

300627

11  
24



# UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA

Incorporada a la U. N. A. M.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## CALIDAD DEL BARNIZ DE RECUBRIMIENTO INTERNO EN LATAS CONTENEDORAS DE CHILES EN VINAGRE Y SU EFECTO PROTECTOR A LA LIXIVIACION DE ELEMENTOS DE LAS MISMAS

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Químico Farmacéutico Biólogo  
P R E S E N T A  
**MARTHA OLIVIA GARCIA MAGALLON**

Revisor de Tesis: ING. RAFAEL DE REGIL G. MURIEL  
MEXICO, D. F. 1989



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.

ESTE TRABAJO SE DESARROLLO EN EL LABORATORIO DE  
TOXICOLOGIA DE LA FACULTAD DE MEDICINA VETERINA  
RIA Y ZOOTECNIA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTO  
NOMA DE MEXICO, BAJO LA DIRECCION DEL M. EN C.-  
ALFREDO GONZALEZ PEREZ Y DEL DR. RENE ROSILES,  
SIENDO EL ASESOR ACADEMICO EL Q.F.B. MARIANO --  
LLERA FANJUL.

GRACIAS A LA COMPANIA " MEXICANA DE ENVASES " POR  
PERMITIRME EL ACCESO A SUS INSTALACIONES Y EL USO  
DE LAS MISMAS PARA REALIZAR ALGUNAS DE LAS PRUE--  
BAS NECESARIAS PARA LA ELABORACION DEL PRESENTE -  
TRABAJO.

# I N D I C E

	Pag.
1. INTRODUCCION .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
3. GENERALIDADES .....	4
3.1. RECUBRIMIENTOS SANITARIOS .....	4
3.1.1. Características Generales de los Barnices Sanitarios .....	4
3.1.2. Requerimientos esenciales de los Barnices Sanitarios .....	6
3.1.3. Clasificación de los Barnices Sanitarios ...	7
3.2. SISTEMAS DE APLICACION DE LOS BARNICES SANITARIOS ..	19
3.2.1. Sistema de Rodillos .....	19
3.2.2. Sistema de Aspersión .....	20
3.2.3. Recubrimientos en Polvo .....	21
3.3. EVALUACION DE LOS BARNICES SANITARIOS.....	22
3.3.1. Pruebas al barniz en estado líquido .....	22
3.3.2. Pruebas al barniz como película aplicada:...	22
3.4. FABRICACION DE BOTES SANITARIOS .....	31
3.4.1. Clases de Laminados .....	32
3.4.2. Clases de Botes Sanitarios .....	36
3.5. CORROSION .....	42
3.6. CONTAMINACION POR METALES EN ALIMENTOS ENLATADOS....	53
3.6.1. Plomo. Efectos Toxicológicos .....	54
3.6.2. Estaño. Efectos Toxicológicos .....	58
3.6.3. Hierro. Efectos Toxicológicos.....	61

	Pag.
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	65
4.1.MATERIAL .....	65
4.2.EQUIPO .....	65
4.3.REACTIVOS .....	65
4.4.METODOLOGIA .....	66
5. RESULTADO Y ANALISIS DE RESULTADOS .....	72
6. CONCLUSIONES .....	86
7. RECOMENDACIONES .....	90
8. BIBLIOGRAFIA .....	91

# 1. INTRODUCCION

A pesar del impulso que se ha dado al desarrollo de nuevos envases como plásticos, laminados de aluminio y vidrio, para el envasado de chiles en vinagre el envase por excelencia sigue siendo la lata o bote sanitario.

Esto es debido a:

- a) Sus propiedades como rigidez e impermeabilidad a los gases, buenas propiedades de manejo y sobre todo permite una vida de anaquel relativamente larga y estable.
- b) La presentación en lata es la de mayor demanda.

En cualquier tipo de alimento es de vital importancia que el empaque contribuya a alargar la vida de anaquel y por lo mismo éste debe ser en el caso del bote sanitario: resistente tanto a la corrosión interna como externa, lo cual se logra con la aplicación de barnices sanitarios y buenas prácticas de manufactura como son la exclusión de oxígeno la disminución de temperaturas de almacenamiento, el uso de la hojalata adecuada y del barniz adecuado al tipo de alimento que se va a envasar.

La aplicación de barnices sanitarios tiene por objeto proteger al envase de la corrosión metálica provocada por los alimentos que contiene y viceversa, proteger a los alimentos de los cambios organolépticos por la lixiviación de los metales del envase al producto mismo, los cuales afectan el color, olor y sabor de éste y en los casos más graves el efecto toxicológico que puede acarrear el consumo de alimentos contaminados con metales, de aquí la im-

portancia de verificar en el caso de un alimento altamente corrosivo como son los chiles en vinagre, la eficiencia del recubrimiento sanitario utilizado en esa industria.



## 2. O B J E T I V O S

1. Verificar la calidad del barniz de recubrimiento interno en las latas que conservan chiles en vinagre por medio de pruebas de -- evaluación para recubrimientos, como son: adhesión, porosidad, dureza, resistencia a la metil-etil-cetona y apariencia física.
2. Determinar el efecto protector del barniz a la lixiviación en el alimento de los metales que forman la lata o bote sanitario: Hierro, Estaño y Plomo, cuantificando su contenido por -- espectrofotometría de Absorción Atómica.
3. Cotejar los parámetros o límites recomendados de los elementos metálicos: Hierro, Estaño y Plomo en alimentos enlatados y -- compararlos con los valores obtenidos.

### 3. GENERALIDADES

#### 3.1. Recubrimientos Sanitarios

##### 3.1.1. Características Generales

Los recubrimientos sanitarios tienen como objeto primordial limitar las reacciones indeseables entre la lata y su contenido.

El uso adecuado de los barnices sanitarios trae consigo muchas otras ventajas: permiten disminuir la película de estaño de la hojalata reduciendo los costos; el uso de éstos - - alarga la vida de anaquel; en términos estéticos mejoran la presentación del producto; la aplicación de una banda de barniz sobre el cierre lateral (side stripe) de una lata previene la disolución del plomo de la soldadura.

Ya se enlataban alimentos desde 1819 pero fue hasta 1903, que en Estados Unidos se experimentó por primera vez, el barnizar el interior de los botes sanitarios para evitar la decoloración que sufrían las frutas rojas enlatadas. Esto llevó a la adopción del uso de recubrimientos internos o sanitarios para muchos otros alimentos enlatados: frutas, vegetales, carnes, pescado y un gran número de productos incluyendo algunos muy ácidos o corrosivos.

Los recubrimientos sanitarios son generalmente lacas o barnices, es decir, dispersiones de materia orgánica resinosa, ya sea natural, o natural químicamente modificada o sintética -

en un disolvente que actúa como vehículo y asegura una película uniforme de resinas que solidifican, ya sea por polimerización y/o agentes químicos y/u oxidación, estos procesos se llevan a cabo generalmente por medio de horneado a una temperatura y tiempo determinados y específicos para cada barniz. A este proceso se le denomina curado y debe seguirse correctamente para obtener del barniz las características y funcionamiento adecuados.

El curado, da lugar a sustancias o películas de composición compleja y de altos pesos moleculares, obteniéndose materiales completamente diferentes a los componentes iniciales del barniz tornándose en insolubles y de alta resistencia química.

Los barnices contienen además otros componentes como son: secantes, modificadores de flujo, y aditivos como antiespumantes y germicidas.

A los barnices destinados para el uso de envases que contendrán alimentos ricos en aminoácidos con azufre como carnes y algunos vegetales se les adiciona óxido de cinc o aluminio metálico en polvo de alta pureza, ya que estos compuestos reaccionan con el azufre liberado durante el proceso de esterilización, formando sulfuros blancos en lugar del sulfuro de estaño que es negro y da al producto una apariencia poco agradable.

Recientemente se han desarrollado barnices de dispersión acuosa cuyo empleo responde al deseo de reducir o suprimir

el uso de disolventes tóxicos o peligrosos, suelen ser menos viscosos y permiten operar con una mayor cantidad de sólidos, lo que permite un secado más rápido.

También se han desarrollado recubrimientos sólidos que se -- aplican en forma de polvos y que se usan principalmente como segunda capa sobre el cierre lateral, no llevan disolventes y también curan por horneado, aunque ultimamente se han desarrollado barnices que curan por medio de radiaciones ultravioleta. (23,32,30)

### 3.1.2. Requerimientos esenciales de los barnices sanitarios. (26,36)

Los barnices sanitarios al estar destinados al contacto directo con el alimento deben garantizar su inocuidad al ser humano, así como poseer los atributos inherentes de un barniz, que aseguren su funcionamiento.

- a) NO TOXICOS.- Los ingredientes usados en su manufactura deben estar aprobados como seguros. La mayoría de los países se basa en las disposiciones que establece la FDA de los Estados Unidos de Norteamérica.
- b) INERTES.- A la acción con cualquiera de los componentes de los alimentos.
- c) NO AFECTAR ORGANOLEPTICAMENTE AL ALIMENTO.- Introduciendo en él olores, colores o sabores ajenos al mismo.

- d) **TERMORRESISTENTES.**- Deben soportar el soldado del bote, el llenado en caliente y el proceso de esterilización en autoclave.
- e) **FLEXIBILIDAD.**- Para resistir las operaciones de manufactura del envase: como son el doblado, formado, embutido, etc.
- f) **ADHESION.**- El barniz debe ser afin al laminado, permitiendo una adecuada humectación y/o adhesión.
- g) **ESTABILIDAD.**- Durante el almacenamiento, manteniendo las resinas sus características.
- h) **ECONOMICO.**- No significa ser barato, depende de la calidad, tipo de alimento rendimiento y eficiencia.

### 3.1.3. Clasificación de los recubrimientos sanitarios.

Se clasifican en naturales o sintéticos, dependiendo del tipo de resinas que contengan.

#### a) BARNICES NATURALES

Oleorresinosos

#### b) BARNICES SINTETICOS

b<sub>1</sub>. Alquil Resinas

b<sub>2</sub>. Resinas Fenólicas

b<sub>3</sub>. Resinas Epóxica

b<sub>4</sub>. Resinas Acrílicas

b<sub>5</sub>. Resinas Vinílicas

b<sub>6</sub>. Resinas del Polibutadieno.

#### a) BARNICES NATURALES.

Oleorresinosos.

Estos barnices se fabrican a partir de resinas naturales como el copal (obtenida de árboles tropicales) o el kauri (resina-fósil) las cuales se solubilizan en aceites de tipo secante - como aceite de linaza o soya o aceites deshidratados conjugados; más un solvente como etil acetato, benceno y tolueno. Estos barnices secan por oxidación del aceite y evaporación del solvente. La proporción aceite : resina en los barnices sanitarios es de 12 a 25 galones de aceite por cada 100 libras de resina.

Son barnices ácido resistentes, que suelen proporcionar algún sabor, son térmicamente estables soportando bien las temperaturas de esterilización y regularmente las de soldadura, poseen buena flexibilidad y adhesión, regular apariencia y son muy baratos, no son sulfuro-resistentes a menos que se les -- adicione óxido de cinc, generalmente se utilizan para envasar frutas ácidas. Su uso tiende a desaparecer, ya que existen barnices más eficientes, aunque su gran ventaja es que son - muy baratos.

## b) BARNICES SINTETICOS

### b<sub>1</sub>.Alquil Resinas

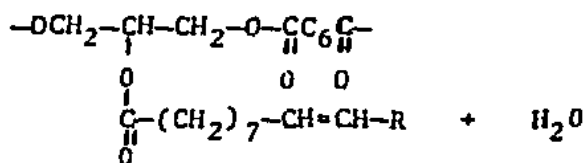
Son poliésteres derivados de la condensación de un alcohol polihídrico y un ácido polifuncional o su correspondiente anhídrido que generalmente se modifican (por ramificación y/o entre cruzamiento) con aceites y/o ácidos grasos.

Un ejemplo típico de esta resina es la formada por el glicerol y el anhídrido ftálico.

## EJEMPLO:



Glicerol

Anhídrido  
ftálicoAcido  
Linoleído

Resina

Agua

Los polioles más usados son: glicoles, glicerol, sorbitol, -- pentaeritrol; los poliácidos: (más comunmente usados como -- anhídridos) son ftálico succínico, adípico, maleíco, sórbico-fumárico, etc., la proporción de aceite en estas resinas va de un 35 a 45% de la formulación.

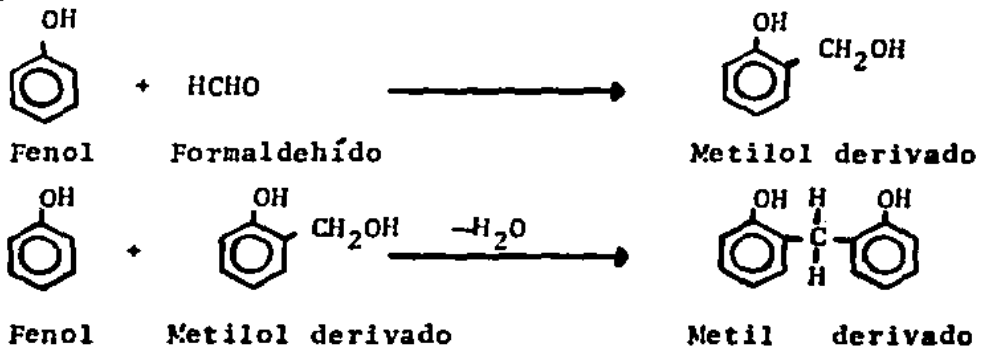
Los barnices fabricados con estas resinas poseen regular resistencia a los alcalis, pueden generar algún sabor pero retienen brillo y color, resisten moderadamente las temperaturas de soldadura y esterilización, son de regular flexibilidad y excelente adhesión a los metales y muy baratos.

Se usan en la fabricación de envases de baja flexibilidad y no procesables, para el envasado de frutas ácidas, no son sulfuro resistentes por lo que se les adiciona óxido de cinc para el envasado de vegetales y sopas.

## b<sub>2</sub>. Resinas Fenólicas

Son el producto de condensación entre fenoles y aldehídos, por medio de calor y un catalizador ácido o básico.

### EJEMPLO:



Las resinas fenólicas más importantes emplean como fenoles el para-fenil-fenol, para-tert-butil-fenol y el bisfenol-A. La proporción de formaldehído : fenol va de 1:1 a 1:3 aumentando sucesivamente de cadenas cortas a polímeros cruzados, altamente ramificados.

Estos barnices poseen excelente resistencia química, sobre todo a los ácidos, son de aspecto poco atractivo y tienden a impartir olor y sabor en grado aceptable, poseen excelente adhesión a los metales y moderada flexibilidad, resisten bien las temperaturas de soldadura y esterilización, se utilizan para envasar productos cárnicos y marinos, vegetales y sopas; son relativamente baratos y no necesitan óxido de cinc para evitar la formación de sulfuro de estaño. Su mayor limitante es su poca flexibilidad.



