



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

24

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DE PLOMO Y ESTAÑO EN PURE DE TOMATE ENLATADO POR ABSORCION ATOMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO DE ALIMENTOS
PRESENTA:
JOSE GUADALUPE GUIZAR ENSASTIGA



MEXICO, D. F.

1998.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

EXAMENES PROFESIONALES FAC. DE QUIMICA

267538



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 PROFRA. REBECA UGALDE VARGAS

VOCAI PROFRA. LILIANA SALDÍVAR OSORIO

SECRETARIO PROFRA. FRANCISCA TURBE CHINAS

1er. SUPLENTE PROFRA. NADIA MARCELA MUNGUÍA ACEVEDO

2o SUPLENTE PROFRA. LETICIA GIL VIEYRA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, POSGRADO DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, LAB. 103 EDIF.: "B".

ASESORA: DRA. LILIANA SALDÍVAR OSORIO



SUPERVISOR TÉCNICO: Q.F.B. MARIA GUADALUPE ESPEJEL MAYA



SUSTENTANTE: JOSÉ GUADALUPE GUIZAR ENSASTIGA



A mis Padres, por el constante cariño y apoyo que siempre he recibido y a quienes agradezco de esta forma, toda una vida de trabajos y sacrificios para que a mis hermanos y a mi, nunca nos faltara nada.

A mi hermano Gerardo, por ser ese ejemplo de superación y ser la persona que me enseñó a dar siempre mi mejor esfuerzo.

A mi hermano Jorge, por haber sido mi compañero de juegos de la infancia.

A mis hijos, Sofía y Luis.

A mi abuelita donde quiera que este, por vernos brindado a mis hermanos y a mi, una infinidad de cuidados basados en su amor por nosotros.

A la personita, que hasta el ultimo momento de mi carrera, no dejo que me sintiera solo y con quien he formado una valiosisima amistad, gracias Ivonne.

Y a todos aquellos que de alguna u otra manera, me han enseñado lo mas valioso que pude aprender en la carrera, la AMISTAD.

Angelica, Pedro, Sergio, Abigail, Selene, Ericka, Erika, Lilian, Liliana, Adrianita, Sofia, Lizbeth, Jasso, Enrique, Gabriel, Alejandro, Margarita, Laura, Lety, Gaby, Juan, José Juan.

CONTENIDO.

CAPÍTULO	Pag.
I. RESUMEN.....	1
II. INTRODUCCIÓN.....	3
III. OBJETIVOS.....	6
A. OBJETIVOS GENERALES.....	7
B. OBJETIVOS PARTICULARES.....	7
IV. ANTECEDENTES.....	8
A. FUENTES DE CONTAMINACIÓN.....	9
B. METALES UTILIZADOS EN LA FABRICACIÓN DE LATAS.....	12
* ACERO.....	12
* ACEROS CARENTES DE ESTAÑO Y CHAPA NEGRA.....	12
* ALUMINIO.....	13
C. MÉTODOS PARA LA FABRICACIÓN DE RECIPIENTES.....	13
* ELABORACIÓN DE LATAS DE TRES PIEZAS.....	13
* CIERRES DE LAS LATAS.....	15
D. CORROSIÓN DE LOS RECIPIENTES.....	17
* CORROSIÓN INTERNA.....	17
* TEORÍA.....	20
E. FUNCIONES DE LACAS/ESMALTES EN LOS RECIPIENTES METÁLICOS.....	24
* PROTECCIÓN ANTE LA CORROSIÓN INTERNA.....	24
* PROTECCIÓN DEL PRODUCTO.....	26
F. RECUBRIMIENTOS.....	27
* CLASIFICACIÓN GENERAL.....	27
* RECUBRIMIENTOS PROTECTORES.....	27
G. TOXICIDAD.....	34
H. CARACTERÍSTICAS DEL TOMATE.....	39
* PURÉ DE TOMATE.....	40
I. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....	43

V. METODOLOGÍA	47
A. REACTIVOS	48
B. MATERIALES	48
B. APARATOS E INSTRUMENTOS	49
C. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA. ^{25, 29}	49
D. DETERMINACIÓN	50
E. EXPRESIÓN DE RESULTADOS	52
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
A. LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN PARA EL ESTAÑO	54
B. LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN PARA EL PLOMO	54
C. PORCIENTO DE RECUPERACIÓN	57
D. CONTENIDO DE PLOMO Y ESTAÑO EN EL PURÉ DE TOMATE	61
* ESTAÑO	61
* PLOMO	68
VII. CONCLUSIONES	74
A. ESTAÑO	75
B. PLOMO	76
VIII. APÉNDICE	78
IX. BIBLIOGRAFÍA	82

I. RESUMEN.

El plomo es uno de los metales más tóxicos y sus efectos nocivos son muy conocidos¹, por tanto, está justificada su determinación en todo tipo de alimentos y bebidas, en las que pueda encontrarse por multitud de causas. Si bien es cierto que las latas están provistas de un recubrimiento que impide que el producto quede en contacto con el metal, puede suceder que la sustancia empleada no sea de buena calidad o se fracture cuando las latas se golpean quedando el producto expuesto a los metales que constituyen la aleación y soldadura^{2, 3, 4}. La principal manifestación de la corrosión de un envase de hojalata es la disolución de los metales estaño y hierro que constituyen la hojalata, por acción del contenido del envase.⁵ En el presente trabajo se ha determinado el contenido de plomo y estaño en puré de tomate enlatado. Las determinaciones se han realizado por espectrofotometría de absorción atómica de flama. Se han observado valores por encima y por debajo, de lo que establece la Norma Oficial Mexicana⁶ en cuanto a plomo. Respecto al estaño, éste no presenta problema alguno.

II. INTRODUCCIÓN.

El plomo es uno de los metales más tóxicos y se conocen bien los efectos que produce,¹ razón por la cual, está justificada su determinación en todo tipo de alimentos y bebidas. Las cantidades de estaño normalmente presentes en los alimentos no parecen plantear problemas toxicológicos serios según la opinión de la mayor parte de los autores que han trabajado en el tema y así lo ha considerado la Organización Mundial de la Salud (OMS) que no ha establecido límite de ingesta semanal para el hombre; pero a pesar de la falta de evidencia de la toxicidad del estaño, se acepta universalmente la necesidad de establecer los límites de tolerancia para su concentración en los alimentos enlatados.^{7, 8, 9}

Los alimentos, en el curso de su manufactura, se preparan o cocinan en plantas construidas con aleaciones metálicas en las que se puede encontrar presente el plomo, ya sea en la aleación misma o en las soldaduras utilizadas en las uniones; por otra parte, las tuberías transportadoras pueden estar cubiertas con esmaltes que lo contienen, por lo que las fuentes de contaminación son múltiples en la cadena de preparación y operaciones de procesamiento. Si además para el empaque se emplean latas que están armadas con soldadura de plomo la contaminación es mayor aún. Si bien es cierto que las latas están provistas de recubrimiento que impide que el producto quede en contacto con el metal, puede suceder que la sustancia empleada no sea de buena calidad o se fracture cuando las latas se golpean quedando el producto expuesto a los metales que constituyen la aleación y soldadura¹. Las diferentes capas que componen la hojalata no están exentas de porosidad, por lo que el alimento puede estar en contacto simultáneo con el estaño, aleación y acero base. La principal manifestación de la corrosión de un envase de hojalata es la disolución, por acción del contenido del envase, de los metales estaño y hierro que constituyen la hojalata.^{2, 4}

En general la hojalata, cualquiera que sea el espesor de su recubrimiento, es estaño, el cual se comporta satisfactoriamente en las condiciones de una buena práctica industrial. El empleo de la hojalata de elevados recubrimientos retrasa la aparición de problemas de oxidación pero no basta, por sí mismo, para evitar el deterioro del envase, ocasionado por manipulaciones, procesos y almacenamiento inadecuados.⁵

Especial atención requieren los envases barnizados o litografiados, ya que el deterioro o rayado de la película protectora podría provocar una concentración local de la corrosión con peligro de perforación del envase.⁵

La finalidad del trabajo, es contribuir con información del contenido de plomo (Pb) y estaño (Sn) en el puré de tomate enlatado de alto consumo en el Distrito Federal, como una posible fuente a través de la cual el hombre puede ingerir estos metales, y cuya presencia al no ser controlada en los productos alimenticios puede ser considerada potencialmente tóxica para el organismo humano (principalmente plomo).

III. OBJETIVOS.

A. Objetivos Generales.

- *Determinar si el puré de tomate es una fuente a través de la cual el hombre puede ingerir plomo.*
- *Verificar la calidad del enlatado de este producto (puré de tomate), mediante la determinación de estaño presente en el alimento.*

B. Objetivos Particulares.

- *Determinar la concentración presente de plomo (Pb) y estaño (Sn), en puré de tomate enlatado, por Espectrofotometría de Absorción Atómica.*
- *Adecuación de la metodología para el análisis cuantitativo.*

IV. ANTECEDENTES.

A. Fuentes de Contaminación.

La concentración de los oligoelementos en las conservas vegetales está en función de:

- a) Las materias primas que entran en la formulación de la conserva.
- b) Los materiales, principalmente metales y aleaciones, de los equipos industriales utilizados durante la elaboración y envasado de los productos que entren en contacto directo con los ingredientes de la conserva.
- c) Los procesos de elaboración (pelado, escaldado, esterilización, etc.).
- d) Los recipientes en los que se envasan los vegetales, construidos de materiales metálicos o no, que pueden intercambiar elementos metálicos con el producto envasado.
- e) El almacenamiento de la conserva hasta el momento de su consumo.

El incremento en la cantidad de plomo procedente de suelos, debido a la aplicación de aguas residuales de riego y a la deposición aérea, consecuencia de la actividad industrial y de la eliminación de plomo por parte de los vehículos de motor, hace que haya aumentado el nivel de este metal en los cultivos. Las partes aéreas de las plantas son el principal punto de entrada de metales en éstas. La contaminación ambiental por plomo es importante en los cultivos próximos a industrias y carreteras. Entre los antiparasitarios usados en plantas, que aportan contaminaciones metálicas peligrosas está el arseniato de plomo. El equipo de procesamiento y los contenedores se consideran, desde hace tiempo, como fuentes de contaminación de alimentos, tanto química como microbiológica. Debido a que el plomo, cadmio y zinc son causas potenciales de envenenamiento, es importante la calidad del acero usado en el procesamiento para reducir al mínimo la posibilidad de que esos contaminantes migren del equipo al alimento durante el procesamiento.^{2 3, 10, 11}

Los alimentos pueden presentarse en diferentes tipos de envases, fabricados de diferentes materias primas; éstos pueden ser metálicos (hojalata y aluminio), envases de vidrio y laminados de plástico. Son los envases metálicos los que producen mayores problemas de contaminación metálica. Hay una mayor incorporación de plomo a los alimentos en los envasados en

contenedores metálicos, en comparación a los envasados en recipientes de vidrio, frescos o congelados.^{2, 12, 13}

El plomo puede entrar a los alimentos durante el procesamiento y debido al uso de aditivos químicos, pero como se ha indicado anteriormente, las latas parecen ser la principal fuente de contaminación por plomo de los alimentos enlatados. Hace años la mayoría de las latas eran de tres piezas y la costura lateral se soldaba con una aleación a base de plomo y estaño. Gran parte del plomo de los alimentos enlatados se debía al plomo de esta soldadura. En todos los casos estudiados, hay una diferencia apreciable entre los niveles de plomo de alimentos en latas con soldadura eléctrica y con soldadura de plomo, siendo mayores en este último. En los últimos años, el uso de plomo en la fabricación de las latas se ha restringido mediante el uso de soldaduras de estaño puro (aunque este procedimiento resulta muy caro), latas de dos piezas y la sustitución de dicha soldadura por un proceso eléctrico con electrodos de cobre. No obstante el estaño utilizado para la fabricación de las latas contiene trazas de plomo y, en latas que no estén totalmente lacadas, esto supone una fuente potencial de contaminación por este elemento. En las conservas de productos acuosos envasados en latas sin barnizar interiormente, especialmente zumos de frutas, alubias y espinacas, el estaño se disuelve primero y el hierro sólo empieza a pasar a la solución en cantidades relativamente importantes, cuando quedan al descubierto grandes zonas de acero.^{2, 4}

La soldadura usada para sellar la costura lateral se citaba como la fuente más probable de plomo en los alimentos enlatados. El grado de contaminación por este metal de las latas lacadas es función de la temperatura; sin embargo, en zumos en latas sin lacar es independiente de ésta. Las diferentes capas que componen la hojalata no están exentas de porosidad, por lo que el alimento puede estar en contacto simultáneo con el estaño, aleación y acero base. La estructura de la aleación parece, sin embargo, que no afecta a los envases barnizados. Para productos de bajo pH conservados en envases no barnizados, como algunas frutas y tomates, la calidad de la aleación explica bastante bien algunas de las variaciones que se observan en la duración comercial de los envases.^{2, 3, 11, 13}

En el Reino Unido el *Food Standards Committee* ha recomendado un contenido máximo de estaño de 250 ppm por bote y en general no es difícil de cumplir esta norma. La experiencia demuestra que el contenido de estaño de los botes barnizados rara vez supera las 30-40 ppm, incluso después de un prolongado almacenamiento. Un reporte de FACC (*Review of Metals in Canned Foods, 1982*), trata de rebajar el contenido de estaño en los alimentos enlatados a 200 ppm.¹⁴

Aunque los productos vegetales de latas corrientes normalmente no contienen más que unas 200 ppm, el estaño así disuelto no se distribuye regularmente por el alimento, sino que está más concentrado en las porciones de fruta o de hortaliza. En las latas corrientes, en las que es grande la superficie de estaño expuesta al ataque, la presencia de oxígeno o de otros agentes oxidantes, como nitratos, determina una gran disolución del estaño. Por lo tanto en las frutas enlatadas son esenciales el control del espacio de cabeza y del vacío obtenido.¹⁴

Si se produjesen cambios en la legislación que determinasen una reducción en el límite de concentraciones de estaño permitidas, entonces podrían existir dos posibilidades. La primera sería un descenso drástico en la vida útil de muchos productos que actualmente son envasados en recipientes sin recubrimiento interno. La segunda, y posiblemente la más probable, sería un incremento en el empleo de recipientes totalmente lacados. Esto determinaría cambios ligeros, probablemente inaceptables comercialmente, en el color y sabor de algunos productos y alteraría, por supuesto, el mecanismo básico de la corrosión en el recipiente. Existe una resistencia al empleo de lacas portadoras de estaño para permitir la presencia de cantidades controladas de estaño en la solución, en un intento de provocar cambios deseables de color y de sabor en el producto.^{15,16}

Cuando era norma la fabricación de latas soldadas de forma tradicional, el uso de recipientes totalmente lacados jugó un papel importante en la limitación de la cantidad de plomo procedente del recipiente. Aunque siguen fabricándose latas para alimentos soldadas por este procedimiento, su número va descendiendo y para el año 2000 es probable que la totalidad de las latas sean soldadas con soldadura electrolítica o sean de dos piezas. Así, ya no es considerada la captación de plomo.^{15,16}

B. Metales Utilizados En La Fabricación De Latas.

Los envases metálicos poseen diversas ventajas sobre otros tipos de envases. Algunas de ellas son las siguientes.¹⁷

- Proporcionan al contenido protección total.
- Son muy cómodos para su exposición y almacenamiento en condiciones ambientales.
- Son resistentes a los golpes.

Sin embargo, el costo relativamente elevado de la hojalata y su fabricación hacen que sean caros y su transporte resulta también más caro.¹⁷

Los recipientes utilizados para envasar alimentos tratados térmicamente pueden confeccionarse de acero, con diversas formas, y de aluminio. El primero es substancialmente más común por razones de costo y de rendimiento.¹⁶

*** ACERO.**

El acero, generalmente en forma de hojalata (de ahí el mal nombre de lata), es con mucho el metal usado más comúnmente en la fabricación de latas para alimentos tratados mediante calor. Cada año son fabricados unos 50,000 millones de dichos envases, el espesor y el nivel de revestimiento, cuando se utiliza la hojalata de estaño varían considerablemente con el tamaño del recipiente y con el producto que se envasa.¹⁶

La hojalata es acero de bajo contenido carbónico recubierto de estaño por electro deposición en ambas caras. Los tratamientos de pasivación son los que se aplican para la estabilización superficial de la hojalata electrolítica, que han sido diseñados para mejorar la resistencia a la corrosión y la adhesión al barniz.¹⁴

*** ACEROS CARENTES DE ESTAÑO Y CHAPA NEGRA.**

La chapa negra, definida como acero dulce sin recubrir, se ha usado para la elaboración de latas con destino a los alimentos aunque es probable que solamente sirva para un número muy

limitado de productos incluso después de ser totalmente lacada. Esto es consecuencia de que se oxida con facilidad y presenta generalmente una escasa resistencia química.¹⁶

El acero carente de estaño (ECCS) ha encontrado una aplicación bastante amplia, siendo ejemplos típicos los recipientes estirados-restirados y los extremos fijos (no de apertura fácil) para latas destinadas a alimentos sometidos a tratamiento térmico.¹⁶

* ALUMINIO.

El aluminio con los espesores precisos para la fabricación de latas se utiliza menos que el acero para la fabricación de latas con destino para alimentos aunque las hojas de aluminio tienen un empleo muy amplio. Actualmente, las aplicaciones comerciales se concentran principalmente en la elaboración de recipientes poco profundos para productos tales como patés y pescados.¹⁶

Las láminas de aluminio (< 0.1 mm) son muy utilizadas en bandejas para distintos productos incluyendo comidas preparadas para consumir, bocadillos y bandejas recalentables.¹⁵

C. Métodos Para La Fabricación De Recipientes.

La lata de hojalata de tres piezas soldadas con estaño (estándar hasta 1970 aproximadamente), ha sido sustituida progresivamente por:

- latas de tres piezas con soldadura electrógena (este método se detallara mas adelante, debido a que mediante este, se realiza la fabricación de la lata para el enlatado del puré de tomate).
- y latas de dos piezas construidas mediante estiramiento (DWI) o por el método de estirado-reestirado (DRD).¹⁶

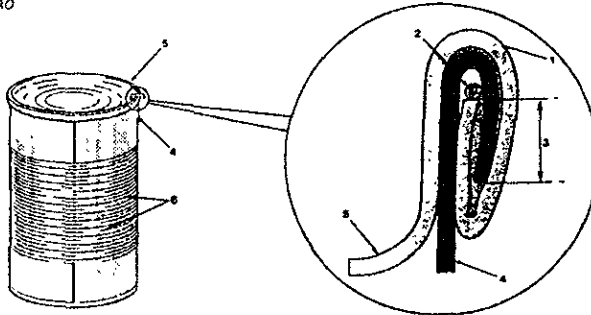
* ELABORACIÓN DE LATAS DE TRES PIEZAS.

