuito en serie RL.

La corriente y el voltaje de una fuente de C.A. están en fase. Sin embargo, después del paso del flujo a través del inductor puro, el voltaje se adelanta a la corriente en 90° como se ve en la figura 1.5⁷.

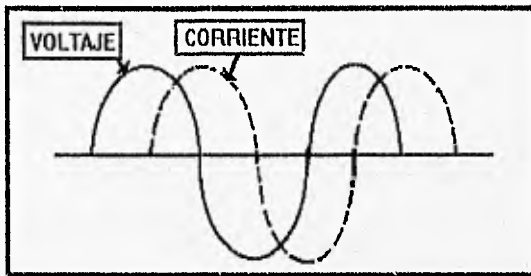


FIGURA 1.5⁷ El voltaje se adelanta a la corriente después de pasar a través de un inductor

En circuito RC(figura 1.6⁷) en serie, la corriente se adelanta al voltaje en 90° .

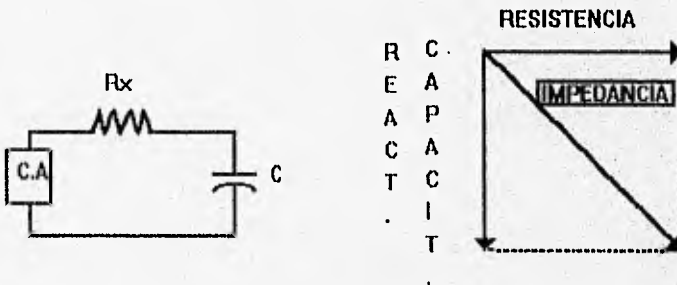


FIGURA 1.6⁷ Circuito en serie RC.

Es importante recordar que la reactancia capacitiva está 180° fuera de fase con respecto a la reactancia inductiva, pero para la práctica común se gráfica las dos en el primer cuadrante, haciendo hincapié solamente en el cambio de signo; es decir que el signo de b y θ es positivo para componentes inductivos y negativo para componentes capacitivos. La reactancia de un capacitor o un inductor puede ser expresado de la siguiente manera:

$$X_c = 1/j\omega c$$

$$X_L = j\omega L$$

X_c = reactancia capacitiva

X_L = reactancia inductiva.

Recordando que el número complejo, $j = \sqrt{-1}$.

Como se mencionó anteriormente que la Impedancia se expresa así: $Z = a - jb$ donde se puede ver que b , contiene la frecuencia angular, ω , de la onda aplicada; una representación que muestra la variación de la frecuencia, es el diagrama de Nyquist. Este es una extensión del diagrama de Argand, usando la frecuencia como una variable. Este diagrama muestra una serie de puntos, cada uno representa la magnitud y dirección del vector Impedancia acerca de una frecuencia particular. En la siguiente figura 1.7¹⁴ se representa un circuito equivalente RC en paralelo con su respectivo diagrama de Nyquist.

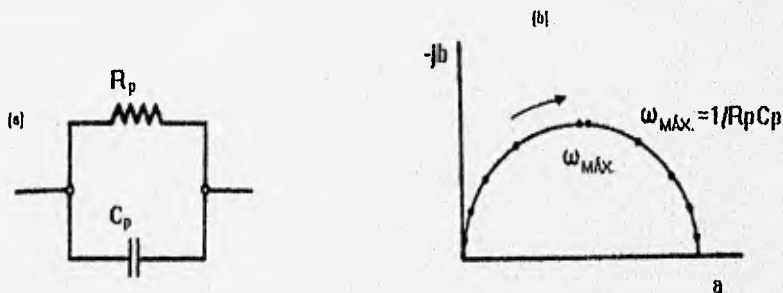


FIGURA 1.7¹⁴ Circuito equivalente en paralelo RC y su gráfica de Nyquist.

El circuito de Randles y su diagrama de Nyquist se ve en la figura 1.8¹⁰.

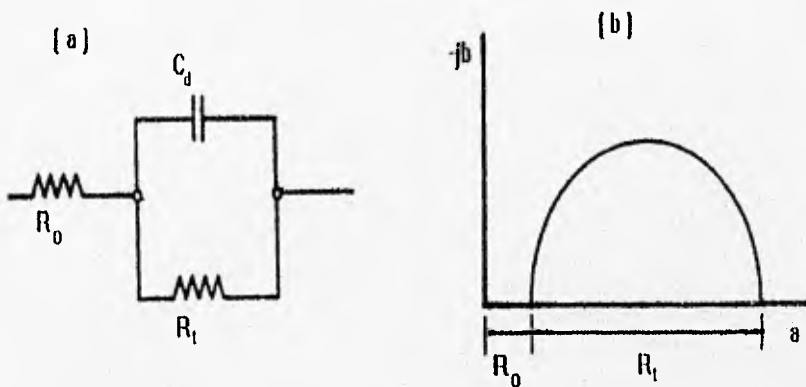


FIGURA 1.8¹⁰ Circuito equivalente de Randles y su gráfica de Nyquist.

La representación de Bode, gráfica el logaritmo del módulo de Impedancia r y el ángulo de fase θ , contra el logaritmo de la frecuencia f . La frecuencia puede ser f en Hertz o bien en ω en radianes por segundo debido a $\omega=2\pi f$. El diagrama de Bode del circuito equivalente de Randles es el siguiente(figura 1.9¹⁰):

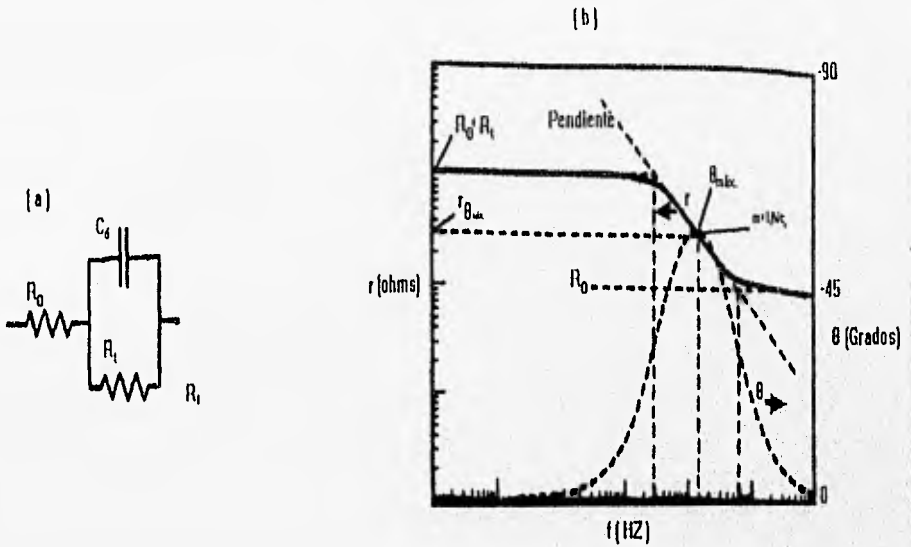


FIGURA 1.9¹⁰ Circuito equivalente de Randles y su correspondiente gráfica de Bode.

1.5.2 Circuito equivalente para un metal no-pintado y/o recubierto.

El circuito equivalente eléctrico que representa la interfase metal/solución de un metal no-pintado con sus diagramas de Bode y Nyquist respectivos es el siguiente (figura 1.10¹⁰).

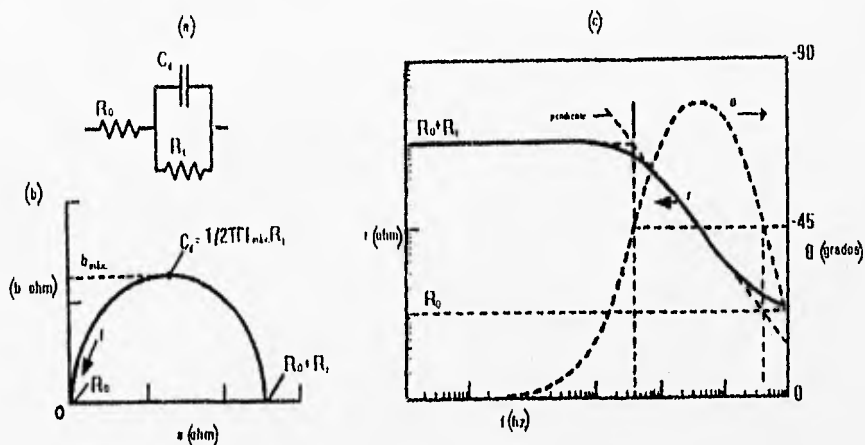


FIGURA 1.10¹⁰ (a) Circuito equivalente eléctrico usado para representar la interfase metal/solución de un metal no pintado (b) Diagrama de Nyquist (c) Diagrama de Bode.

Para obtener valores de los componentes del circuito eléctrico equivalente(a) se realiza de la siguiente manera:

De la figura 1.10b a lo largo del eje x para un valor igual a R_0 se obtiene por la intersección a la posición de altas frecuencias de el semicírculo con el eje x . La intersección de bajas frecuencias del semicírculo con el eje resistivo da el valor $(R_0 + R_t)$, y el diámetro del semicírculo es R_t . C_d puede ser determinado de las frecuencias, f_{max} , al cual el componente de reactancia tiene un valor máximo, b_{max} , y es dado por $C_d = 1/2\pi f_{max} R_t$; alternativamente un valor aproximado puede ser obtenido a frecuencias alrededor de 10 KHZ donde el componente de reactancia, aproximadamente es el valor de $1/\omega C_d$; este método aproximado es para trabajos de cálculos iterativos donde un valor inicial es requerido.

De la figura 1.10c R_o y (R_o+Rt) pueden ser obtenidos por las frecuencias independientes de las porciones horizontales a bajas y altas frecuencias respectivamente.

1.5.3 Modelo de circuitos equivalentes de metal pintado y/o recubiertos.

Un modelo de circuito equivalente para la interfase pintada metal/solución requiere la inclusión de parámetros de la película al circuito descrito en la figura 1.10. Este modelo de circuito es el mostrado en la figura 1.11¹⁰. La resistencia, R_p , tiene que haber sido interpretado como la resistencia del poro debido a la penetración del electrolito y a las áreas dañadas de la película; es decir preexisten orificios o áreas de poros donde indica el encadenamiento del polímero presente.

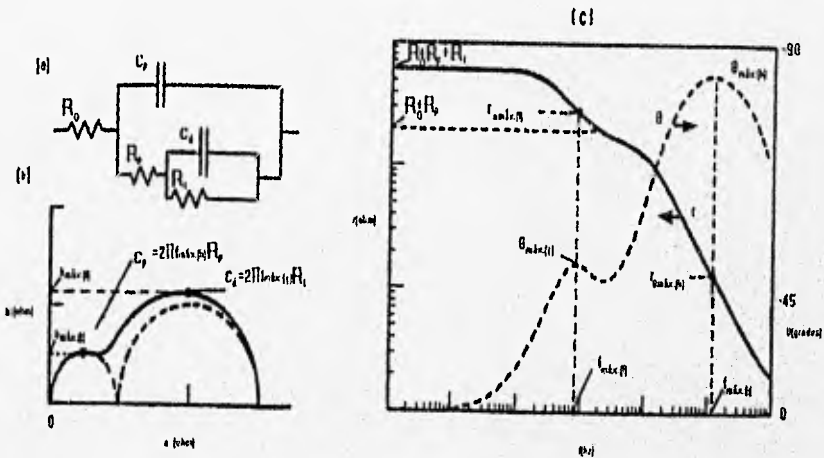


FIGURA 1.11¹⁰ (a) Circuito equivalente eléctrico usado para representar la interfase metal/solución de un metal pintado (b) Diagrama de Nyquist (C) Diagrama de Bode.

Cuando la separación es tan clara de las dos gráficas de Bode y Nyquist en dos

tiempos constantes (representando las componentes de la película y el metal), como en este caso, los valores de las componentes respectivas pueden ser determinados por tratamiento de cada tiempo constante por separado. Esto envuelve analizarlo separadamente ambos semicírculos de la gráfica de Nyquist, ó cada media sección de la gráfica de Bode (Log f. Vs 0). Si por otra parte la separación en dos constantes de tiempo no ocurre, las gráficas requerirán más análisis de datos complicados para extraer todos los valores de los componentes.

1.5.4 Inclusión de la Impedancia de Warburg.

En situaciones prácticas donde se estima la corrosión y el proceso es controlado por activación, en ocasiones se tienen serios problemas ocasionados por los efectos de concentración (difusión). Para poder contabilizar este efecto es necesario incluir un elemento adicional, W , en el circuito en serie con R_t de la figura 1.10(a). A este elemento se le llama **Impedancia de Warburg**, el cual describe la impedancia de concentración y relaciona los procesos de difusión; la Impedancia de Warburg toma la forma de número complejo.

$$W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$$

σ = coeficiente de Warburg

ω = frecuencia angular

En el diagrama de Nyquist esta Impedancia es representada a 45° del eje a (figura 1.12¹⁴).