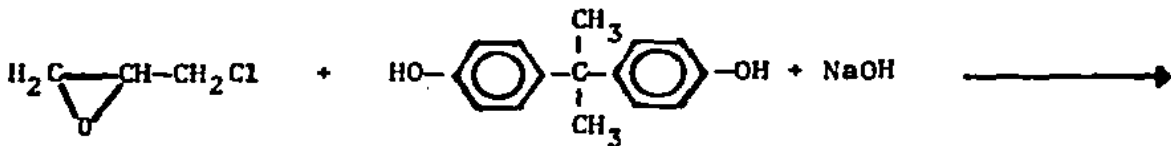
### b<sub>3</sub>. Resinas Epóxicas

Estas resinas son diglicidil éteres que se caracterizan por la presencia en el sistema de un éter cíclico comunmente conocido como grupo epoxi: 1,2 epóxido u oxirano.



Estos barnices se preparan mezclando la resina epóxica (compuesto diepóxido de bajo peso molecular) con un agente de li\_gado o curado y un plastificante, los diepóxidos son los pro ductos de reacción entre un epóxido difuncional en exceso y un diol aromático o alifático en un medio alcalino fuerte;--

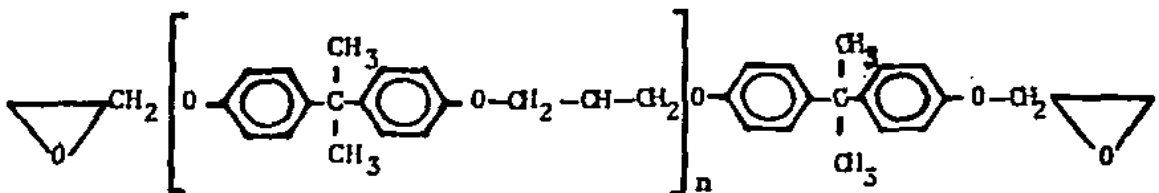
Ejemplo:



Epíclorhidrina

bis-Fenol-A

Hidróxido  
de Sodio



Resina epóxica

Los fenoles o glicoles alifáticos frecuentemente usados son, bisfenol-A, 4-4-diamino-difenil-metano, 1,4-butanodiol, resorcinol, glicerina, pentaeritrol, como epóxidos tenemos la más-

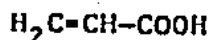
común es epiclorhidrina; pero puede sustituirse por dióxido de vinil ciclohexeno o dióxido de dicitlopentadieno, obteniéndose resinas epóxicas de estructura tanto alifática como cicloalifática. Los agentes comunes de curado pueden ser anhídridos, aminas, poliamidas, ácidos carboxílicos; dependiendo de estos, se pueden obtener principalmente tres tipos de resinas epóxicas comunes en la industria del enlatado: resinas epoxiamínicas, epoxiéster y epoxifenólicas basadas todas en la epiclorhidrina y el bisfenol-A; siendo las resinas epoxifenólicas, las más usadas, debido a su excelente flexibilidad y resistencia química, considerándoseles como barnices tipo de uso universal que garantizan la máxima resistencia química y mecánica.

En general estas resinas, además de su resistencia química a solventes aceites y alcalis, son muy flexibles, poseen buena adhesión, son termorresistentes y libres de sabor.

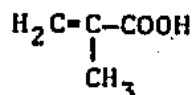
Se utilizan en envases para vegetales, particularmente los ácidos (encurtidos) los que contienen vinagre, jugos de frutas, para refrescos y cerveza, no son sulfuro-resistentes, por lo que se les adiciona óxido de cinc y aluminio metálico en polvo para productos cárnicos y marinos.

#### b<sub>4</sub>. Resinas Acrílicas

Son una amplia gama de polímeros obtenidos de los diferentes monómeros acrílicos derivados del ácido acrílico y metacrílico y sus correspondientes nitrilos.

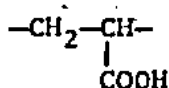


Acido Acrílico

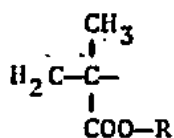


Acido Metacrílico

La estructura general de éstas resinas es:



Polímero Acrilato



Polímero Metacrilato

Los acrilatos se producen por polimerización por adición de ésteres de bajo peso molecular de ácidos acrílicos y metacrílicos usando un catalizador. Esta polimerización puede ser entre un solo tipo de monómero o con monómeros relacionados obteniéndose una amplia gama de propiedades.

Presentan excelente resistencia a los ácidos y alcalis no producen sabores, son térmicamente resistentes, poseen excelente flexibilidad y adhesión, además de una apariencia brillante muy atractiva, su inconveniente es el precio, ya que suelen ser muy caras.

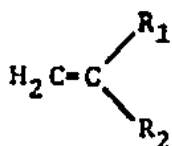
Se utilizan generalmente para el envasado de sopas, vegetales y alimentos preparados, se les adiciona óxido de cinc o aluminio metálico resultando en barnices altamente resistentes a la formación de sulfuro de estaño.

### b<sub>5</sub>. Resinas Vinílicas

Son productos de polimerización de derivados del etileno.



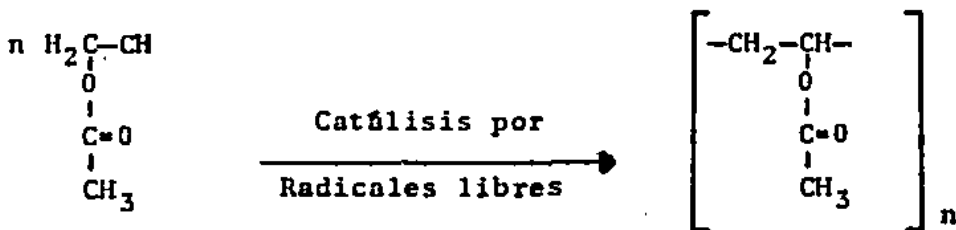
El término vinílico se aplica a los plásticos fabricados a -- partir de monómeros que presentan la siguiente estructura:



$\text{R}_1$  y  $\text{R}_2 = \text{H}$  Halógeno, alquilo

Los monómeros comunes son cloruro de vinileno, alcohol vinílico, acetales vinílicos, éteres vinílicos, etc., generalmente el término vinílico se aplica para referirse a los polímeros elaborados con los tres primeros monómeros de este grupo; pueden ser homo-polímeros o copolímeros de varios monómeros, con un amplio intervalo de pesos moleculares. Existen así varios tipos de resinas vinílicas, Ejemplo:

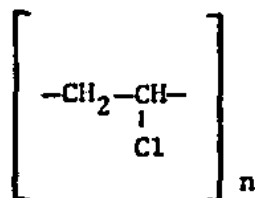
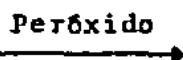
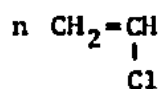
#### POLIVINIL ACETATO:



Vinilacetato

Polivinilacetato

## CLORURO DE POLIVINILO:



Cloruro de Vinilo

Cloruro de Polivinilo

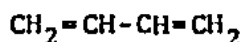
Estos barnices secan por evaporación de los disolventes, los más comunes son cetonas, nitroparafinas, óxido de mesitilo, - isoforona, etc.

Ultimamente las resinas vinílicas se han utilizado en forma de dispersiones llamadas plastisoles u organosoles, estos términos se aplican a los recubrimientos de construcción complicada, que no son solubles y deben ser fundidos o curados a elevadas temperaturas, estas resinas se disuelven en un plastificante formando un líquido pulverizable sin disolvente volátil para recubrimientos.

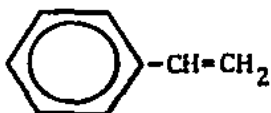
Estas resinas son resistentes tanto a ácidos como alcalis, de excelente apariencia y flexibilidad no imparten sabor, su adhesión es regular y no son termoresistentes, por lo que su uso se limita a productos pasteurizados como botes para cerveza y otras bebidas, para barnizado de cierre lateral (side-seam-stripe) que es una franja de aproximadamente de una pulgada de ancho, de recubrimiento en la parte interna del bote sobre el área del cierre lateral para evitar la disolución de plomo de la soldadura.

### b<sub>6</sub>. Resinas del Polibutadieno.

Estas resinas se forman por la copolimerización del butadieno y el estireno en una proporción aproximadamente 80:20 correspondientemente; ya que los homopolímeros del butadieno tienden a ser blandos y pegajosos tipo caucho.



Butadieno



Estireno

Estos copolímeros se emplean en forma de soluciones de diferentes calidades con proporciones diferentes de monómeros y variando el peso molecular, estos barnices usan como disolventes hidrocarburos aromáticos, terpenos, éteres y cetonas. Son compatibles con muchos plastificantes excepto aceites secantes en los cuales no son solubles.

Son muy estables al calor, soportan exposiciones a 150°C durante periodos prolongados, sin descomposición. Pueden ser modificadas con resinas acrílicas o fenólicas. Estos barnices secan principalmente por evaporación del disolvente con alguna formación de enlaces cruzados a partir de puentes de oxígeno en los dobles enlaces del polibutadieno.

Son muy resistentes a los ácidos y alcalis, a la humedad, aceites y grasas, moderadamente flexibles y excelente adhesión, de regular sabor y su costo depende del país y de su popularidad. Se les adiciona óxido de cinc para evitar la formación de sul

furo de estaño, se emplean en botes para cerveza y para vegetales y sopas.

TABLA # 1

## PROPIEDADES DE LAS RESINAS UTILIZADAS EN LA MANUFACTURA DE BARNICES SANITARIOS (24)

TIPO DE RESINA	SABOR	FLEXI-BILIDAD	ADHE-SION	COLOR	COSTO	RESISTENCIA AL SOLDADO	RESISTENCIA A ESTERILI-ZACION	RESISTENCIA A ACIDOS	RESISTENCIA A ALCALIS
ACRILICA	1	1	1	1	3	1	1	1	1
ALQUILICA	3	2	1	2	1	2	2	2	3
EPOXI-AMINICA	1	1	1	1	2	1	1	1	1
EPOXI-ESTER	2	1	1	2	2	2	1	1	2
EPOXI-FENO-LICA	1	1	1	3	2	1	1	1	1
OLEORRESINO SA	2	1	1	2	1	2	1	1	3
FENOLICA	2	2	1	3	1	1	1	1	3
POLIBUTA-DIENO	2	2	1	2	1	1	1	1	1
VINILICA	1	1	2	1	3	3	2	1	1

Escala: 1 = Bueno  
 2 = Regular  
 3 = Malo



### 3.2. Sistemas de Aplicación de los Recubrimientos Sanitarios.

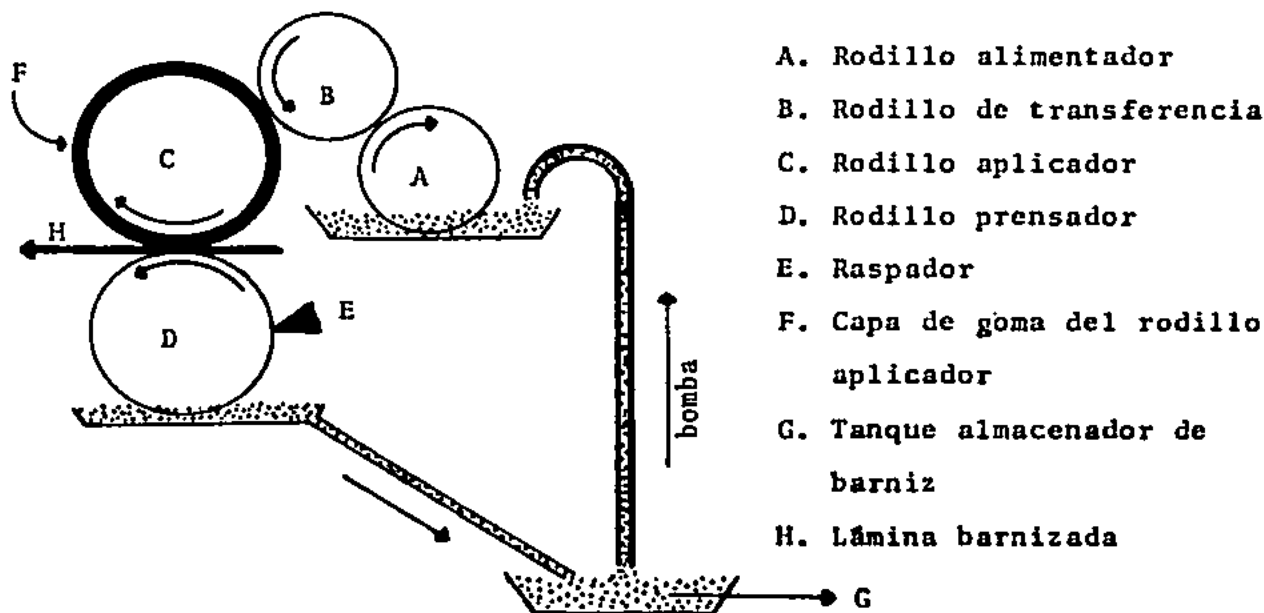
#### 3.2.1. Sistema de Rodillos

Es el sistema más común para el barnizado de láminas metálicas y es el que se usa en la fabricación de botes sanitarios de tres piezas, donde el barniz es aplicado sobre el laminado plano antes de cortar y marcar las plantillas de las piezas de las latas.

La Fig. # 1 muestra el sistema tradicionalmente básico de -- barnizado por rodillos, pero existe equipo que puede incluir rodillos adicionales para controlar mejor el peso de película. Consiste en un rodillo de hule con relieves (C y F) que permite aplicar una película uniforme de barniz con los márgenes precisos para el corte de las plantillas que formaran la lata, la lámina (H) se desliza simultáneamente sobre un rodillo de acero (D), posteriormente la hoja de acero o lámina pasa a un horno en el cual el barniz cura por radiación de calor. (26)

FIGURA # 1

"SISTEMA DE RODILLOS PARA LA APLICACION DE RECUBRIMIENTOS SANITARIOS"



### 3.2.2. Sistema de Aspersión.

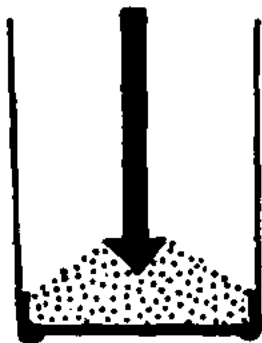
Esta técnica se usa para el barnizado de latas manufacturadas por extrusión o embutido (de dos piezas) o para aplicar una segunda capa en latas de tres piezas una vez armado el bote y puede ser en todo el cuerpo o sólo en la parte interna del cierre lateral.

La técnica más común es el atomizado o aspersión con aire -- el cual se lleva a cabo por medio de pistolas a presión. Primero una pistola barniza el fondo y la parte baja de las pa-

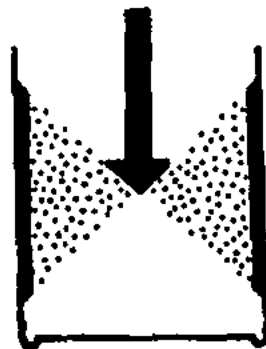
redes de la lata y una segunda pistola barniza el resto del cuerpo del bote logrando un recubrimiento continuo. (26) ver Fig. # 2.