Las latas de tres piezas constan de un cilindro y dos extremos, unidas hoy día normalmente mediante soldadura. Las etapas esenciales de la fabricación son las siguientes.^{15, 16}

1. Corte del rollo de hojalata en láminas rectangulares.
2. Aplicación de laca protectora.
3. Corte longitudinal de las láminas en porciones rectangulares.
4. Formación de un cilindro con una juntura lateral.
5. Formación de los rebordes en cada extremo del cilindro.
6. Acoplamiento de los extremos, comprobación, carga en plataformas y envío a las líneas de llenado.

Tales latas son denominados corrientemente latas abiertas.

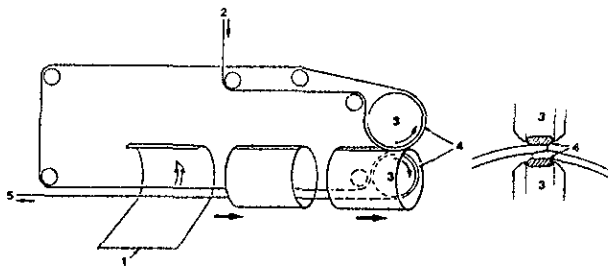
Extremo abierto de lata (tres piezas) para alimentos y detalles de la construcción del insertado



(1) Giro final; (2) Compuesto sellante; (3) Solapa; (4) Pared de la lata; (5) Avellanado; (6) Molduras del cuerpo de la lata.

La elaboración del cilindro soldado aparece en forma de diagrama en la siguiente figura:

Etapas en la formación de un cilindro soldado.



(1) Laminado de la plancha de metal hasta formar el cilindro; (2) Hilo flexible de cobre para soldar; (3) Rodillos soldadores (electrodos); (4) Contactos del alambre de cobre, (5) Alambre usado para desecho o reciclado.

La junta lateral es soldada normalmente en la actualidad, por resistencia (proceso eléctrico utilizando electrodos de cobre) y esto ha supuesto un progreso con respecto a la soldadura tradicional, permitiendo así eliminar el plomo del contenido de la lata y del ambiente de la factoría ya que el producto usado más frecuentemente para soldar contenía 98% de plomo y un 2% de estaño. Otro compuesto para la soldadura consistía en 100% de estaño que tan sólo se usó en latas para alimentos infantiles y bebidas no alcohólicas debido a su costo.^{16, 17}

Las latas soldadas por resistencia se fabrican casi exclusivamente de hojalata aunque, en principio, pueden elaborarse con acero sin estaño siempre que se limpie primero el óxido crómico de los extremos a unir, hecho necesario por dos razones; en primer lugar, resulta demasiado elevada la resistencia de contacto entre el óxido de cromo y el electrodo de alambre de cobre usado en el proceso de soldadura por resistencia y, en segundo lugar, los componentes de la máquina experimentan un desgaste excesivo por abrasión. La limpieza de los bordes del acero sin estaño se ha realizado aunque generalmente se considera como una operación poco atractiva para el ambiente de trabajo. Con independencia de los aspectos tecnológicos, la soldadura electrógena utiliza menos metal en la junta lateral ya que las soldadoras modernas precisan una superposición de tan sólo 0,5 mm aproximadamente.¹⁵

La selección del método idóneo para la fabricación de latas en cada zona geográfica se verá influenciada por los factores siguientes¹⁶:

- Productos a envasar.
- Método de conservación de los alimentos.
- Número de latas a fabricar.
- Diversidad de especificaciones.
- Disponibilidad y precio de las materias primas.

* **CIERRES DE LAS LATAS.**

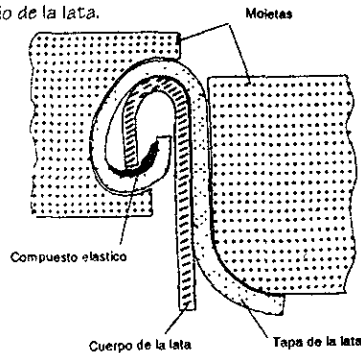
Los cierres de las latas pueden ser de dos tipos básicos:

- Fijos (no fáciles de abrir) y los de apertura fácil.

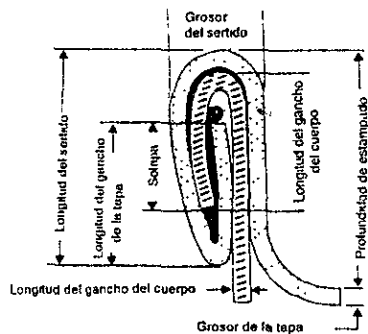
En el caso de latas para alimentos, los cierres fijos, es decir aquellos que necesitan un abrelatas para retirarlos, son usados más corrientemente que los de fácil apertura que se quitan retirando una parte del cierre al tirar de una anilla.¹⁶

Las tapas de las latas se cierran en una cerradora mediante un doble enganchaje (por "sertido") de la siguiente forma. La primera moleta engancha el borde de la tapa sobre el borde del cuerpo (fig. a) y la segunda completa el cierre presionando ambos bordes (fig. b). Durante el tratamiento térmico el compuesto termoplástico aplicado previamente en la zona del cierre se funde, rellenando los espacios que quedaron después del cierre en esta zona. Las costuras de la lata son la parte más débil del envase, por lo que el estado de los cierres se inspecciona de cuando en cuando (durante la operación de cerrado de las latas para comprobar que no se producen fallos y se cumplen las especificaciones).^{14, 17}

Formación del sertido de la lata.



(a) Primera operación.



(b) Sertido.

Las costuras soldadas se van sustituyendo gradualmente por sertidos o agrafaduras sin soldadura. En el proceso Soudronic se obtienen recipientes de hojalata sin soldadura que se producen a gran velocidad. Este procedimiento se basa en el empleo de una corriente eléctrica alterna utilizada para unir las agrafaduras laterales de los botes mediante una técnica de unión solapada de sus pestañas. Originalmente se requería una pestaña de 3 mm que daba lugar a un sertido que proyectaba hacia al interior del envase un borde saliente que era difícil de barnizar. Ello ha sido superado actualmente por una técnica que origina una pestaña de aproximadamente de 0.5 mm que no da lugar a ningún tipo de saliente.¹⁴

El control del espacio de cabeza es importante por razones económicas y técnicas. El llenado insuficiente de los botes contraviene la Legislación de Pesos y Medidas y origina corrosión en el espacio de cabeza, mientras que el sobrellenado puede afectar negativamente la eficacia de las operaciones de enlatado. Si no se realiza un buen vacío, especialmente por el método de inyección de vapor, durante el tratamiento térmico tiene lugar una tensión o distorsión permanente de los fondos y de las tapas. El vacío requerido depende fundamentalmente de la naturaleza corrosiva del producto y de su sensibilidad al deterioro oxidativo. En las autoclaves con agitación el movimiento del gas del espacio de cabeza se utiliza para mezclar los contenidos y ayudar a la transferencia de calor dentro del bote. En los productos ácidos, que durante el almacenamiento, originan hidrógeno por corrosión de la lata, su espacio de cabeza es el hueco reservado para que lo ocupe el hidrógeno antes de que la lata se abombe. Por estas y otras razones es importante un control adecuado del espacio de cabeza. Generalmente se persigue conseguir un espacio de 0.5-0.6 cm en la lata cerrada y refrigerada.¹⁴

D. Corrosión de los Recipientes.

Tanto la corrosión interna como externa de los recipientes para alimentos tratados mediante calor tiene importancia para el fabricante de latas, para el envasador y para el consumidor final.¹⁶

*** CORROSIÓN INTERNA.**

Tanto el acero como el aluminio presentan problemas específicos en términos de corrosión interna. Así, con la notable excepción de los productos que precisan "disponer de estaño" por

razones organolépticas, la mayoría de las latas son lacadas internamente para limitar la interacción entre el recipiente y su contenido. Para los productos que necesitan disponer de estaño, solamente puede usarse la lata de hojalata soldada.^{15,16}

La corrosión interna y el mecanismo por el que aparece varía con la naturaleza del producto y con el tipo de lata. La disolución de los componentes metálicos del recipiente provoca el avance de la corrosión. La consecuencia es el abombamiento o la perforación del envase que origina su alteración comercial. Además de este tipo de corrosión, otras formas de ataque pueden provocar la aparición de manchas en el recipiente o en el producto o cambios en el color y sabor del producto, la más común de estas alteraciones es la formación de sulfuro de hierro y de estaño.¹⁶ Esto es consecuencia de la acción de los ácidos de la fruta en la hojalata debido a las grietas del barniz.¹⁴

En primer lugar se considerarán los recipientes de hojalata sin tratamiento que han sido usados tradicionalmente para envasar diversos productos ácidos y no ácidos. En estos casos, la corrosión interna que se ha producido ha sido considerada beneficiosa para la sazón y aceptación visual del producto. Cuando estos productos son envasados en latas sin lacar el oxígeno residual presente en la lata, procedente de la atmósfera o del producto, bien atrapado en sus tejidos o absorbido sobre su superficie, actúa como un despolarizador. La disolución del estaño tiene lugar sin formación del hidrógeno. El oxígeno es utilizado rápidamente en la lata cuando se produce la siguiente etapa en el proceso de corrosión. En este momento intervienen otros despolarizadores orgánicos o inorgánicos cuando prosigue la disolución del estaño. El oxígeno suele aparecer solamente cuando se ha producido una pérdida considerable de estaño quedando expuestas superficies amplias de acero.^{15,16}

La reacción producida es de naturaleza electroquímica actuando el estaño como protección anódica del acero. La velocidad con que se produce la reacción depende de la composición del acero, del oxígeno residual contenido en la lata al proceder a cerrarla y de la presencia de otros despolarizadores o aceleradores de la corrosión. La temperatura de almacenamiento ejerce una influencia considerable sobre la corrosión y, generalmente, se reconoce que la corrosión se duplica

con un aumento de temperatura de 10°C.¹⁶ Las latas deben almacenarse en términos generales en atmósferas secas y no corrosivas para disminuir el herrumbado externo. Especialmente deben evitarse los cambios bruscos de temperatura de los botes llenos, puesto que sus contenidos globales hacen lenta la velocidad a que se equilibran con la nueva temperatura y si la de la superficie del bote está por debajo del punto de rocío de la atmósfera predominante, tendrá lugar la condensación del vapor o "exudación" y se producirá herrumbado, la presencia de iones de cloruro o sulfato en el papel de las etiquetas o en las cajas de cartón acelera la corrosión de los botes por lo que deben especificarse los contenidos de tales iones.¹⁴

Si se dispone de almacenamiento a temperatura controlada, la calidad del producto se mantiene óptima y las interacciones producto/bote se retrasan durante el almacenamiento en frío. Posiblemente una temperatura justo por encima de la descongelación será la ideal. Para evitar la exudación se necesita reequilibrar con cuidado la temperatura con la ambiental antes de la distribución.¹⁴

Aunque el ácido presente en un alimento enlatado tiene un efecto claro sobre su capacidad de corrosión, su efecto raras veces resulta directamente proporcional a su concentración determinada mediante titulación o valoración del pH.¹⁶ Entre los componentes importantes de frutas y hortalizas hay muchos ácidos orgánicos que aunque varían mucho en estructura y composición tienen en común la propiedad de originar iones hidrógeno cuando se disuelven en agua.¹⁴ La tendencia de un producto a promover o inhibir la corrosión depende más de la naturaleza de los tipos de ácido presentes¹⁶.

El pH de la mayoría de las frutas está comprendida entre 2.7 y 4.3 y el de la mayoría de las hortalizas enlatadas entre 4.7 y 6.3. Los tomates ocupan una posición intermedia entre frutas y hortalizas, con valores de pH de 4.1 a 4.7¹⁴

La acidez es un factor importante en los productos que van a enlatarse ya que es el más influyente de todos los que gobiernan la esterilización y también afecta la acción corrosiva que el producto ejerce en el metal de la lata; influyendo por lo tanto en la elección del envase y en la vida de almacén del producto enlatado.¹⁴

Algunos elementos vestigiales pueden influir también sobre el tipo y velocidad de la corrosión. Aunque los resultados de la corrosión afean el aspecto interno de los recipientes sin lacar, la corrosión ha sido considerada parcialmente beneficiosa para el sabor y el color de ciertos productos. La disolución del estaño del recipiente determina un efecto reductor que protege a los productos frente a las coloraciones oxidativas y proporciona también un sabor amargo a productos tales como zumos cítricos, frutas blancas y productos semiácidos, por ejemplo chicharos en salsa de tomate. Se considera que sólo cuando la concentración de estaño alcanza varios cientos de ppm puede apreciarse realmente el sabor metálico del estaño.¹⁶

El color del producto es favorecido también por la acción reductora del estaño; algunos productos vegetales como setas, espárragos, patatas y zanahorias se han envasado tradicionalmente en recipientes sin lacar además de los productos ya mencionados.¹⁶

Cuando se usan recipientes lacados, pueden quedar expuestas pequeñas superficies de estaño y hierro a fases de poros y grietas en la laca. La acción protectora de la lámina de estaño se pierde rápidamente y el hierro queda expuesto con rapidez a la corrosión libre. El fracaso de estos recipientes para envasar productos ácidos se asocia generalmente con la velocidad con que se inicia el abombamiento por hidrógeno, además al proseguir el proceso de corrosión se determina la perforación del cuerpo de la lata. La importancia comercial de este hecho impone la fabricación de recipientes con una exposición mínima del metal mediante una buena cobertura de laca. Según se indicó anteriormente, estos productos que se decoloran al establecer contacto con el estaño deben ser envasados necesariamente en recipientes totalmente lacados.^{14 16}

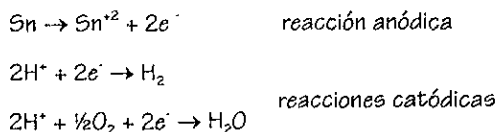
*** TEORÍA.**

Cuando se estudia la interacción corrosiva entre un recipiente de metal y su contenido, es importante saber que se están considerando reacciones electroquímicas en las que intervienen electrodos (recipiente y cobertura/cierre) y electrolitos (productos). La reacción exacta que se produce estará influenciada por numerosos factores, incluyendo el número y tipo de metales presentes, el tipo de productos y la presencia o ausencia de aire en el interior del envase, sin embargo, existen algunas reglas generales que se aplican universalmente.¹⁶

1. Reglas que gobiernan la corrosión en las latas metálicas.

Los ánodos son zonas de la lata que se disuelven u oxidan, es decir, que pierden electrones. De manera similar, los cátodos son zonas en las que tienen lugar reacciones de reducción, es decir, que ganan electrones. Así, la reacción supondrá un flujo de iones en el producto y de electrones en el metal del recipiente. En cualquier momento del tiempo, la corriente anódica es igual a la corriente catódica. Debe tenerse presente que la superficie del recipiente metálico, por ejemplo uno fabricado de hojalata, no es de naturaleza simple y a escala microscópica contendrá zonas de estaño y otras de hierro expuesto o de otros metales. Mientras que resulta clara la disolución anódica de metal, por ejemplo, suele ser menos clara la contra reacción catódica.¹⁶

Las reacciones que tienen lugar en ánodos y cátodos obedecerán también a la Ley de Faraday. Los pesos de los distintos metales que se disuelven dependerán del flujo de corriente y del equivalente electroquímico del metal afectado. Así, en el caso que se estudie una reacción de disolución de estaño (el estaño es anódico en esta situación), entonces si se conoce la cantidad de estaño disuelta, puede ser calculado el flujo total de corriente (culombios) así la cantidad de oxígeno reducido en el cátodo.¹⁶



2. Corrosión puntiforme.

La corrosión puntiforme o localizada, que en casos extremos puede provocar perforación, es resultado de un ataque electroquímico localizado en el que las corrientes equilibradas de los electrodos están relacionadas con zonas muy desequilibradas de ánodo y cátodo.¹⁶

3. Reacciones catódicas.

Mientras que los resultados de las reacciones anódicas son bastante notables, por ejemplo, disolución del metal con formación de hidrógeno o manchas de sulfuro, las reacciones catódicas

son menos notables y algunas veces ignoradas. Sin embargo, un conocimiento global de estas reacciones catódicas permitirá comprender mejor los factores que regulan la vida útil y que permiten reducir la corrosión de la lata. La corrosión anódica puede ser controlada catódicamente.¹⁶

Las reacciones catódicas comunes incluyen la reducción de oxígeno y nitrato así como la reducción de los compuestos sulfurosos (dióxido de azufre, azufre y proteínas que contienen azufre por ejemplo en carnes, pescados y algunas hortalizas (leguminosas)). Este último grupo provoca las manchas negras características del sulfuro en recipientes de hojalata.¹⁶

La limitación de las reacciones anódicas corrosivas y, en consecuencia, la prolongación de la vida útil depende de las condiciones de envasado que limitan la disponibilidad de reacciones catódicas.¹⁶

4. Elección de los materiales del recipiente y su influencia sobre la corrosión.

La hojalata sigue siendo el material dominante para la fabricación de latas y tapetes para alimentos aunque cada vez se emplea más el acero sin estaño para tapetes fijos (no de fácil apertura) y para cuerpos de latas estirados reestirados. Una segunda tendencia consiste en que van descendiendo los niveles de estaño en la hojalata, que son compensados por sistemas protectores de lacado cada vez más eficaces.¹⁶

5. Recipientes de hojalata.

En términos generales, los productos ácidos son más corrosivos para la hojalata que los no ácidos aunque no existe una relación exacta de pH y velocidad de la corrosión¹⁵. Los tres tipos principales de reacciones de corrosión que se dan en las latas son la corrosión del recubrimiento de estaño, el desestañado rápido y la corrosión rápida, que causa picado del acero base. Estas reacciones pueden ocurrir a la vez o a distintos tiempos, durante el almacenamiento. El desestañado rápido da lugar a la acumulación de niveles inaceptables de estaño y hierro en el producto envasado y, algunas veces, al desarrollo temprano de abombamiento por hidrógeno.