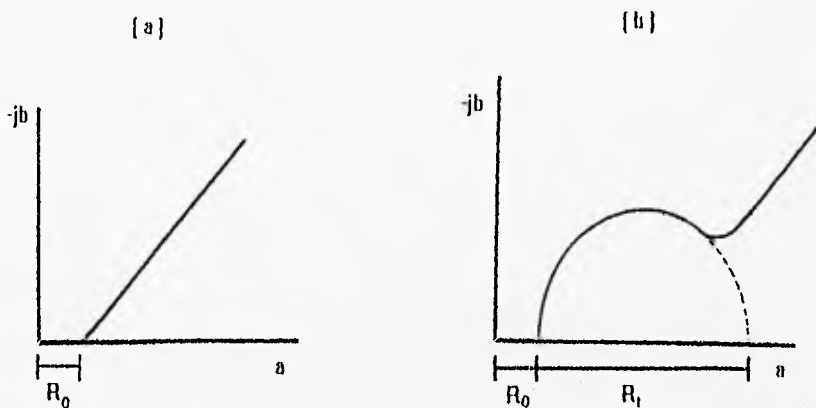


FIGURA 1.12¹⁴ Representación de la Impedancia de Warburg en un diagrama de Nyquist.

1.6 RECUBRIMIENTOS DE LAS LATAS PARA CONSERVAS.

Las latas que se usan para almacenar la comida son protegidas con un recubrimiento orgánico, que prevé la interacción de la comida y el contenedor, donde esas reacciones pueden afectar adversamente la calidad de la comida. Unos 20 diferentes recubrimientos (esmaltes) son utilizados para aislar los productos enlatados. Evidentemente las latas sin recubrimiento se utilizan donde la interacción de la lata-comida es insignificante, o la calidad de la comida es mejor en una lata. Se hacen notar los desperfectos en el estaño como un coloramiento de los alimentos.

1.6.1 Recubrimientos vinílicos.

Los recubrimientos vinílicos¹³ son aplicados con un solvente para mejorar su solubilidad; éste consiste por lo regular de un copolímero de cloruro de polivinilo-acetato de polivinilo(PVC-PVA), en proporciones aproximadas de 86% de PVC- 13 a 14% de PVA; estos copolímeros son de un peso molecular alto y su secado es por evaporación.

Las resinas termoplásticas de cloruro de vinilo- acetato de vinilo tienen una mala adherencia a los sustratos y para poderla mejorar hay que usar monómeros copolimerizantes(agregados en pequeñas cantidades) como: ácido maleico, ácido acrílico y otros.

Para que la resina de vinilo sea más sensitiva a la luz ultravioleta, es esencial adicionar un pigmento ultravioleta dispersado tal como rutilo(dióxido de titanio), con el objeto de minimizar el marcado y la degradación ultravioleta del recubrimiento; otros pigmentos pueden ser usados en conjunción con el rutilo, pero ellos actúan como relleno y/o refuerzo. Los pigmentos de óxido de zinc utilizados en la resina ácida de vinilo, se utilizan con el propósito de hacer gel la pintura.

Las pinturas de vinilo son usadas como un complemento en los sistemas primario, intermedio y capa superior; cuando se usa como capa superior, es común utilizar un primario rico en zinc.

VENTAJAS^{6,22}.

- Excelente resistencia química a ácidos diluidos.
- Secado rápido.
- Excelente resistencia al agua.
- Tienen gran flexibilidad.
- No imparten color, ni sabor de la película aplicada.
- Buena resistencia para productos esterilizables a 200 °F o menos.

DESVENTAJAS²².

- Baja resistencia a disolventes.

- Baja resistencia a la temperatura.
- Adherencia crítica; falla en superficies lisas.
- Al descomponerse la resina por efecto de la temperatura puede producir residuos corrosivos de cloro, probablemente ácido clorhídrico.

USOS

- Se utiliza para el enlatado de alimentos altamente corrosivos como jugo de manzana.
- Se usa para envases que continuamente se están presionando como los tubos dentales.

1.6.2 Recubrimientos fenólicos.

Las resinas fenólicas se forman por la reacción del fenol ó cresol con el formaldehído para formar fenolformaldehído^{1,12}. Las resinas fenolformaldehído es común disolverlas en alcohol y aplicarlas por dispersión, inmersión o rodillo. La realidad es que agua es liberada durante la reacción de encadenamiento. Para no tener problemas de humectación, se adiciona un 10-15% de una resina de peso molecular alto(polivinil-butiral), el cual da mayor viscosidad a la solución; con esto a la resina se le puede aumentar la flexibilidad. La resina fenólica reacciona con el metal para formar un compuesto orgánico metálico con excelente adherencia. Para dar el color típico(dorado) de esta resina, se puede adicionar un pigmento de dióxido de titanio y óxido de hierro amarillo.

VENTAJAS⁶

- Resistencia a los disolventes, medios ácidos y alcalinos.
- Cuando están completamente curados producen una película resistente a una gran variedad de productos químicos orgánicos; además de ser inodoros, sin sabor y no tóxicos.
- Se mejora la flexibilidad cuando se modifica con resinas epoxi o polímeros vinílicos compatibles.
- Mejor impermeabilidad y resistencia química que los del tipo oleorresinosos.

- Resistencia a la ebullición del agua y almacenamientos en medios ácidos.

DESVENTAJAS⁶

- Extrema fragilidad, cuando se curan a un grado máximo(mejor resistencia a los disolventes).

USOS.

- Para alimentos de mar y productos de comida(cerveza, vino y azúcar).
- En la industria de cubetas y tambores, ya que el recubrimiento resiste la acción del disolvente del producto envasado.
- En los tubos despresibles, envases para aerosol y pintura de látex, ya que estos envases necesitan una gran resistencia química debido al producto.

1.6.3 Recubrimientos epóxico.

Para formar la resina epóxica se hace reaccionar en medio básico bisfenol A(acetona más fenol) y epiclorohidrina^{1,6,22}, una resina de este tipo es el éter glicidial. Su secado es por evaporación de disolventes y reacción química.

El encadenamiento químico en resinas epóxicas usualmente se suele llevar a cabo en dos empaquetamientos: el primero consiste de una resina epoxi, pigmentos y algún solvente, y el segundo es un copolímero con agente químico curante²¹. Los dos empaquetamientos son mezclados, inmediatamente después se aplica, con esto se lleva a cabo un sobrecurado a lo largo de la estructura macromolecular. Las propiedades del recubrimiento epoxi derivan ambos del tipo y peso molecular de la resina epoxi y del agente que cura al copolímero. El agente que se utiliza para el curado, es usualmente una amina o poliamina; el encadenamiento se lleva a cabo a través del hidrógeno activo, que ataca al nitrógeno de la amina.

Cuando una resina epóxica se cura con una poliamina, la resina resultante tiene buena flexibilidad, brillo,excelente resistencia al agua y un buena resistencia química. La

resina epoxi-amina provee un recubrimiento sin color, adherente y tenáz, con una buena resistencia; se puede usar en botes para pintura y aerosoles, para envasar productos alcalinos y para lámina estañada ó aluminio como metal base.

Las resinas epoxi-fenólicas son aplicadas por rociado y posteriormente cocido en un horno a temperaturas aproximadamente de 150-250°C(300 a 400°F) para que ocurra el encadenamiento. Estos recubrimientos tienen gran flexibilidad, adhesión y dureza; son extremadamente resistentes a los ácidos, álcalis y a los solventes que se usan para tanques de carros, tambores, latas de frutas y comida con altos contenidos de manteca, en envases sanitarios y tanques de proceso y equipo.

1.6.4 Recubrimiento oleorresinoso.

Los recubrimientos oleorresinosos son combinaciones de una resina y/o derivado de un aceite^{3,6}, la combinación más común de estos son de 50% de aceite secante y 50% de resina, lo cual provee una buena velocidad de secado, adherencia, flexibilidad y resistencia al producto. Se les suele denominar "RECUBRIMIENTOS DORADOS". Cuando su uso es sin pigmento, son llamados cromo esmalte "R" regulares, "F" para tintas y "C" cuando se usa con óxido de zinc(10-20% de óxido de zinc y 90-80% de oleorresinoso).

Se usan para recubrir envases que contienen frutas y vegetales ligeramente ácidos, para el interior de coronas(corcholatas) y para envases que necesitan un sistema de dos capas, tomando el papel de capa base("base coat").Las mayores desventajas de los oleorresinosos son su limitada flexibilidad.

CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La parte experimental consistió en acondicionar perfectamente celdas electroquímicas con muestras de latas de conservas que se les aplicó el recubrimiento industrialmente, aplicándoles la técnica de Impedancia Electroquímica por un intervalo de tiempo de 25 días.

El plan de trabajo desarrollado fue el siguiente:

- Se identificó dos latas que se utilizan para el almacén de los alimentos.
- Se seleccionaron tres muestras (tapas) de las latas para el diseño de las probetas o celdas electroquímicas.
- Se diseñaron tres celdas electroquímicas por cada solución electrolítica utilizada. Cada celda consta de un segmento tubo de acrílico sellado a la muestra con silicón.
- Se prepararon las soluciones electrolíticas (solución al 3% de cloruros y solución Buffer con un pH de 3.33).
- Se adicionó a cada probeta solución electrolítica aproximadamente a la mitad del tubo de acrílico y se dejó reposar por 24 horas.
- Se llevaron a cabo las conexiones convenientes del equipo de Impedancia, utilizando una configuración estándar de tres electrodos; uno de referencia (calomel saturado), un contraelectrodo (grafito) y uno de trabajo (tapa de la lata).
- Se corrieron las pruebas de Impedancia por un intervalo de tiempo de 25 días.
- Se hizo una evaluación visual del grado de oxidación y ampollamiento de las probetas con el paso del tiempo.

2.1 SUSTRATO

El sustrato fue hojalata (acero de bajo contenido de carbono) que se utiliza para la manufactura de las latas de conservas. El recubrimiento aplicado fue del tipo industrial.

Se sacaron tres muestras (tapas) de dos contenedores alimenticios; uno que se utiliza para el almacenamiento de chiles curados y el otro para preservar jugos jumex, como se muestra en la figura 2.1.

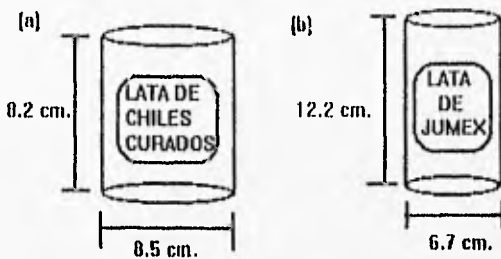


FIGURA 2.1 Las latas utilizadas en la toma de muestras para construir las probetas

(A) MUESTRA 1.- Tapa superior de la lata de chiles curados de 8.5 cm de diámetro.

(B) MUESTRA 2.- Tapa superior de la lata de jugos jumex de 6.7 cm de diámetro.

(C) MUESTRA 3.- Tapa inferior de la lata de jugos jumex de 6.7 cm de diámetro.

2.2 RECUBRIMIENTOS EMPLEADOS.

Los recubrimientos colocados industrialmente a las probetas fueron:

- PROBETA 1.- Recubrimiento Fenólico
- PROBETA 2.- Recubrimiento Vinílico
- PROBETA 3.- Recubrimiento Fenólico.

Nota: A los tres recubrimientos de las probetas se les hizo dos análisis (Análisis Térmico y Análisis de Inflarajo), e interpretados por expertos de esta Facultad de Química; corroborando con ésto que los recubrimientos colocados industrialmente a las probetas, efectivamente eran los mencionados en este inciso. Los análisis se realizaron en los laboratorios de Posgrado del edificio B de la Facultad de Química.

2.3 DISEÑO DE LAS CELDAS ELECTROQUÍMICAS.

Una celda electroquímica (figura 2.2) consistió de un segmento de tubo de acrílico de aproximadamente 4.0 cm de diámetro y 5.0 cm de altura fijado a una tapa de lata de

conserva(muestra) con silicón. El objetivo primordial de fijarle el tubo de acrílico fue con el fin de contener y que no tuviera fuga el electrólito, además de limitar una área específica(12.56 cm^2).

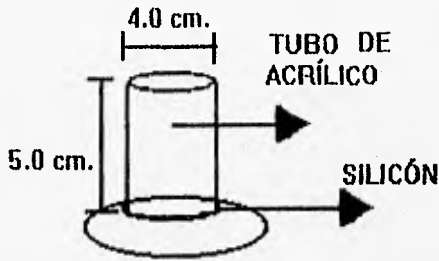


FIGURA 2.2 Diseño de una probeta

2.4 SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS.

Las dos soluciones electrolíticas que se les colocó a las probeta fueron:

- 1).- Una solución al 3% de cloruros.
- 2).- Una solución buffer preparada con acetato de sodio trihidratado($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y ácido acético($\text{CH}_3 - \text{COOH}$) con un pH de 3.33.

Como se puede notar se tienen soluciones que contienen cloruros y/o iones hidronios(H_3O^+). Se pensó en estas dos soluciones porque como se vió en el capítulo primero, varios de los compuestos químicos adicionados a los alimentos con el fin de mantenerlos en buen estado hasta su consumo contienen cloruros ó simplemente son ácidos; estos compuestos son benéficos para el alimento pero no lo es para el contenedor que los almacena.

2.4.1 Cálculos

A).-CÁLCULO PARA 0.5 LT DE SOLUCIÓN BUFFER HECHA CON ÁCIDO ACÉTICO(CH_3-COOH) Y ACETATO DE SODIO TRIHIDRATADO($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) PARA DAR UN PH DE 4.