FIGURA # 2

" SISTEMA DE ASPERSION PARA APLICACION DE BARNICES SANITARIOS "



Barnizado del  
fondo



Barnizado del  
cuerpo

### 3.2.3. Recubrimientos en Polvo.

El uso de los recubrimientos en polvo se limita a la protección de cierre lateral en latas soldadas por fundido eléctrico, donde al salir la lata de la operación de soldado, se aplica una banda de polvo, sobre la línea de soldadura en la misma línea de producción es curado por radiación de calor en un pequeño tunel de horneado, el recubrimiento en polvo se funde formando una tira uniforme y continua de barniz sobre el cierre lateral.

### 3.3. Evaluación de los Recubrimientos Sanitarios

Para determinar si un barniz reúne las condiciones de calidad que garanticen la adecuada conservación del alimento con el que entrará en contacto, los barnices se someten a una serie de pruebas las cuales se realizan en dos fases: como -- barnices líquidos, tal como llegan del proveedor y ya aplicados sobre láminas o botes de prueba se evalúan como película aplicada (31)

#### 3.3.1. Pruebas al Barniz líquido

Antes de aplicar un barniz en la línea de producción Control de Calidad verifica que éste se encuentre realmente dentro de las especificaciones que generalmente el mismo proveedor proporciona, garantizando así el comportamiento y los resultados del uso del mismo.

El número y tipo de pruebas que se realizan suelen variar de una fábrica a otra pero las más comunes son las que a continuación se enumeran solamente: a) Viscosidad; b) Peso específico; c) % de sólidos o materia no volátil; d) Aspecto del Barniz.

#### 3.3.2. Pruebas en Película aplicada.

En la línea de producción, después de aplicar el barniz al laminado y ser curado en los hornos, se realizan las pruebas que a continuación se describen con el fin de verificar el proceso de barnizado y curado.

a) Apariencia total del barniz en la hojalata (26)

Se debe observar que la película de barniz esté bien nivelada es decir, que sea pareja y uniforme, sin escurrimientos, ni arrugas, rayaduras, burbujas, debe presentar color parejo sin estar quemado en algunas partes o con manchas blancas en otras lo que indicaría un curado disparejo.

En general éstas son las características más importantes y que marcan la pauta para continuar la fabricación.

b) Adhesión (3)

Esta prueba consiste en rayar con una navaja o cuchilla filosa una área de aproximadamente  $4 \text{ cm}^2$ , el rayado se hace con la ayuda de una guía (una regla por ejemplo) en forma tal que las líneas horizontales y verticales formen una cuadrícula de aproximadamente dos milímetros de ancho.




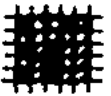
El rayado debe ser lo suficientemente profundo para asegurar la ruptura de la película de barniz, en el centro del área cuadrículada se coloca una tira de cinta adhesiva transparente de 2.5 cm de ancho la cual se presiona firmemente al laminado con la ayuda de una goma de borrar, asegurando así un contacto perfecto, después de 90-30 segundos de aplicación, se procede a desprender la cinta de un sólo tirón y en un ángulo lo más cercano a  $180^\circ$  Se clasifica la adhesión de 0 a 5 de acuerdo a la escala que a continuación se presenta: (ver fig. # 3)

- 5 Los bordes de los cortes se presentan completamente lisos y ninguno de los cuadros se desprenden.

- 4 Pequeñas hojuelas del recubrimiento se desprenden -- en las intersecciones. Menos del 5% del área es afectada.
- 3 Pequeñas hojuelas del recubrimiento se desprenden a lo largo de los bordes y en las intersecciones de -- los cortes. El área afectada está entre el 5 y 15% del cuadrículado.
- 2 El recubrimiento se desprende a lo largo de las esquinas y en parte de los cuadros. El área afectada está entre el 15 y 35% del cuadrículado.
- 1 El recubrimiento se desprende a lo largo de los bordes en bandas y cuadros enteros se desprenden. El área afectada está entre el 35 y 65% del cuadrículado.
- 0 El desprendimiento es mayor que en 1.

FIGURA # 3

## CLASIFICACION DE LOS RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ADHESION

CLASIFICACION	DESPRENDIMIENTO
5	NINGUNO
4	
3	
2	
1	
0	MAYOR DEL 65%

## c) Porosidad (10)

Consiste en aplicar un gel de ferricianuro de potasio en la superficie de la hojalata barnizada, el cual ocasionará la formación de puntos azules de ferricianuro ferroso en las áreas donde el barniz haya sido rayado o dejado poros.

Preparación del reactivo de ferricianuro de potasio:

Se dispersan 100 gr. de grenetina en 750 ml de agua destilada llevando hasta ebullición para disolver. Por separado se disuelven 5 gr. de ferricianuro de potasio en 200 ml de agua -- destilada a la que previamente se han añadido 25 ml de glicerina y 1 ml de ácido clorhídrico concentrado. A la solución de grenetina se le agrega 0.3 ml de cloroformo; se mezclan en seguida las dos soluciones y se llevan a 1 litro, se distribuye el gel en tubos de ensayo con tapa y se dejan solidificar.

Realización de la prueba:

Se calienta en baño de agua uno de los tubos de ensayo a 37°C hasta que licúe el gel de ferricianuro-grenetina para ser derramado en la lata sasitaria distribuyéndolo de modo uniforme en toda la superficie interior, se deja solidificar y reposar un periodo de 24 horas pasado el cual se observa la película de grenetina y se cuentan los puntos o manchas azules que aparezcan en  $5 \text{ cm}^2$  para luego hacer el calculo correspondiente al área total de la lata. Estos puntos indican la porosidad o deficiencia del barniz.

d) Flexibilidad (26)

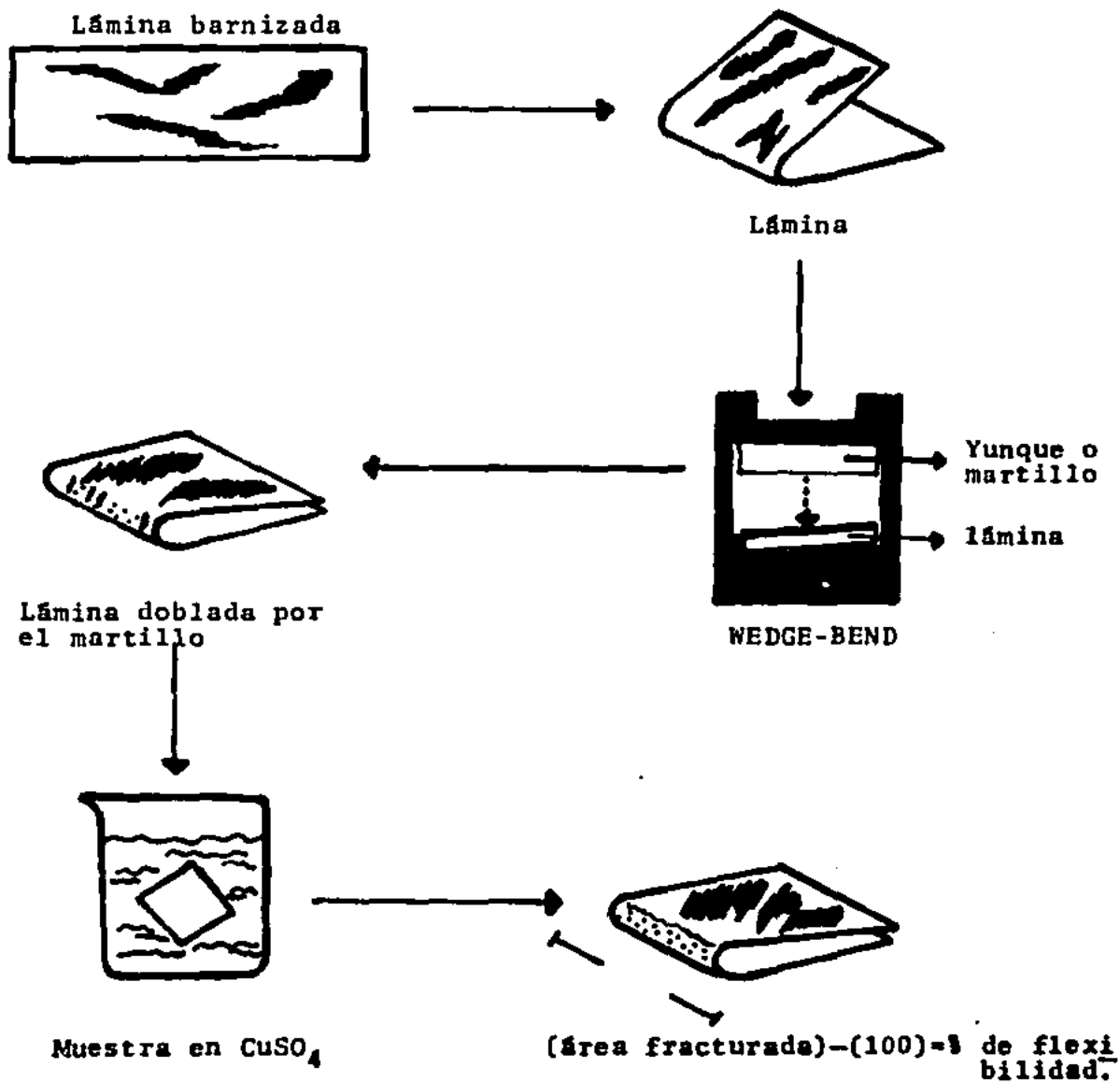
Esta prueba tiene por objeto evaluar si las láminas barniza--das soportarán el manejo que implica el formado del envase -- sin que la película de barniz se rompa.

Se cortan rectángulos de laminado barnizado de 4 x 10 cm los cuales se doblan a lo largo con el lado barnizado hacia el exterior y se colocan en el aparato llamado WEDGE-BEND, el cual



consiste en un martillo con una pesa de 2.5 libras la cual se deja caer desde una altura de 30 pulgadas sobre el borde doblado de la laminita, se fuerza la orilla del doblado de la laminita y el barniz se fractura, se saca del aparato y se sumerge en una solución de sulfato de cobre (70% de agua, 20% de sulfato de cobre, y 10% de ácido clorhídrico concentrado) por espacio de veinte minutos; se saca de la solución y se lava al chorro del agua se seca cuidadosamente con papel facial y el cobre que se depositó donde el barniz se fracturó, nos permite calificar el área de material expuesto por medio de un patrón de 10 cm de largo y graduado de 0 a 100 unidades, correspondientes a % de flexibilidad. 100% representa la flexibilidad perfecta y cero la falta total de flexibilidad. Valores de 75% hacia arriba son aceptables y el valor es leído en la zona donde no existe fractura.

FIGURA # 4  
PRUEBA DE FLEXIBILIDAD



e) Prueba de dureza (2,34)

Esta prueba nos indica la resistencia de la capa de barniz al rayado, es en cierta forma una medida del grado de curado del barniz, así a mayor tiempo de curado mayor dureza hasta que la película pierde flexibilidad, por lo que siempre se busca el curado adecuado que proporcione el equilibrio entre estas dos propiedades.

La prueba consiste en rayar con lápices de dibujo de dureza conocida la superficie de la lámina barnizada. Los lápices comúnmente usados son los de la siguiente escala de dureza:

7B	6B	5B	4B	3B	2B	B	HB	F	H	2H	3H	4H	5H	6H	7H
suaves										duros					

A los lápices se les saca punta y se lijan de modo que las puntas queden con superficies finas y regulares. Se empieza la prueba usando los lápices de mayor dureza; con la fuerza de la presión normal al escribir y en ángulo de 45° aproximadamente se trata de rayar la superficie, empujando de arriba hacia abajo una distancia de aproximadamente una pulgada, la dureza del lápiz que ya no logra rayar la superficie, corresponde a la dureza de la película de barniz. Una película con una dureza menor al lápiz 4H no resistirá el manejo que el laminado sufre durante la manufactura del bote sanitario.

f) Resistencia a la metil etil cetona (9)

Esta prueba representa la insolubilidad de la película aplica-

da, así como el grado de curado, un curado insuficiente produce películas solubles.

Es una prueba sumamente sencilla: se impregna generosamente una borla de algodón en metil etil cetona y se frota con ésta la película de barniz, llevando con la mano un movimiento de ida y vuelta, aplicando siempre la misma presión a lo largo del área chequeada, que deberá ser de aproximadamente  $1\frac{1}{2}$  a 2 pulgadas. Los frotos de ida y vuelta se consideran como uno sólo, contando sucesivamente hasta notar la exposición del metal. Los barnices sanitarios deben soportar hasta, 100 frotos en el caso de barnices epoxifenólicos, ésta prueba debe realizarse dentro de las 24 horas siguientes a la aplicación del barniz, y el mínimo aceptable son 80 frotos.

g) Prueba de alto proceso (26)

Existen productos los cuales al enlatarse, para prever la actividad microbiana durante los periodos comunes de almacenamiento, se someten a procesos de esterilización comercial, es decir, se someten a un proceso de alta presión y temperatura que consiste generalmente en sumergir las latas ya envasadas y cerradas en autoclaves con agua las cuales se calientan generalmente durante 15 minutos a 15 libras de presión con lo cual alcanzan temperaturas de 121°C.

Así las láminas barnizadas se sumergen en agua destilada, dentro de autoclave se cierra ésta y se procede a calentar hasta que el manómetro del autoclave marca 15 libras de presión lo que equivale a 121°C de temperatura, en este momento se empie

za a contar el tiempo, que generalmente es de 90-45 minutos, dependiendo del tipo de barniz y alimento por envasar.

Existen otros alimentos como el caso de cervezas y refrescos o los chiles en vinagre que sólo se someten a un proceso de pasteurización que consiste en calentar en baño de agua las latas ya envasadas a 68-71°C durante 30 minutos generalmente. Las láminas barnizadas destinadas a éste tipo de productos sólo se someten a pasteurización la cual se puede hacer de dos formas:

g.1. Con hidróxido de sodio en agua a una concentración de 300 ppm durante 30 minutos a una temperatura de 71°C.

g.2. Con agua destilada durante 10 minutos a 82°C.

Una vez sometidos los botes y/o láminas barnizadas a estas pruebas se les determina adhesión, dureza y flexibilidad, propiedades que no deben de haber sido alteradas.

#### 3.4. Fabricación de Botes Sanitarios

Las técnicas de aplicación de los barnices sanitarios son varias como ya vimos en el inciso 3.2. de este capítulo y el uso de cualquiera de ellos depende del tipo y proceso de fabricación del bote sanitario, existen varios tipos de latas cada una de las cuales varía en su estructura, tipo de soldadura y laminado con el que se fábrica.