Este es producido por el uso de hojalatas con una masa de recubrimiento de estaño demasiado ligero por un producto que es intrínsecamente muy corrosivo o que contiene aceleradores de la corrosión. Las áreas desestañadas se identifican; por una superficie gris, su resistencia al rayado con una aguja y por una tendencia a oxidarse cuando se exponen al agua o al aire. Estas áreas desestañadas no deberían aparecer en latas de menos de dos años. El desestañado en la línea de agua se debe probablemente a que la lata retiene excesivas cantidades de oxígeno al cerrarla. El picado tiene lugar por ataque preferencial a áreas expuestas del acero. En ocasiones, por ausencia de iones acomplejantes del estaño o por la presencia de iones acomplejantes del hierro, el estaño actúa como cátodo, produciéndose un desestañado irregular y concentrándose la corrosión en zonas localizadas que profundizan hasta el acero base, disolviéndose el hierro y llegando a causar perforaciones. Este mecanismo es más frecuente en envases barnizados, dado que las áreas expuestas de ambos metales quedan más equilibradas. La principal manifestación de la corrosión de un envase de hojalata es la disolución, por acción del contenido del envase, de los metales de estaño y hierro que constituyen la hojalata.^{2,3}

Otras consecuencias de la corrosión son el desestañado de la superficie interior de la lata, con pérdida de la brillantez en su aspecto; la incorporación de estaño al producto sin llegar, salvo contadas ocasiones, a su límite legal y la incorporación de hierro, que puede producir alteración por depósitos en productos con taninos. Se ha probado que el ácido aspártico, acelera la corrosión de la hojalata por despolarización catódica, y que, en ambiente crítico, todos los aminoácidos examinados son potentes despolarizadores catódicos. Así mismo, el ácido cítrico es un componente accesorio de la conserva, desde el momento en que puede ser añadido a ésta para estabilizar sus características organolépticas o para hacer más fácil la esterilización. El ion cítrico favorece la corrosión del estaño porque se acompleja fuertemente a sus iones en solución; desde ese punto de vista su uso resulta ventajoso en productos que puedan ser agresivos para el acero, mientras que en el caso de conservas que, de por sí, sean desestañantes, sería preferible utilizar como coadyuvante tecnológica otra sustancia que, a igualdad de poder acidificante, produzca una menor despolarización anódica del estaño. Las condiciones de almacenamiento afectan principalmente a la acumulación de metales, como

hierro, plomo y cobre en los alimentos. El incremento de plomo en alimentos ácidos enlatados es también particularmente pronunciado si éstos se conservan dentro de la lata después de abierta; tanto si se trata de latas con soldadura de plomo o eléctrica sin barnizar. En este último caso, se debe a las impurezas de la propia hojalata. Los alimentos poco ácidos no exhiben un incremento considerable de la concentración de este metal. Por tanto los alimentos, sobre todo los de carácter ácido, no deben almacenarse en latas abiertas, ya que la extracción de plomo y hierro de latas se acelera en presencia de aire. La temperatura influye de modo determinante en la corrosión interna de las latas de hojalata. Las cantidades de hierro y plomo de los alimentos enlatados son mayores cuando las latas han sido almacenadas a temperaturas superiores a 30 °C.^{2,4}

E. Funciones de Lacas/Esmaltes en los Recipientes Metálicos.

Los recubrimientos de los envases realizan diversas funciones básicas importantes^{14,16}:

- Protección del metal con respecto al contenido
- Evitar la contaminación del producto por iones metálicos procedentes del envase
- Facilitar la fabricación
- Proporcionar una base para la decoración
- Barrera frente a la corrosión/abrasión externa

*** PROTECCIÓN ANTE LA CORROSIÓN INTERNA.**

La interacción entre los recipientes y su contenido se manifiesta de distintas formas:

- Disolución con aparición de hidrogeno, solución de iones metálicos y en casos extremos perforación del recipiente (asociada normalmente a productos ácidos).
- Conversión de la superficie metálica por ingredientes del producto, de forma típica formación de sulfuros de hierro y estaño resultantes de la interacción de la superficie del metal con los compuestos sulfurados derivados de la degradación de la proteína consecuencia de las elevadas temperaturas/presiones que experimentan durante el proceso de cocción.

Las amplias generalizaciones anteriores pueden subdividirse para describir los tipos de interacción entre producto y recipiente, como sigue¹⁶:

- Coloración por sulfuro de estaño
- Coloración por sulfuro de hierro
- Disolución selectiva e intensa del estaño
- Ataque por ácidos conducentes a la formación del hidrógeno. Elevado contenido metálico y finalmente perforación
- Tinción por colorantes naturales y artificiales
- Disolución del estaño

Siempre resulta necesario insistir sobre el comportamiento correcto entre precio, rendimiento, especificaciones del recipiente (con/son adornos) y producto. En el caso de los recipientes de hojalata, el nivel de la capa de estaño es también un aspecto importante. En la siguiente tabla se resumen algunas combinaciones típicas de producto/laca para latas de tres piezas soldadas.

Algunos ejemplos ^a de especificaciones para los cuerpos de latas soldadas fabricadas con hojalata, de tres piezas, con destino a diversos alimentos.

Especificación para la laca.	Capa de Estaño	Productos
Ninguna (hojalata sólo)	Gruesa (≈11.2 g)	Frutas blancas: toronjas, peras, melocotones y piña.
Capa única epoxi-fenólica o fenólica	Delgada (≈2.8g)	Carnes: pollo, pescado, pato. Hortalizas: alubias, chícharos, espinacas
Dos capas: oleorresinas más fenólica	Gruesa (11.2 g)	Pepinillos, zumo concentrado de toronja, fresas, ciruelas rojas, ciruelas damascenas, remolacha de mesa en vinagre.
Epoxi con aditivo (cera)	Delgada-media (5.6g)	Envases para carne sólida: jamón, lengua, carne para meriendas.

^a Estos son ejemplos de especificaciones generales con aplicación comercial y sirven para demostrar diferencias en los requisitos de los envases. Existen otras especificaciones cuyo detalle puede variar de los ejemplos incluidos aquí

* PROTECCIÓN DEL PRODUCTO.

La corrosión interna y la contaminación del producto son procesos complementarios en muchos casos. Las contaminaciones del producto no se traducen siempre en una alteración de sus cualidades nutritivas aunque con frecuencia son afectadas las cualidades organolépticas.¹⁶

En términos generales los productos alimenticios, a diferencia de las bebidas, son más tolerantes a los niveles de captación de metales y tan sólo en el caso del estaño existe un nivel orientador recomendado de 250 ppm.¹⁶

Otros metales a tomar en cuenta son el plomo (nota: el British Standard BS3252 (1960) impone <0.08 peso/peso de plomo en los recubrimientos electrolíticos de estaño), que en la mayoría de los casos se limita a 0.2 ppm, el cromo y el cobre en todos los casos el fabricante/enlatador debería intentar la consecución de niveles "no detectable" y subpartes por millón.¹⁶

Existen algunas interacciones especiales y extremas entre el estaño y el producto. En el caso de frutas blancas, son necesarios niveles relativamente altos de estaño disueltos (es decir "estaño libre") para mantener el color y el sabor. Otros alimentos como espárragos, chícharos y productos a base de pasta en puré de tomate tienen también este requisito aunque en gran medida es un asunto de gusto. Productos envasados en latas sin recubrimientos se envasan en latas lacadas en otros países.¹⁶

Las latas que han de exponerse a condiciones de almacenamiento desfavorables, frecuentemente se barnizan también externamente para protegerlas de la herrumbre. Como alternativa y para condiciones no tan críticas, puede emplearse una capa de barniz aplicada externamente a lo largo del sertido lateral.¹⁴

F. Recubrimientos.

En los envases metálicos se emplean lacas internas cuando el producto y la hojalata podrían interactuar y reducir la vida útil del alimento o su calidad hasta niveles no aceptables, o cuando se pretende mejorar la apariencia de la lata.^{2,4,16,17}

Una elevada proporción de las latas para alimentos y de sus cierres presentan un recubrimiento protector interno y algunas veces externo. Además pueden ser decoradas externamente, en cuyo caso el recubrimiento externo puede ejercer una función tanto decorativa como protectora.^{2,20}

*** CLASIFICACIÓN GENERAL.**

En términos generales, los recubrimientos superficiales pueden ser clasificados como sigue¹⁶:

- 1. Recubrimientos internos protectores: lacas o esmaltes.*
- 2. Recubrimientos externos pigmentados: recubrimientos (blancos) simples.*
- 3. Recubrimientos externos claros: barnices.*

(Estas definiciones no son absolutamente exactas)

Estos diversos recubrimientos, sean protectores o decorativos, son aplicados generalmente en forma líquida que, en términos simples, consiste en una solución o dispersión de una o más resinas/polímeros en un disolvente que puede ser orgánico o una mezcla de agua y un codisolvente orgánico. En la práctica, la fórmula puede ser bastante compleja y supone una mezcla de resinas, varios disolventes, plastificantes, catalizadores para promover la curación (o secado) y aditivos para facilitar el flujo y producir superficies lubricadas (ceras).

*** RECUBRIMIENTOS PROTECTORES.**

Laca o esmalte (sanitario) es la denominación dada a estos recubrimientos que son aplicados normalmente en el interior de los recipientes para asegurar la compatibilidad entre el producto y el recipiente. En términos generales las lacas pueden ser de dos tipos, oleoresinas y sintéticas, las primeras se basan en productos naturales (gomas fósiles y aceites secantes) mezclados con

otras resinas. Las segundas son productos sintetizados cuidadosamente, que pueden contener de forma adicional, algunas materias primas naturales.^{15, 16}

El desarrollo de estas lacas (como recubrimientos internos de las latas) ha mejorado la resistencia a la corrosión de las latas y se ha visto que los alimentos en latas soldadas por electrodos sin lacar, contienen mayores cantidades de plomo que en las latas electrolíticas lacadas.^{2,3}

1. Productos Oleorresinosos.

Constituyen algunas de las lacas que se usaron antes en la industria del enlatado y todavía siguen usándose, principalmente por su bajo costo de aplicación. Los ingredientes típicos consistirían en gomas naturales (resinas) y otras resinas con aceites desecantes tales como aceite de tung o aceite de linaza. En términos generales no pueden ser considerados como materiales con buenos rendimientos ya que carecen de resistencia al tratamiento térmico y son escasas sus propiedades como colorantes. No obstante, son apropiados para una amplia gama de productos vegetales como chícharos y alubias cuando en la fórmula se incorporan compuestos químicos que absorben el azufre tales como óxido de zinc.¹⁶

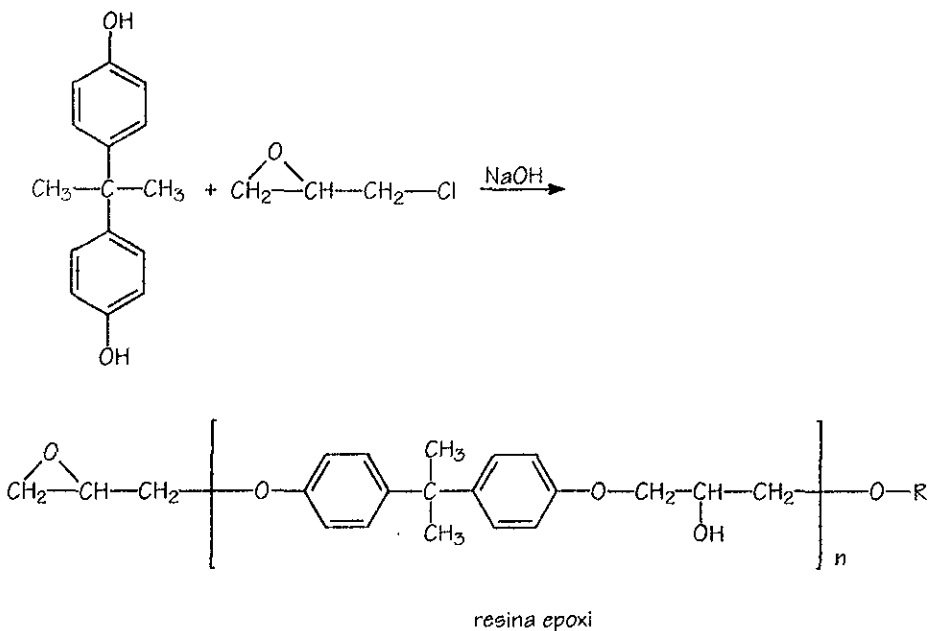
2. Productos Sintéticos.

Los materiales sintéticos han sustituido a los oleorresinosos y actualmente se dispone de una amplia gama de lacas preparadas para alcanzar un rendimiento específico con distintos productos y para usarlas en distintos procesos de la fabricación de latas.

A continuación se describen algunos de los tipos más comunes de estos productos y sus aplicaciones.¹⁶

(i) Lacas Epoxi.

Las lacas epoxi, obtenidas a partir de la reacción de condensación entre epiclorohidrina y bifenol A (difenol propano), constituyen la base de una amplia gama de materiales protectores y decorativos y que al mismo tiempo son adhesivos.



Estos materiales pueden obtenerse con distintas viscosidades y pesos moleculares y se usan junto con otras resinas sintéticas de las que son ejemplos más comunes las siguientes.¹⁶

- Epoxi-fenólicas.
- Epoxi-amino.
- Epoxi-éster.
- Epoxi-poliamida.

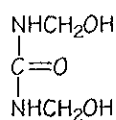
(a) *Epoxi-fenólicas.*

Consideradas tradicionalmente como el fundamento de la industria enlatadora de alimentos, las lacas epoxi-fenólicas combinan elevados grados de flexibilidad y adherencia con resistencia química. El interés por la flexibilidad o la resistencia química puede ser ajustado mediante la proporción entre el contenido epoxi y fenólico, el primero aporta flexibilidad y el segundo resistencia química.¹⁶ La resistencia química se logra mediante la adición de una variedad de ácidos orgánicos e inorgánicos fuertes a temperatura ambiente. La incorporación dentro del entrecruzamiento resultante minimiza la migración del ácido y en consecuencia los problemas de corrosión. Los productos obtenidos de la adición de estos ácidos esta bien establecidos, encontrándose que numerosos hidroximetil fenoles, bajo condiciones ácidas, producen derivados del dihidroxidiaril metano.³¹

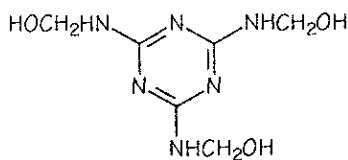
Las lacas epoxi-fenólicas, normalmente con aspecto dorado, se utilizan para una amplia gama de alimentos ácidos y no ácidos como para productos no alimenticios.¹⁶

(b) *Epoxi-amino.*

Mezclando con resinas amino, tales como formaldehído de urea o formaldehído de melamina, se



Dimetil Urea



Melanina parcialmente

obtienen recubrimientos con elevada resistencia química y además son casi incoloros. En consecuencia se utilizan normalmente con fines decorativos, ya que las bajas temperaturas de su tratamiento en horno representan una ventaja adicional, para la protección interna de latas destinadas a bebidas.¹⁶

(c) *Epoxi-éster.*

Las resinas epoxi esterificadas con determinados ácidos grasos son el origen de un grupo de lacas y barnices con excelente flexibilidad y color. Su principal uso es como barnices externos/decorativos para latas impresas (para alimentos).¹⁶

(d) *Epoxi-poliamida.*

Las resinas poliamida se obtienen mediante la reacción entre un ácido orgánico y una amina; la reacción genérica aparece en el siguiente esquema:¹⁶



Para los recubrimientos de latas, sin embargo, se utilizan poliamidas con mayor funcionalidad/reactividad, por ejemplo, para conseguir resinas epoxi entrecruzadas. En tales casos son usadas poliamidas formadas, por ejemplo, a partir de la reacción de condensación entre el ácido dilinoléico y dietileno triamina, donde el grupo reactivo amino se combina mediante la apertura del anillo oxirano de la resina epoxi.¹⁶



(ii) *Lacas Vinílicas.*

Existe una familia de lacas basadas en los vinilos que van desde los vinilos de baja viscosidad/baja solución en sólidos, pasando por las características medias de los vinilos sometidos a proceso de alquilación, usados en recubrimientos decorativos, hasta organosoles con elevada dispersión en sólidos.¹⁶

Las lacas vinílicas son soluciones de resina co-polímero; cloruro de vinilo y acetato de vinilo, con la introducción ocasional de pequeños porcentajes de anhídrido maléico, en mezclas con

solventes cetónicos e hidrocarburos aromáticos. Las resinas vinílicas pueden mezclarse también con otros tipos de resinas tales como resinas epoxi, fenólicas y alquilizadas.¹⁶

Las cualidades esenciales de los productos vinílicos son la adherencia, elevada flexibilidad y una carencia total de sabor, esto último determina que sean particularmente idóneas para lacas con las que se pulveriza el interior de latas para cerveza y bebidas no alcohólicas.¹⁶

Cada vez son más utilizadas los organosoles en la fabricación de latas y cierres de material estirado para alimentos. Los organosoles son dispersiones de resinas de polivinil cloruro (PVC) de elevado peso molecular en disolventes constituidos por hidrocarburos con la inclusión de un plastificante apropiado, por ejemplo, dioctil ftalato y aditivos a base de resinas. Corrientemente se usan poliésteres y resinas acrílicas para favorecer la adherencia al metal, y resinas fenólicas o amino para aportar cierto grado de entrecruzamiento y, en consecuencia, resistencia química.¹⁶

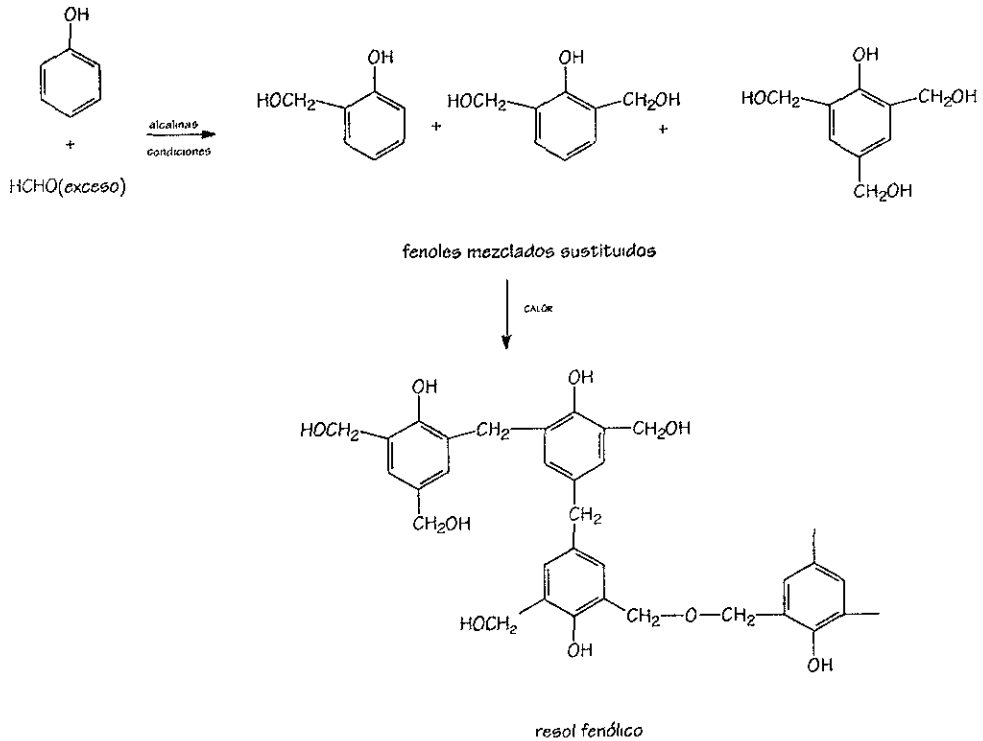
Los organosoles gozan de todas las propiedades deseables del vinilo como ausencia de sabor, flexibilidad y adherencia y además resisten mejor al tratamiento térmico, por lo que son más utilizados. En el contexto de la fabricación de latas para alimentos presentan una resistencia química razonable y resisten al olor sulfuroso aunque muestran tendencia a absorber los colorantes de los alimentos. Pueden aplicarse con escasa viscosidad aunque con elevado contenido de sólidos bien sin pigmentar o pigmentados con aluminio.¹⁶

Los organosoles son preferidos para los productos ácidos a expensas de cierta carencia de resistencia a captar colorantes naturales, por ejemplo de los tomates y de otros productos "rojos". Para productos no ácidos se aplican capas con menores pesos de lacas epoxifenólicas o de poliéster fenólico e incluso oleoresinosas.¹⁶

La tercera categoría común de lacas - recubrimientos vinílicos son los vinilos sometidos a proceso de alquilación, que se utilizan principalmente para recubrimiento de color blanco de metales estirados y para favorecer la adherencia entre otros recubrimientos y el sustrato de metal.¹⁶

(iii) Lacas fenólicas.