Ácido acético

acetato de sodio

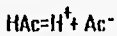
$$M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60 \text{ gr./mol}$$

$$M_{\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = 136.08 \text{ gr./mol.}$$

$$\text{pKa} = 4.76$$

$$\text{pureza} = 98\%$$

$$\rho = 1.8 \text{ gr./ml}$$



$$[\text{HAc}] = 1 - 0.1479 = 0.8521 \text{ mol/lit}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$0.8521 \frac{\text{mol HAc}}{\text{lit}} * 0.5 \text{ lit} = 0.4260 \text{ mol HAc}$$

$$[\text{H}^+] = K_a * \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} \Leftrightarrow K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$0.4260 \text{ mol HAc} * \frac{60 \text{ gr HAc}}{1 \text{ mol HAc}} = 25.563 \text{ gr HAc.}$$

APLICANDO LOGARÍTMO.

$$\log[\text{H}^+] = \log K_a + \log \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$25.563 \text{ gr HAc} * \frac{100 \text{ gr react.}}{98 \text{ gr HAc}} = 26.0846 \text{ gr. react.}$$

$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$26.0846 \text{ gr react.} * \frac{1 \text{ ml HAc}}{1.8 \text{ gr}} = 14.4914 \text{ ml HAc}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$\text{HAc} = 14.4914 \text{ ml.}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{1 - [\text{Ac}^-]}$$

Para el acetato de sodio

$$-0.76 = \log \frac{[\text{Ac}^-]}{1 - [\text{Ac}^-]}$$

$$0.1479 \frac{\text{mol Ac}^-}{\text{lit}} * \frac{1 \text{ mol NaAc}}{1 \text{ mol Ac}^-} * \frac{136 \text{ gr NaAc}}{1 \text{ mol NaAc}} * 0.5 \text{ lit} = 10.036 \text{ gr NaAc}$$

$$0.1737 - 0.1737 [\text{Ac}^-] = 1 - [\text{Ac}^-]$$

$$\text{NaAc} = 10.0631 \text{ gr.}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0.1479 \text{ mol/lit}$$

Nota: El cálculo fue realizado para que la solución buffer tuviera un pH de 4, pero después que se preparó la solución se le midió el pH con una microcomputadora pH-visión(modelo 05669-20), que dió 3.33 a una temperatura de 25 C.

B).-CÁLCULO PARA 250 ml DE SOLUCIÓN AL 3% DE CLORUROS.

Cloruro de sodio

$$M_{NaCl} = 58.343g/mol.$$

$$M_{Cl^-} = 35.453g/mol$$

$$\left(\frac{3g Cl^-}{100g sol} \right) \times \left(\frac{58.343g NaCl}{35.453g Cl^-} \right) \times \left(\frac{1g sol}{1ml sol} \right) \times (250ml sol) = 12.342g NaCl$$

$$\boxed{NaCl = 12.342g NaCl}$$

A la solución se le midió el pH con una microcomputadora pH-visión(modelo 05669), que dió 6.50 a una temperatura de 25 C.

2.5 MEDIDAS DE IMPEDANCIA

Para la realización de las medidas de Impedancia se les tuvo que adicionar a las tres probetas la solución al 3% de cloruros (aproximadamente a la mitad de la altura del tubo de acrílico) y se dejó reposar 24 horas para que posteriormente se llevaran a cabo dichas corridas, lo mismo se hizo para las corridas con la solución buffer. Las mediciones para las dos soluciones se hicieron por aproximadamente 25 días para cada una.

El equipo que se utilizó para llevar a cabo las corridas fue:

A).- Un analizador de respuestas en frecuencias(FRA) de la marca CAPCIS VOLTECH(modelo CV 2001)

B).- Una computadora portátil PC GAMA XTS.

C).- Una caja de resistencia variable.

Antes de empezar una corrida se tuvo que sumergir el electrodo de referencia y el contraelectrodo a la solución contenida en una probeta y realizar las conexiones pertinentes y así de esta manera poder enlazar los equipos antes mencionados; lo cual es ejemplificado en la figura 2.3.

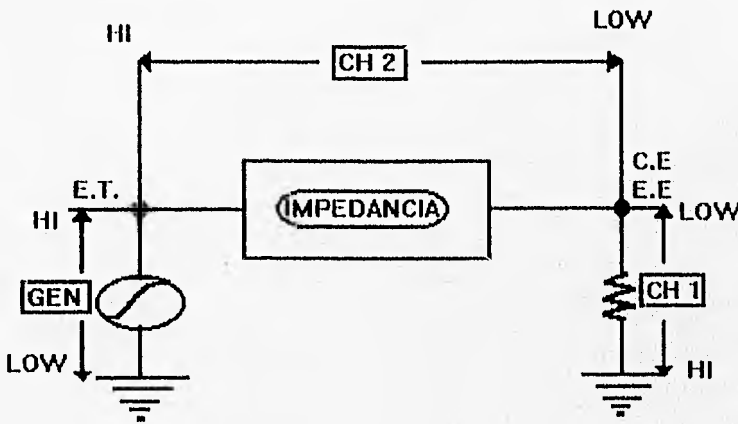


FIGURA 2.3 Diagramas de conexiones para el aparato de Impedancia Electroquímica

Donde:

E.T.: Electrodo de trabajo.

CH 2: Canal 2

C.E.: Contra electrodo.

GEN: Generador

E.R.: Electrodo de referencia.

CH 1: Canal 1.

Como se puede notar el FRA contó con tres canales, como se ve en la figura 2.4 (generador, canal 1 y canal 2), cada canal tuvo dos conexiones(HI y LOW).

El canal generador se conectó a tierra(LOW); esta tierra, es una tierra física que se encuentra en la parte de atrás del FRA, pero también se enlazó a un electrodo de trabajo(HI), que en este caso fue la tapa de la lata, para lograr el contacto eléctrico se tuvo que desprender un poco del recubrimiento hasta quedar descubierto completamente el metal.

El canal 2 se conectó al electrodo de trabajo(HI) y a los electrodos cortocircuitados(contraelectrodo y electrodo de referencia); el contraelectrodo fue de grafito y el electrodo de referencia fue un electrodo de calomel saturado(Hg/Hg₂Cl₂).

El canal 1 se conectó a los electrodos cortocircuitados(LOW) y a la tierra física del FRA(HI), separados por una resistencia, cuya magnitud es variable según el sistema que se este estudiando.

Para poder visualizar los datos de Impedancia se conectó la computadora portátil al FRA por medio de una interfase. Esta computadora contó con un software de nombre comercial SHEILA(SHORT ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE LOGGING AND ANALYSIS CAPCIS/UMIST).

Teniendo todo el sistema conectado eléctricamente, se procedió a fijar las condiciones de trabajo.

Del FRA:

A) Resistencia. -La resistencia que se les aplicó a cada una de las probetas son las siguientes:

-Probeta 1: 1000 ohms.

-Probeta 2: 10000 ohms.

-Probeta 3: 1000 ohms.

B) Barrido de frecuencia. - El barrido de frecuencia se hizo de 10 KHZ hasta 100 mHZ y de este intervalo se tomaron 30 lecturas de Impedancia.

C) Amplitud de frecuencia. - Está amplitud fue de 0.08 Vrms.

Estas condiciones fueron las idóneas respaldado por trabajos anteriores^{14,12} y por la literatura también.

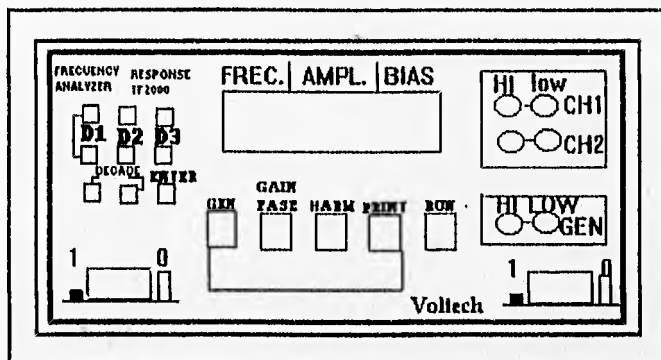


FIGURA 2.4 Vista frontal del equipo(FRA).

Teniendo todo listo lo único que quedó fue introducir los datos a la computadora y correr la prueba.

2.6 EVALUACIÓN VISUAL.

La evaluación visual se llevó con el seguimiento de las dos normas siguientes:

(1).-NORMA ASTM D610-85, "EVALUACIÓN DEL GRADO DE OXIDACIÓN EN LA SUPERFICIE DE ACERO PINTADO".

(2).-NORMA ASTM D714-87, "EVALUACIÓN DEL GRADO DE AMPOLLAMIENTO DE PINTURAS".

2.6.1 "Evaluación del grado de oxidación en la superficie del acero pintado"⁴.

Esta norma se basa para la oxidación visible que no va acompañada con ampollamiento.

La evaluación se lleva a cabo con el apoyo de la tabla 2.1⁴ y en conjunción con referencias estandar fotográficas(figura 2.5⁴).

GRADO DE OXIDACIÓN	DESCRIPCIÓN	FOTOGRAFÍAS ESTANDAR
10	No hay oxidación, o menos de 0.01% de la superficie oxidada.	No necesaria
9	Hay oxidación insignificante, menos que el 0.03% de la superficie oxidada.	No 9
8	Pocas manchas de oxidación aislada, menos que el 0.1% de la superficie oxidada.	No 8
7	Menos del 0.3% de la superficie oxidada	Ninguna
6	Extensas manchas de oxidación, pero menos que el 1% de la superficie oxidada.	No 6
5	Oxidación extendida al 3% de la superficie oxidada.	Ninguna
4	Oxidación extendida al 10% de la superficie oxidada.	No 4
3	Aproximadamente una sexta parte de la superficie oxidada.	Ninguna
2	Aproximadamente una tercera parte de la superficie oxidada.	Ninguna
1	Aproximadamente la mitad de la superficie oxidada.	Ninguna
0	Aproximadamente 100% de la superficie oxidada.	No-necesaria.

TABLA.2.1⁴ Escala y descripción del grado de oxidación

2.6.2 "Evaluación del grado de ampollamiento de pinturas"⁵.

Este método se basa en referencias fotográficas, las cuales se basan en dos características del ampollamiento: el tamaño y la frecuencia. El tamaño es descrito en una escala arbitraria y la frecuencia es tomada cualitativamente.

TAMAÑO.- Escala numérica del 10 al 0:

-10 Representa el no ampollamiento.

-8,6,4 y 2 Representa el largo de los tamaños.

FRECUENCIA.-

-Denso, **D.**

-Medio Denso, **MD.**

-Medio, **M.**

-Poco, **F.**

El ampollamiento se reporta con un número designado por el tamaño de ampolla y un término cualitativo o símbolo indicando la frecuencia.

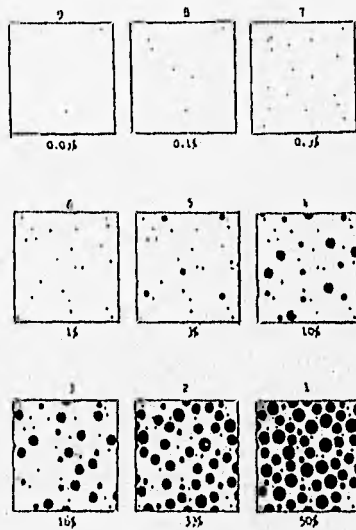


FIGURA 2.5. Ejemplos de porcentajes de áreas oxidadas

CAPÍTULO 3

RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados que a continuación se presentan son para las dos soluciones electrolíticas (solución al 3% de cloruros y solución Buffer con un pH de 3.33), consisten primeramente de una evaluación visual del grado de oxidación y ampollamiento ambos llevados a cabo bajo normas; posteriormente se muestran los diagramas obtenidos de las corridas de Impedancia (diagramas de Nyquist y Bode), casi al final del capítulo se presentan los resultados en tablas y gráficas de la variación de las resistencias y capacitancias con respecto al tiempo de las probetas bajo estudio, estos cálculos fueron apoyados en los diagramas de Nyquist y Bode.

3.1 RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN VISUAL.

La evaluación visual se llevó a cabo bajo las normas D610-85 (oxidación) y D724-87 (ampollamiento).

Los resultados de oxidación se presentan con un número del 10 al 1, indicando el grado de oxidación; el número 10 indica ausencia de oxidación. Los resultados de ampollamiento se presentan con un número que indica el tamaño de ampollas y un término cualitativo ó símbolo indicando la frecuencia.

En las tablas 3.1 y 3.2 se muestran los resultados obtenidos de la evaluación visual para las dos soluciones utilizadas experimentalmente (solución al 3% en cloruros y la solución buffer con un pH de 3.33).

3.2 DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA.

3.2.1.- Con solución al 3% de cloruros.

- Los diagramas electroquímicos 3.1, 3.2 y 3.3 son para las tres probetas usadas después de pasar cinco días.
- Los diagramas electroquímicos 3.4, 3.5 y 3.6 son para las tres probetas después de veinti tres días.

3.2.2.- Con solución Buffer(pH=3,33).

- Los diagramas electroquímicos 3.7, 3.8 y 3.9 son para las tres probetas después de pasar siete días.

- Los diagramas electroquímicos 3.10, 3.11 y 3.12 son para las tres probetas después de trece días.

TIEMPO (DÍAS)	FECHA	PROBETA 1		PROBETA 2		PROBETA 3	
		OXIDA- CIÓN	AMPOLLA -MIENTO	OXIDA- CIÓN	AMPOLLA -MIENTO	OXIDA- CIÓN	AMPOLLA- MIENTO
1	18-sep-95	10	10	10	10	10	10
2	19-sep-95	10	10	10	10	10	10
3	20-sep-95	10	10	10	10	10	10
4	21-sep-95	10	10	10	10	10	10
5	22-sep-95	10	10	10	10	10	10
6	23-sep-95	10	10	10	10	10	10
7	24-sep-95	10	10	10	10	10	10
8	25-sep-95	10	10	10	10	10	10
9	26-sep-95	10	10	10	10	10	10
10	27-sep-95	10	10	10	10	10	10
11	28-sep-95	10	10	10	10	10	10
12	29-sep-95	10	10	10	10	10	10
13	30-sep-95	10	10	10	10	10	10
14	1-oct-95	10	10	10	10	10	10
15	2-oct-95	10	10	10	10	10	10
17	4-oct-95	10	10	10	10	10	10
21	8-oct-95	10	10	10	10	10	10
26	13-oct-95	10	10	10	10	10	10

TABLA 3.1 Resultados de la evaluación visual(oxidación y ampollamiento) de las tres probetas con solución al 3% de cloruros.