Se hará una rápida revisión a los métodos de fabricación de -- los botes sanitarios, comenzando por los laminados más comun-- mente empleados.

### 3.4.1. Clases de laminados

Los laminados más comunes para la fabricación de latas son:

a) Hojalata; b) Aluminio; c) Acero libre de estaño.

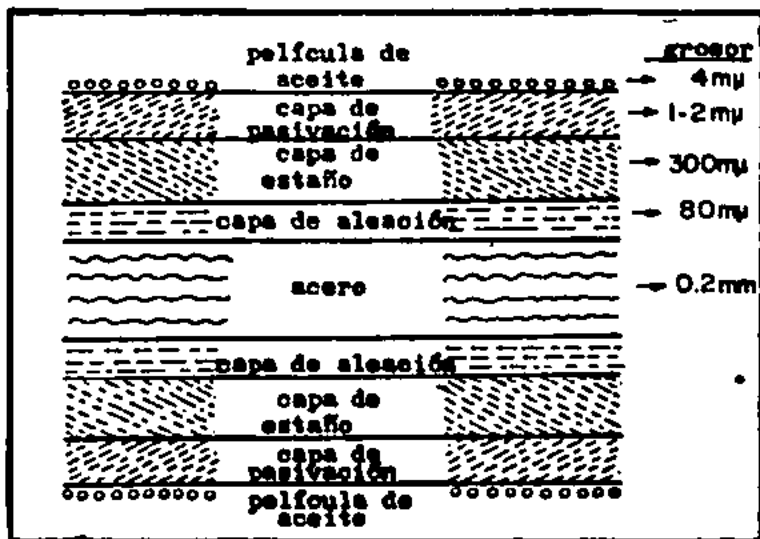
#### a) Hojalata

Es una lámina de acero de bajo contenido de carbono, reducida en caliente y recubierta por ambas caras de una capa de estaño muy delgado, es de apariencia brillante, resistente a la corrosión y fácilmente soldable y barnizable no es tóxica.

FIGURA # 5

ESTRUCTURA MULTICAPA DE LA HOJALATA (26,31)

(Esquema de un corte transversal)



Capa de Acero.- Existen varios tipos de acero, cuya diferencia estriba en el contenido de elementos residuales, como P, Si, - Cu, Ni, Cr y Mo La tabla # 2 muestra la composición de los tipos de acero más comunes:

TABLA # 2  
COMPOSICION MEDIA DEL ACERO PARA ENVASES SANITARIOS (29)

ELEMENTO	TIPO "L" %	TIPO "MR" %	TIPO "MC" %
Hierro	99.00	99.00	98.00
Manganeso	0.25-0.60	0.25-0.60	0.25-0.60
Carbono	0.12 max.	0.12 max.	0.12 max.
Fósforo	0.015	0.02	0.07-0.11
Azufre	0.05	0.05	0.05 max.
Silicio	0.01	0.01	0.01
Cobre	0.06	0.20	0.20
Niquel	0.04	*	*
Cromo	0.06	*	*
Molibdeno	0.05	*	*
Arsénico	0.02	*	*

\* Límites no especificados.

Acero Tipo "L".; se emplea en envases para alimentos altamente corrosivos, el acero tipo "MR" es de uso más general para alimentos moderadamente corrosivos y el acero tipo "MC" es refosforado y se usa en alimentos medianamente o no corrosivos donde rigidez y resistencia son más importantes (botes tamaño -- institucional y tambores).

El grosor de la hoja de acero puede ir de 0.15 mm de grosor - hasta 0.5 mm, pudiendo fabricarse calibres mayores o menores según las necesidades.

Capa de Estaño.- Esta es muy pequeña y no muy definida, ya que al unirse el estaño al acero, se forma una interfase de aleación Fe/Sn donde el hierro y el estaño penetran el uno en el otro, el grosor de esta interfase es del 10 al 30% del total de la película de estaño, por esto los recubrimientos de estaño se miden en peso de estaño por unidad de área ( $\text{g}/\text{m}^2$ ). Entre más compacta y continua sea esta capa se obtiene mayor - resistencia a la corrosión de lo contrario el acero esta expuesto a través de poros y la corrosión se acelera. El peso de estaño oscila comunmente entre 5,6 y 3,4  $\text{g}/\text{m}^2$ . Además de la resistencia a la corrosión ganada con el estaño, la placa se protege con dos tratamientos más: pasivación y lubricación.

Pasivación.- Consiste en estabilizar la superficie del recubrimiento de estaño controlando el crecimiento natural de oxidos (que posteriormente provocan dificultades en: la adhesión de los barnices, el soldado de los botes y además aceleran la



la formación de sulfuros) por medio de tres métodos principal -- mente: pasivación catódica con dicromato de sodio; por inmersión en dicromato de sodio o pasivación catódica con carbonato de sodio.

Lubricación.- Consiste en formar una capa de aceite que proteja la superficie de la lámina de la abrasión y adhesión al amparar una hoja sobre otra, comunmente se emplea el dioctil sebacato, ya sea por inmersión o precipitación electrostática el grosor de esta capa debe controlarse para que los barnices no tengan problemas de adhesión.

#### b) Aluminio (44)

El aluminio puro es un material fácilmente laminable al cual para darle la consistencia adecuada para la fabricación de un contenedor rígido se alea comunmente con magnesio y manganeso, aunque esto reduce un poco la resistencia a la corrosión.

Debido a su ductibilidad su principal uso es en la fabricación de envases embutidos, además no es un material soldable con plomo y estaño, por ello estos envases se fabrican por extracción o extrusión por impacto, formando la base y el cuerpo de la lata de una sola pieza. El aluminio debe protegerse de los ácidos de los alimentos para prevenir la formación de hidrógeno lo cual se consigue mediante la aplicación de recubrimientos ya sea antes o después de la fabricación del bote.

#### c) Lamina "TFS" Acero Libre de Estaño.

Consiste en una hoja de acero de igual calidad que en el caso --

de la hojalata que en lugar de estar cubierta con estaño lo es tá con cromo y óxidos del mismo; este laminado es más barato - aunque produce un material que es difícil de soldar por el método de soldadura plomo-estaño por lo que estos envases se - - sueldan por fundido del laminado con corriente eléctrica o con adhesivos o cementos orgánicos; presenta buena adhesión, a los barnices sanitarios y su aspecto mate dá una apariencia atractiva, es menos resistente a la corrosión y por no ser soldable se usa más frecuentemente para fondos y tapas junto con cuerpos de hojalata.

#### 3.4.2. Clases de botes sanitarios

- a) Botes Sanitarios de 3 piezas
  - a.1) Bote soldado
  - a.2) Bote unido por cementos
  - a.3) Bote de soldadura electrica
  
- b) Botes sanitarios de dos piezas.

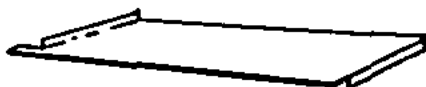
##### a) Bote Sanitario de tres piezas

Se compone de un cuerpo y dos tapas o fondos, los cuerpos y - tapas se cortan de láminas de hojalata previamente barnizados. Las plantillas cortadas se alimentan a una máquina formadora - donde primero se forma el cilindro que es el cuerpo el cual - puede ser unido por soldadura plomo-estaño; cementos orgánicos o por soldadura eléctrica; posteriormente éste cilindro - se curva hacia afuera para unir las tapas (ver figura # 6)

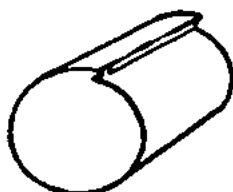
FIGURA # 6  
FORMACION DEL CUERPO



Corte en piquetes



Formación de ganchos



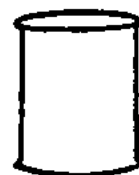
Enganchado



Formación del doble cierre



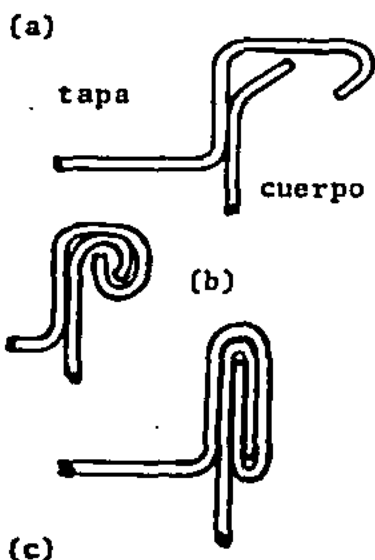
Soldado



Pestañeado

Las tapas una vez cortadas se les aplica en la orilla por el lado de contacto con el cuerpo un compuesto de cierre o sellado, - que dá hermeticidad al doble cierre, el cual consiste en doblar juntos y muy apretados con el componente de cierre entre ellos - la tapa y el cuerpo del bote como se ve en la figura # 7. El fabricante de la lata coloca el fondo del envase y el procesador de alimentos la tapa después de llenar.

FIGURA # 7  
COLOCACION DE LAS TAPAS



a) Colocación de la tapa -  
troquelada sobre el cuer-  
po.

b) Primera operación de en-  
gargolado.

c) Engargolado terminado.

#### a.1) Bote Soldado

En este bote el cierre lateral del cuerpo se une por medio de una soldadura que puede ser de plomo-estaño (generalmente en proporción 98/2 respectivamente) o de estaño puro, la aplicación se hace por medio de un rodillo que gira sumergido en un baño de soldadura fundida y solamente por la parte externa de la lata, asegurando la hermeticidad y que el alimento no entre en contacto con la soldadura. Las tapas se colocan posteriormente por el Sistema de Engargolado.

### a.2) Bote Unido por Cementos

Existen 2 tipos de cementos para el cierre lateral de los botes sanitarios

- 1) Cementos orgánicos termoplásticos.- Se usan en envases que no sufrirán procesos térmicos como es el caso de jugos y pulpas de frutas congeladas.
- 2) Adhesivos termoplásticos poliamídicos.- Se usan en acero libre de estaño y aluminio y se aplican precalentando un extremo del cuerpo antes de engancharlo para formar el cilindro produciendo una fuerte ligadura en la solapa -- del cierre que soporta las operaciones de pasteurización de bebidas carbonatadas.

En general estos cementos no soportan los procesos drásticos de la esterilización comercial en autoclaves ni se usan sobre hojalata, porque no funcionan con este laminado.

Los fondos y tapas se colocan por el sistema común de engargolado.

### a.3) Bote de Soldadura Eléctrica

Existen dos sistemas comerciales para fabricar este bote; - el primero conocido como sistema Soudronic\* fue el primero para envases de hojalata y usa como electrodo una cinta metálica de cobre que se debe cambiar periódicamente, el segundo sistema denominado Conoweld\* se utiliza para envases de acero libre de estaño y utiliza un electrodo de cobre --

rotatorio.

En estos botes se forma el cilindro sobreponiendo las orillas del cierre lateral, el cilindro así armado, pasa a la zona de fundido donde los electrodos aplican simultáneamente presión y pulsaciones eléctricas, esto produce que se funda el laminado quedando unido; posteriormente el área interna del cierre lateral se barniza, ya sea por aspersión o recubrimientos en polvo, para prevenir la reacción del producto con el metal expuesto por el fundido. Posteriormente se colocan las tapas y fondos por el sistema de engargolado. La gran ventaja de éstos envases es que son libres de plomo y más baratos, ya que pueden usar acero libre de estaño y eliminan el uso de soldadura.

## FIGURA # 8

## VISTA TRANSVERSAL DEL AREA DE SOLDADURA EN 2 DIFERENTES TIPOS DE BOTE SANITARIO



Bote Sanitario de  
soldadura plomo-estaño



Bote Sanitario de  
Soldadura eléctrica

## b) Bote Sanitario de dos piezas

El desarrollo de la tecnología de fabricación de latas de dos piezas de aluminio y hojalata ha tenido un significativo auge en -- los últimos años, aunque la lata oval para pescado de dos piezas -- y de embutido poco profundo lleva ya unos treinta años en el mercado.

A diferencia de los envases de 3 piezas éstos ya tienen integrado el fondo, debido a que la hojalata o el aluminio son estirados -- por medio de troqueles, formando de acuerdo al tamaño del envase, en una o varias fases de estirado el cuerpo del envase metálico.

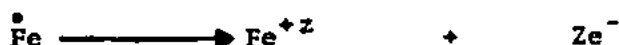
Estos envases tienen la ventaja de presentar un sólo cierre, el de la tapa, siendo más fácil su manufactura y control; el barniz protector no debe cubrir y recubrir un cierre lateral soldado o fundido lo que resulta en una menor exposición metálica y por lo tanto menor riesgo de interacción con el producto.

### 3.5 Corrosión

Corrosión es el ataque destructivo de un metal a través de reacciones químicas o electroquímicas con el medio ambiente y representa la tendencia de los metales puros o sus aleaciones para cambiar a compuestos termodinámicamente más estables (6)

Cuando dos metales diferentes se sumergen en un electrolito se produce un flujo de electrones y se origina una celda galvánica, a los metales se les llama electrodos y uno será el cátodo y otro el ánodo, y el flujo de electrones va del ánodo al cátodo.

La corrosión en los envases metálicos para alimentos se caracteriza por la disolución anódica del acero con formación de un ión:



En un envase de hojalata los dos metales están en contacto el uno con el otro y el producto empacado actúa como electrolito. Si el estaño es el ánodo y el acero el cátodo, entonces el estaño se disuelve mientras el acero permanece intacto.



to, el estaño es el ánodo sacrificable porque con su disolución protege al acero. El estaño casi siempre se conduce como ánodo pero puede hacerlo como cátodo dependiendo de las condiciones y en cuyo caso puede llegar a producirse abombamiento y perforación. (6)

Polarización.- El paso de corriente eléctrica a través de un electrolito permite la formación de hidrógeno gaseoso en el electrodo negativo, la mayoría del hidrógeno escapa pero algunas burbujas de gas se adhieren al cátodo y causan una corriente que fluye en dirección inversa a la originalmente -- producida y el efecto es que se reduce la corriente de la -- celda, este fenómeno se conoce como polarización, ésta disminuye la corrosión, cualquier factor que reduzca la polarización acelerará la corrosión.

El papel del oxígeno en la corrosión es que a elevadas concentraciones, éste reacciona con el hidrógeno depositado en el cátodo reduciendo la polarización y restaurando la corriente normal de corrosión.

Los metales de los que están hechos los electodos determinan el potencial de corrosión de la celda, la mayoría pueden clasificarse en orden a su tendencia a disolverse en solución -- formando iones; esta serie se conoce como serie electromotiva, los metales arriba en la serie como el sodio tienden a ir fácilmente en solución mientras que los metales en la parte inferior de la serie (ver tabla # 3) como el oro y el -- platino no se disuelven tan fácilmente y por lo tanto no se corroen.