Las lacas fenólicas fueron uno de los primeros tipos de estos materiales que fueron sintetizados mediante la reacción entre fenol y formaldehído. El calentamiento posterior permite que se produzca la polimerización mediante una serie de puentes de metileno y por otros enlaces con éter.¹⁶



Estos materiales gozan de una amplia utilización por su resistencia química sumamente buena y por su resistencia al olor de sulfuro. La escasa flexibilidad de las lacas fenólicas limita su empleo a los cuerpos y cierres de las latas de tres piezas.¹⁶

(iv) Alquilados y poliésteres.

Los alquilados obtenidos mediante la reacción de esterificación entre gliceroles, tales como glicerol y pentaeritritol, y anhídrido ftálico solamente sirven para recubrimientos decorativos externos y como tintas debido al sabor característico provocado por su contenido oleoso. Los alquilados son modificados fácilmente con otras resinas tales como vinilos para obtener diversos productos con propiedades muy buenas en cuanto se refiere a adherencia, brillo y flexibilidad.¹⁶

(v) Lacas y Recubrimientos Acrílicos.

La aplicación de estas lacas es la fabricación de recubrimientos decorativos pigmentados o sin pigmentar cuando se precisa una elevada resistencia al calor y/o resistencia a la esterilización mediante vapor.¹⁶

G. Toxicidad.

Es importante señalar que, aunque estéticamente indeseables, los efectos de la corrosión que provocan cambios de color o de sabor en el producto o que originan un defecto visual en el recipiente, no afectan de forma significativa a la sanidad pública.¹⁵

Desde el punto de vista toxicológico las interacciones entre el alimento y los materiales de envasado, así como la influencia de éstos en las características organolépticas y vida útil de los alimentos, son muy complejos. Los principales aspectos que están siendo estudiados a este respecto son¹⁷ :

- Las lacas y los recubrimientos de los envases metálicos: con objeto de evitar posibles interacciones con los ácidos, compuestos sulfurados y otros componentes de los alimentos.
- La migración a los alimentos de los plastificantes, pigmentos, iones metálicos y otros componentes de los materiales plásticos que constituyen el envase.
- La migración de los aceites de los alimentos a los plásticos.
- La interacción entre el envase y el alimento bajo distintas condiciones de procesado.

Cuando la corrosión del recipiente ejerce una influencia sobre la sanidad pública, suele asociarse frecuentemente con la disolución de metales vestigiales, estaño y plomo en particular. Actualmente, el límite recomendado para el estaño en los alimentos es de 250 ppm⁶. Para la mayoría de los alimentos enlatados el límite para el plomo es de 2 ppm (con reducción a 1.0 ppm) aunque en alimentos para niños es de 0.5 ppm y en bebidas no alcohólicas de 0.2 ppm (en el Reino Unido solamente). En la práctica el paso de la soldadura normal a la soldadura autógena permite asegurar que no se obtendrán niveles superiores a 0.2 ppm a pesar de la interacción entre el recipiente y el producto.^{15,16}

En el caso del estaño, los recipientes sin lacado interior son los que lógicamente deben ser examinados ya que la disolución del estaño progresa según avanza el tiempo de almacenamiento. La velocidad de captación es relativamente elevada inicialmente, con un descenso gradual a lo largo del almacenamiento. Cuando se considera el volumen de latas fabricadas aparecen pocos casos de enfermedad que pueden ser achacados directamente a la ingestión de alimentos enlatados que contienen altas concentraciones de estaño disuelto. Resulta necesaria la presencia de niveles muy elevados en el producto antes de que pueda ser detectado un claro sabor metálico. Es probable que el producto haya sido rechazado con anterioridad a su consumo por su olor o por su color, o por la apariencia visual del recipiente. Sin embargo, se cree que cuando ha provocado enfermedad ha consistido en vómitos originados probablemente por irritación del estaño sobre la mucosa intestinal. Los niveles elevados de estaño se han asociado con altos niveles de nitrato en el agua usada en la producción de alimentos enlatados.^{14, 15, 16}

La decisión de la Comisión 90/515/CEE de 26 de Septiembre de 1990 establece los métodos de referencia para la investigación de residuos de metales pesados y de arsénico. Respecto al cadmio y plomo, debe utilizarse la espectrofotometría de absorción atómica (EAA) (horno de grafito o llama), o la voltamperometría de redisolución anódica. De los países miembros de la Comunidad Europea se puede tomar como referencia al Reino Unido, donde se establecen límites para plomo, arsénico y estaño y se marcan directrices para cobre y zinc. Con respecto al plomo, la Regulación de plomo en Alimentos de 1979, actualizada por la Regulación de Plomo en Alimentos de 1985, fija un límite general de 1 ppm de plomo en alimentos². Los límites

actualmente vigentes en España son: plomo 1 ppm y estaño 250 ppm en conservas en general y de 250 ppm y 350 ppm en conservas de espárragos.¹⁶

La Comisión Mixta FAO-OMS del Codex Alimentarius estableció en 1973 el arsénico, cadmio, cobre, hierro, plomo, mercurio, estaño y zinc, como elementos cuya presencia incontrolada en los productos alimenticios puede ser considerada potencialmente tóxica para el organismo humano, y en 1989 recomienda un máximo provisional de "ingesta semanal tolerable" (ISTP) para estos contaminantes.¹⁶

Algunos estudios han indicado que la exposición crónica de los niños a dosis bajas del plomo puede causar trastornos de aprendizaje y comportamiento, así como crecimiento disminuido. Los estudios también han revelado que el plomo puede elevar la presión arterial en los adultos¹⁸.

Los efectos tóxicos del plomo probablemente constituyen la enfermedad ocupacional más antigua en el mundo. En la actualidad, el plomo se distribuye ampliamente en el aire, alimentos y agua, de modo que podría ser difícil o imposible lograr un ambiente completamente libre de plomo. Con una mayor comprensión de la cinética y toxicología del plomo, por fortuna, las intoxicaciones agudas con este metal son mucho menos frecuentes que en el pasado. Se han mejorado las peligrosas condiciones de trabajo, se ha reducido la exposición de los niños a pinturas con base de plomo y es menos frecuente la exposición de los adultos al whisky ilícito y a los acumuladores. Sin embargo, aun quedan cuestiones de salud pública importantes respecto a la contaminación y al peligro a las funciones renal, reproductora, hematopoyética y neurológica impuesta por la exposición crónica al plomo a baja concentración. El plomo no sirve para ningún propósito útil en el cuerpo humano y no se ha demostrado un umbral seguro para los efectos del plomo en estos sistemas orgánicos.¹⁹

El plomo metálico se absorbe lenta pero consistentemente por inhalación y absorción gastrointestinal. El plomo inorgánico se absorbe en forma deficiente a través de la piel pero los compuestos de plomo orgánico son bien absorbidos por esta vía. La absorción de partículas de plomo por las vías respiratorias es la causa más común de intoxicación industrial. El tracto intestinal es la vía primaria de entrada en la exposición no industrial (cuadro 1-1) La absorción por la vía gastrointestinal varía según la naturaleza del compuesto de plomo, pero en general, cerca del 10 % del plomo inorgánico ingerido se absorbe. El calcio, hierro y fósforo de la dieta

alteran la absorción gastrointestinal del plomo. Estudios con animales de laboratorio demostraron que una dieta baja en calcio y hierro aumenta la retención de plomo y que existen manifestaciones bioquímicas y morfológicas de toxicidad potenciada por plomo.¹⁹

Cuadro (1-1):

	Forma de entrada en el cuerpo	Vía de absorción	Distribución	Órganos blanco para la toxicidad	Metabolismo	Eliminación
Plomo	Óxidos y sales de plomo inorgánico	Gastro-intestinal, respiratorio, piel	Hueso (90%), dientes, cabello, sangre (eritrocitos), hígado, riñones	Tejidos hematopoyéticos e hígado, SNC, riñones, unión neuromuscular	Disociación y fijación del plomo a los grupos sulfhidrilo tisulares críticos Desaiquilación hepática (rápida)→ trialquilmeta- bolitos (lenta)→ disociación del plomo	Orina y heces (mayor); sudor (menor)
	Orgánico (tetraetil plomo)	Piel, gastro-intestinal	Hígado	SNC		Orina y heces (mayor); sudor (menor)

Algunos de los signos y síntomas de la intoxicación por plomo son¹⁸:

- Incapacidad para coordinar los movimientos musculares voluntarios
- Crisis convulsivas
- Estreñimiento
- Letargia
- Pérdida sutil de aptitudes recientemente adquiridas
- Vómitos esporádicos
- Comportamiento extraño
- Disminución en la actividad de juego
- Falta de sensaciones o emociones
- Anorexia
- Dolor abdominal intermitente

Una vez absorbida en las vías respiratorias o gastrointestinales, el plomo se fija a los eritrocitos y se distribuye ampliamente en un principio a los tejidos suaves como la médula ósea, cerebro, riñones y testículos. Su vida media en estos tejidos es de aproximadamente 30 días. El plomo también atraviesa la placenta y representa un peligro potencial para el feto. La mayor parte del plomo que entra al cuerpo eventualmente se fija en el esqueleto, la vida media de eliminación de los huesos es cuando mucho de 20 años. El reservorio óseo puede proporcionar una fuente de plomo si se presenta degradación ósea (por ejemplo insuficiencia renal). La carga de plomo en los

huesos se ha cuantificado utilizando técnicas de fluorescencia con rayos X. El plomo también se fija al cabello y a las uñas, lo cual en teoría podría ser un método útil para estimar la carga de plomo. Sin embargo, la contaminación externa crea problemas especiales en la interpretación de estas concentraciones. El plomo ingerido se excreta en las heces (más del 90%) y la orina. La mayor parte del plomo absorbido se excreta mediante eliminación renal. También se eliminan pequeñas cantidades de plomo a través del sudor y en la leche materna.^{19 20}

El plomo es capaz de formar ligandos complejos con muchos compuestos. Interfiere con la actividad de las enzimas y afecta una diversidad de sistemas orgánicos.¹⁹

El plomo también afecta los sistemas nerviosos periférico y central. Aún se desconoce la concentración más baja de plomo relacionada con daño neurológico. Incluso a concentraciones sanguíneas muy altas y alteraciones marcadas de la función hematopoyética, algunas personas pueden no tener manifestaciones neurológicas aparentes. El signo más común de neuropatía periférica es la debilidad dolorosa de los músculos extensores de la mano (parálisis de la mano por intoxicación). Las extremidades inferiores son afectadas con menos frecuencia. La encefalopatía por plomo es un trastorno agudo importante que suele observarse en niños que han ingerido pinturas con base de plomo. Es raro en los adultos. El índice de mortalidad es alta y se requiere tratamiento urgente con agentes quelantes.¹⁹

El plomo causa daño renal intersticial e hipertensión. En la intoxicación aguda, el plomo puede afectar el metabolismo del ácido úrico y causar tanto gota aguda como nefropatía gotosa. Las exposiciones ambientales al plomo a partir de la gasolina y los cigarrillos pueden contribuir a la hipertensión en los adultos, especialmente en los varones negros. El plomo también afecta la función reproductora. Desde hace mucho tiempo se sabe que la intoxicación con plomo se relaciona con una disminución en la fertilidad en las mujeres y un aumento en la incidencia de partos con producto muerto. Poco se sabe acerca de los efectos del plomo en la función reproductora de los varones, aunque se han observado esterilidad y atrofia testicular en los casos graves, y la exposición asintomática al plomo se ha relacionado con alteración del esperma relacionado con la dosis. La intoxicación por plomo puede causar la pérdida del apetito, malestar

epigástrica, dolores abdominales de tipo cólico y estreñimiento. El mecanismo del cólico por plomo es incierto pero implica la contracción de los músculos lisos de la pared intestinal. Los síntomas gastrointestinales son reversibles con el tratamiento quelante.¹⁹

En cuanto al estaño, las cantidades normalmente presentes en los alimentos no parecen plantear problemas toxicológicos serios según la opinión de la mayor parte de los autores que han trabajado en el tema y así ha considerado la OMS que no ha establecido límite de ingesta semanal para el hombre. A pesar de la falta de evidencia de la toxicidad del estaño, se acepta universalmente la necesidad de establecer los límites de tolerancia a su concentración en los alimentos enlatados.^{7,21}

H. Características del Tomate.

Actualmente en México, el tomate procesado se presenta en una gran variedad de formas, siendo las más importantes las siguientes: jugo, puré, salsa (Catsup y mexicana) y "consomé" de tomate.²²

La significación del lugar que ocupa en nuestra industria, así como el desarrollo alcanzado, encuentran justificación en el elevado poder alimenticio del tomate que, especialmente en su forma de concentrado, posee un alto poder excitante del sistema nervioso simpático y por consiguiente algunos de los actos complementarios más importantes de la nutrición (salivación, motilidad gástrica, etc.) tienen sin duda, influencia benéfica. A la fecha, la biología y la dietética van aun más allá en la evaluación de las propiedades del tomate: su jugo se da a lactantes y los pediatras hablan con entusiasmo de este subsidio alimenticio que es perfectamente tolerado y se obtiene en cualquier época.²²

La explicación para tales propiedades puede hallarse en la composición química del tomate, rico en aminoácidos y en ácidos orgánicos (determinados en base seca), que le confiere ventajosas particularidades entre los frutos. Contiene además notables cantidades de vitaminas especialmente "C" y "A".²²

* PURÉ DE TOMATE.

El puré de tomate es un importante ingrediente que se utiliza en la elaboración de ketchup de tomate, salsa picante de tomate, escabeches espesos dulces y salsas oscuras de fruta.¹⁴

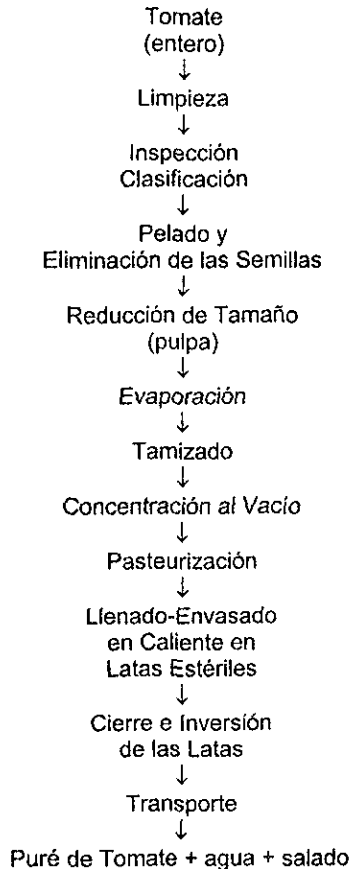
En el caso de las salsas picantes y de los condimentos de tomate, parte o todo el contenido de tomate puede provenir de tomates enteros, pero el puré de tomate concentrado, enlatado, de buena calidad es el suministro ideal para aportar el requerido contenido de tomate; el concentrado se prepara durante la temporada del tomate; encontrándose en ese momento a su precio más bajo; se encuentra disponible durante todo el año y se puede usar sin ninguna preparación adicional.¹⁴

Las principales importaciones británicas de puré de tomate enlatado se realizan desde países del Suroeste de Europa, del Este del Mediterráneo y del Norte de África. El mejor de los purés de tomate para las anteriores aplicaciones ha sido el italiano, pero también otros agricultores han conseguido introducir en sus productos las características deseables del tipo "italiano". Se han establecido fábricas nuevas y bien equipadas capaces de producir purés de tomate enlatados de calidad comparable a la de los mejores productos italianos.¹⁴

El puré de tomate enlatado puede encontrarse en forma de "concentrado simple" (18 al 20 % de sólidos totales), "doble concentrado" (28 al 30 % de sólidos totales) y "triple concentrado" (38 al 40 % de sólidos totales). Estos términos descriptivos tradicionales son equívocos ya que representan aproximadamente una concentración de 4.6 y 8 veces de la pulpa original. La mayor parte del puré de tomate concentrado que se importa para la elaboración se hace en la forma de doble concentrado. Aunque el triple concentrado ha sido siempre la forma más económica de alcanzar una cierta cantidad de sólidos totales (considerando tanto los costos de transporte como los de mano de obra para su uso), en el pasado estos purés de tomate fueron en general notablemente inferiores en lo que respecta a color y aroma. Sin embargo con las mejoras que se han introducido en la tecnología de elaboración, los purés de tomate concentrados al triple se encuentran con unas características de color y aroma satisfactorias.¹⁴

1. Elaboración.

Secuencia de Operaciones en la Elaboración del Puré de Tomate ^{14, 23}



Los distintos elaboradores tienen sus propias ideas acerca de métodos, procedimientos, equipamiento, distribución, etc., en cada etapa, por lo que existen muchas variantes de este esquema general.¹⁴

Es esencial eliminar todos los tomates con infección de hongos y los defectuosos. Después de obtener la pulpa y separar las semillas se realiza con cuidado un calentamiento controlado cuyo objetivo es inactivar las enzimas pectolíticas sin afectar adversamente al color y al aroma. El tamizado separa la piel, trozos duros y poco maduros y algunas semillas residuales y finalmente

reduce el tamaño de las partículas de pulpa. La concentración al vacío se puede realizar por tandas o en proceso continuo, habiendo proporcionado las óptimas temperaturas de concentración, particularmente en las últimas etapas cuando el puré se encuentra más concentrado y espeso, lo que redundará en mejoras de color y aroma.^{14, 23}

2. Valoración de la calidad.

La valoración de la calidad se hace atendiendo a los seis principales apartados que siguen .