TIEMPO (DÍAS)	FECHA	PROBETA 1		PROBETA 2		PROBETA 3	
		OXIDA- CIÓN	AMPOLLA- MIENTO	OXIDA- CIÓN	AMPOLLA- MIENTO	OXIDA- CIÓN	AMPOLLA- MIENTO
1	22-Nov-95	10	10	10	10	10	10
2	23-Nov-95	10	10	10	10	10	10
3	24-Nov-95	10	10	10	10	10	10
4	25-Nov-95	10	10	10	10	10	10
5	26-Nov-95	10	10	10	10	10	10
6	27-Nov-95	10	10	10	10	10	10
7	28-Nov-95	10	10	10	10	10	10
8	29-Nov-95	10	10	10	10	9	10
9	30-Nov-95	10	10	10	10	9	10
10	1-Dic-95	10	10	10	10	9	10
11	2-Dic-95	10	10	10	10	8	10
13	4-Dic-95	10	10	10	10	6	10
17	8-Dic-95	10	10	10	10	4	10

TABLA 3.2 Resultados de la evaluación visual (oxidación y ampollamiento) de las tres probetas con solución buffer (pH=3.33).

3.3 RESULTADOS EN TABLAS Y DIAGRAMAS DE RESISTENCIAS Y CAPACITANCIAS.

Los resultados que a continuación se presentan son a base de tablas y diagramas. R1 Y R2 se obtuvieron de los diámetros de los semicírculos de las diagramas de Nyquist; R1 es el diámetro del primer semicírculo y R2 es el diámetro del segundo semicírculo, valuados ambos en ohms.

Las capacitancias valuadas en faradios se obtuvieron mediante la siguiente fórmula: $C=1/(2\pi f_{máx}R)$.

Donde:

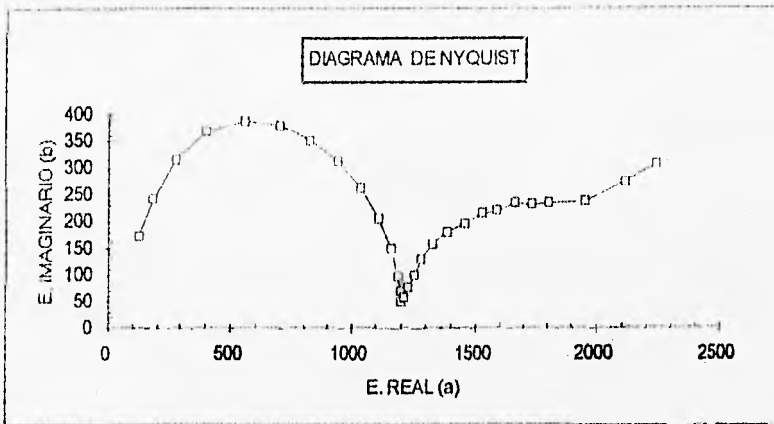
- $f_{máx}$: Es la frecuencia en el punto máximo de una diagrama de Nyquist.

-R: Diámetro del semicírculo de la diagrama de Nyquist, puede ser para el primero (R=R1) ó para el segundo (R=R2).

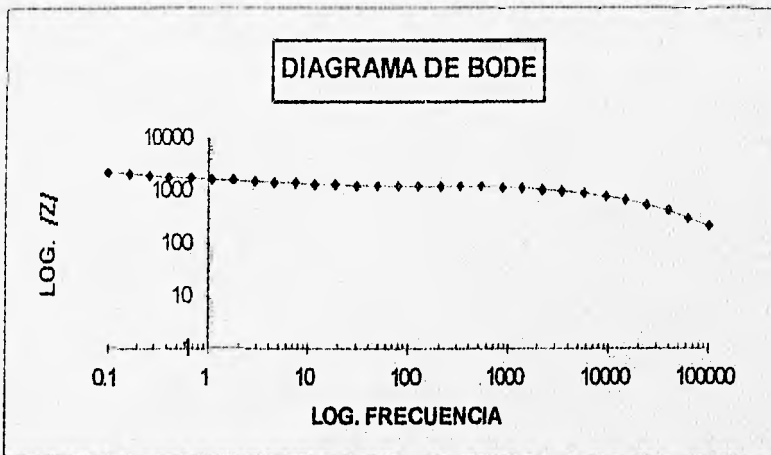
NOTA: Cuando en una diagrama de Nyquist aparecieron dos semicírculos, el cálculo de las capacitancias se hizo individual y de igual forma para ambos.

Las gráficas son con base en logaritmo de la resistencia-tiempo y logaritmo de la capacitancia-tiempo para cada probeta.

(a)

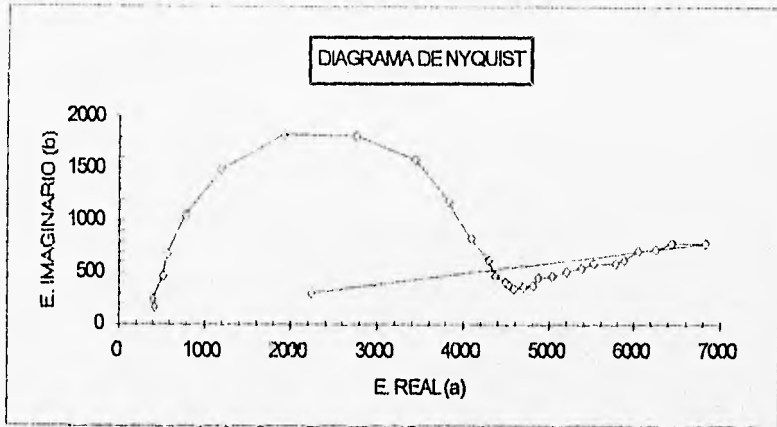


(b)

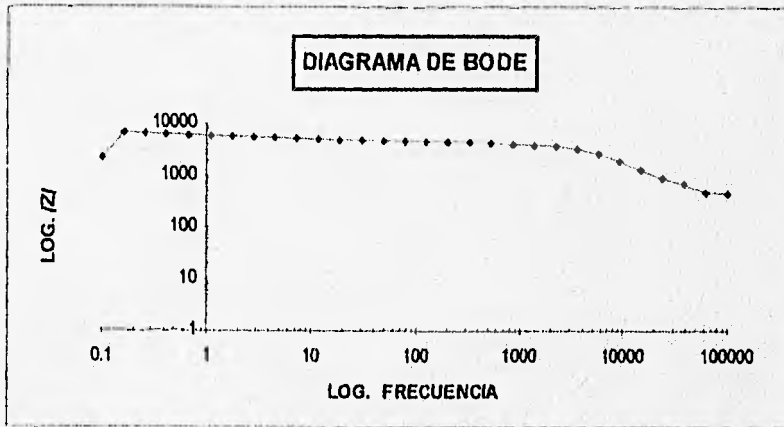


DIAGRAMAS 3.1 Para la probeta 1 con solución al 3% de cloruros después de pasar cinco días (a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode.

(a)

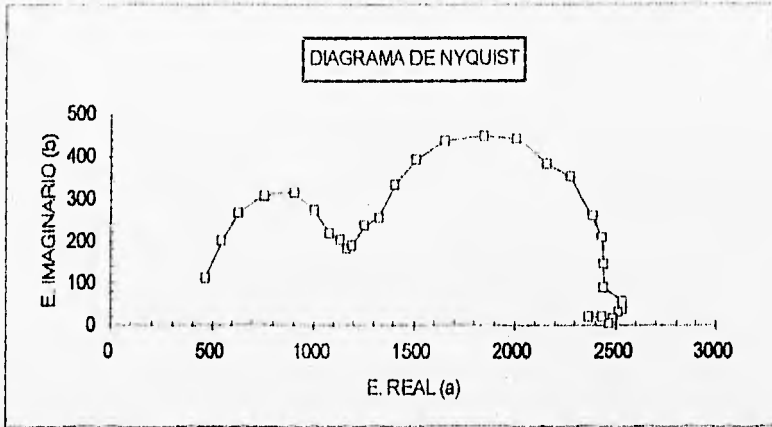


(b)

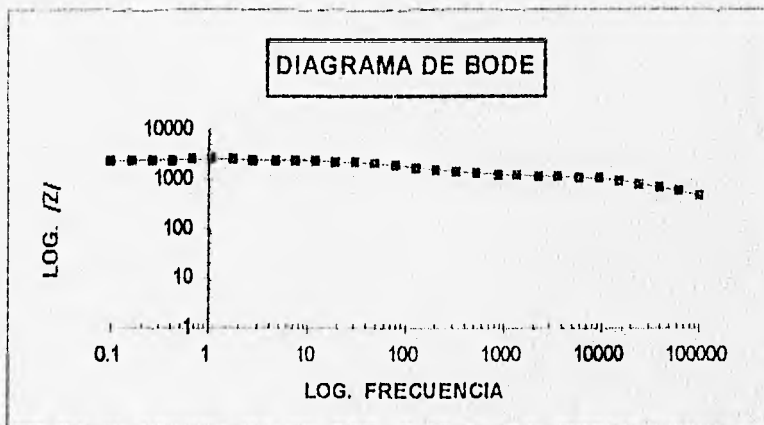


DIAGRAMAS 3.2 Para la probeta 2 con solución al 3% de cloruro después de pasar cinco días (a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode.

(b)

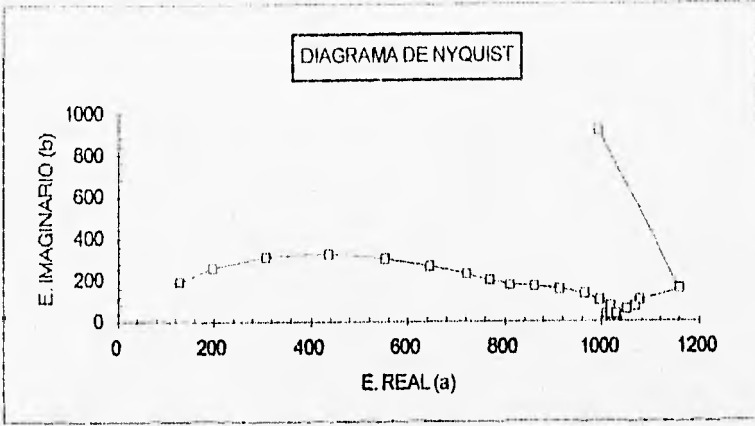


(b)

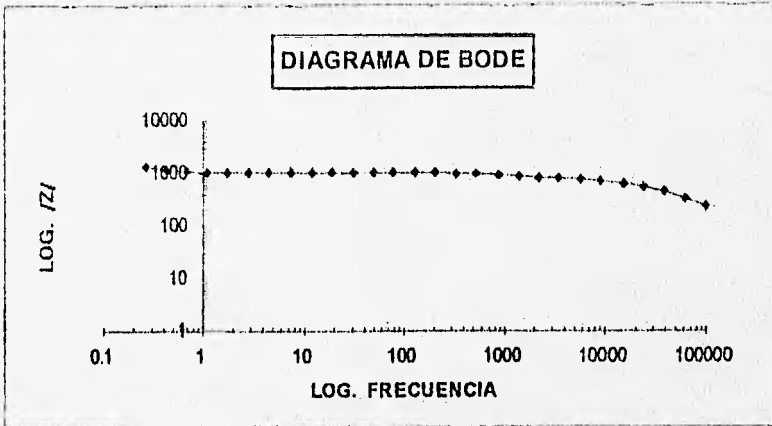


DIAGRAMAS 3.3 Para la probeta 3 con solución al 3% de cloruros después de pasar cinco días (a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode.

(a)

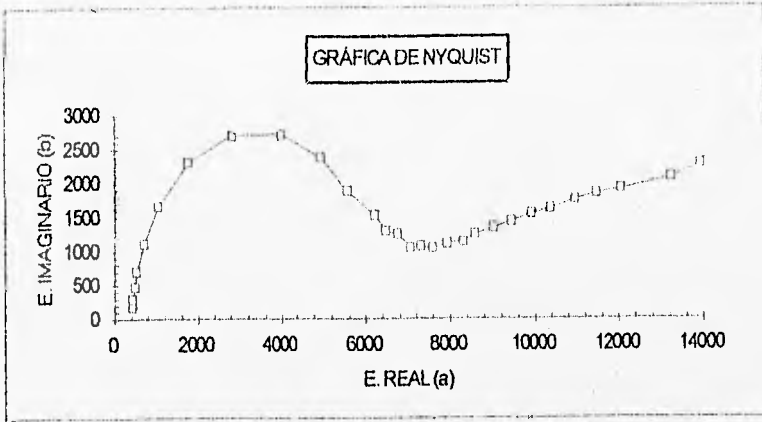


(b)

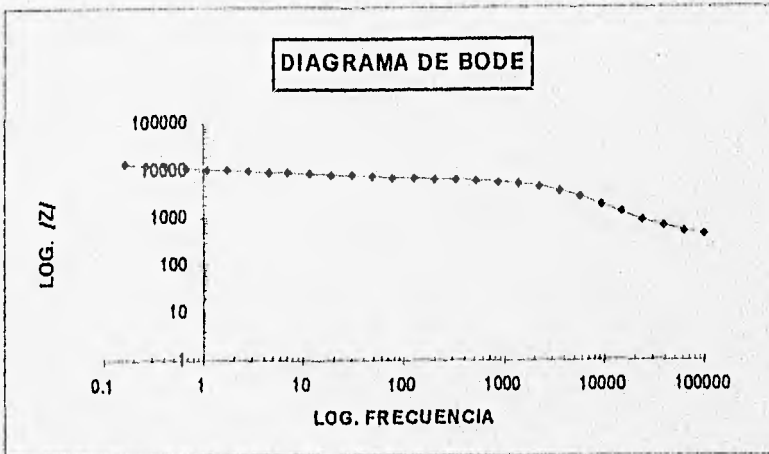


DIAGRAMAS 3.4 Para la probeta 1 con solución al 3% de cloruros después de pasar veintitrés días (a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode.