Cuando dos metales que están muy alejados en la serie forman parte de una celda galvánica se produce un voltaje mayor que cuando la forman dos metales cercanos en la serie. El aluminio y el hierro, están muy separados en la serie y por lo mismo el uso de tapas de aluminio junto con cuerpos de hojalata se recomienda sólo si el contacto entre ambos metales se evita con algún recubrimiento. De otro modo la rápida oxidación del aluminio ocurrirá.

TABLA # 3  
SERIE ELECTROMOTIVA DE LOS METALES (6)

ELECTRODO	REACCION	POTENCIAL ESTANDARD ( Volts a 25°C )
Magnesio	$2e^- + Mg^{++} = Mg$	-2.37
Aluminio	$4e^- + Al^{+3} = Al$	-1.66
Cinc	$2e^- + Zn^{++} = Zn$	-0.763
Cromo	$3e^- + Cr^{+3} = Cr$	-0.74
Hierro	$2e^- + Fe^{++} = Fe$	-0.440
Cadmio	$2e^- + Cd^{++} = Cd$	-0.403
Estaño	$2e^- + Sn^{++} = Sn$	-0.136
Plomo	$2e^- + Pb^{++} = Pb$	-0.126
Hidrógeno	$2e^- + 2H^+ = H_2$	0.00
Cobre	$2e^- + Cu^{++} = Cu$	+0.337
Plata	$e^- + Ag^+ = Ag$	+0.800
Platino	$2e^- + Pt^{++} = Pt$	+1.2
Oro	$3e^- + Au^{+3} = Au$	+1.5

### 3.5.1. Corrosión en latas barnizadas

En latas barnizadas la corrosión se reduce debido a que se suprime la corriente de corrosión, ya que se interpone en el -- curso electrolítico una resistencia es decir, el recubrimiento mismo pero aún así ocurre y se puede explicar por los si-- guientes 3 factores:

a) Grosor de la capa de recubrimiento.

Diversos estudios de almacenamiento han demostrado que es necesario un grosor mínimo para asegurar la protección a la corrosión en alimentos no agresivos como duraznos y frijoles un grosor de 4-6  $\mu\text{m}$  es suficiente mientras que en caso de productos más agresivos como el puré de tomate concentrado son necesarias películas de 8-12  $\mu\text{m}$ .

b) Procesos electroquímicos.

Cualquier rasguño o daño en la película de barniz ocasiona que principie la corrosión al quedar en contacto el -- alimento con el metal. Pueden presentarse 2 casos, casi-- siempre el producto ataca a la capa de estaño la cual se-- disuelve, pero como la capa de barniz, protege la superfi-- cie la disolución ocurre solamente a ambos lados del ras-- guño, bajo el barniz causando un túnel, el área de contacto con el metal es muy pequeña y la disolución muy baja, -- con el tiempo el área de contacto se incrementa y se observa el desprendimiento del barniz. En términos de poten-- cial lo que sucede es que la capa de aleación Fe-Sn es más pasiva que la de estaño, por lo que ésta se disuelve pri--

mero y luego la aleación sin llegar a la capa de hierro (fig. 9 )

Cuando las capas de aleación Fe-Sn y hierro son anódicas al estaño la capa de aleación se disuelve rápidamente y el hierro es atacado dando lugar al tipo de corrosión - conocido como picadura o pinhole, en éste caso no hay - deterioro del barniz y la corrosión empieza en un punto de discontinuidad en el recubrimiento. (fig. 10)

Por ésto en cualquiera de los dos casos las imperfecciones cercanas al cierre lateral deben ser enmascaradas - por una banda adicional de barniz cuando se requiere -- una cero disolución de metales como en el caso de la -- cerveza o bebidas carbonatadas la lata entera debe ser rebarnizada después de la operación de formado.

PROCESO DE CORROSION DE HIERRO Y ESTAÑO EN LATAS  
BARNIZADAS (32)

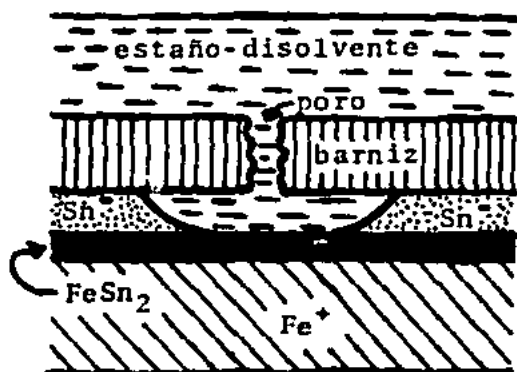


FIG. # 9

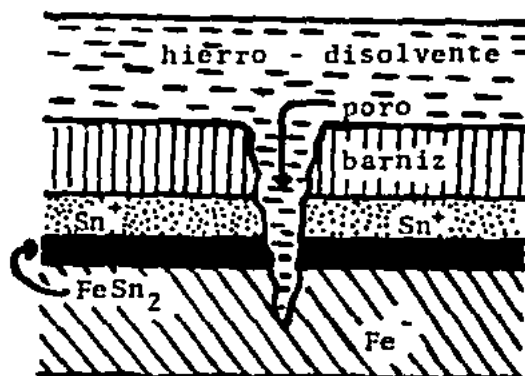


FIG. # 10

c) Adhesión del barniz.

La pérdida de la adhesión puede ser previa al proceso de corrosión, debido a tensiones producidas durante el proceso de fabricación, (formado), otras veces debido a la propagación de la corrosión debajo de la película, así como a la calidad de superficie de la hojalata previa al recubrimiento. Contaminantes como residuos de sales, causan fallas en el recubrimiento, debido a su habilidad para -- atrapar agua establecen una película conductora debajo -- del recubrimiento proporcionando iones que acarrear co-

rrientes de corrosión. Los barnices no se ligan directamente al metal sino vía óxidos u otros sitios activos -- formados durante la pasivación de la hoja metálica.

### 3.5.2. Efectos del producto envasado en el proceso de corrosión.

Los alimentos son complejos sistemas bioquímicos que cubren un amplio rango de pH, con propiedades amortiguadoras, ya que contienen oxígeno, ácidos, colorantes; y otros ingredientes como sal, azúcar, especias, fosfatos, los cuales pueden acelerar o inhibir la corrosión.

Los aceleradores más importantes de la corrosión en los alimentos incluyen oxígeno, nitratos, compuestos de azufre, trimetilamina, antocianinas, ácido dihidroascórbico. Los depolarizadores, que son sustancias que tienen un elevado potencial redox y son rápidamente reducibles por el hidrógeno formado en reacciones catódicas, también aceleran la corrosión, algunos de -- polarizadores son introducidos en los alimentos enlatados en forma natural por ejemplo compuestos de azufre en carnes, antocianinas en frutas, oxígeno y otros aditivos no intencionales -- como fungicidas que contienen azufre, nitratos.

#### a) Acidez.

No existe una proporcionalidad directa entre la acidez y -- el grado de corrosión de la hojalata, es decir, dos productos con la misma acidez no son necesariamente corrosivos. Esto se debe a la naturaleza específica de los ácidos orgánicos involucrados más que a su concentración, ya que los-

ácidos orgánicos tienden a formar complejos con el estaño disuelto afectando la polaridad estaño-acero y por lo tanto el grado de corrosión. Así para una concentración dada de ligando, el complejo formado más estable aumenta la corrosión. Así mismo las soluciones ácidas son más corrosivas que las neutrales o alcalinas.

#### b) pH.

Al igual que en la acidez no existe una proporcionalidad entre el nivel de pH y el grado de corrosión de la hojalata.

Cuando un metal se disuelve los productos de oxidación no siempre son especies iónicas, pueden ser óxidos o hidróxidos sólidos. El pH del sistema determina la protección catódica al acero sobre cierto rango de pH, por ejemplo en ácido acético a pH 2-4.5, <sup>(32)</sup> mientras que en otros ofrece protección arriba de pH 4 y por fuera de este rango la corrosión se acelera. Aunque el grado de corrosión a un determinado pH depende de otros factores incluyendo concentración de oxígeno, depolarizadores.

#### c) Compuestos de Azufre

Los compuestos de azufre en los alimentos derivan de los químicos agrícolas o de residuos de procesos de decoloración o preservativos. La corrosión en presencia de estos compuestos se debe a la formación de una capa

de sulfuro de hierro en la cual el hierro en la celda - - - FeS/Fe es anódico en medio anaeróbico a pH 3.6 - 4.6, este potencial es más anódico que el del par Fe/Sn lo que contribuye a una corrosión más grave. El dióxido de azufre residual de métodos preservativos anteriores al enlatado acelera la corrosión actuando como depolarizador.

La formación de sulfuro de estaño en latas con productos de pH alto como en el caso de carnes y pescado y ciertos vegetales es más un problema estético que químico y no necesariamente intensifica la corrosión.

#### d) Nitratos

Los nitratos se encuentran en el agua, plantas y semillas-- fertilizadas también existen muchos alimentos que naturalmente contienen cientos de partes por millón de nitratos -- como los frijoles, espinacas, nabos, remolachas y rábanos.

Durante el almacenamiento los nitratos se reducen a través de varios intermediarios hasta amoníaco, el cual acelera -- la corrosión, la combinación de nitratos y un amplio espacio de cabeza aceleran la corrosión en dos o tres veces -- más. El proceso común de desestañado es en el que la descarga de electrones se confina a pequeñas áreas del acero-- donde se produce el hidrógeno y la reacción comienza a limitarse, en el caso de la corrosión con nitratos, éstos --



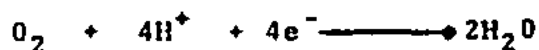
actúan como aceptores de electrones abriendo un nuevo camino para los electrones que se producen en la disolución del estaño, cambiando la reacción hacia un incremento en la disolución del estaño y la reacción de producción de hidrógeno es reemplazada por la reacción electrón-nitrato.

### 3.5.3. Procesamiento y condiciones de almacenamiento.

La vida de anaquel de los alimentos enlatados es afectada considerablemente por las temperaturas de almacenamiento, los parámetros de procesamiento o tiempo de esterilización, temperatura, enfriamiento apropiado de las latas, repercute directamente en la calidad del producto, así como en el grado de corrosión.

#### a) Oxígeno

El oxígeno participa en las reacciones de oxidación, deteriora el ácido ascórbico, causa encafecimiento, cambios organolépticos y reducción del valor nutritivo, actúa como depolarizador acelerando la corrosión al reaccionar con el hidrógeno formado en la lata:



El oxígeno puede encontrarse en el espacio de cabeza de la lata, disuelto en el producto o adsorbido por el mismo. La eliminación del oxígeno del espacio de cabeza se realiza por el llenado en caliente del producto, inyección de vapor o por llenado con jarabe. El consumo de oxígeno es

alto al principio y decrece con el tiempo, la velocidad dependerá de la concentración inicial, el vacío en la lata, el nivel de espacio de cabeza, temperatura de llenado y tipo de producto empacado. El efecto corrosivo dependerá del producto empacado y de la presencia de aceptores presentes. La solubilidad del oxígeno es baja en soluciones concentradas y viscosas y su acción corrosiva se limita debido a una baja difusión.

#### b) Tratamiento térmico

En general a mayor temperatura ocurren más reacciones químicas responsables de la degradación del producto y de las reacciones de corrosión reduciéndose por lo tanto la vida de anaquel. Durante el calentamiento y el enfriamiento de las latas el producto es alternativamente hierro disolvente y estaño-disolvente, de acuerdo a la temperatura pero ya que el tiempo de esterilización es muy corto comparado con el periodo total de almacenamiento la cantidad de metal disuelto es muy pequeña.

#### c) Temperatura de almacenamiento

A elevadas temperaturas las reacciones químicas, electroquímicas y físicas en el sistema lata-alimento son aceleradas con la posible formación de productos de degradación.

Cada producto tiene diferente comportamiento por ejemplo

el ácido acético al 3% a 20°C es estaño disolvente pero entre 50 y 60°C comienza a ser hierro disolvente, ésto es debido a la reversibilidad del efecto de corrosión a diferentes temperaturas.

### 3.6. Contaminación por metales en alimentos enlatados.

Los elementos tóxicos presentes en los alimentos como contaminantes son consecuencia de la amplia industrialización y de la cada vez mayor contaminación de la biósfera.

Los elementos conocidos como altamente tóxicos a muy bajas -- concentraciones de ingestión son: arsénico, antimonio, plomo, cadmio y mercurio (32,61,62) otros como el selenio son constituyentes esenciales de la dieta a muy bajas concentraciones, pero tienen efectos indeseados a elevados niveles o en situaciones donde el balance entre la ingestión y la excreción están en desequilibrio. (62)

Los productos de corrosión en alimentos enlatados se limitan a tres metales: estaño, hierro y plomo; los cuales tienden a disolverse del contenedor. De éstos sólo el plomo es tóxico y acumulativo en el cuerpo y tejidos y por consiguiente peligroso. (28,32)

Casi en todos los alimentos el plomo es catódico al estaño y al acero, así que acoplados en ésta forma se protege catódicamente contra la corrosión (32,38) aunque la contaminación con plomo no puede prevenirse completamente, además de su bajo sobrevoltaje de hidrógeno su tendencia a formar carbonatos y --

fosfatos insolubles, hacen ésta forma más catódica que el metal puro.<sup>(32)</sup> En los envases barnizados puede existir una pequeña área de soldadura expuesta en el cierre lateral, la cual sin protección catódica (por ejemplo gotas accidentales o polvo de soldadura en la superficie) ocasionan reacciones químicas de disolución, esta es la razón de la preferencia de soldadura de estaño especialmente en alimentos para bebés. (28,48)

El contenido de plomo varía ampliamente entre los diferentes productos alimenticios. Ocasionalmente las materias primas (aditivos) contribuyen a aumentar la concentración de este en el alimento procesado, aunque generalmente se encuentran dentro de los niveles recomendados.

Definitivamente los alimentos no procesados normalmente contienen menor concentración de plomo que los alimentos enlatados, en los primeros se han encontrado concentraciones que van de 0.01 a 1.05 ppm<sup>(60)</sup> mientras que en diversas frutas y verduras enlatadas van de 0.17 a 1.55 ppm<sup>(59)</sup>. En otro estudio de alimentos para bebés se encontró que los envases en vidrio contenían 0.04 ppm en promedio mientras que los enlatados reportaban 0.24 ppm<sup>(64)</sup>

Los metales tóxicos raros como el cadmio, mercurio y selenio derivan de la contaminación ambiental, dependiendo del origen y manejo de las cosechas.

### 3.6.1. Plomo Efectos Toxicológicos.

Fuentes de contaminación.

Aire. En las áreas rurales se encuentran  $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mientras que en las ciudades oscila entre 1 y  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  llegando a ser mayores con tráfico intenso pudiendo llegar la ingestión de plomo por aspiración a los  $110 \mu\text{g}/\text{día}$ . Los tetra-etilos de plomo empleados en las gasolinas se oxidan y pasan al aire donde no sólo contribuyen a la absorción por vía respiratoria sino también a la vía digestiva como consecuencia de la precipitación de los gases del escape de los vehículos sobre los cultivos cercanos de plantas alimenticias.