(i) Color y apariencia.

La apariencia puede proporcionar una pista de cómo son la textura y la consistencia, especialmente respecto a la suavidad que aparenta el puré y si (en caso afirmativo, en que extensión) se ha producido separación de líquido. El puré debe tener un color rojo intenso, bueno y estar libre de motas negras, insectos o cualquier materia extraña.¹⁴

(ii) Aroma y olor.

El producto no debe tener aromas y olores anormales. Ocasionalmente se presentan olores amargos, caramelizado, a cartón y metálico, aunque ahora mucho menos que en el pasado.¹⁴

(iii) Características composicionales.

Se deben determinar en los contenidos de cada lata que se vaya a examinar, estando muy bien mezclado y tan pronto como sea posible una vez abierta. Las determinaciones incluyen sólidos refractométricos (y opcionalmente sólidos totales obtenidos por el método de la estufa al vacío); sólidos solubles; pH; acidez (como ácido cítrico); contenido en sal: contenido total de azúcares reductores; contenido en cobre; trazas de otros metales (estaño, plomo, arsénico, hierro).¹⁴

(iv) Características microbiológicas.

A menos que el proceso sea insuficiente, el cierre no sea hermético, o se dañen las latas en el transporte, el puré de tomate no contiene bacterias no esporuladas ni levaduras. El pH del puré

de tomate es suficientemente reducido para evitar problemas de microorganismos patógenos. Ha existido cierta tendencia hacia valores del pH más elevados en los tomates en Italia recientemente, que podrían causar problemas de este tipo y siempre es prudente comprobar el valor del pH.¹⁴

(v) Textura y consistencia.

Los principales factores implicados en la textura y consistencia del puré de tomate son: la naturaleza péctica del puré (que depende en parte de cómo se haya minimizado la degradación efectiva por las enzimas pécticas en las primeras etapas de la elaboración del puré), el contenido en sólidos insolubles y el tamaño de partícula del material insoluble.¹⁴

(vi) Comportamiento en el producto.

La prueba crítica final siempre debe ser el comportamiento en el producto. Esto no significa necesariamente hacerlo a escala de producción. Sin embargo se debe seguir un procedimiento de prueba a escala de laboratorio o a escala de planta piloto, simulando de la forma más aproximada posible la formulación y las condiciones de procesado del sistema de producción. Es muy improbable que se consiga una simulación completa, aún cuando sólo sea por influencia de los factores de "escala". Pero esto es menos importante en tanto se consigue una correlación satisfactoria entre el comportamiento en la prueba simulada y el comportamiento en la producción real.¹⁴

I. Espectroscopía de absorción atómica.

Las técnicas que han acaparado más la atención para la detección de trazas metálicas en materia orgánica han sido las basadas en la Espectroscopía Atómica. El 70 % de los trabajos publicados se refiere a Absorción Atómica, la mayoría de ellos describen los desarrollos de métodos analíticos para la determinación por horno de grafito de ultrazas metálicas.²⁴

La absorción y la emisión de energía radiante por los átomos son medios analíticos poderosos, para el análisis cualitativo y para el cuantitativo. En la década de los 60's la Espectroscopía de

Absorción Atómica (EAA) fue desarrollada como método analítico. En las determinaciones de EAA, se mide la absorbancia, y la concentración del analito está relacionada con la señal por medio de la Ley de Beer Lambert, (usualmente sólo Beer). Las flamas o llamas de combustión son un medio para convertir analitos disueltos en átomos dentro de la fase vapor, liberados de su entorno químico. Entonces dichos átomos libres son promovidos a estados electrónicos de excitación por uno de dos métodos: absorción de energía térmica proporcionada por la misma flama y absorción de energía radiante que proviene de una fuente externa de radiación. En la espectroscopía de absorción atómica (EAA), la flama que contiene los átomos libres se convierte en una simple celda. Los átomos libres absorben la radiación enfocada en la celda desde una fuente externa a la flama. Como en todos los métodos de espectroscopía de absorción, la radiación incidente absorbida por los átomos libres al ir desde el estado basal al de excitación, da lugar a las mediciones analíticas.²⁴

La muestra disuelta se introduce en forma de aerosol dentro de la flama, en donde los iones del analito se convierten en átomos libres. Una vez formados, los átomos libres absorben energía de la fuente radiante, misma que es directamente proporcional a la concentración del analito. La EAA de flama es el método de elección para muchos elementos desde las décadas de los 60's y 70's, ahora se logran los límites de detección más bajos sólo para unos cuantos elementos, sin embargo, es ampliamente utilizada para muchas determinaciones de rutina.²⁴

Los componentes básicos de los instrumentos espectrométricos de flama cubren las necesidades que se presentan en cada método con las funciones siguientes: (I) liberar al analito en la flama, (II) inducir las transiciones espectrales (de absorción o de emisión) que se necesitan para la determinación del analito (III) aislar las líneas espectrales que se requieren para el análisis, (IV) detectar el incremento o el decremento de la intensidad de la radiación en las líneas aisladas y (V) registrar estos datos de intensidad.²⁴

La EAA de flama requiere que el analito se halle en solución para efectuar la nebulización, por lo que la química de vía húmeda necesaria para disolver la muestra convenientemente para cada método de flama, es un factor importante en los procesos analíticos. El analista debe estar al

tanto de las sustancias que interfieren con la medición de absorción. Cuando estas sustancias están en la muestra, deben quitarse o enmascararse. El dispositivo que introduce la muestra dentro de la flama o del plasma juega un papel importante en la determinación de la exactitud del análisis. El método de muestreo más popular es la nebulización de una muestra líquida para aportar un flujo aerosólico estacionario dentro de la flama. La nebulización neumática es la técnica utilizada en la mayoría de las determinaciones de espectroscopía atómica. Volúmenes muy pequeños de muestra (5-100 μL) o muestras sólidas pueden manejarse por métodos electrotérmicos sin flama. La flama es el atomizador más generalmente utilizado para espectroscopía atómica, a pesar de los desarrollos en atomización electrotérmica. Una fuente de flama satisfactoria debe proporcionar la temperatura y el cociente (combustible)/(oxidante) requerido para un análisis dado. La máxima temperatura de operación de una flama está determinada por la naturaleza del combustible y del oxidante; mientras que la temperatura exacta de la flama está determinada por el cociente (combustible)/(oxidante). Además, el espectro de la flama misma no debe interferir con las líneas de emisión o de absorción de los analitos. Los componentes de los gases de la flama limitan el intervalo utilizable o longitudes de onda mayores de 210 nm. Las temperaturas óptimas varían si se usan para la EAA o para la de emisión (EEA), pero en ambos casos depende de los potenciales de excitación y de ionización del analito. Temperaturas muy altas ocasionan ionización de los átomos del analito y, por ello, usualmente son indeseables en ambos métodos. Como las longitudes de onda de la resonancia analítica corresponden al intervalo del ultravioleta - visible del espectro, los detectores más comunes para la EAA son tubos fotomultiplicadores.

La flama se considera como una celda para muestras que formen allí átomos libres y no excitados del analito, capaces de absorber radiación a la longitud de onda de la línea de resonancia emitida por la fuente externa. La radiación no absorbida pasa a través de un monocromador que aísla la línea de resonancia, después por un fotodetector que mide la potencia de la radiación transmitida, la absorción se determina por diferencia entre la potencia radiante de la línea de resonancia en presencia y en ausencia de los átomos del analito de la flama. Walsh demostró que un cátodo hueco, hecho del mismo elemento que el analito, emite

líneas que son más delgadas que las correspondientes líneas de absorción atómica de los átomos del analito en la flama. Esta es la base de la instrumentación común comercial de la EAA. La lámpara de cátodo hueco ha llegado a ser la fuente más frecuentemente utilizada en la EAA. Una desventaja de la EAA es la necesidad (por lo general) de contar con una lámpara de cátodo hueco para cada elemento que va a ser analizado. El aspecto positivo es que estas fuentes de luz, con sus líneas de emisión estrechas, brindan una especificidad virtual para cada elemento. Las lámparas multielemento existen para unas cuantas combinaciones de elementos. Una propuesta para resolver el problema del elemento único, lámpara única, es el dispositivo de torreta de lámparas. Este accesorio es invaluable cuando se tienen que determinar varios elementos en la misma solución. La EAA de flama permite detectar Ag, Al, Au, Cd, Cu, Hg, Pb, Te, Sb y Sn entre otros con gran sensibilidad.²⁴

V. METODOLOGÍA.

A. Reactivos.

- Soluciones estándar de Estaño y Plomo. Soluciones de 1,000 ppm TRITISOL MERCK.
- Ácido Nítrico 69% v/v grado RA. MERCK.
- Aire comprimido seco y limpio.
- Gases: acetileno, óxido nitroso, grado absorción atómica.
- Ácido nítrico al 30%. Diluir 30 mL de HNO_3 al 69% v/v grado RA en 70 mL de agua.
- Agua desionizada. Obtenida mediante un equipo BARNSTEAD. SYBRON CORPORATION.

B. Materiales.

- Puré de tomate enlatado; del cual se realizó el muestreo en diferentes puntos de la Ciudad de México, en base a tres diferentes marcas, recolectando 30 latas por marca.
- Matraces volumétricos de 10 mL.
- Micropipetas Eppendorf de 2.5 μL a 100 μL y de 100 μL a 1000 μL .
- Puntas de plástico para micropipetas.
- Pipetas volumétricas de 5 mL.
- Pipetas graduadas de 10 mL.
- Propipeta.
- Abrelatas.
- Y material común de laboratorio

Para evitar cualquier contaminación externa que pueda afectar las mediciones, todo el material utilizado debe someterse a lavado de acuerdo a las siguientes instrucciones.^{25,26,27,28}

- Enjuagar perfectamente con agua corriente.
- Sumergir el material de vidrio o plástico en un recipiente (de preferencia plástico) que contenga una solución de ácido nítrico grado RA al 30%.
- Dejarlo tapado y reposando por un lapso de 24 horas.
- Quitar el exceso de ácido nítrico con varios enjuagues (5 o 6 veces) con agua corriente y al final desionizada.
- Dejar escurrir y secar:

- Tapar con parafilm los extremos y guardar en cuanto esté seco para evitar contaminación por partículas en el aire.

C. Aparatos e instrumentos.

- Lámparas de cátodo hueco para determinar estaño y plomo. PERKIN ELMER.
- Horno de microondas. CEM con recipientes de 200 mL.
- Espectrómetro de Absorción Atómica equipado con los accesorios para flama. PERKIN ELMER. Modelo 2380 AAS.
- Balanza analítica METTLER con sensibilidad de 0.1 mg.

D. Preparación de la Muestra.^{25, 29}

- Pesar 2.5 gramos del puré de tomate agregar 5 mL de HNO₃ al 70 % y colocarlo en el vaso de reacción. Realizar por triplicado.
- Sellar todos los vasos de reacción, con excepción de uno que servirá para el control de la presión.
- Sellar el vaso control con la tapa modificada.
- Colocar los vasos en el carrusel. Conectar los tapones de control a cada uno de los vasos.
- Colocar el carrusel dentro del horno de microondas. Conectar la línea de control de presión al vaso control.
- Programar el equipo con las siguientes especificaciones:*

La siguiente tabla muestra las especificaciones que marca el manual del equipo para la digestión del Puré de Tomate.

Etapa:	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
% Poder	90	90	90	90	90
Presión (psi)	20	40	85	130	175
Tiempo (min)	10:00	10:00	10:00	10:00	10:00
Tope (min)	5:00	5:00	5:00	5:00	5:00
Velocidad del Ventilador	100	100	100	100	100

La digestión de la muestra se realiza mediante el control de la presión interna (medida en psi) de cada vaso de reacción, por lo cual el programa se corre en forma escalada durante cinco Etapas, para ir elevando la presión gradualmente. Esta Presión (psi) se controla al programar el equipo, indicando los valores de presión deseados.

El % de Poder, indica con que poder esta trabajando el equipo, el cual depende del número de muestras que se están digiriendo, que en este caso son nueve.

El Tiempo (min.), indica el tiempo máximo que se le da al equipo para llegar a la presión deseada; y si el equipo alcanza la presión deseada antes de que transcurra el periodo indicado, se le pide mediante el Tope (min.), cuanto es el tiempo máximo que queremos que se mantenga a esa presión para que pase a la siguiente etapa.

En la Velocidad del Ventilador, se indica la potencia con la que queremos que trabaje el ventilador del equipo.

Inicialmente se usaron las especificaciones que marca el manual, sin embargo las membranas de seguridad que se utilizan en las tapas de los vasos no soportaban la presión interna de los vasos de reacción, por lo cual se modificó el programa inicial en cuanto al tiempo y presión interna que debían presentar los vasos de reacción para realizar la digestión de las muestras, verificando siempre que la digestión se realizara adecuadamente (observando que no quedara residuo alguno de materia orgánica en la solución, la cual debía de ser clara y cristalina).

De esta forma el programa quedó con las siguientes especificaciones:

Etapa:	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
% Poder	90	90	90	90	90
Presión (psi)	20	40	85	100	110
Tiempo (min)	10:00	10:00	10:00	05:00	05:00
Tope (min)	5:00	5:00	5:00	5:00	5:00
Ventilador	100	100	100	100	100

- Correr el programa hasta completarlo.
- Enfriar las muestras por un mínimo de 5 minutos o hasta llegar a un máximo de presión de 20 PSI. Abrir los tapones de control y remover la línea de control de presión. Sacar el carrusel del equipo de microondas.
- Abrir los vasos con la debida protección a ojos y piel. Transferir la solución a los matraces volumétricos de 10 mL y llevar al aforo con agua desionizada.

E. Determinación.

- Ajustar el instrumento de absorción atómica en las condiciones adecuadas para la determinación del analito de acuerdo a las indicaciones del manual del instrumento.

Parámetros Instrumentales ³⁰		
Elemento	Plomo	Estaño
Técnica instrumental	EAA	EAA
Longitud de Onda (nm)	224.6	286.3
Atomizador	Flama	Flama
Flama	Aire-Acetileno	NO ₂ -Acetileno
Modificador de aerosol	esfera de impacto	"spoiler"

- Introducir el blanco de reactivos y la muestra a analizar y registrar los valores de absorbancia. Se debe analizar al menos un blanco de reactivos con cada grupo de muestras. Los valores obtenidos ponen de manifiesto la calidad de los reactivos usados y el grado de contaminación del laboratorio.
- Se debe calcular el porcentaje de recuperación para el analito, de acuerdo a.

$$R = \frac{CD}{CP} * 100$$

R: % recuperación.

CP: Concentración de la muestra preparada.

CD: Concentración de la muestra determinada.

- Elaborar una curva de calibración graficando la absorbancia contra concentración del analito. Para el caso del Plomo se construyó una curva de calibración de 0.25 a 0.75 ppm y para el Estaño de 100 a 300 ppm, con el uso de tres puntos para cada gráfica.
- Se debe calcular el Límite de Detección (LD) del método, para establecer la cantidad mínima de soluto que puede ser detectada confiablemente. Se preparan al menos 30 réplicas del analito a una concentración cercana al Límite de Detección esperado. El LD se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Límite de Detección} = \frac{\text{Conc. Estandár} * 3 \text{ Desviaciones Estandár}}{\text{Concentración Promedio}}$$

- El límite de cuantificación se calcula de la misma forma en que se calcula el LD, la diferencia radica en el calculo:

$$\text{Límite de Cuantificación} = \frac{\text{Conc. Estandár} * 10 \text{ Desviaciones Estandár}}{\text{Concentración Promedio}}$$

y se calcula para establecer la cantidad mínima de soluto que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables.

F. Expresión de Resultados.

- Método de cálculo:

Interpolan valores de absorbancia o altura de pico de la muestra analizada en la curva de calibración y obtener las ppm (mg/Kg.) del elemento en la muestra y realizar los cálculos empleando la siguiente fórmula:

$$D = \frac{A * B}{C}$$

en donde

A: concentración en ppm de la muestra a interpolar en la curva de calibración.

B: volumen (mL) final al que se llevó la muestra.

C: peso de la muestra (g).