(a)

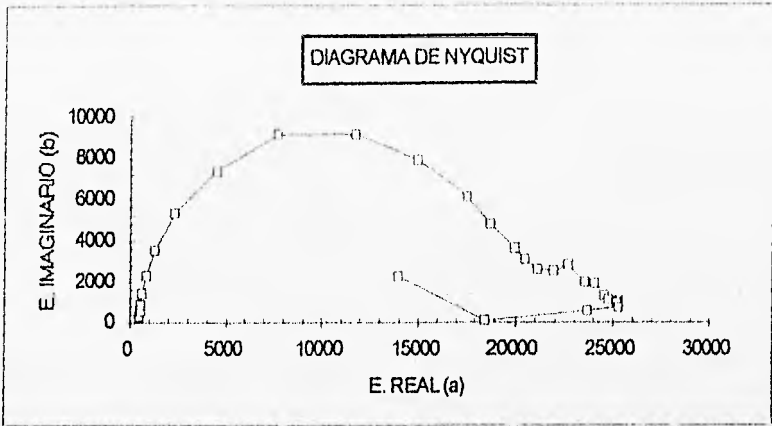


(b)

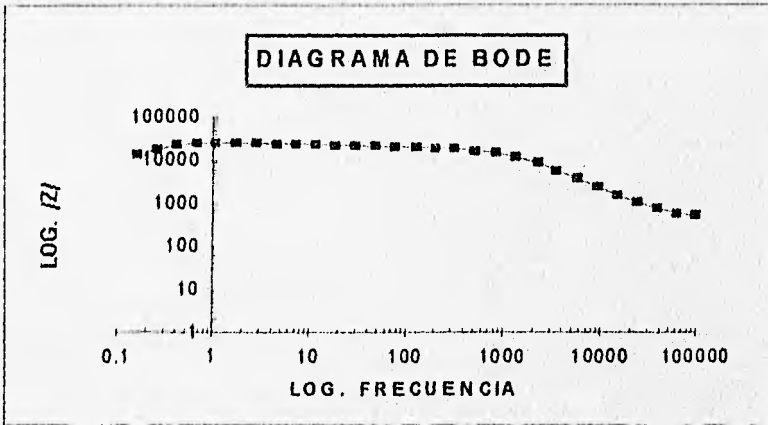


DIAGRAMAS 3.5 Para la probeta 2 con solución al 3% de cloruros después de pasar veintitrés días (a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode.

(a)

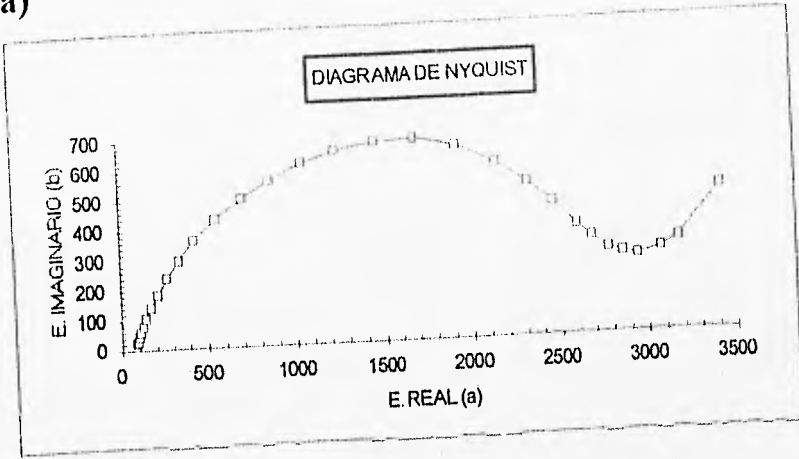


(b)

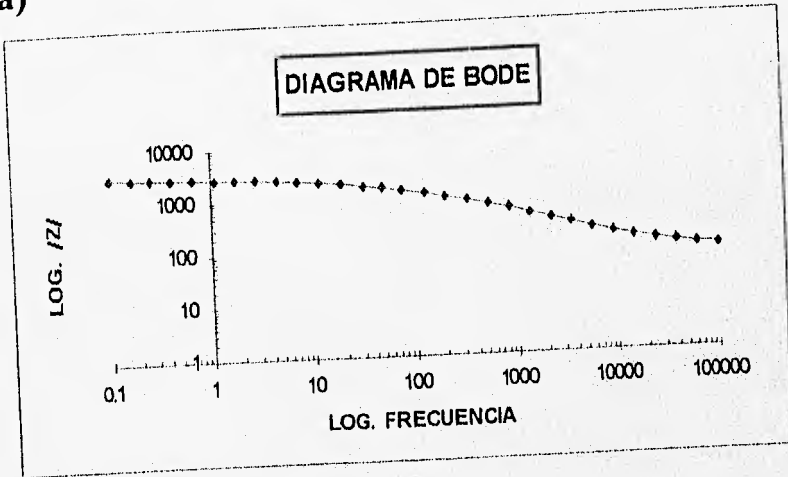


DIAGRAMAS 3.6 Para la probeta 3 con solución al 3% de cloruros después de pasar veintitrés días (a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode.

(a)

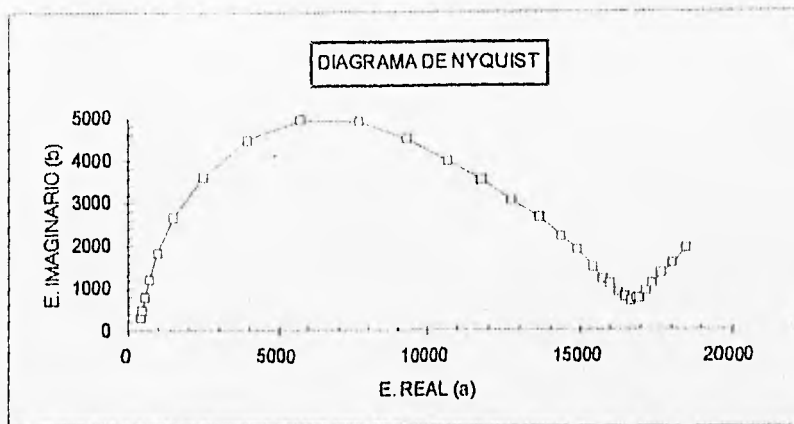


(a)

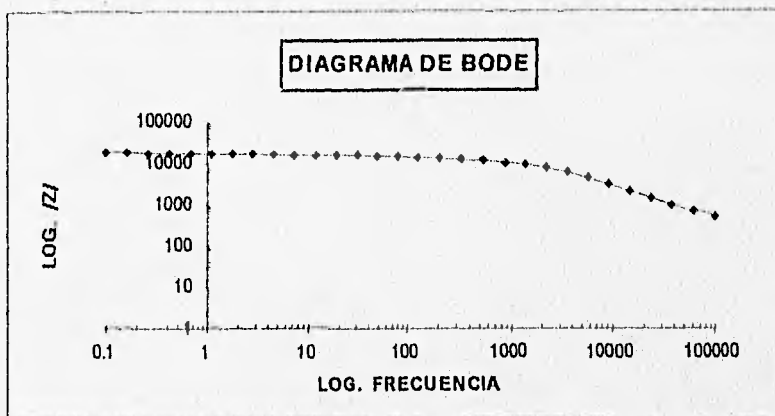


DIAGRAMAS 3.7 Para la probeta 1 con solución Buffer(pH=3.33) después de siete días
(a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode.

(a)

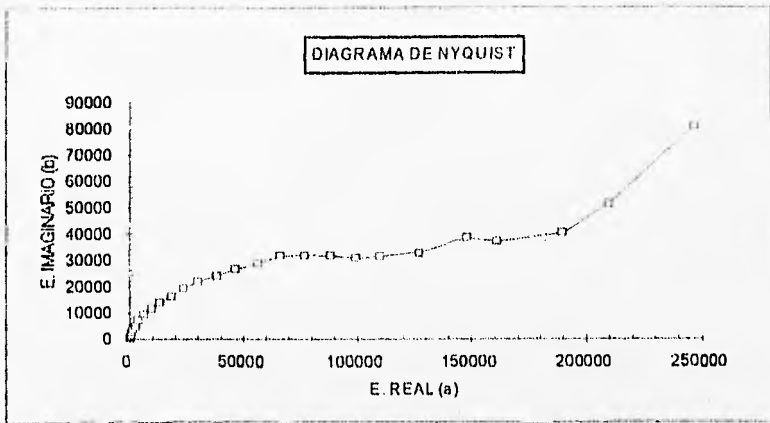


(b)

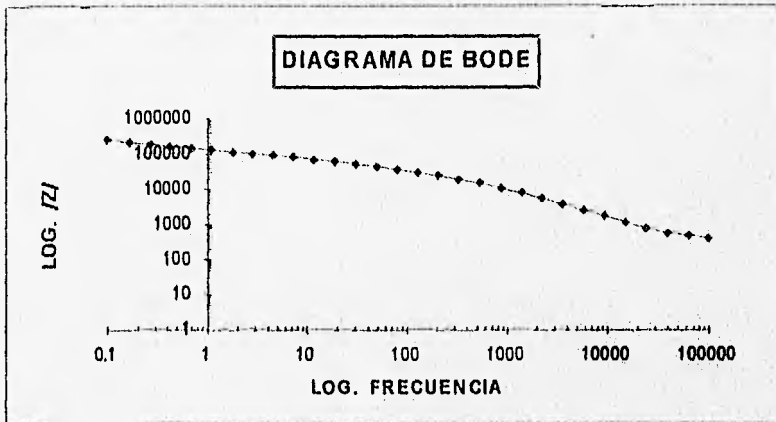


DIAGRAMAS 3.8 Para la probeta 2 con solución Buffer (pH=3.33) después de siete días
(a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode.

(a)

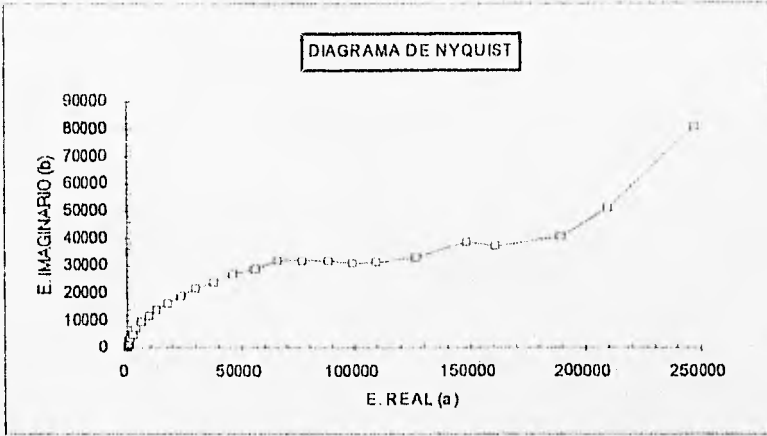


(b)

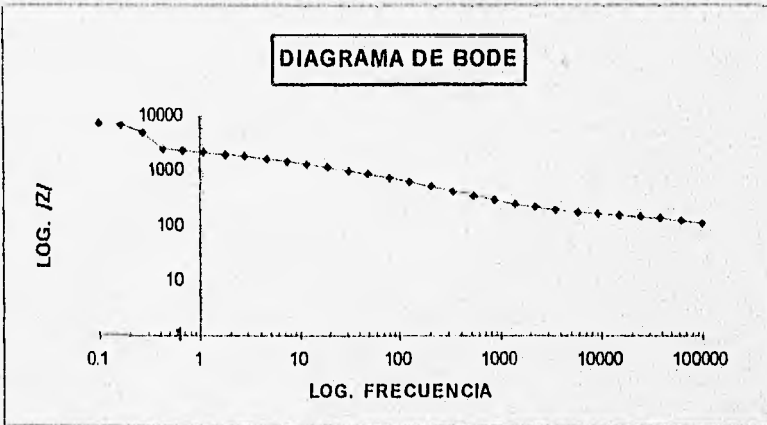


DIAGRAMAS 3.9 Para la probeta 3 con solución Buffer (pH=3.33) después de siete días
(a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode.