Agua. Las normas internacionales para el agua potable proponen un límite de  $0.1 \text{ mg}/\text{lt}$ . Suponiendo un consumo de  $2.5 \text{ lt}$ . de agua al día la ingestión máxima debida a esta vía sería de  $250 \mu\text{g}$ , cifra que contribuiría considerablemente a la cantidad total de plomo absorbida por el hombre. Sin embargo las concentraciones de plomo halladas en los abastecimientos de agua rara vez sobrepasan el orden de  $0.01 \text{ mg}/\text{lt}$ .

Fuentes Agrícolas. El uso de arseniato de plomo en la agricultura va disminuyendo, tanto en alimentos como en plantaciones de tabaco, por lo que ésta fuente se puede considerar eliminada.

Fuentes Industriales. El plomo se usa en un gran número de procesos industriales; aproximadamente la mitad de la producción mundial se usa en la fabricación de baterías, una quinta parte, en la manufactura de adhesivos y antidetonantes para gasolina. Cerámicas y pigmentos consumen un 6% de la producción. Todos estos procesos industriales ocasionan polvos cuyo contenido de plomo puede sumarse al contenido en alimentos

en pequeño grado. El otro mayor uso del plomo es en soldaduras en aleación con el estaño. Estas soldaduras son una potencial fuente de contaminación cuando se usan para sellar pipas transportadoras de agua potable o las juntas y cierres en contenedores metálicos para alimentos y bebidas.

#### Metabolismo.

Absorción vía pulmonar. A menor tamaño de partícula menor cantidad de plomo se deposita en los pulmones, con partículas de  $1 \mu\text{m}$  se depositan aproximadamente el 60% del plomo inhalado mientras que partículas de sólo  $0.1 \mu\text{m}$  no se depositan más que el 40% del polvo inhalado. En promedio cerca del  $30 \pm 10\%$  del plomo inhalado es absorbido a través de los pulmones. -- Las partículas de mayor tamaño se depositan en las vías respiratorias altas desde donde por mecanismo mucociliar se --- transportan ascendentemente a la nasofaringe y son deglutidas. El grado de absorción depende de la solubilidad de los distintos compuestos de plomo, forma, tamaño y distribución de las partículas en la atmósfera, así como de los hábitos: fumar, enfermedades respiratorias crónicas, etc.

Absorción vía digestiva. Entre el 5 y 10% del plomo ingerido se absorbe por el tracto intestinal, se han publicado cifras que reportan rangos de 1.3 a 16%. Los factores dietéticos como el bajo contenido de calcio y hierro y proteínas en los alimentos, pueden aumentar la absorción intestinal.

El plomo absorbido pasa al torrente sanguíneo a partir del cual se distribuye a órganos y sistemas y la redistribución se produce en función de la afinidad relativa de cada tejido

por el plomo.

Aproximadamente el 95% del plomo circulante en la sangre se fija en los hematíes. El plomo presente en el organismo puede dividirse en dos tipos, la fracción intercambiable y la estable, la primera es la que está en la sangre y tejidos blandos y en menor cantidad en los huesos. Aproximadamente el 90% de la carga corporal total de plomo se encuentra en los huesos y dientes en forma de fracción estable, la cual no constituye una indicación exacta de la concentración sanguínea total, de este metal, esa forma estable de plomo es el resultado de una absorción prolongada.

El plomo pasa a través de la placenta y la concentración en la sangre del feto es casi igual que en la sangre materna, también atraviesa la barrera hemoencefálica pero no se acumula en el cerebro.

Eliminación. Se efectúa principalmente por la orina en un 75-80 % y en menor grado, aproximadamente un 15% por secreciones gastrointestinales y por otras vías como pelo, uñas y sudor un 8%, la leche materna puede contener pequeñas cantidades de plomo. Es difícil calcular la vida media biológica del plomo pero es indudable que se necesitan varios años para eliminar la mitad de la carga corporal.

Efectos toxicológicos.

Los efectos clásicos de intoxicación aguda con plomo producen daño al cerebro, hígado y sistema nervioso periférico. Una ingestión oral de 2000 a 3000  $\mu\text{g}$  de plomo por día durante va

rios meses o de 5000 a 10000  $\mu\text{g}$  por día durante un mes producen envenenamiento en adultos y en niños con una ingesta aproximada de 1000  $\mu\text{g}$  por día durante un periodo de 4 ó 6 meses. Afortunadamente estos casos son frecuentes sólo en exposiciones de tipo profesional o accidental. Los efectos crónicos de la ingestión de plomo no están bien definidos pero se asocian con desórdenes de tipo sanguíneo (anemia), ya que interfiere en la síntesis de hemoglobina, se acumula en huesos y tejidos sustituyendo al calcio, y tiene efectos sobre el sistema nervioso central, ya que se ha comprobado que causa degeneración de los axones de las neuronas y bloqueo presináptico. (34,40)

Límites permitidos.

El Comité del Codex Alimentarius adoptó, límites máximos para el contenido de plomo en alimentos enlatados, recomendando como máximo 1 mg/kg de alimento, en el caso del puré de tomate se extendió a 1.5 mg/kg, ya que la mayoría de los productos en el mercado exceden ese límite. (66)

### 3.6.2. Estaño Efectos Toxicológicos

Este metal se encuentra naturalmente en animales y plantas y sólo en casos excepcionales su presencia en los alimentos resulta en un serio envenenamiento. Los efectos a largo plazo debido a los bajos niveles de contaminación son casi imposibles.



### Usos:

Cerca del 50% de la producción mundial se utiliza para el -- platinado, ya sea por electrodeposición o por inmersión. Se utiliza para platear hierro, acero, cobre y otros metales. Debido a su resistencia a la corrosión y al hecho de soldar -- fácilmente su principal uso es en los botes sanitarios para -- alimentos, y en el equipo de procesamiento para la industria -- de alimentos, así como en muchas otras aplicaciones industria -- les donde la resistencia a la corrosión es importante.

Aproximadamente el 5% de la producción total de estaño lo -- consume la industria química y afines como estabilizadores en plásticos de cloruro de polivinilo y en la síntesis de caucho sintético. El trifenil estaño y compuestos relacionados son -- usados como fungicidas insecticidas y antihelmínticos para -- animales de granja.

### Fuentes de Contaminación.

Normalmente el nivel de estaño en alimentos y bebidas es de -- bajo orden ( 1 mg/kg ), cuando se encuentran niveles superio -- res se debe al uso de utensilios y contenedores fabricados -- con estaño, o envolturas de cloruro de polivinilo, el contac -- to con este metal durante el procesamiento y principalmente -- durante el almacenamiento, así como condiciones ácidas y ele -- vadas temperaturas incrementan la disolución del metal de las latas. La corrosión es mayor a pH cercano a 4 y también en -- presencia de nitratos. También la contaminación de los ali -- mentos enlatados puede ocurrir del uso de sales estannosas co -- mo aditivos, ya que los iones estaño previenen la disolución --

de otros metales durante su almacenamiento en botes metálicos y mantienen el nivel de ácido ascórbico en el alimento. Algunas bebidas pueden contener compuestos organoestannosos tomados de sus contenedores plásticos.

#### Metabolismos. Efectos Toxicológicos

La absorción del estaño es muy limitada, la mayoría de éste es insoluble en los jugos gástricos e intestinales y no se absorbe durante la digestión.

Sólo el 1% del estaño ingerido con los alimentos es absorbido durante la digestión, además los niveles varían de acuerdo a la forma química del estaño inorgánico absorbiéndose más rápido el estaño II que el IV. El estaño metálico y sus sales se consideran de baja toxicidad mientras que los alquil derivados son altamente tóxicos.

El estaño se absorbe y excreta en un principio rápidamente pero pequeñas cantidades pueden tener una vida media de cerca de 1 a 100 días.

Se excreta principalmente por la orina y pequeñas cantidades por la vía biliar. El estaño retenido se distribuye en el riñón, hígado y huesos y un poco menos a los tejidos blandos, el principal depósito es el esqueleto.

El efecto tóxico del estaño se manifiesta principalmente como irritación local del sistema digestivo, lo que ocasiona náusea, vómito y diarrea.

La dosis tóxica reportada es de 5-7 mg/kg de peso.

Límite máximo recomendado.

El nivel permitido en muchos países para estaño en alimentos-enlatados es de 250 mg/kg, existe la tendencia a reducir éste límite a 150 ppm pero en latas barnizadas el estaño contenido en los alimentos rara vez excede de las 100 ppm.

### 3.6.3. Hierro Efectos Toxicológicos

El hierro ; tiene gran importancia nutricional, la producción y utilización de la energía de los alimentos que consumimos - y el aire que respiramos dependen de la presencia de hierro - en las células y tejidos. Sin hierro los pigmentos sanguíneos no se pueden sintetizar y muchas otras reacciones no se pueden llevar a cabo.

Usos.

Son múltiples y bien conocidos, basta decir que como componente del acero juega el papel principal en la industria de la construcción, equipo de procesamiento, contenedores y utensilios para alimentos, y es a través de este equipo que los alimentos obtienen hierro como contaminante.

Fuentes.

Todos los alimentos contienen hierro en un rango que va de -- 3 a 4 mg/kg en carnes y hasta 18 mg/kg en hígado y vegetales-verdes. Las frutas y vegetales enlatados y otros alimentos - pueden contener elevados niveles de hierro, debido a la lixiviación de este metal de las paredes de sus contenedores. El

nivel de disolución dependerá tanto del pH del alimento como de las características y normas del fabricante.

Algunas frutas tropicales como la papaya con elevado contenido de nitratos no pueden ser enlatados, debido al excesivo grado de disolución de hierro que se produce. En otros casos la presencia de hierro en los alimentos se debe a una deliberada adición del mismo, para compensar pérdidas durante el procesamiento o para fortificación, para este objeto el compuesto de hierro más usado es el citrato férrico amoniacal o el hierro metálico reducido.

El uso industrial de aguas con elevado contenido de hierro -- presenta muchos inconvenientes, por ejemplo en frutas enlatadas, bebidas y otros alimentos causa decoloración o sabores extraños haciendo el producto inaceptable para el consumidor. Además al igual que otros metales como el cobre el hierro actúa como catalizador en las reacciones oxidativas de ácidos carboxílicos insaturados, ocasionando rancidez en alimentos ricos en lípidos. Concentraciones de hierro mayores de 0.3-mg/lit que es el límite recomendado por la FDA para el agua -- producen un sabor entre astringente y picante además de mala apariencia.

#### Metabolismo.

La absorción del hierro ocurre en el yeyuno y en menor proporción en el estómago.

El hierro orgánico generalmente se encuentra como hidróxido -

ferrico asociado a complejos orgánicos como proteínas aminoácidos y ácidos carboxílicos. El hierro se absorbe en la mucosa intestinal en forma de ión ferroso formando el complejo -- proteínico llamado ferritina, la proporción absorbida va del 1 al 20% del total ingerido, de éste una parte va al bazo y al hígado donde es almacenado y otra porción va hacia la médula osea donde será utilizado en la producción de hemoglobina. - El 70% del hierro total absorbido se localiza en los eritrocitos de la sangre, otra fracción más se concentra en las enzimas oxidativas de los tejidos celulares. La presencia de plomo interfiere en la síntesis de la hemoglobina, bloqueando varias fases de la formación del complejo.

El hierro es un nutriente esencial y se recomienda una ingesta diaria de 10 mg/día para los hombres y de 12 mg/día para las mujeres aunque en etapas como el embarazo y estados activos - del crecimiento los requerimientos son mayores.

La absorción de hierro es cuidadosamente regulada, de acuerdo al nivel de éste en el cuerpo, por un complejo mecanismo de - formación de ferritina en las células mucosas del intestino, - pero puede darse el caso de una absorción excesiva sobreviniendo un estado conocido como siderosis en el cual las moléculas de ferritina y el hierro excesivo forman un conglomerado conocido como hemosiderina que se acumula en el hígado.

Límites recomendados.

El hierro es un constituyente esencial en nuestra dieta y no constituye un problema toxicológico pero se recomienda un lí-

límite de 50 ppm en frutas, carne, pescados y vegetales en latados.

Concentraciones mayores en los alimentos y el agua entorpecen los procesos industriales y modifican las caracterfisticas organolépticas de los productos alterando la calidad - de éstos.

#### 4. PARTE EXPERIMENTAL

##### 4.1. MATERIAL

Todo el material de cristalería y porcelana se lavó cuidadosamente enjuagando después con agua destilada, luego con ácido nítrico al 10% (v/v) y por último tres veces con agua bidestilada.

##### 4.2. EQUIPO

1. Balanza Analítica Sauter CmbH D-7470
2. Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 2380
3. Mufla: Felisa mod. 340.
4. Parrilla Electrica: Corning P C 353
5. Potenciómetro: Beckman
6. Homogenizador: Osterizer
7. Aparato Wedge-Bend para prueba de flexibilidad de películas
8. Lápices de dibujo números: HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H.
9. Cinta adhesiva transparente de 2.5 cm de ancho
10. Algodón.

##### 4.3. REACTIVOS

1. Acido Clorhídrico Concentrado
2. Acido Nítrico Concentrado
3. Acido Nítrico 10% (v/v)
4. Grenetina
5. Ferricianuro de Potasio

6. Cloroformo
7. Metil-Etil-Cetona
8. Glicerina
9. Sulfato de Cobre
10. Gel de Ferricianuro de Potasio: Se prepara como sigue:  
Dispersar 10 gramos de grenetina en 75 mililitros de -  
agua destilada y llevar a ebullición. Aparte disolver  
0.5 gramos de ferricianuro de potasio en 20 mililitros  
de agua destilada a la que previamente se han añadido-  
2.5 mililitros de ácido clorhídrico concentrado. A la  
solución de grenetina se le adicionan 0.3 mililitros -  
de cloroformo. Se mezclan las dos soluciones: la de-  
grenetina y la de ferricianuro y se afora a 100 milili-  
tros con agua destilada.
11. Solución de Sulfato de Cobre al 20%: Se prepara como -  
sigue: Disolver 20 gramos de sulfato de cobre en 65 -  
mililitros de ácido clorhídrico concentrado se mezcla,  
se deja enfriar y se afora hasta 100 mililitros con --  
agua destilada.

#### 4.4. METODOLOGIA

##### 4.4.1. Muestreo

El muestreo estadístico se basó en la norma norteamericana: MIL-STD-105D (Military Standard 105D), aplicando el -  
plan de muestreo simple con nivel de inspección reducida.

(52)



En una tienda de autoservicio de la Ciudad de México escogida al azar se realizó un muestreo estadístico por anaqueles de cinco de las marcas más populares de chiles en vinagre, limitándonos a la presentación de 200 gr. que es la más comercial. Cada marca se denominó como I, II, III, -- IV y V. Además en el mercado se identifican comunmente -- tres variedades de chiles en vinagre que son: a) chiles jalapeños enteros; b) chiles jalapeños en rajas y c) chiles-serranos enteros.