D: concentración del analito en la muestra.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

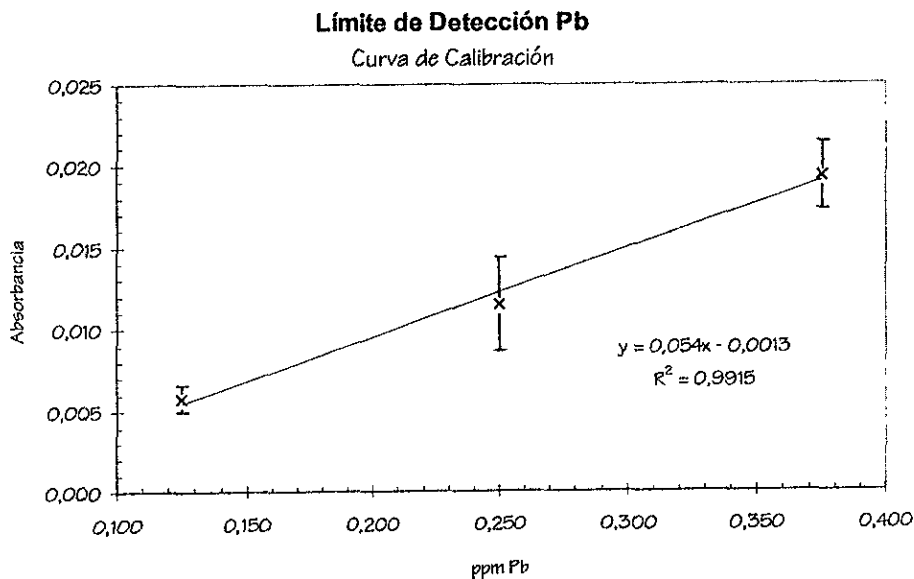
A. Límite de Detección y Cuantificación para el Estaño

Debido a que el intervalo de trabajo en el cual se realizaron las determinaciones de estaño en las muestras están muy por encima de los Límites de Detección y Cuantificación del equipo, estos se calculan tomando los valores proporcionados por el manual del equipo.

Elemento: estaño (Sn)	mg Sn/L (ppm)
Límite de Detección mg/L	0.1
Límite de Cuantificación mg/L	1.0

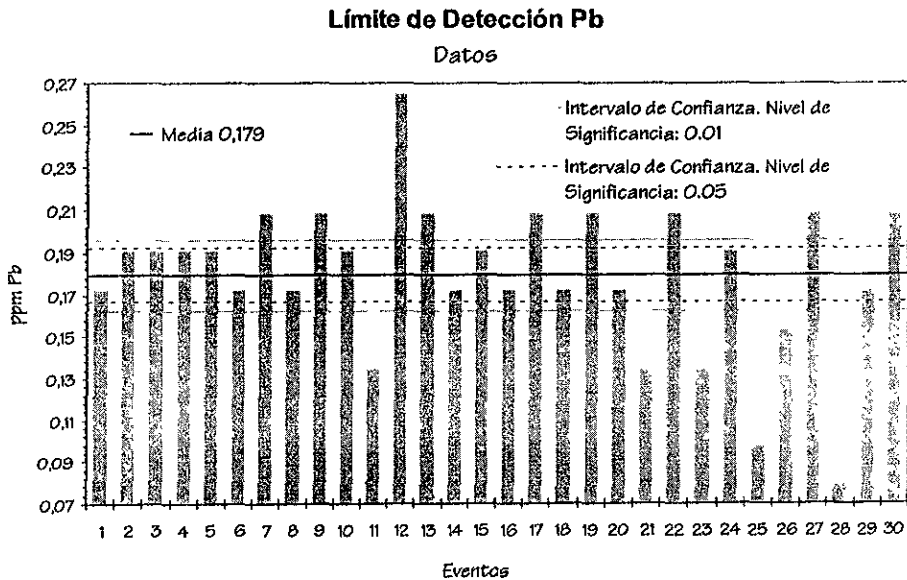
B. Límite de Detección y Cuantificación para el Plomo.

Se preparó una curva de calibración de plomo con un intervalo del 0.125 a 0.375 ppm, para realizar la lectura de las 30 replicas preparadas a una concentración de 0.2 ppm de plomo y utilizando agua desionizada para preparar estas, como blanco de calibración.



Los tres puntos graficados se prepararon por triplicado.

A continuación se presentan los valores obtenidos de la lectura de las treinta replicas, donde cada señal fue leída por triplicado e interpolada en la curva de calibración.



Los resultados son los que se obtienen directamente de la curva de calibración, donde no es necesario restar el valor que pudiera presentar el blanco, ya que este se utiliza para calibrar a cero el equipo.

En la siguiente tabla se muestran los estadísticos necesarios para realizar el cálculo de Límite de Detección y el Límite de Cuantificación:

Elemento: plomo (Pb). Límites de Detección y Cuantificación.	
No. De Eventos	30
Concentración del Estándar	0.200 ppm
Media	0.179 ppm
Desviación estándar	0.036
Mínimo	0.079 ppm
Máximo	0.264 ppm
Coefficiente de Variación	0.200

y tomando en cuenta las formulas previamente mencionadas para los cálculos, obtenemos los siguientes resultados:

Elemento plomo (Pb)	mg Pb/L (ppm)
Límite de Detección	0.120
Límite de Cuantificación	0.401

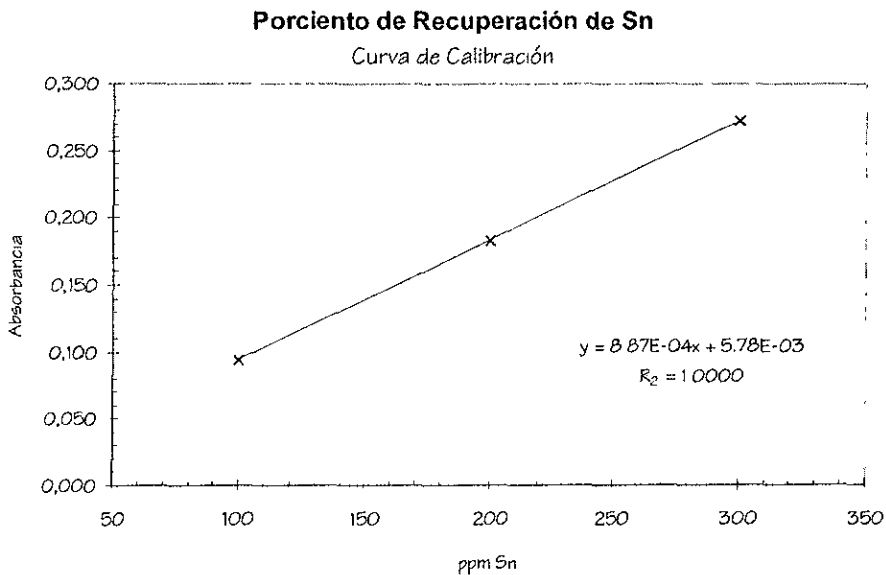
Se realizo el calculo del Límite de Detección y de Cuantificación experimentalmente del plomo (en diferencia con los del estaño), debido a que el intervalo en el cual se estuvo trabajando para calcular el contenido de plomo en las muestras se encontraba muy cercano a los límites establecidos, requiriendo por esto de mayor precisión para reportar los resultados.

Los límites de Detección y Cuantificación, establecidos para esta metodología, respaldan los valores encontrados de las concentraciones de estaño y plomo; y tomando en cuenta los valores de los límites que establece la Norma Oficial Mexica⁶ de 250 ppm para el estaño y 1.0 ppm para el plomo, podemos asegurar que sea cual sea el valor que no se detecte en las muestras por medio de esta técnica, este se encontrara por debajo de lo recomendado por la NOM⁶.

C. Porcentaje de Recuperación.

Este porcentaje de recuperación se realiza, tanto para el plomo como para el estaño, donde se prepara una muestra con una concentración conocida del analito y se le aplica el mismo tratamiento que a las muestras problema, para lo cual se necesita una curva de calibración para realizar la lectura de las muestras, tanto para el plomo como para el estaño. Conociendo la concentración del analito de la que se partió y la concentración obtenida después del tratamiento, se puede conocer el porcentaje de recuperación.

En ambos casos se utiliza un blanco de reactivos, el cual contiene agua desionizada y HNO_3 y que es diferente al blanco de calibración utilizado (agua desionizada). La cantidad de HNO_3 agregado al blanco de reactivos, es la misma que se utiliza para realizar la digestión de las diferentes muestras (5 mL HNO_3 69% v/v).



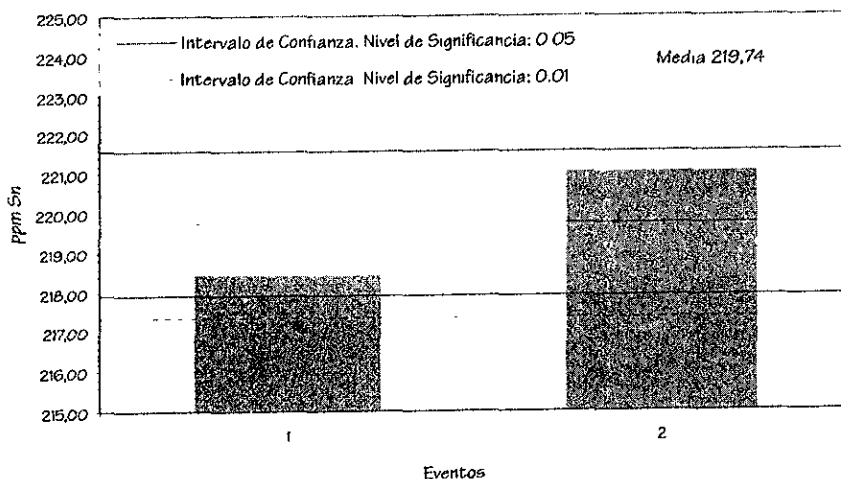
Para calcular el porcentaje de recuperación del estaño, las muestras se prepararon con una concentración de 200 ppm de estaño, por lo cual el intervalo de la curva de calibración utilizada

fue de 100 a 300 ppm de estaño; preparando cada punto por triplicado y utilizando agua desionizada para preparar estas, como blanco de calibración.

Los datos obtenidos, al interpolar los valores de absorbancia en la curva de calibración de las muestras de estaño, se muestran en la siguiente gráfica, donde cada valor ya tiene considerado el valor que presenta el blanco de reactivos (restando a cada lectura el valor que presenta este). Cada lectura se realizó por triplicado.

Porcentaje de Recuperación de Sn

Datos



En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos de este análisis.

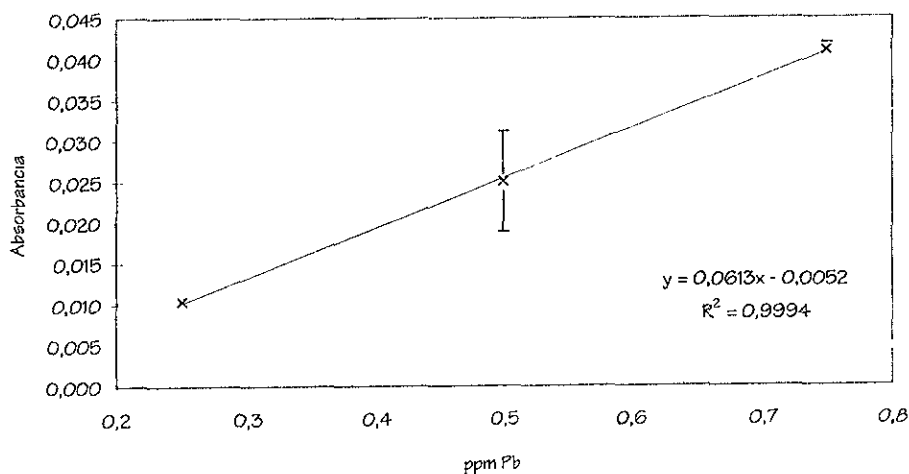
<i>Elemento estaño (Sn). Porcentaje de Recuperación</i>	
Concentración del Estándar	200 ppm Sn
Media	219.74 ppm Sn
Desviación Estándar	1.32
Coefficiente de Variación	0.006
% de Recuperación	109.87

Se puede ver que hay una cierta incorporación de estaño durante el tratamiento, debido tal vez a contaminación por partículas de aire o a que los recipientes y materiales utilizados no fueron lavados adecuadamente, sin embargo este valor de porcentaje de recuperación se encuentra dentro de los límites aceptables de los parámetros analíticos de trabajo.

Para el cálculo del porcentaje de recuperación del plomo, se prepararon muestras con una concentración de 0.25 ppm, por lo cual el intervalo de la curva de calibración utilizada fue de 0.25 a 0.75 ppm Pb; preparando cada punto por triplicado.

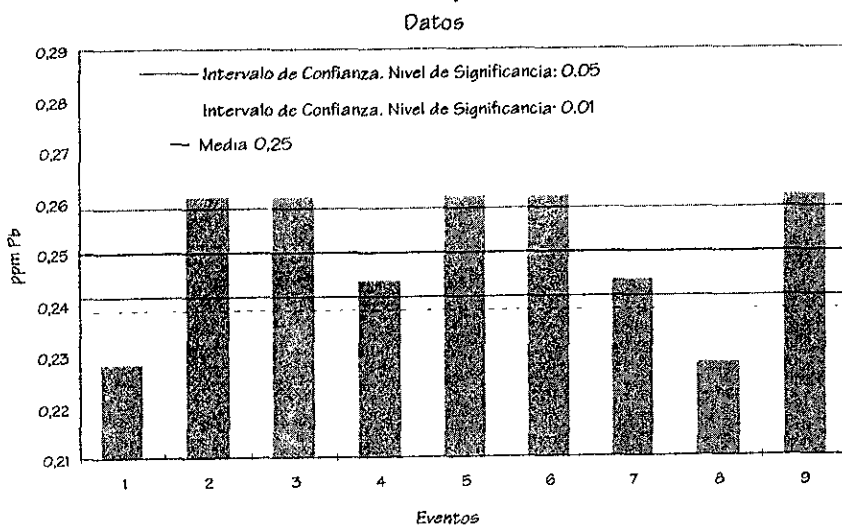
Porcentaje de Recuperación de Pb

Curva de Calibración



Cada lectura se interpola en la curva de calibración obteniéndose los siguientes resultados, donde cada valor ya considera la lectura que presenta el blanco (restando a cada lectura el valor que presenta el blanco de reactivos). Cada lectura se realizó por triplicado.

Porcentaje de Recuperación de Pb



A continuación se presentan los resultados obtenidos de este análisis.

<u>Elemento: Plomo (Pb). Porcentaje de Recuperación.</u>	
Concentración del Estándar	0.25 ppm Pb
Media	0.25 ppm Pb
Desviación Estándar	0.013
Coefficiente de Variación	0.05
% de Recuperación	100

En este caso se observa que no hay pérdida ni contaminación del analito que será analizado (plomo), debido a que se obtiene un valor de cien por ciento de recuperación, lo cual es muy satisfactorio debido a las pequeñas concentraciones de plomo con las que se trabajan.

Los valores encontrados, tanto de Limite de Detección, Limite de Cuantificación así como de los de Porcentaje de Recuperación, demuestran la buena adecuación de la metodología, para la determinación de plomo y estaño en el puré de tomate enlatado.

D. Contenido de Plomo y Estaño en el Puré de Tomate.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la determinación de estaño (Sn) y plomo (Pb) de tres diferentes marcas de puré de tomate enlatado, las cuales se designaron como las marcas "A", "B" y "C".

Todos los valores de absorbancia se interpolaron en curvas patrón de un rango de 10 a 30 ppm para el análisis de estaño y de 0.25 a 0.75 ppm para el análisis de plomo, cuyos patrones fueron preparados por triplicado.

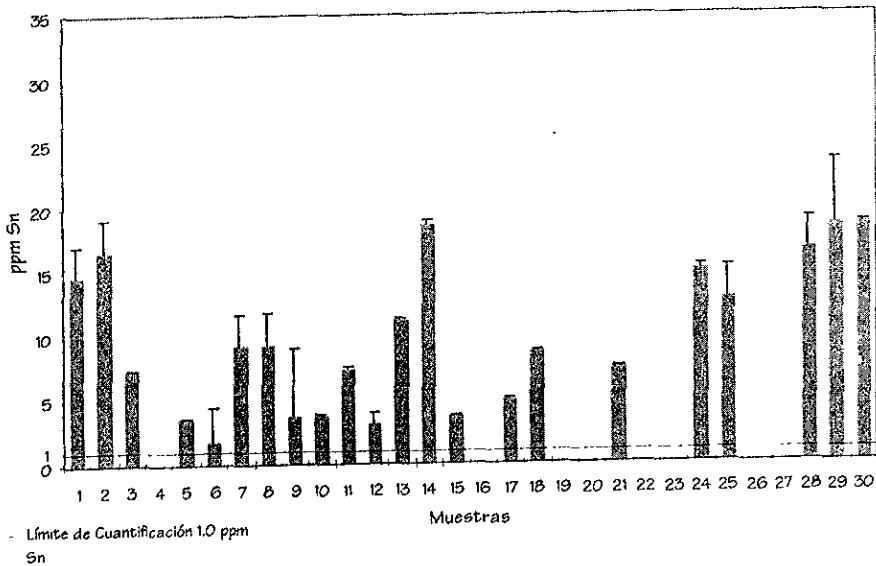
Las lecturas tomadas, tanto de los patrones como de las muestras, se realizaron por triplicado, así como las determinaciones hechas por muestra.

En todos los resultados aquí presentados ya está considerada la absorbancia o lectura que presenta el blanco de reactivos, restando simplemente de las lecturas este valor.

* ESTAÑO.

1. Marca "A".

Resultados obtenidos en el análisis de la marca "A", expresados en mg Sn/Kg muestra (ppm).