(a)

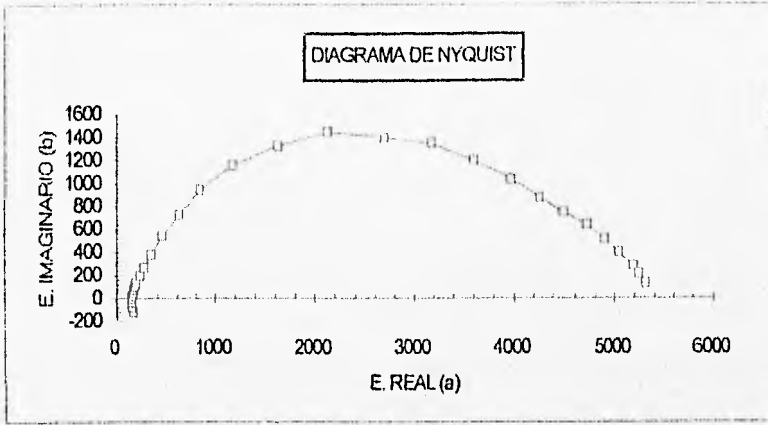


(b)

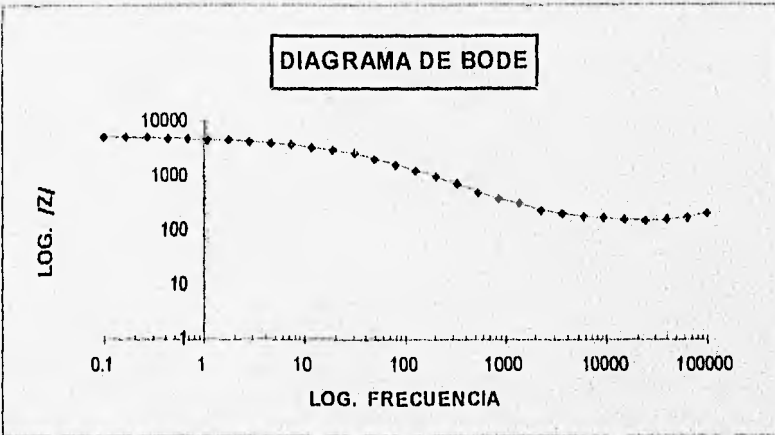


DIAGRAMAS 3.10 Para la probeta 1 con solución Buffer (pH=3.33) después de trece días
(a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode.

(a)

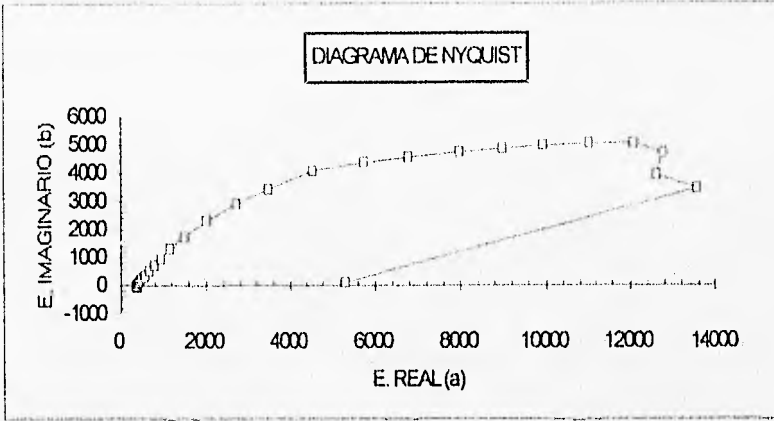


(b)

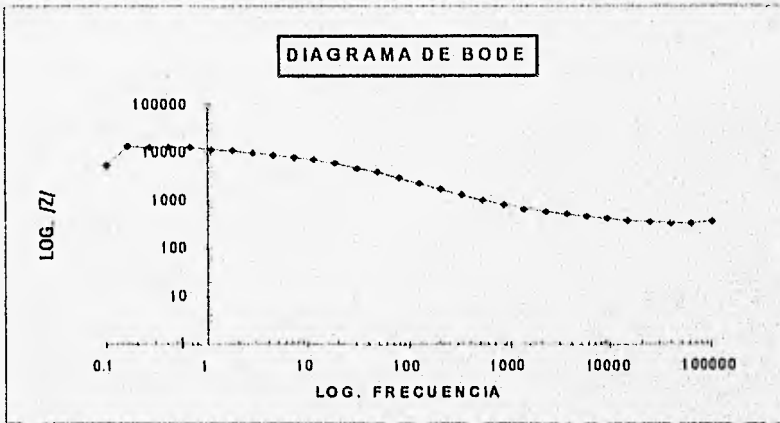


DIAGRAMAS 3.11 Para la probeta 2 con solución Buffer (pH=3.33) después de trece días (a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode.

(a)



(b)



DIAGRAMAS 3.12 Para la probeta 3 con solución Buffer (pH=3.33) después de trece días
(a) Diagrama de Nyquist (b) Diagrama de Bode

3.3.1 RESULTADOS DE LAS PROBETAS CON SOLUCIÓN AL 3% DE CLORUROS.

-TABLAS.

Las tablas 3. 3 y 3.4 muestran los resultados obtenidos para R1, R2, C1 y C2 de las tres probetas.

TIEMPO	FECHA	PROBETA 1	PROBETA 2	PROBETA 3	
(DÍAS)		R1(OHMS)	R1(OHMS)	R1(OHMS)	R2(OHMS)
1	18-Sep-95		4244.444	35446.222	38104.688
2	19-Sep-95	62007.6	3296.296	11279.377	3759.792
3	20-Sep-95	153303.928	2444.444	31827.9	195047.7
4	21-Sep-95	88821.511	3129.629	600	1755.555
5	22-Sep-95	1268.666	4251.851	922.222	1711.111
8	25-Sep-95	4918.668	2592.592	1411.111	1377.777
9	26-Sep-95	1668.666	3841.401	25333.333	1022.222
11	28-Sep-95	2311.111	4518.518	2000	9703.703
15	2-Oct-95	3814.051	5481.481		
17	4-Oct-95	452.977	7185.185	116296.296	
26	13-Oct-95	888.888	5777.777	18668.666	

TABLA 3.3 Valores obtenidos de R1 y R2 en ohms de las tres probetas con solución al 3% de cloruros.

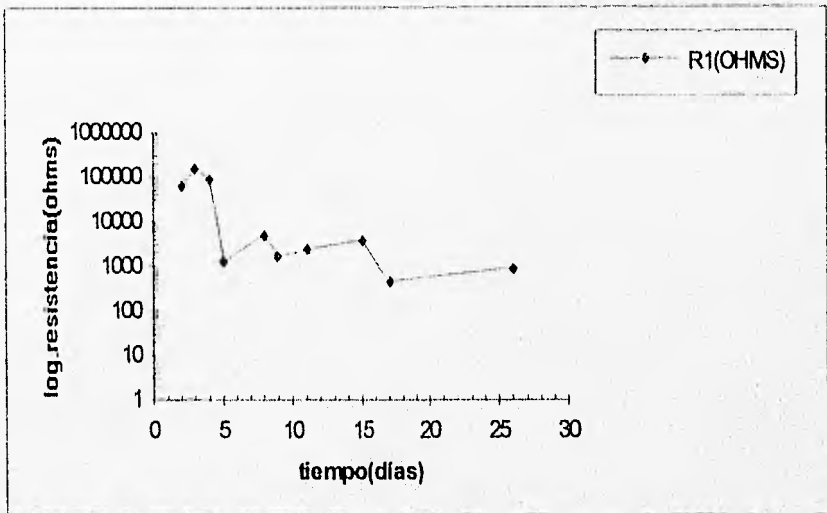
TIEMPO	FECHA	PROBETA 1	PROBETA 2	PROBETA 3	
(DÍAS)		C1(FARADIOS)	C1(FARADIOS)	C1(FARADIOS)	C2(FARADIOS)
1	18-Sep-95		8.18715E-09	7.18405E-09	5.26042E-07
2	19-Sep-95	9.09296E-09	7.10042E-09	8.84962E-09	1.81568E-08
3	20-Sep-95	5.06421E-09	1.1343E-08	6.71183E-10	6.91507E-08
4	21-Sep-95	5.42984E-09	6.85961E-09	1.78025E-08	1.14902E-06
5	22-Sep-95	8.43278E-09	6.52123E-09	1.15824E-08	1.17886E-06
8	25-Sep-95	9.06366E-09	1.06948E-08	7.56958E-09	1.48407E-06
9	26-Sep-95	6.40891E-09	7.21786E-09	0.75529E-10	3.15172E-06
11	28-Sep-95	7.40483E-09	9.86631E-09	1.36638E-08	2.41909E-05
15	2-Oct-95	7.26808E-09	8.13304E-09		
17	4-Oct-95	2.35807E-08	9.88856E-09	1.07758E-08	
26	13-Oct-95	7.42942E-09	1.22973E-08	9.69111E-09	

TABLA 3.4 Valores obtenidos de C1 y C2 en faradios de las tres probeta con solución al 3% de cloruros.

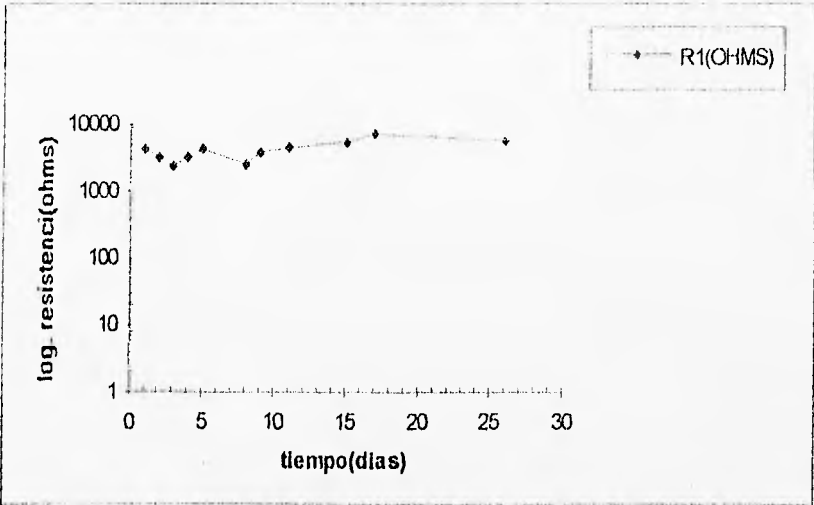
-GRÁFICAS.

Las gráficas 3.1,3.2 y 3.3 relacionan el logaritmo de la resistencia en ohms y el tiempo en días para las probetas de la tabla 3.3.

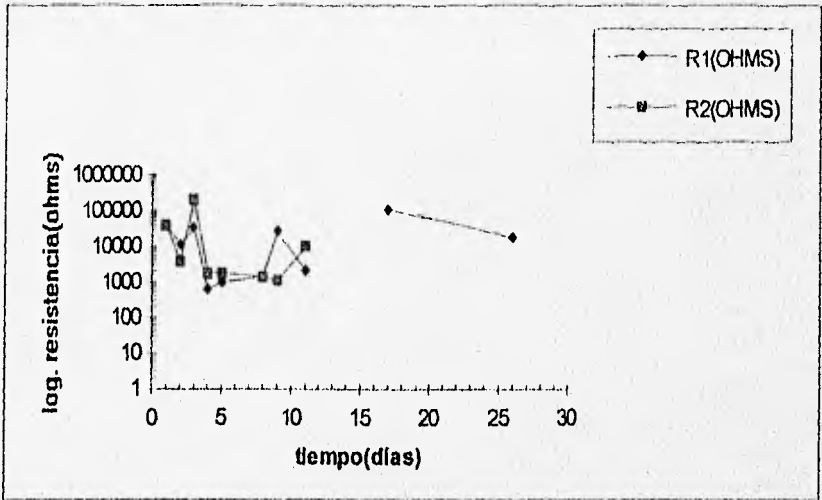
Las gráficas 3.4,3.5 y 3.6 relacionan el logaritmo de la capacitancia en faradios y el tiempo en días de las tres probetas de la tabla 3.4.



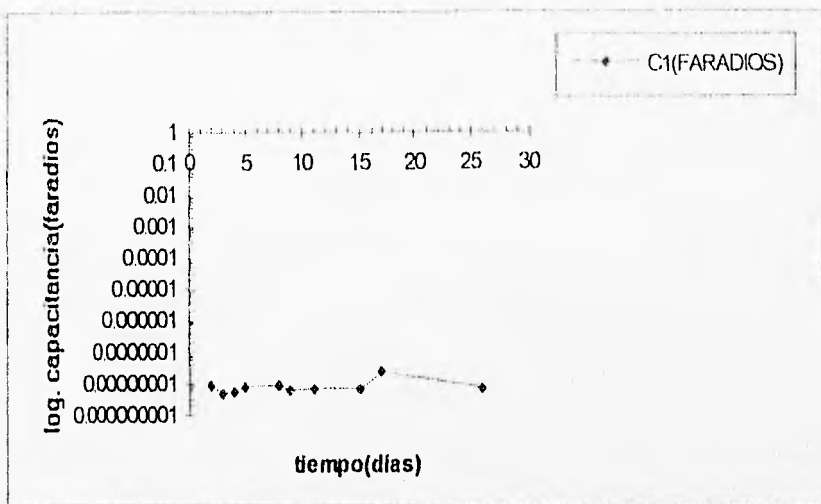
GRÁFICA 3.1.- Logaritmo de la resistencia(ohms) contra el tiempo(días) de la probeta 1 con solución al 3% de cloruros.