De cada marca se muestrearon las tres variedades arriba -- mencionadas, obteniendo tres grupos de muestras por marca; -- ésta población de muestras se codificó como sigue:

MARCA	V A R I E D A D	CODIGO DE MUESTRA
I	a) Chiles jalapeños enteros	I <sub>a</sub>
I	b) Chiles jalapeños en rajas	I <sub>b</sub>
I	c) Chiles serranos enteros	I <sub>c</sub>
II	a) Chiles jalapeños enteros	II <sub>a</sub>
II	b) Chiles jalapeños en rajas	II <sub>b</sub>
II	c) Chiles serranos enteros	II <sub>c</sub>
III	a) Chiles jalapeños enteros	III <sub>a</sub>
III	b) Chiles jalapeños en rajas	III <sub>b</sub>
III	c) Chiles serranos enteros	III <sub>c</sub>
IV	a) Chiles jalapeños enteros	IV <sub>a</sub>
IV	b) Chiles jalapeños en rajas	IV <sub>b</sub>
IV	c) Chiles serranos enteros	IV <sub>c</sub>

V	a) Chiles jalapeños enteros	V <sub>a</sub>
V	b) Chiles jalapeños en rajadas	V <sub>b</sub>
V	c) Chiles serranos enteros	V <sub>c</sub>

#### 4.4.2. Inspección Física de los envases

Las latas se abrieron guardando el contenido para su análisis espectrofotométrico, y se examinaron los envases de cada muestra observando:

- a) GOLPES. En el cuerpo y tapas de la lata que por su profundidad pudieran fracturar el barniz interno.
- b) TIPO DE LAMINADO. En cuerpos y tapas, identificando hojalata, acero libre de estaño o ambos.
- c) ESTADO DEL BARNIZ DE RECUBRIMIENTO INTERNO. Se examinó cuidadosamente el aspecto físico del barniz observando los defectos típicos de las películas de recubrimiento-aplicadas: película nivelada, es decir, homogénea y continua; arrugas o acordonamientos que reflejan un mal -- equilibrio en los componentes del barniz (disolventes); color homogéneo a lo largo de la película, ni muy obscura ni muy clara lo que indicaría un sobrehecho o mal curado; superficie lisa y tersa sin grumos ni burbujas que muestren impurezas en el barniz o un curado deficiente; fracturas o rasguños en la película de barniz.
- d) PRESENCIA DE BARNIZ DE CIERRE LATERAL. (side seam stripe )
- e) RESIDUOS DE SOLDADURA EN EL CIERRE LATERAL. por la par-

te externa del envase siempre queda una banda homogénea de soldadura que debe ser continua y bien terminada sin rebabas o grumos y por la parte interna no debe observarse rastro alguno de soldadura así como gotas o escurrimientos.

#### 4.4.3. Pruebas al barniz de los envases.

Los envases vacíos, (latas) de cada muestra se enjuagaron meticulosamente con agua corriente; tratando de no dañar el barniz, después con agua destilada y se secaron inmediatamente con papel facial, luego se procedió al examen físico del barniz interno, sometiéndose primero a la prueba de porosidad <sup>(10)</sup>; luego se abrió el cuerpo y fondo de cada lata para hacer sobre la lámina por la parte interna del envase las pruebas de dureza <sup>(2, 34)</sup> adhesión <sup>(3)</sup> y resistencia a los frotos con metil etilcetona <sup>(9)</sup>; por último se cortaron laminitas de 4 x 10 cm del mismo cuerpo de la lata para hacer la prueba de flexibilidad. <sup>(26)</sup>

#### 4.4.4. Determinación de metales de lixiviación.

El contenido del número de latas de cada muestra, se homogenizó, y mezcló formando una muestra compuesta para cada marca y variedad de Chile.

Al homogenizado se le determinó pH y posteriormente el contenido de metales de lixiviación; plomo, hierro y estaño por el método de obtención de cenizas <sup>(48)</sup>, disolución de-

éstas y lectura en la solución obtenida al espectro de absorción atómica de los metales antes mencionados.

- a) Se pesaron por triplicado de cada muestra compuesta de homogenizado, 5 gramos en respectivos crisoles de porcelana.
- b) Las muestras se secaron en estufa a 100-110°C.
- c) Una vez secas se calcinaron al mechero bunsen para iniciar la carbonización, de la materia orgánica.
- d) Una vez carbonizadas las muestras se colocaron en la mufla a 500°C durante tres horas. (48)
- e) Las cenizas obtenidas en el paso anterior contenían todavía partículas de carbón por lo que se adicionaron 0.5 mililitros de ácido nítrico concentrado y 3.0 mililitros de agua destilada (para ayudar a la obtención de las cenizas sin aumentar la temperatura de la mufla, ya que esto ocasionaría pérdida de metales) y se evaporó a sequedad sobre parrilla eléctrica.
- f) Las muestras se incineraron una vez más en mufla a 500°C durante una hora.
- g) Las cenizas obtenidas se disolvieron en ácido nítrico al 10% v/v y se filtraron lavando varias veces el papel filtro con ácido nítrico al 10% y se aforaron las muestras a 25 mililitros con el mismo ácido.
- h) Las muestras así preparadas se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica cuantificando los elementos: plomo, hierro y estaño, utilizando los siguientes parámetros analíticos indicados en el manual del aparato:

METAL	LONGITUD DE ONDA (nm)	TIPO DE FLAMA	LIMITE DE DETECCION (ppm)
Plomo	217	aire:acetileno	0.079
Estaño	286.3	aire:acetileno	3.2
Hierro	248.3	aire:acetileno	0.039

## 5. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

CUADRO 5.1.  
M U E S T R E O.

CODIGO	TAMAÑO DEL LOTE	TAMAÑO DE LA MUESTRA
I <sub>a</sub>	173	20
I <sub>b</sub>	192	20
I <sub>c</sub>	101	13
II <sub>a</sub>	120	13
II <sub>b</sub>	183	20
II <sub>c</sub>	158	20
III <sub>a</sub>	64	8
III <sub>b</sub>	129	13
III <sub>c</sub>	96	13
IV <sub>a</sub>	192	20
IV <sub>b</sub>	38	5
IV <sub>c</sub>	97	13
V <sub>a</sub>	64	8
V <sub>b</sub>	167	20
V <sub>c</sub>	107	13

## ANALISIS DEL CUADRO 5.1.

## " M U E S T R E O "

En total se analizaron cinco marcas comerciales: I, II, III, IV y V, cada una con tres variedades: a) chiles jalapeños enteros; b) chiles jalapeños en rajas; c) chiles serranos enteros.

El cuadro 5.1. muestra el número de latas encontrado por anaquel de cada marca y variedad y el correspondiente número de muestras tomadas al azar de dicho anaquel basándonos en la norma MIL-STD 105 D, de muestreo por atributos aplicando el plan de muestreo simple con inspección reducida.

## C U A D R O 5.2.

## " INSPECCION FISICA DE LOS ENVASES " \*\*

CODIGO	GOLPES	CLASE DE LAMINADO		APARIENCIA DEL BARNIZ	PRESENCIA DE BARNIZ DE CIERRE LATERAL	RESIDUO DE SOLDADURA EN EL CIERRE LATERAL	
		EN TAPAS	EN EL CUERPO			PARTE EXTERNA	PARTE INTERNA
I <sub>a</sub>	Negativo	TFS*	Hojalata	Correcto	Positivo	Normal	Negativo
I <sub>b</sub>	Negativo	TFS*	Hojalata	Correcto	Positivo	Normal	Negativo
I <sub>c</sub>	Negativo	TFS*	Hojalata	Correcto	Positivo	Normal	Negativo
II <sub>a</sub>	Negativo	Hojalata	Hojalata	Quemado en el cierre lateral	Positivo	Mucho	Positivo en la zona de piquetes
II <sub>b</sub>	Negativo	Hojalata	Hojalata	Quemado en el cierre lateral	Positivo	Mucho	Positivo en la zona de piquetes
II <sub>c</sub>	Negativo	Hojalata	Hojalata	Quemado en el cierre lateral	Positivo	Mucho	Positivo en la zona de piquetes
III <sub>a</sub>	Negativo	Hojalata	Hojalata	Correcto	Negativo	Regular	Poco en la zona de piquetes
III <sub>b</sub>	Negativo	Hojalata	Hojalata	Correcto	Negativo	Regular	Poco en la zona de piquetes
III <sub>c</sub>	Negativo	Hojalata	Hojalata	Correcto	Negativo	Regular	Poco en la zona de piquetes
IV <sub>a</sub>	Negativo	Hojalata	Hojalata	Correcto	Positivo	Normal	Negativo
IV <sub>b</sub>	Negativo	Hojalata	Hojalata	Correcto	Positivo	Normal	Negativo
IV <sub>c</sub>	Negativo	Hojalata	Hojalata	Correcto	Positivo	Normal	Negativo
V <sub>a</sub>	Negativo	TFS*	Hojalata	Correcto	Positivo	Normal	Negativo
V <sub>b</sub>	Negativo	TFS*	Hojalata	Correcto	Positivo	Normal	Negativo
V <sub>c</sub>	Negativo	TFS*	Hojalata	Correcto	Positivo	Normal	Negativo

\* Acero Libre de Estaño (Tin Free Steel)

\*\* Promedio del número de envases muestreado



## ANALISIS DEL CUADRO 5.2.

## " INSPECCION FISICA DE LOS ENVASES "

Al estudiar el cuadro 5.2. se observa que las marcas I y V presentan combinación de laminados en la manufactura de sus envases, -- acero libre de estaño para las tapas y hojalata para los cuerpos.

La marca II presenta el barniz quemado en el cierre lateral y se espera que estas latas contengan alguna cantidad de plomo, tal como se observará en la tabla 5.4. con todo y que presenta barniz - de cierre lateral ya que éste se encuentra quemado, además éstas - latas presentan rebabas de soldadura tanto en la parte interna -- como externa del cierre lateral.

La marca II presenta un sólo tipo de laminado: Hojalata tanto en tapas como en cuerpos, su barniz tiene buen aspecto (sin acordonamientos buen brillo y color) y es la única marca que no presenta - barniz de cierre lateral y se observa un poco de rebaba de solda - dura en la parte interna y externa del cierre lateral, en la par - te interna sobre todo en la zona de piquetes por lo que se espera al igual que en la marca II algún contenido de plomo.

CUADRO 5.3.  
" PRUEBAS AL BARNIZ DE LOS ENVASES " \*\*

CODIGO	POROSIDAD ( # de poros por envase)	ADHESION (aceptabili- dad mínimo 70%)*	DUREZA (Mínimo acep- table lápiz 4H)*	FLEXIBILIDAD (aceptabilidad mínima 75%)*	RESISTENCIA A LOS FROTES Con ETIL-METIL-CETONA ( mínimo 80 frotes)*
I <sub>a</sub>	3	100	7H	65	100
I <sub>b</sub>	5	100	6H	65	55
I <sub>c</sub>	4	100	7H	65	85
II <sub>a</sub>	16	94	7H	50	60
II <sub>b</sub>	21	89	7H	50	60
II <sub>c</sub>	8	94	7H	50	60
III <sub>a</sub>	14	66	6H	50	95
III <sub>b</sub>	4	50	6H	50	65
III <sub>c</sub>	10	66	6H	50	60
IV <sub>a</sub>	3	97	7H	65	85
IV <sub>b</sub>	2	84	7H	65	100
IV <sub>c</sub>	2	84	7H	65	100
V <sub>a</sub>	2	96	7H	60	75
V <sub>b</sub>	3	95	7H	60	70
V <sub>c</sub>	2	96	7H	60	30
PROMEDIO GENERAL	7	87%	-	58%	74%

\*\* Promedio

\* Los límites mínimos de aceptabilidad que en este cuadro se especifican corresponden a referencias comerciales para barnices epoxifenólicos.

## ANALISIS DEL CUADRO 5.3.

## " PRUEBAS AL BARNIZ DE LOS ENVASES "

En el cuadro 5.3. se dan los límites comerciales mínimos de aceptabilidad para las pruebas de porosidad, adhesión, dureza, flexibilidad y resistencia a los frotos con etil-metil-cetona, las cuales se llevaron a cabo en la forma indicada en el capítulo 3.3.2. del presente trabajo.

## POROSIDAD (10)

Esta prueba califica la continuidad de la película de barniz, el cuadro 5.3. indica que las marcas con mayor porosidad fueron, la II y la III siguiéndole en orden descendente la I y por último IV y V.

Cuando un barniz es 100% eficiente la porosidad debe ser cero -- aún después de haber sido procesado el envase junto con el alimento, ya que estos poros pueden dar origen a celdas electroquímicas que dependiendo de las temperaturas y condiciones de almacenamiento con el tiempo forman las celdas de corrosión. En el cuadro 5.3. todas las marcas presentaron poros en un promedio general de 7 poros por envase.

## ADHESION (3)

Excepto la marca III, todas las demás marcas presentaron una adhesión superior al 70% que es el mínimo comercial aceptado, siendo el promedio de las marcas del 87%.

**DUREZA (2,34)**

Todas las marcas presentaron una dureza superior al lapiz de dibujo 4H, que representa la dureza mínima que garantiza que la película aplicada resistirá los manejos de manufactura y almacenamiento a los que normalmente se someten las láminas. La dureza de las muestras fue muy superior al lapiz 4H, el 25% de las muestras tuvo una dureza igual al lapiz de dibujo 6H y el 75% restante igual al lapiz de dibujo 7H; siendo las marcas con menor dureza la III y la I.

**FLEXIBILIDAD (26)**

Esta prueba se determinó en el aparato WEDGE-BEND para determinación de flexibilidad de laminados barnizados, el porcentaje mínimo de aceptabilidad comercial para esta prueba es del 75% y todas las marcas presentaron una flexibilidad inferior a esta cifra, - siendo las marcas de menor flexibilidad las II y III seguidas -- por la V, siendo las de mayor flexibilidad las I y IV, el promedio general fue de 58% de flexibilidad.

**RESISTENCIA A LOS FROTES CON ETIL-METIL-CETONA (9)**

La única marca que en las tres variedades pasó la prueba de resistencia a los frotos con metil-etil-cetona fue la número IV. La metil-etil-cetona es uno de los disolventes más fuertes que existen y un barniz con el adecuado peso de película y un adecuado proceso de curado es difícil que no soporte la agresividad de un alimento dado durante el procesamiento térmico y el almacenamiento.

La evaluación e interpretación de esta prueba requiere de mucho criterio y experiencia, ya que los resultados varían de un ana-

lista a otro debido a la dificultad de homogenizar la fuerza que se aplica a la hora de realizar el frote.

Probablemente los chiles en vinagre necesitan un peso de película mayor al que se está aplicando comercialmente, ya que las demás pruebas realizadas y que se relacionan con un adecuado proceso de curado y horneado como son adhesión y dureza pasan la prueba en las marcas I, II y IV para adhesión y en todas para la dureza.