Estadística Descriptiva de la Población Muestra "A"	
Media	10,23
Mediana	9,33
Desviación Estándar	5,93
Varianza de la muestra	35,20
Coefficiente de Variación	0,58
Rango	17,51
Mínimo	1,89
Máximo	19,40
Cuenta	22

La media calculada (que es la que se presenta en la tabla) se realizó solo a las 22 muestras que presentaron valores de absorbancia y para poder justificar esto se realizó una Prueba de Hipótesis, donde se compara el valor de esta media con la calculada con las 30 muestras, asignándose arbitrariamente el valor mínimo detectable (0.1 ppm) a las 8 muestras con valores de absorbancia de No Detectado. Esto se realizó para ver si había diferencia significativa con ambas medias, obteniéndose los siguientes resultados:

Estadístico de Prueba: Prueba "Z" para medias de dos muestras $X \sim N(\mu, \sigma^2/n)$; con un nivel de significancia de $\alpha=0.5$

$$H_0: \mu_1 = \mu_2; H_1: \mu_1 \neq \mu_2 \quad Z_0 = \frac{X_1 - X_2}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}$$

La Hipótesis Nula (H_0) se acepta si:
 $-1,96 < Z_0 < 1,96$
La Hipótesis Alternativa (H_1) se acepta si:
 $Z_0 \leq -1,96 \text{ ó } 1,96 \geq Z_0$

X_1	7.53	Sea X_1 la media obtenida de las 30 muestras, considerando los valores No Detectados; y sea X_2 la media obtenida solo considerando las 22 muestras que presentaron valores Detectables.
X_2	10.23	
σ_1	6.81	
σ_2	5.93	

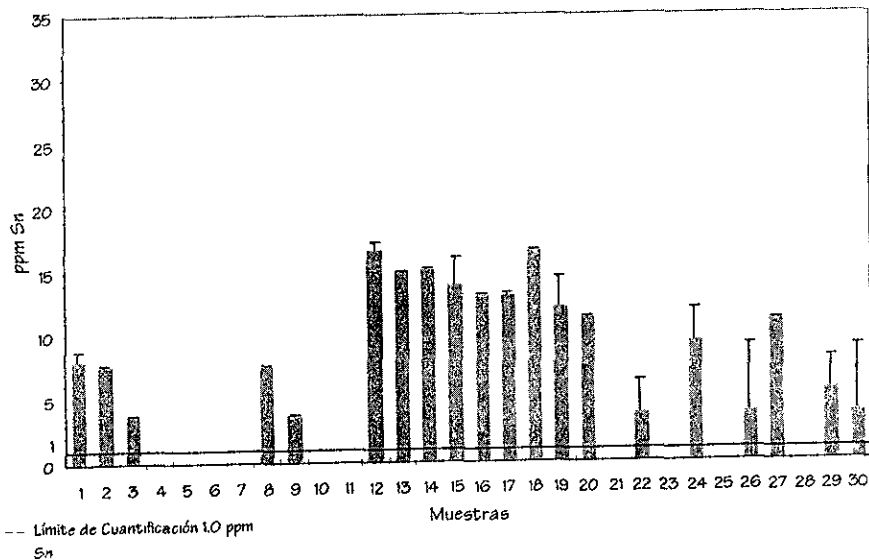
Sustituyendo estos valores en la ecuación obtenemos $Z_0 = -1.52$; aceptándose por tanto la Hipótesis Nula de que es válido asignar a la marca "A" la media obtenida con las 22 muestras.

Considerando la media obtenida de 10.23 ppm y el valor máximo que presenta esta marca de 19.40 ppm, observamos que cumple sin problema alguno con lo que establece la NOM, de 250 ppm de estaño en productos enlatados.

Todos los valores encontrados son relativamente bajos, como para poder hablar de una mala calidad de la laca utilizada para recubrir el interior de la lata, la cual pudiera permitir el contacto del contenido con el metal provocando corrosión alguna; por lo tanto podemos pensar que la presencia de este metal se debe más que nada al contacto con los materiales con los que pueda estar construido el equipo con el que tiene contacto el producto durante el proceso, además podemos ver que el coeficiente de variación es muy grande (0.58), lo que indica que no hay realmente un control en el cuidado de la presencia de este metal en el puré de tomate y esto tal vez a que no hay problema con los niveles de este metal que presenta el producto.

2. Marca "B".

Resultados encontrados en el análisis de la Marca "B", expresados en mg Sn/Kg muestra (ppm).



Estadística Descriptiva Poblacional Muestra "B"	
Media	10,10
Mediana	10,60
Desviación Estándar	4,83
Varianza de la muestra	23,29
Coefficiente de Variación	0,48
Rango	13,53
Mínimo	3,83
Máximo	17,36
Cuenta	20

En este caso como en el anterior y como veremos en la siguiente marca, se presenta el caso de que 10 de las 30 muestras presentaron valores de absorbencia de No Detectable, por lo cual se le realizó una Prueba de Hipótesis para determinar si hay diferencia significativa de la media calculada (tomando en cuenta solamente las 20 muestras), con la calculada tomando en cuenta las treinta muestras y asignándoles el valor mínimo detectable (0.1 ppm).

De la Prueba de Hipótesis se obtuvieron los siguientes resultados:

Estadístico de Prueba: Prueba "Z" para medias de dos muestras $X \sim N(\mu, \sigma^2/n)$; con un nivel de significancia de $\alpha=0.5$

$$H_0: \mu_1 = \mu_2; H_1: \mu_1 \neq \mu_2 \quad Z_0 = \frac{X_1 - X_2}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}$$

La Hipótesis Nula (H_0) se acepta si:
 $-1,96 < Z_0 < 1,96$

La Hipótesis Alterna (H_1) se acepta si:
 $Z_0 \leq -1,96 \text{ ó } 1,96 \geq Z_0$

X_1	6,77	Sea X_1 la media obtenida de las 30 muestras, considerando los valores No Detectados; y sea X_2 la media obtenida solo considerando las 20 muestras que presentaron valores Detectables.
X_2	10,10	
σ_1	6,18	
σ_2	4,83	

Sustituyendo en la ecuación correspondiente se obtiene que $Z_0 = -2.13$ rechazándose la Hipótesis Nula, con la cual podemos decir que son significativamente diferentes las dos medias calculadas; por lo tanto se reporta la media calculada con las 20 muestras de 10.10 ppm señalando que el 33.33 % de las muestras analizadas presentaron valores de absorbencia de No Detectado; y se reporta esta media debido a que esta se calcula con valores reales y no con valores asignados

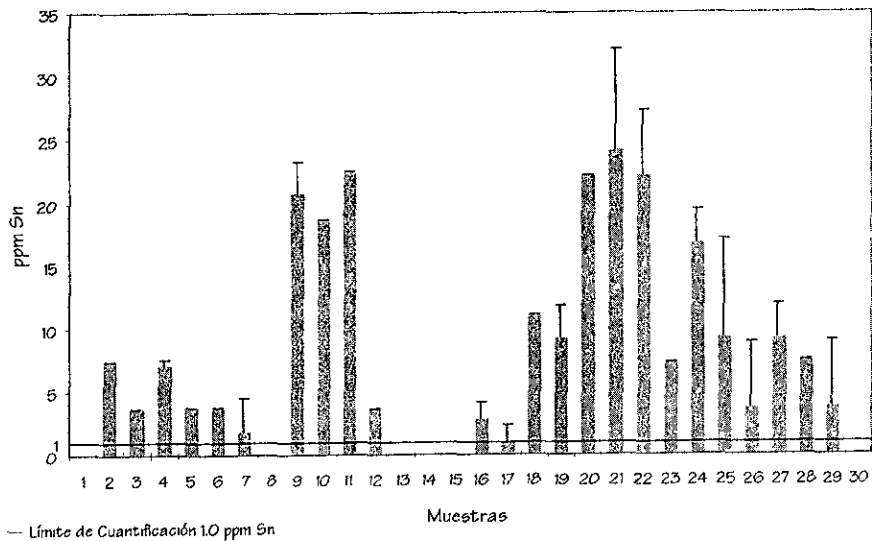
arbitrariamente como la media calculada con las treinta muestras, donde se asigna el valor mínimo detectable a las muestras que no presentaron valores de absorbencia.

Esta marca es la que presenta la media mas baja de las tres y la que presenta el mayor número de muestras con valores de absorbancia de No Detectado; y tomando en cuenta que el valor máximo que presento esta marca (17.36 ppm y que es el menor de las tres marcas), podemos decir que cumple sin problema alguno con lo que establece la NOM de 250 ppm de estaño en productos enlatados.

En los resultados de esta marca se puede ver también que hay un coeficiente de variación grande (0.48) con lo que se puede decir que tampoco hay un control para evitar la presencia de este metal en el puré de tomate, debido tal vez a que a estos niveles, que son relativamente pequeños, no presentan peligro alguno de que se encuentren en el producto.

3. Marca "C".

Resultados encontrados en el análisis de la Marca "C", expresados en mg Sn/Kg muestra (ppm).



Estadística Descriptiva Poblacional Muestra "C"	
Media	10,54
Mediana	7,76
Desviación Estándar	7,98
Varianza de la muestra	63,75
Coefficiente de Variación	0,76
Rango	24,15
Mínimo	0,98
Máximo	25,13
Cuenta	24

Como en los casos anteriores, esta marca presenta muestras con valores de absorbancia de No Detectado, por lo cual se le realizó una Prueba de Hipótesis, obteniéndose los siguientes resultados:

Estadístico de Prueba: Prueba "Z" para medias de dos muestras $X \sim N(\mu, \sigma^2/n)$; con un nivel de significancia de $\alpha=0.5$

$$H_0: \mu_1 = \mu_2; H_1: \mu_1 \neq \mu_2 \quad Z_0 = \frac{X_1 - X_2}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}$$

La Hipótesis Nula (H_0) se acepta si:
 $-1,96 < Z_0 < 1,96$
La Hipótesis Alternativa (H_1) se acepta si:
 $Z_0 \leq -1,96$ ó $1,96 \geq Z_0$

X_1	8,45	Sea X_1 la media obtenida de las 30 muestras, considerando los valores No Detectados; y sea X_2 la media obtenida solo considerando las 24 muestras que presentaron valores Detectables.
X_2	10,54	
σ_1	8,28	
σ_2	7,98	

Sustituyendo estos valores en la ecuación correspondiente obtenemos que $Z_0 = -0,94$, con lo que se acepta la Hipótesis Nula indicando que podemos utilizar sin problema alguno la media calculada con las 24 muestras que presentaron valores de absorbancia.

Esta marca tampoco presenta problemas para cumplir con el límite que establece la NOM de 250 ppm de estaño en productos enlatados, como se puede ver con la media de 10.54 ppm y el valor máximo de 25.13 ppm que presenta esta marca.

Y como en las marcas anteriores, esta presenta un Coeficiente de Variación muy grande (0.76 que es el más grande que se presenta de las tres marcas), donde realmente hay muestras que

presentan valores muy grandes y a su vez muy pequeños, indicando que aquí realmente no hay ningún tipo de control de la presencia de este metal en el puré de tomate procesado por esta marca ó tal vez a que la calidad de laca utilizada como recubrimiento interno de la lata no es de muy buena calidad, permitiendo estas variaciones del contenido de este metal.

4. Análisis de Varianza de un Factor realizado entre las tres marcas analizadas, en cuanto a estaño (Sn).

El análisis de varianza es una técnica estadística que, con base al principio de t de Student, permite estudiar si existe diferencia significativa entre la media de las calificaciones asignadas a más de dos muestras.

Los valores calculados de la relación de variación (F) se comparan con los valores críticos para F. Si los valores calculados son mayores que los de tablas, se establecerá que existe diferencia significativa al 5% o al 1%, según corresponda.

ANÁLISIS DE VARIANZA		Nivel de Significancia 0.05				
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados CMe	F	Probabilidad d	Valor crítico para F
Muestras	933,16	29	32,17	0,53	0,97	1,66
Marcas	43,49	2	21,74	0,36	0,70	3,16
Error	3542,76	58	61,08			
Total	4519,40	89				

ANÁLISIS DE VARIANZA		Nivel de Significancia 0.01				
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados CMe	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Muestras	933,16	29,00	32,18	0,53	0,97	2,05
Marcas	43,49	2,00	21,74	0,36	0,70	4,99
Error	3542,76	58,00	61,08			
Total	4519,40	89,00				

Se realizó el Análisis de Varianza a los resultados que presentaron las tres marcas analizadas considerando solamente las muestras que presentaron valores de absorbencia medibles, obteniéndose (como se puede ver en los cuadros anteriores), que no hay diferencia significativa al 5% y al 1% entre estas, por lo cual no podemos hablar de cual marca es la que presenta la menor (ó mayor) grado de contaminación de estaño en el puré de tomate, pero lo que si es un hecho es que las tres marcas presentaron valores de estaño medibles pero sin presentar

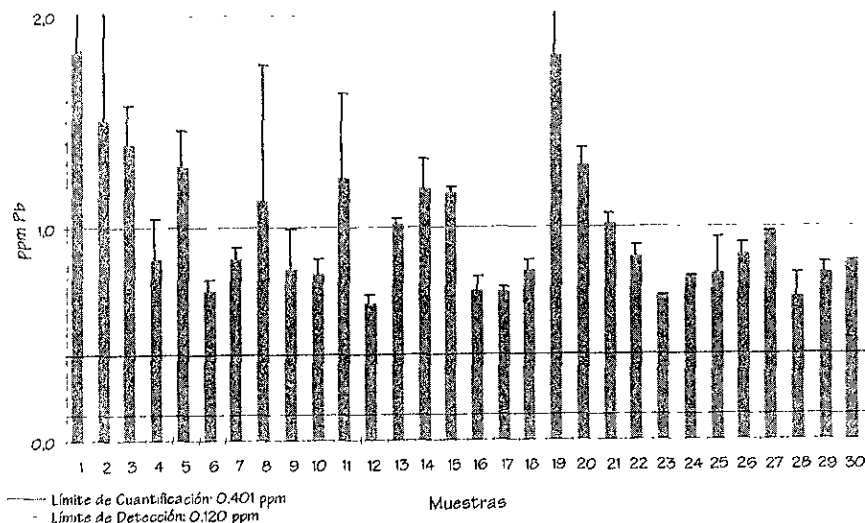
problemas con cumplir con el límite que establece la Norma Oficial Mexicana de 250 ppm de estaño presente en este tipo de productos.

La presencia de estaño se puede justificar mas que nada, al contacto que puede tener el producto con el equipo de elaboración a través de su proceso.

*** PLOMO.**

1. Marca "A".

Resultados obtenidos del análisis de la Marca "A", expresados en mg Pb/Kg muestra (ppm).



Estadística Descriptiva Poblacional Marca "A"	
Media	1,00
Mediana	0,86
Desviación estándar	0,33
Varianza de la muestra	0,11
Coefficiente de Variación	0,33
Rango	1,19
Mínimo	0,64
Máximo	1,84
Cuenta	30

Esta marca es la que presenta la media más alta de las tres analizadas (1.0 ppm), que coincide con lo que establece la NOM como límite en este tipo de productos; además de que el 43.33 % de las muestras no cumplen con el límite permitido por la norma.

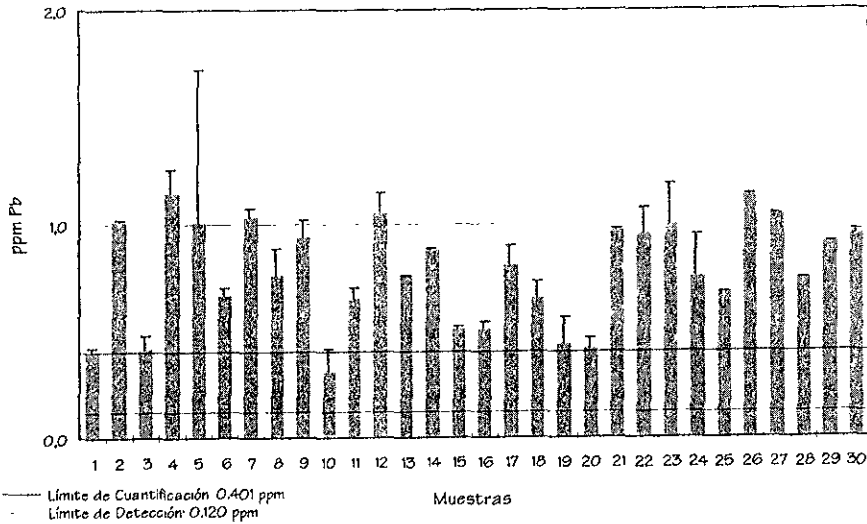
Tomando en cuenta los valores que se encuentran por encima del límite, así como el valor máximo registrado y el valor de la media, podemos decir que esta marca no cumple con lo que establece la NOM, donde la presencia de plomo se puede deber a un mal control del proceso de elaboración de este producto, permitiendo la contaminación por plomo.

El mal control de evitar la presencia de este metal en el producto se puede observar en la variación que hay de una muestra a otra (como lo muestra el coeficiente de variación de 0.33), donde casi la mitad de las muestras analizadas no cumple con la norma y la otra parte está por debajo del límite sin presentar problema alguno.

La variación que se presenta dentro de cada muestra (que se muestra en la gráfica por las líneas que se encuentran por encima de cada barra y que corresponde al valor de la desviación estándar que presenta la muestra analizada por triplicada) se debe a los valores tan pequeños en los que se trabaja, ya que entre más pequeños más grande es el error que se puede presentar.

2. Marca "B"

Resultados obtenidos del análisis de la Marca "B", expresados en mg Pb/Kg muestra (ppm).

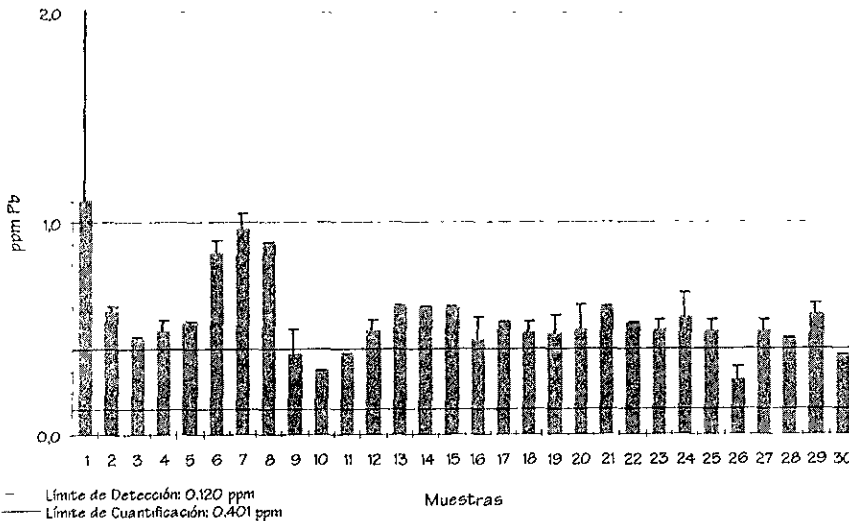


<i>Estadística Descriptiva Poblacional Marca "B"</i>	
Media	0,78
Mediana	0,79
Desviación Estándar	0,24
Varianza de la muestra	0,06
Coefficiente de Variación	0,31
Rango	0,84
Mínimo	0,31
Máximo	1,15
Cuenta	30

Esta marca presenta una media por debajo del límite establecido por la NOM, sin embargo no podemos decir que cumple con esta, por que el 33.33 % de las muestras se encuentran por encima, además hay que considerar que el valor máximo encontrado fue de 1.15, por lo cual podemos decir que aunque son menos los valores que están fuera de norma con respecto a la anterior marca, esta presenta contaminación por plomo y que además no hay tampoco un control adecuado para evitar la presencia de este como lo muestra el coeficiente de variación(0.39).

3. Marca "C":

Resultados obtenidos del análisis la Marca "C", expresados en mg Pb/Kg muestra (ppm).