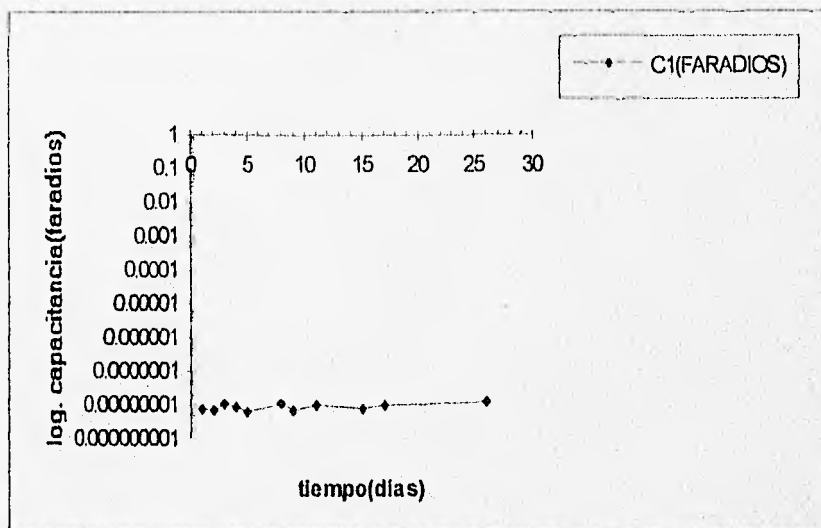
GRÁFICA 3.2.- Logaritmo de la resistencia(ohms) contra el tiempo(días) de la probeta 2 con solución al 3% de cloruros.



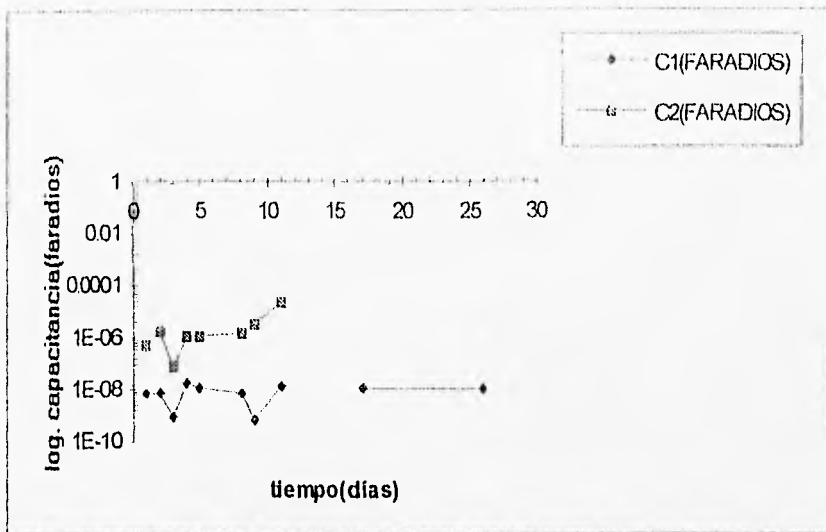
GRÁFICA 3.3.- Logaritmo de la resistencia(ohms) contra el tiempo(días) de la probeta 3 con solución al 3% de cloruros.



GRÁFICA 3.4.- Logaritmo de la capacitancia(faradios) contra el tiempo(días) de la probeta 1 con solución al 3% de cloruros.



GRÁFICA 3.5.- Logaritmo de la capacitancia(faradios) contra el tiempo(días) de la probeta 2 con solución al 3% de cloruros.



GRÁFICA 3.6.- Logaritmo de la capacitancia(faradios) contra el tiempo(días) de la probeta 3 con solución al 3% de cloruros.

3.3.2 RESULTADOS DE LAS PROBETAS CON SOLUCIÓN BUFFER(pH= 3.33).

-TABLAS

Las tablas 3.5 y 3.6 se muestran los resultados para R1, R2, C1 y C2 de las tres probetas.

TIEMPO (DIAS)	FECHA	PROBETA 1 R1(OHMS)	PROBETA 2 R1(OHMS)	PROBETA 3 R1(OHMS)
4	26-Nov-96	1000	2288.688	293333.333
6	27-Nov-96	3111.111	4510.644	101851.851
7	28-Nov-96	2859.259	15037.037	171111.111
8	29-Nov-96	3111.111	4339.925	54814.814
10	1-Dic-96	1808.666	4389.325	60000
13	4-Dic-96	3170.37	5264.1	15794.385
17	8-Dic-96	1274.074	3615.098	18042.111

TABLA 3.5 Valores obtenidos de R1 y R2 en ohms de las tres probetas con solución Buffer(pH=3.33).

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

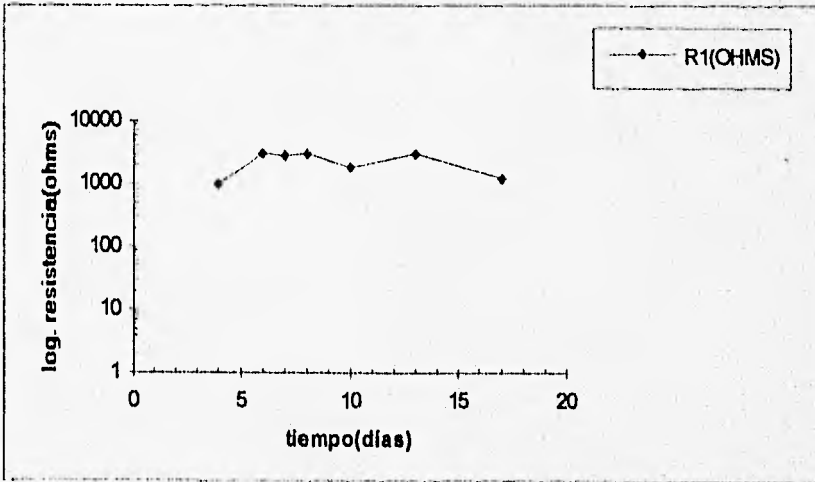
TIEMPO (DIAS)	FECHA	PROBETA 1 C1(FARADIOS)	PROBETA 2 C1(FARADIOS)	PROBETA 3 C1(FARADIOS)
4	26-Nov-96	4.45818E-08	3.10423E-08	1.92402E-07
6	27-Nov-96	1.03558E-06	1.72121E-07	8.22426E-08
7	28-Nov-96	1.81315E-06	4.72515E-09	1.2672E-07
8	29-Nov-96	2.69251E-06	4.64801E-07	5.9255E-08
18	1-Dic-96	3.80637E-08	7.34009E-07	2.08864E-08
13	4-Dic-96	1.10578E-05	9.84835E-07	2.21953E-06
17	8-Dic-96	2.1763E-08	8.91208E-07	2.67312E-08

TABLA 3.6 Valores obtenidos de C1 y C2 en faradios de las tres probetas con solución Buffer(pH=3.33).

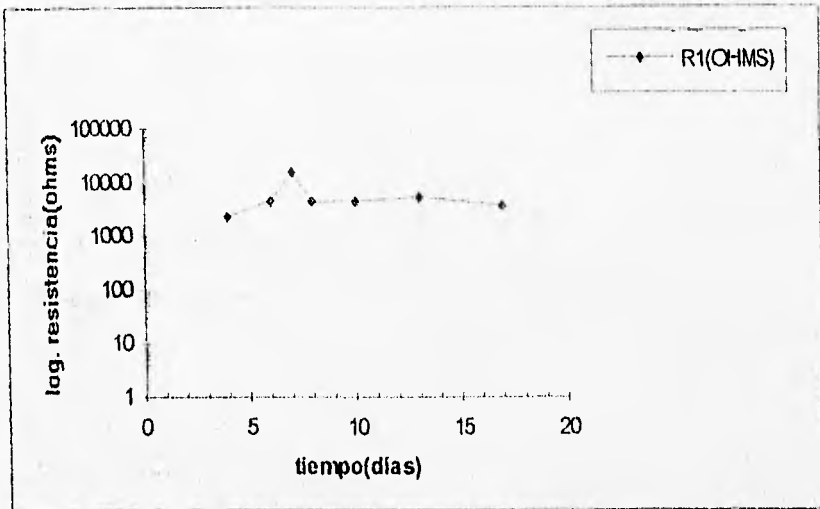
-GRÁFICAS

Las gráficas 3.7,3.8 y 3.9 relacionan el logaritmo de la resistencia en ohms y el tiempo en días para las tres probetas de la tabla 3.5.

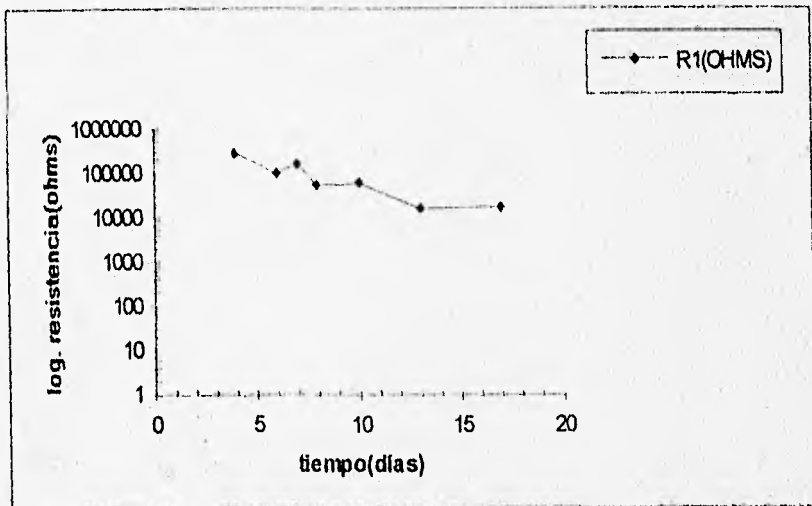
Las gráficas 3.10,3.11 y 3.12 relacionan el logaritmo de la capacitancia contra el tiempo en días de la tabla 3.6.



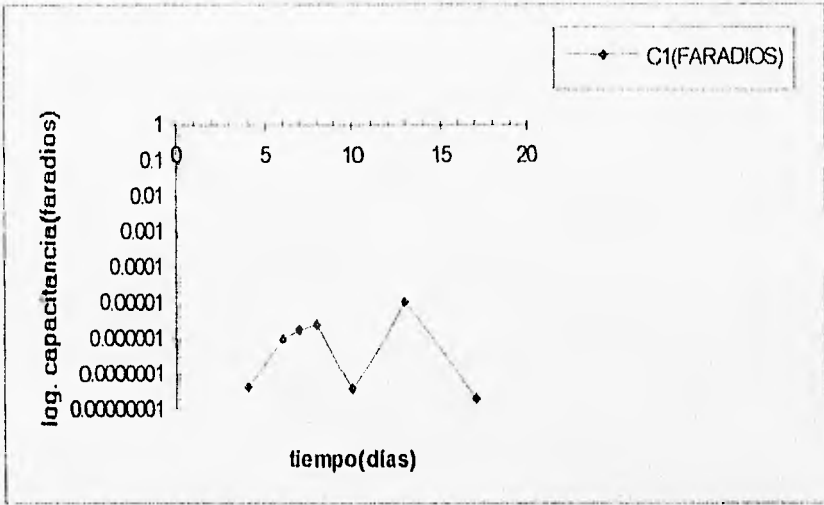
GRÁFICA 3.7.- Logaritmo de la resistencia(ohms) contra el tiempo(días) de la probeta 1 con solución Buffer(pH=3.33).



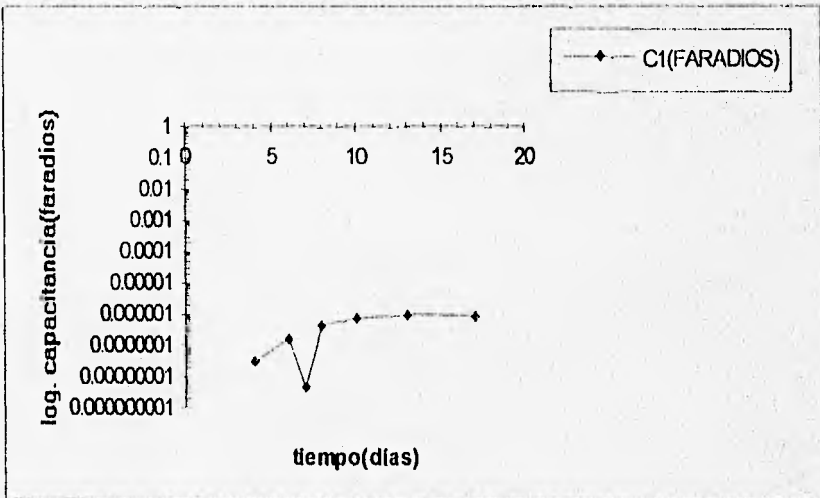
GRÁFICA 3.8.- Logaritmo de la resistencia(ohms) contra el tiempo(días) de la probeta 2 con solución Buffer(pH=3.33).



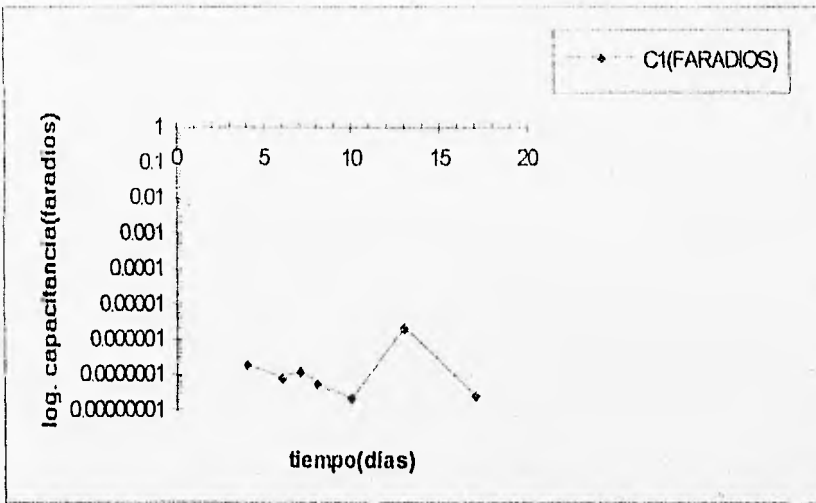
GRÁFICA 3.9.- Logaritmo de la resistencia(ohms) contra el tiempo(días) de la probeta 3 con solución Buffer(pH=3.33).



GRÁFICA 3.10.- Logaritmo de la capacitancia(faradios) contra el tiempo(días) de probeta 1 con solución Buffer(pH=3.33).



GRÁFICA 3.11.- Logaritmo de la capacitancia(faradios) contra el tiempo(días) de probeta 2 con solución Buffer(pH=3.33).



GRÁFICA 3.12.- Logaritmo de la capacitancia(faradios) contra el tiempo(dias) de probeta 2 con solución Buffer(pH=3.33).

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como se puede notar en el capítulo anterior los resultados mostrados en las tablas y gráficas están con base en R1, R2, C1 y C2; donde R1 fue el diámetro del primer semicírculo que se presentó en las diagramas de Nyquist, R2 fue el diámetro del segundo semicírculo que se mostró en las diagramas de Nyquist; C1 y C2 fueron las capacitancias del primer semicírculo y capacitancia del segundo semicírculo, respectivamente; cabe mencionar que estas capacitancias fueron calculadas con la siguientes fórmulas: $C1=1/2\pi f_{m\acute{a}x}R1$ y $C2=1/2\pi f_{m\acute{a}x}R2$, para el primer y el segundo semicírculo, respectivamente; tomando en cuenta que $f_{m\acute{a}x}$ fue la frecuencia máxima de cada semicírculo en los diagramas de Nyquist.

En todos los diagramas apareció el primer semicírculo, pero no en todos se mostró el segundo semicírculo; con esto se justifica el porque en algunas tablas no aparece R2 y C2. Cuando se presentó R1 y R2 en un diagrama de Nyquist, el análisis de datos se hizo individual pero de la misma manera.

Por lo regular los diámetros de los semicírculo(R1 y R2) se encontraron perfectamente definidos y no hubo problema en la medición de su longitud, pero en ocasiones se llegó a la necesidad de extrapolar para obtener la longitud numérica de éste.

El análisis de los resultados se llevó a cabo con base en la literatura^{15,11}, que indica que para un recubrimiento intacto la capacitancia de éste es aproximadamente algunas decenas de nanofaradios($10 \cdot 10^{-9} F.$) y para la doble capa de un metal es algunas decenas de microfaradios($10 \cdot 10^{-6} F.$).

4.1 ANÁLISIS DE LA EVALUACIÓN VISUAL

Como lo indican las tablas 3.1 y 3.2, la única probeta que sufrió daño, fue la probeta 3 expuesta con solución buffer(pH 3.33), teniendo un alto grado de oxidación;

deteriorándose el metal y también el recubrimiento en un tiempo aproximado de 17 días.

4.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS PROBETAS CON SOLUCIÓN AL 3% DE CLORUROS(TABLAS 3.3 Y 3.4).

- **PROBETA 1.**- Los valores de resistencia(R_1) tendieron a disminuir(desde 153303.928 ohms hasta 452.977 ohms en 17 días), pero los valores numéricos de capacitancias(C_1) se mantuvieron constantes en el intervalo de nanofaradios($7.2884 * 10^{-9} F$), valor de capacitancia característico del recubrimiento y no de una doble capa; por consiguiente R_1 fue R_p y C_1 fue C_p , concluyéndose que el recubrimiento se deterioró(por la disminución de la resistencia), pero ese daño no fue tan brusco como para que ya no hubiera protegido al metal del ambiente agresivo en que se encontró expuesto(valores constantes de C_p en nanofaradios).

Los valores obtenidos experimentalmente para R_2 no son concluyentes para poder afirmar que experimentalmente pudo existir una R_2 y por ende C_2 .

-**PROBETA 2.**- El intervalo de valores de C_1 se mantuvo en nanofaradios($9.1010 * 10^{-9} F$), se pudo aseverar que R_1 fue R_p y C_1 fue C_p análogamente al análisis presentado en el probeta 1; con estos valores de capacitancia se pudo predecir que el recubrimiento estuvo buenas condiciones protectoras en el intervalo de días analizados(26 días); corroborando esto con el incremento ligero de los valores de R_p (de 2444.444 ohms a 7185.185 ohms en 17 días). No hubo suficientes evidencias para decir algo respecto a una segunda constante de tiempo.

-**PROBETA 3.**- El rango de valores de C_1 se mantuvo constante en el orden de nanofaradios($8.7064 * 10^{-9} F$), con ello R_1 fue R_p y C_1 fue C_p . El intervalo de valores de C_2 fue del orden de microfaradios($4.1682 * 10^{-6} F$) valores característicos de la doble capa, es decir que R_2 fue R_t y C_2 fue C_d .

Como los valores de R_p variaron aleatoriamente y no se pudo llegar a una conclusión determinante de la degradación del recubrimiento, aunque los valores de C_p indicaron que el recubrimiento estuvo intacto.

Los valores de R_t tendieron a disminuir (desde 38104.688 ohms hasta 1022.22 ohms en 9 días) y por lo tanto la velocidad de corrosión aumentó con respecto al tiempo, ya que la R_t es inversamente proporcional a la $i_{\text{corrosión}}$.

Según los resultados obtenidos de este ambiente corrosivo, el recubrimiento que menos se degradó fue el de la probeta 2, siguiéndole la probeta 1 y al último el de la probeta 3, aunque de este último no existió información concluyente.

4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS PROBETAS CON SOLUCIÓN BUFFER A UN pH DE 3.33 (TABLAS 3.5 3.6).

-PROBETA 1.- Los valores de capacitancia (C_1) oscilaron en el intervalo de nanofaradios ($9.4095 \cdot 10^{-7} F$), C_1 fue C_p y R_1 fue R_p ; aunque los valores de C_p se mantuvieron en nanofaradios, se llegó a apreciar un ligero aumento en decenas de nanofaradios (mayor transferencia de carga en la película aislante). La R_p tendió a disminuir (de 311.11 ohms a 1274.074 ohms en 17 días), indicando que el recubrimiento ofreció menos resistencia al paso de iones, probablemente se debió a la porosidad de su estructura y no a su destrucción; es decir, este polímero orgánico siguió aislando a la estructura metálica del medio agresivo a que fue expuesto. No se detectó una segunda etapa.

-PROBETA 2.- Los valores de C_1 fueron del orden de nanofaradios ($4.6899 \cdot 10^{-7} F$), C_1 fue C_p y R_1 fue R_p . Como R_p tendió a aumentar ligeramente (de 2288.88 ohms a 15037 ohms en 7 días) y los valores de C_p tendieron a aumentar ligeramente, el recubrimiento se encontró intacto, conservando sus propiedades protectoras, probablemente esto se debió a que no es muy poroso o simplemente los iones hidronios H_3O^+ no fueron capaces de reaccionar con la estructura química de dicha película protectora. No se detectó una segunda constante de tiempo.

-PROBETA 3.- Los valores de C1 oscilaron en el intervalo de nanofaradios($3.8967 \cdot 10^{-7} F$), R1 fue Rp y C1 fue Cp. Como los valores de Rp disminuyeron bruscamente el recubrimiento se degradó rápidamente, dejando a el metal a la intemperie y por ende su deterioro fue muy rápido. Esto contrastó grandemente con lo detectado en el inciso 4.2, exposición a cloruros, donde había dudas de la degradación de esta probeta 3, corroborándose que este recubrimiento en solución buffer tendió a destruirse, quizás ocurrió lo mismo en ambiente con cloruro, pero como no hubo suficientes pruebas(cálculos de resistencia-capacitancias y evaluación visual) no se pudo concluir, en cambio en solución buffer(pH=3.33) los resultados fueron tan claros y evidentes que coincidieron con la evaluación visual del inciso 4.1(Norma D610-85).

Según los resultados obtenidos en este ambiente con solución buffer(pH=3.33), el recubrimiento que más resistió a este ambiente fue el de la probeta 1, siguiéndole el de la probeta 2 y al último la probeta 3 que sufrió daño.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

(1).-La técnica electroquímica de bajo campo llamada Espectroscopia de Impedancia, permitió analizar perfectamente la degradación de los recubrimientos estudiados(fenólicos y vinílicos).

(2).- El método de análisis de datos de Impedancia(variación de las capacitancias con respecto al tiempo), permitió caracterizar el estado en que se encontraron los recubrimientos de las latas de alimentos expuestos en soluciones al 3% de cloruros y Buffer con un pfl de 3.33.

(3).-Los sistemas electroquímicos bajo estudio fueron bien definidos por modelos de circuitos eléctricos, de manera específica, el circuito de Randles.

(4).-Los compuestos químicos adicionados a los alimentos, en especial los cloruros y los ácidos, actuaron de manera agresiva hacia la capa protectora orgánica colocada industrialmente a las latas de conservas. Cuando el recubrimiento permitió el paso de iones(ya sea por la alta porosidad de su estructura o por deterioro) hacia el contenedor(lata), estos iones tendieron a reaccionar con el metal, destruyendo al contenedor, y por ende la contaminación del alimento enlatado.

Cabe mencionar que, cuando es colocado el recubrimiento industrialmente a la hojalata, si a ésta no se le hace una preparación de superficie excelente, la corrosión pudiera estar presente en mínima proporción y puede ser extrema con la adición de los conservadores químicos.

(5).-La capa protectora de la probeta 3, que consistió de un fenólico, fue la más dañada de las tres probetas en las dos soluciones. El recubrimiento de la probeta 2, con una capa protectora vinílica, ofreció mejores condiciones aislantes que el recubrimiento de la probeta 1, que consistió de un fenólico, en solución al 3% de cloruros, en los días bajo estudio, pero en cambio en solución Buffer(pH=3.33) los resultados indicaron lo contrario.

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- 1).- A. A. Carmona, "Evaluación electroquímica de recubrimientos anticorrosivos epóxicos y fenólicos en sistemas de distribución de agua potable", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M., 1995.
- 2).- A. C. Hersom and E. D. Halland, "Conservas alimenticias", Tercera Edición, Acribia S. A., Zaragoza(España)-1980.
- 3).- A. López, "A Complete Course in Canning", En "*Book 1 Basic Information on Canning*", Eleventh Edition, The Canning Trade Baltimore, Maryland-1981.
- 4).- ASTM D610-85, "Standard Method of Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces", Vol. 6.01, 1989.
- 5).- ASTM D714-87, "Standard Test Method of Evaluating Degree of Blistering of Paints", Vol. 6.01, 1989.
- 6).- C. L. Sánchez, "Barnices reducibles con agua para los botes de refresco y cerveza", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M., 1992.
- 7).- D.T. Horn, "Electrónica básica", Interamericana S. A. de C. V., México 1984.
- 8).- D. W. Shoesmith, "Kinetics of Aqueous corrosion", En *Metals Handbook*, Vol. 13, No1, pp. 29-36, 1987.

9).- F. J. R. Gómez, "Evaluación del proceso de corrosión en acero galvanizado pintado", Tesis de Maestría, Facultad de Química, U.N.A.M., 1990.

10).- G. W. Walter, "A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals", *Corrosion Science*, Vol. 29, No. 9, pp. 681-703, 1986.

11).- I. Sekine et-al, "Estimation and prediction of Degradation of Coatings Films by Frequency at Maximum Phase Angle", En *Journal of Coatings Technology*, Vol. 64, No. 810, pp. 45-49, 1992.

12).- J. L. C. Quintos, "Alternativa para la sustitución del estañado del acero pintado por recubrimiento polimérico como material de envase para la industria alimentaria", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M., 1992.

13).- K. B. Tator, "Organic Coatings and Linings", En *Metals Handbook*, Vol. 13, No. 1, pp. 399-418, 1987.

14).- K. Hladky et-al, "Corrosion Rates from Impedance Measurements", En *British Corrosion Journal*, Vol. 15, No. 1, pp. 20-25, Manchester-1990.

15).- M. Kending and J. Scully, "Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals", En *Corrosion Science*, Vol. 46, No. 1, pp. 22-29, 1990.

16).- NOM EE-10-S, "Envases y embalaje, envases metálicos para alimentos. Terminología", 1980.

- 17).- NOM EE-97-S, "Envases de hojalata cilindricos sanitarios para contener alimentos", 1980.
- 18).- R. C. Griffin and S. Sancharow, "Principle of Package Development", Tercera Edición, The Avi Publishing Company, Inc., 1980.
- 19).-R. Heiss, "Principios de envasado de los alimentos", Tercera Edición, Acibia S.A., Zaragoza(España)-1977.
- 20).- R. S. Padilla, "Estudio por Impedancia electroquímica del proceso de sellado del aluminio anodizado", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M., 1993.
- 21).- S. H. Nahm, "Prospects for Radiation Cured Coatings in Food Contac Applications", En *Journal of Coatings Technology*, Vol. 63, No. 798, pp. 47-52, 1991.
- 22).-S. M. A. Martin, "Resinas epóxicas en recubrimientos de protección", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M.,1994.
- 23).- T. P. Coultate, "Alimentos, Química de sus componentes", Acibia S.A., Zaragoza(España)-1984.
- 24).- W. C. Frazier and D. C. Westhoff, "Microbiología de los alimentos", Cuarta Edición, Acibia S.A., Zaragoza(España)-1993.