Estadística Descriptiva Poblacional Marca "C"	
Media	0,55
Mediana	0,50
Desviación Estándar	0,19
Varianza de la muestra	0,03
Coefficiente de Variación	0,34
Rango	0,84
Mínimo	0,26
Máximo	1,10
Cuenta	30

Esta marca presenta la media mas baja de las tres analizadas, que es de 0.55 ppm y el menor número de muestras (el 6.67% solamente) que no cumplen con lo establecido por la norma.

Dos son las muestras que presentan valores mayores a 1 ppm; una de ellas (la muestras número uno) presenta una variación muy grande, como se puede ver el la gráfica con la línea de la desviación estándar, pero esto se debe a que dos de los triplicados realizados de esta muestra van desde 1.01 hasta 2.66 ppm, pensándose que se debe tal vez a una posible contaminación durante la preparación, ya que el resto de las muestras no muestran valores mayores a 1 ppm. Y

la segunda muestra que se encuentra por encima del límite, se debe más que nada a la consideración de la desviación estándar, donde una de las muestras que se preparó por triplicado presentó un valor de 1.02 ppm.

Considerando lo anterior, podemos hablar de que esta es la única de las tres marcas que cumple con lo que establece la Norma Oficial Mexicana de 1 ppm de plomo en este tipo de alimentos.

En general es aceptable en este caso el coeficiente de variación, por que en este caso si hay un control para evitar niveles altos de plomo de acuerdo a los resultados obtenidos, además es aceptable el coeficiente de variación por que los niveles en los que se están determinados y controlando la presencia de este metal son muy bajos.

4. Análisis de Varianza de un Factor realizado entre las tres marcas analizadas: en cuanto a plomo (Pb).

ANÁLISIS DE VARIANZA		Nivel de Significancia 0.05				
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados CMe	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Muestras	1,64	29	0,06	0,79	0,76	1,66
Marcas	2,99	2	1,49	20,83	1,518E-07	3,16
Error	4,16	58	0,07			
Total	8,79	89				

ANÁLISIS DE VARIANZA		Nivel de Significancia 0.01				
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados CMe	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Muestras	1,64	29	0,06	0,79	0,76	2,05
Marcas	2,99	2	1,49	20,83	1,518E-07	4,99
Error	4,16	58	0,07			
Total	8,79	89				

Para el análisis se consideraron todos los valores que presentaron las tres marcas, ya que ninguna de ellas presentó alguna muestra en la que no se pudiera leer el plomo presente.

Como se muestra en las tablas del Análisis de Varianza, si existe diferencia significativa al 5% y al 1% entre los resultados de las tres marcas analizadas, por lo cual si se puede hablar de la marca que presentó el menor y el mayor grado de contaminación por plomo en el puré de tomate enlatado.

marca que presento el menor y el mayor grado de contaminación por plomo en el puré de tomate enlatado.

Una vez que se ha determinado que existe diferencia, es necesario evaluar entre si cuáles son diferentes. Aplicando la prueba de diferencia mínima significativa de Fisher (DMS), se calcula un factor equivalente a la distancia mínima permisible que una muestra puede alejarse de la otra.

La distancia entre muestra y otra se calcula restando el valor de la media de dos muestras. Si esta diferencia significativa es menor que el valor calculado de DMS, se concluye que no hay diferencia significativa entre esas medias; pero si el valor es mayor que el de DMS, entonces si hay diferencia significativa entre ambas muestras, con un nivel de significancia equivalente al utilizado en el cálculo de DMS.

$$DMS = t \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot CMe}{n}} ; t (5\%, \text{ con g.l. } 29) = 2,0452; n=30$$

$$DMS=0,1414$$

Marcas	Media	Diferencia	DMS 5%
"A"	0,996	"A"- "B"= 0,21 >	0,14
"B"	0,782	"A"- "C"= 0,45 >	0,14
"C"	0,550	"B"- "C"= 0,23 >	0,14

El valor de las diferencias entre las medias de las tres muestras, cualesquiera que sea, es mayor a 0,14, lo cual indica que entre las tres muestras hay diferencia significativa al 5%.

VII. CONCLUSIONES.

A. Estaño.

- El Límite de Detección de 0.1 ppm y el Límite de Cuantificación de 1.0 ppm establecidos para la determinación de estaño, nos permiten afirmar que los resultados obtenidos del estaño en el análisis del puré de tomate enlatado, tienen una precisión y exactitud aceptables, además de poder asegurar que sea cual sea el valor que no se detecte por esta técnica, este se encontrara por debajo del límite que establece la Norma Oficial Mexicana⁶ de 250 ppm de estaño en este tipo de alimentos.
- El Porcentaje de Recuperación del estaño, empleando esta metodología, fue del 109.87 % cuyo valor fue considerado al presentar los resultados obtenidos del análisis del estaño. Este valor de Porcentaje de Recuperación se encuentra dentro de los intervalos aceptables de trabajo para el análisis analítico.
- Con los valores establecidos del Límite de Detección, Límite de Cuantificación y Porcentaje de Recuperación del estaño, concluimos que la metodología utilizada es adecuada para el análisis del estaño en el puré de tomate enlatado; considerando el ajuste realizado al programa del horno de microondas para la digestión de las muestras.
- Las tres marcas de puré de tomate enlatado analizadas, cumplen con la Norma Oficial Mexicana⁶ (con respecto al contenido de estaño en estas), y considerando que no hay diferencia significativa entre las tres, de acuerdo al Análisis de Varianza realizado, no podemos hablar acerca de cual presenta el menor grado de contaminación de estaño.
- El contenido de estaño fue utilizado como parámetro indirecto para verificar la calidad del enlatado, y tomando en cuenta la bibliografía consultada (referente a los niveles de estaño en este tipo de productos), podemos concluir que la calidad del enlatado de las tres marcas así como el recubrimiento interno que sirve de protección, al impedir la interacción del producto con el metal de la lata, son de buena calidad; de lo contrario se hubiera visto reflejado en niveles de estaño (en el alimento), cercanos al límite establecido por la NOM⁶.

B. Plomo.

- El Límite de Detección de 0.120 ppm y el Límite de Cuantificación de 0.401 ppm establecidos para esta metodología respaldan, en cuanto a precisión y exactitud aceptables, los resultados del análisis de plomo en el puré de tomate enlatado, así como asegurar que sea cual fuere el valor No Detectado por esta técnica, este se encontrara por debajo de lo que establece la Norma Oficial Mexicana⁶ de 1 ppm en este tipo de alimentos.
- Con el Porcentaje de Recuperación del 100%, así como con los Límites de Detección y de Cuantificación establecidos, concluimos que la metodología es adecuada para la determinación de plomo en el puré de tomate enlatado; considerando el ajuste realizado al programa del horno de microondas para la digestión de las muestras.
- De las tres marcas analizadas, la marca "A" presento el mayor grado de contaminación por plomo, al presentar una media de 1.0 ppm, la cual coincide con el límite que permite la Norma Oficial Mexicana. De esta marca el 43.33% de las muestras analizadas presentan valores mayores a una parte por millón, siendo la mas alta de 1.84 ppm y con esto podemos concluir que la marca "A" no cumple con la Norma Oficial Mexicana, considerándose como una posible fuente a través de la cual el hombre puede ingerir plomo.
- La marca "B" presento una media de 0.78 ppm de plomo y aunque este valor se encuentra por debajo de lo recomendado por la NOM⁶, tampoco cumple con esta, debido a que el 33.33% de las muestras analizadas presentan valores que se encuentran por encima del límite permitido, donde el valor máximo fue de 1.15 ppm; por lo cual podemos concluir que esta marca tampoco cumple con la Norma Oficial Mexicana⁶, considerándose como una posible fuente a través de la cual el hombre puede ingerir plomo.
- De la marca "C" solo dos de las treinta muestras presentaron valores por encima de una parte por millón, cuya media fue de 0.55 ppm; y tomando en cuenta que una de las dos muestras pudo sufrir contaminación de plomo (como se explica en las discusión de resultados) y que la otra muestra se considera por encima del límite de acuerdo a la

desviación estándar que esta presenta, la marca "C" es la que única de las tres marcas analizadas, que se encuentra por debajo del límite establecido por la Norma Oficial Mexicana⁶ de una 1 ppm de plomo en alimentos enlatados y que es la marca que contiene el menor grado de contaminación por plomo; afirmación que se puede realizar debido a que hay diferencia significativa entre las tres marcas como lo muestra el Análisis de Varianza realizado.

- *Considerando los niveles de estaño y de plomo que presentaron las tres marcas analizadas, la marca "C" es la marca de mejor calidad y que cumple, por lo tanto, con la Norma Oficial Mexicana⁶ con respecto a estos metales.*

VIII. APÉNDICE.

A continuación se presentan los datos del análisis de las concentraciones obtenidas de estaño en las tres marcas analizadas.

Las concentraciones de estaño se encuentran expresadas en ppm (mg Sn/Kg muestra).

Muestras	Marca "A"	Marca "B"	Marca "C"
1	15,22	8,45	N.D.
2	17,20	7,94	7,74
3	7,64	3,84	3,83
4	N.D.	N.D.	7,35
5	3,79	N.D.	3,93
6	1,89	N.D.	3,84
7	9,63	N.D.	1,94
8	9,61	7,79	N.D.
9	3,87	3,91	21,58
10	3,86	N.D.	19,48
11	7,67	N.D.	23,38
12	3,24	17,36	3,84
13	11,57	15,58	N.D.
14	19,40	15,68	N.D.
15	3,90	14,40	N.D.
16	N.D.	13,63	2,90
17	5,17	13,52	0,98
18	9,06	17,15	11,46
19	N.D.	12,55	9,65
20	N.D.	11,64	22,99
21	7,69	N.D.	25,13
22	N.D.	3,86	23,03
23	N.D.	N.D.	7,69
24	15,63	9,67	17,44
25	13,29	N.D.	9,62
26	N.D.	3,89	3,87
27	N.D.	11,54	9,69
28	17,28	N.D.	7,78
29	19,27	5,78	3,89
30	19,27	3,83	N.D.

N.D.: No Detectado

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

A continuación se presentan los datos del análisis de las concentraciones obtenidas de plomo en las tres marcas analizadas. Las concentraciones de plomo se encuentran expresadas en ppm (mg Pb/Kg muestra).

Muestras	Marca "A"	Marca "B"	Marca "C"
1	1,84	0,40	1,10
2	1,51	1,01	0,58
3	1,39	0,42	0,45
4	0,85	1,15	0,49
5	1,29	1,00	0,53
6	0,71	0,66	0,86
7	0,85	1,03	0,97
8	1,13	0,76	0,90
9	0,81	0,94	0,39
10	0,78	0,31	0,30
11	1,24	0,65	0,38
12	0,64	1,05	0,49
13	1,01	0,75	0,60
14	1,18	0,88	0,60
15	1,16	0,50	0,60
16	0,71	0,51	0,45
17	0,70	0,81	0,53
18	0,79	0,65	0,48
19	1,81	0,43	0,48
20	1,29	0,41	0,50
21	1,01	0,97	0,60
22	0,86	0,96	0,52
23	0,67	1,00	0,50
24	0,76	0,75	0,55
25	0,78	0,68	0,49
26	0,87	1,13	0,26
27	0,97	1,05	0,49
28	0,67	0,74	0,45
29	0,78	0,91	0,57
30	0,83	0,95	0,38

Resultados de la estadística descriptiva realizados a los datos obtenidos del análisis de estaño en el puré de tomate enlatado.

	Muestra "A"	Muestra "B"	Muestra "C"
Media	10,23	10,10	10,54
Error típico	1,26	1,08	1,63
Mediana	9,33	10,60	7,76
Desviación estándar	5,93	4,83	7,98
Varianza de la muestra	35,20	23,29	63,75
Coefficiente de Variación	0,58	0,48	0,76
Rango	17,51	13,53	24,15
Mínimo	1,89	3,83	0,98
Máximo	19,40	17,36	25,13
Suma	225,15	202,00	253,01
Cuenta	22	20	24

Resultados de la estadística descriptiva realizados a los datos obtenidos del análisis de plomo en el puré de tomate enlatado.

	Marca "A"	Marca "B"	Marca "C"
Media	1,00	0,78	0,55
Error típico	0,06	0,04	0,03
Mediana	0,86	0,79	0,50
Desviación estándar	0,33	0,24	0,19
Varianza de la muestra	0,11	0,06	0,03
Coefficiente de Variación	0,33	0,31	0,34
Rango	1,19	0,84	0,84
Mínimo	0,64	0,31	0,26
Máximo	1,84	1,15	1,10
Suma	29,89	23,47	16,50
Cuenta	30	30	30

IX. BIBLIOGRAFÍA.

1. Bolaños. "Determinación de plomo en refrescos enlatados". UNAM. Facultad de Química. Tesis México 1982
2. Barrio T. Noviembre 1996. "Factores que determinan los niveles de concentración de Mn, Cu, Zn, Cd, y Pb en conservas vegetales". *Alimentaria*. Año XXXIV, No. 277: 61-67.
3. Skarski, P. 1991. "The determination of trace elements in food by atomic absorption". *Food Technology*, 23. pp:216-17.
4. Nagy, S.; Rouseff, R., y Ting, S.V. 1980. "Effects of temperature and storage on the iron and tin contents of commercially canned single-strength orange juice". *J. Agric. Food. Chem.*, 28. pp: 1. 166-69.
5. Sánchez A. 1981. "Corrosión externa de los envases de hojalata para conserva". *Industria Alimentaria*. pp: 54-57.
6. Proyecto de Norma Oficial Mexicana NOM-130-SSA-1995, bienes y servicios. Alimentos envasados en recipientes de cierre hermético y sometidos a tratamiento térmico. Disposiciones y especificaciones sanitarias.
7. Blanco Jimenez, M.C.; López de Sá Fernández, A., y Cirujeda Delgado, M.E. Junio, 1991. "Generalidades sobre la contaminación metálica de los alimentos: causas medioambientales de procesado y envasado". *Alimentaria*, pp: 25-31.
8. Connor Reilly. "Metal contamination of food". Applied science publishers. Ltd. Londres. 1980. pp: 1-14.
9. Santos, M.D.; Cirugeda, C.; Cirugeda, M.E. y Soriano, J. "Estudio de la cesión de metales tóxicos, plomo y cadmio en utensilios de cocina, almacenaje cerámico". *Alimentaria*, Mayo, 1988. pp: 77-79.
10. Mesallam, A.S. "Heavy metal content of canned orange juice as determined by direct current plasma atomic emission spectrophotometry". *Food Chemistry*, 26. 1987. pp: 47-58
11. Zurera, G.; Estrada, B.; Rincon, F., y Pozo, R. "Lead and cadmium contamination levels in edible vegetables". *Bulletin Environment Contamination Toxicology*, 38. 1987. pp: 805-12.
12. López Martínez, C.; Romero Ruiz, J., y García Villanova, R. "Niveles de contaminación de plomo encontrados en alimentos conservados: carnes y productos marinos, vegetales y platos preparados". *Anal. Bromatol.*, XXXIX-2. 1987. pp: 239-46.
13. Meah, M.N.; Smart, G.A., harrison, A.J., y Sherlock, J.C. "Lead and tin in canned foods: results of the UK survey 1983-1987". *Food Addit. and Contam.*, 8 (4). 1991. pp: 485-96.

14. M.D. Ranken. *Manual de industrias de los alimentos*. Editorial Acribia, S.A. 2ª Edición. Zaragoza España. 1993. pp: 359-361, 531-534, 536-537, 547-548, 552-553, 557-558, 568, 574, 589-590.
15. Marín Tapia. "Contenido de metales en conservas de tomates fritos". *Alimentaria*, Mayo 1996, pp:87-89.
16. Rees J.A.G., "Procesado térmico y envasado de los alimentos". Editorial Acribia, S.A. 1994. pp: 103-148.
17. P. Fellows. *Tecnología del Procesado de los Alimentos: Teoría y Práctica*. Editorial Acribia. Zaragoza, España. 1994. pp: 449-451, 473, 481-482, 509.
18. Lars Firberg, Gunnar F. Nerberg, Volimir B. Vouk. "Handbook on the toxicology of metals". Vol. II. *El Servier* 1986. Amsterdam-New York-Oxford. pp: 298-341, 569-589.
19. Bertram G. Katzung; "Farmacología Básica y Clínica". Ed. *El Manual Moderno, S.A. de C.V. México D.F. - Santa Fe de Bogotá*. 1994. pp: 1046-1048.
20. D. Namihira, L. Saldivar, N. Pustilnik, G.J. Carreón, M.E. Salinas. 1993. *Lead in human blood and milk from nursing women living near a smelter in Mexico City. Journal of Toxicology and Environmental Health*, 38:225-232,
21. Cataló, R.; Pérez, E.; Giner, V.; Fernández, B., y Cabañes, J.M. "Caracterización de una hojalata bajo recubrimiento de estaño y comportamiento en el envasado de alimentos". *Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment.*, 28. 1988. pp: 135-144.
22. Cervantes García, Juan José. "Contribución experimental de puré de tomate". 1979. UNAM. Facultad de Química.
23. Bartholomai, Alfred. *Fabricación de Alimentos*. Editorial Acribia. Zaragoza, España. 1991. pp: 53, 55.
24. Willard Merrit Dean. "Métodos Instrumentales de Análisis " CIA. Editotal Continental, S.A. de C.V México 1991. pp: 219-248.
25. Norma Oficial Mexicana NOM-117-SSA1-1994, bienes y servicios. *Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, hierro, zinc mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectometría de absorción atómica*.
26. Clesceri L.S., Green A.E., Rhodes B.R. "Standard methods for the examination of water and wastewater". 17a. Ed. M-3030. 1989. pp: 3-1 a 3-6.
27. *Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists*. 15th. Edition USA. Volumen 1. Chaper 9. 1990. pp: 237 a 273.

28. Swayer R., Kirk R.S. y Egan H. "Manual de Análisis Químicos de Alimentos de Person". Cia. Editorial Continental. 1a ed. en español. México, D.F. 1987. pp: 125-140.
29. Manual del equipo de microondas. CEM Inovators in Microwave Technology. Tomato Paste. App. Note: FD-16. Rev. Date: 11-91.
30. Manual del equipo de Absorción Atómica. Modelo: 2380 Perkin Elmer. January, 1982.
31. A. Knop, L.A. Pilato. Phenlic Resins. Chemistry, Application and Performance. Futere direction. Springer-Verlay Berlin Hidelber 1985. pp: 43.