Además el hecho de que todas las marcas hayan presentado "poros" confirma un peso de película bajo.

El criterio comercial para la calificación de esta prueba al evaluar barnices de recubrimiento es el siguiente: deben resistir hasta los 100 frotos antes de que aparezca la lámina descubierta siendo el mínimo aceptable para ésta prueba 80 frotos.

El cuadro 5.3. en la columna de resistencia al frote con etilmetil-cetona la única marca que pasó la prueba fue la IV, seguida por las marcas I, III, II y por último la V todas ellas por debajo de los límites de aceptabilidad. El promedio comercial general fue de 74 frotos.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

**C U A D R O 5.4.**  
**" DETERMINACION DE METALES DE LIXIVIACION "**  
**CONTENIDO PROMEDIO POR MUESTRA DE**  
**PLOMO, HIERRO, ESTAÑO Y pH.**

MUESTRA	PLOMO (ppm)	HIERRO (ppm)	ESTAÑO (ppm)	pH
I <sub>a</sub>	0.95	13.85	NO DETECTADO	3.44
I <sub>b</sub>	0.69	20.52	NO DETECTADO	3.25
I <sub>c</sub>	1.37	22.14	NO DETECTADO	3.05
II <sub>a</sub>	2.78	20.58	NO DETECTADO	3.26
II <sub>b</sub>	3.33	20.24	NO DETECTADO	2.95
II <sub>c</sub>	1.87	18.42	NO DETECTADO	3.45
III <sub>a</sub>	0.92	20.07	NO DETECTADO	3.44
III <sub>b</sub>	2.40	11.33	NO DETECTADO	3.32
III <sub>c</sub>	1.17	44.71	NO DETECTADO	3.09
IV <sub>a</sub>	1.06	45.57	NO DETECTADO	3.48
IV <sub>b</sub>	1.40	26.04	NO DETECTADO	3.22
IV <sub>c</sub>	1.22	15.33	NO DETECTADO	3.48
V <sub>a</sub>	1.49	21.55	NO DETECTADO	3.39
V <sub>b</sub>	1.67	22.54	NO DETECTADO	3.32
V <sub>c</sub>	2.16	40.55	NO DETECTADO	3.16
PROMEDIO	1.63	24.23	-	3.28
LIMITES RECOMENDADOS	1.00	50.00	250	-

## ANALISIS DEL CUADRO 5.4.

" DETERMINACION DE METALES DE LIXIVIACION PLOMO,  
ESTANO, HIERRO Y pH "

Al homogenizado obtenido del contenido de las latas de cada muestra, se le determinó pH y posteriormente se procedió a la cuantificación del contenido de plomo, estaño y hierro; analizándose en total 15 muestras, resultado de manejar 5 marcas comerciales, cada una con 3 variedades. Para la determinación espectrofotométrica de los metales el análisis de cada muestra se realizó por triplicado y el promedio de los resultados obtenidos para cada metal; así como el pH correspondiente a cada muestra se indican en el -- cuadro 5.4.

Analizando 5.4.; se extraen los cuadros siguientes:

- 5.4.1. "CONTENIDO METALICO PROMEDIO POR MARCAS"
- 5.4.2. "CONTENIDO METALICO PROMEDIO POR VARIEDADES"
- 5.4.3. "CONTENIDO METALICO PROMEDIO. ANALISIS GLOBAL"
- 5.4.4. DETERMINACION DE pH.

Los cuales a continuación se describen y analizan.

## CUADRO 5.4.1.

## " CONTENIDO METALICO PROMEDIO POR MARCAS "

MARCA (PROMEDIO)	PLOMO ( ppm )	HIERRO ( ppm )	ESTAÑO ( ppm )
I	1.00	18.83	NO DETECTADO
II	2.66	19.74	NO DETECTADO
III	1.49	25.37	NO DETECTADO
IV	1.22	28.98	NO DETECTADO
V	1.77	28.21	NO DETECTADO
LIMITES RECOMENDADOS	1.00	50.00	250.00

## ANALISIS DEL CUADRO 5.4.1.

## " CONTENIDO METALICO PROMEDIO POR MARCAS "

La marca con menor contenido metálico fue la I; en las otras marcas no se observa proporcionalidad alguna entre los valores de plomo y hierro encontrados.

La marca con menor contenido de plomo fue la I con 1.00 ppm, siguiendo en orden ascendente las marcas IV, III, V y por último la II con el mayor contenido, y un promedio de 2.66 ppm.

La marca con menor contenido de hierro fue la I con 18.83 ppm siguiendo en orden ascendente las marcas II, III, V y la IV con 28.98 ppm.

En ninguna muestra se detectó estaño.



## CUADRO 5.4.2.

## " CONTENIDO METALICO PROMEDIO POR VARIEDADES "

VARIEDAD	PLOMO ( ppm )	HIERRO ( ppm )	ESTAÑO ( ppm )
a= Chiles jalapeños enteros	1.44	24.32	NO DETECTADO
b= Chiles jalapeños en rajadas	1.89	20.13	NO DETECTADO
c= Chiles serranos enteros	1.55	28.23	NO DETECTADO

## ANALISIS DEL CUADRO 5.4.2.

## " CONTENIDO METALICO PROMEDIO POR VARIEDADES "

No se observa proporcionalidad alguna entre el contenido encontrado de plomo y hierro en cada una de las variedades.

El mayor contenido de plomo se detectó en los chiles jalapeños enrajadas y el menor en los chiles jalapeños enteros y todos están fuera del límite máximo recomendado de 1 ppm.

El mayor contenido de hierro se encontró en los chiles serranos enteros y el menor en los jalapeños en rajadas y todos los valores están dentro del límite máximo recomendado: 50 ppm.

## CUADRO 5.4.3.

" CONTENIDO METALICO PROMEDIO. ANALISIS GLOBAL "

METAL	RANGO ENCONTRADO  ( ppm )	PROMEDIO  ( ppm )	MUESTRAS FUERA DE LI MITE  %	LIMITE MAXIMO RECOMENDADO  ( ppm )
PLOMO	0.69 - 3.33	1.63	80	1.00
HIERRO	11.33 - 45.57	24.23	0	50.00
ESTAÑO	NO DETECTADO	0	0	250.00

## ANALISIS DEL CUADRO 5.4.3.

" CONTENIDO METALICO PROMEDIO. ANALISIS GLOBAL "

El rango de concentración de plomo encontrado en las muestras fue de 0.69 a 3.33 ppm siendo el contenido promedio de plomo encontrado en las varias marcas y presentaciones (variedades de chiles) de 1.63 ppm, estando el 80% de las muestras fuera del límite máximo recomendado de 1 ppm.

En relación al contenido de hierro el rango de valores encontrados estuvo entre 11.33 y 45.57 ppm. siendo el contenido promedio de -- hierro encontrado en las varias marcas y presentaciones (varieda-- des de chiles) de 24.23 ppm. lo que representa la mitad del límite máximo recomendado para alimentos enlatados el cual es de 50 ppm.

El estaño no fue detectado en ninguna de las muestras.

## CUADRO 5.4.4.

## " DETERMINACION DE pH "

RANGO ENCONTRADO	PROMEDIO
2.95 - 3.48	3.28

## ANALISIS DEL CUADRO 5.4.4.

## " DETERMINACION DE pH "

Analizando el cuadro 5.4 se observa que no existe proporcionalidad alguna entre el pH del producto y el contenido metálico encontrado en el mismo, ya que el margen de variación de pH en las muestras es poco significativo; como podemos observar en 5.4.4. el rango encontrado: 2.95 - 3.48 es muy pequeño, pudiendo considerarse el pH casi como constante; con un promedio general de las varias marcas y sus variedades igual a 3.28.

## 6. CONCLUSIONES

- 6.1. En referencia a los resultados de las pruebas al barniz de los envases ( adhesión, flexibilidad y dureza) no se puede esperar que sean los ideales, ya que los laminados y los botes sanitarios han sido sometidos a múltiples trabajos y condiciones, desde el barnizado de las planchas, hasta el curado, cortado, armado, soldado, el procesamiento térmico del alimento, más el almacenamiento que haya tenido en la fábrica, y en la tienda antes de venderse. Teóricamente el barniz debe soportar todo esto y permanecer inerte, para asegurar que el mismo ha cumplido su papel como barrera protectora entre el alimento y el envase y se puede concluir como se observa en el cuadro 4.3. que las propiedades del barniz más afectadas son flexibilidad y resistencia a los frotos con metil-etil-cetona, ya que aunque no poseemos datos de las pruebas realizadas por el fabricante del envase éste realiza sus pruebas de calidad antes de vender al procesador de alimentos.
- 6.2. El único metal de los que conforman el bote sanitario que se encontró fuera de los límites máximos recomendados en alimentos enlatados fue el plomo, éste pasa difícilmente de la soldadura del envase al alimento, ya que el potencial eléctrico del estaño hace que éste se disuelva primero que el plomo, pero el análisis de las muestras no revela presencia de estaño y sí de plomo por lo tanto éste debe provenir de partículas o salpicaduras de gotas de soldadura que es-

tén fuera del cierre lateral por encima del barniz, lo que indica una mala manufactura del envase o en el último de -- los casos originarse durante la preparación del alimento o en la cosecha utilizada para la conserva.

La marca II que presentó en la zona de piquetes, gotas y residuos de soldadura, barniz quemado en la zona del cierre lateral (ver cuadro 5.2.) así como baja resistencia a los frotos con metil-etil-cetona (ver cuadro 5.3.); corresponde a la marca con mayor concentración de plomo encontrada, seguida por la marca V que aunque presentó una buena apariencia física en sus envases, ocupó el segundo lugar en contenido de plomo, lo cual puede atribuirse a la cosecha o a la manufactura del alimento, ya que presenta pruebas al barniz muy buenas (ver cuadro 5.3.) y muy buena apariencia física de sus envases, así como presencia de barniz de cierre lateral (ver cuadro 5.2.) El tercer lugar lo ocupó la marca III que fue la única que no presentó barniz de cierre lateral, y sus envases presentan residuos de plomo en el cierre lateral.

- 6.3. El examen físico de los envases al igual que las pruebas al barniz de los mismos, reflejan la calidad de los botes sanitarios y la marca más deficiente en éstos dos puntos es la muestra que tiene mayor contenido de plomo.
- 6.4. La marca con mayor porosidad también corresponde a la de mayor concentración de plomo encontrada, por lo que se puede inferir que es una prueba determinante si se desea predecir parcialmente el comportamiento de lixiviación metálica del-

envase considerando que intervienen muchos otros factores en la disolución de los metales de la lata. Tales como temperatura de almacenamiento, oxígeno residual, y naturaleza del producto, por lo que siempre es recomendable realizar en la fábrica de alimentos una prueba de proceso y/o pasteurización y luego las pruebas de porosidad, adhesión, flexibilidad, du reza y frotos con metil-etil-cetona.

6.5. No se puede saber que tipo de barniz es el que se ha utiliza do en los envases analizados, ya que al ser sometidos al pro ceso de curado u horneado, la película obtenida es difícil - de disolver y además se impregna del sabor y aroma del pro ducto que contuvo, obteniéndose espectros de infrarrojo con mucho ruido y difíciles de interpretar, aunque es de esperar se que los barnices sean del tipo epoxifenólico que es el más común actualmente en la industria alimenticia de nuestro - - país; ya que no existe norma oficial alguna que reglamente el uso de los barnices sanitarios y es más bien la industria del envase metálico en conjunto con sus clientes de la industria alimenticia los que se coordinan para obtener los óptimos re sultados.

6.6. Agrupando los resultados de lixiviación metálica por varie dad y presentación del producto enlatado (chiles jalapeños: enteros y en rajadas, y chiles serranos enteros), se concluye que ninguno de estos dos factores es decir, el hecho de ser chiles serranos o jalapeños, o de estar en forma entera o en rajas, tiene relación con el contenido metálico y en los - -

tres casos el alimento tiene el mismo comportamiento.

- 6.7. Es de hacerse notar que de los tres metales determinados el que presenta mayor dificultad analítica para cuantificarse por el método de espectrofotometría de absorción atómica - es el estaño, ya que los óxidos de éste metal no son fácilmente disociados en la flama; el aparato usado tiene un límite de detección de 3.2 ppm el cual en el caso de la determinación de plomo no hubiera tenido validez analítica ya que el límite máximo recomendado es de 1 ppm, mientras que en el caso del estaño si es válido, ya que el límite permitido es de 250 ppm y todas las lecturas en el aparato fueron inferiores a 3.2 ppm, es decir, no detectables.
- 6.8. En todas las muestras se detectó plomo; estando el 80% de las mismas fuera del límite recomendado como máximo: 1 ppm; cuyo origen podemos concluir es la soldadura del envase.
- 6.9. La determinación del pH nos indica que en las muestras no existe relación alguna entre el pH del producto y el contenido metálico encontrado en el mismo por lo menos en el pequeño rango de pH de las muestras:  $\text{pH} = 2.95 - 3.48$ . Se puede considerar que el pH es casi constante como para ocasionar o favorecer la disolución metálica, una variación de una o dos unidades de pH si resultaría significativa y quizás se hubiera favorecido la disolución de algún metal ( Pb, Fe, Sn ) y se hubiera observado alguna relación con el contenido metálico.

## 7. RECOMENDACIONES

Es posible poner una solución al problema de la contaminación con plomo de los alimentos enlatados, definitivamente, en la mayoría de los casos el plomo de los alimentos enlatados proviene de la aleación plomo-estaño (98% y 2% respectivamente) de la soldadura del envase, en los Estados Unidos de Norteamérica la F.D.A., está a punto de prohibir la fabricación de botes sanitarios de tres piezas del tipo soldado, por el riesgo toxicológico que representa el uso de esa aleación, y ya las grandes empresas fabricantes de botes sanitarios como la "Continental Can", están cambiando y sustituyendo sus líneas de producción para botes tipo soldado por líneas de equipo para fabricación de botes de tres piezas unidos -- por medio de soldadura eléctrica eliminando así el uso de la aleación plomo, estaño, siendo las patentes comerciales más conocidas el proceso denominado Soudronic\* (que en nuestro país ya algunas fábricas de botes sanitarios la usan) y el sistema Conowell\*

Otro proceso que elimina el uso de la aleación plomo-estaño es -- cambiando el uso de ésta por adhesivos orgánicos aunque su uso estaría limitado a alimentos cuyo proceso térmico sea ligero o no -- lo lleven, por ejemplo: polvos, alimentos congelados, aceites, bebidas pasteurizadas.



## 8, BIBLIOGRAFIA

1. Ananda S., Prasad M.D.  
"Trace Elements and Iron in Human Metabolism"  
Plenum Publishing Corporation. New York 1978.
2. ASTM D 3363-74  
"Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test"  
American Society for Testing and Materials. Philadelphia 1980.
3. ASTM D 3359-78  
"Standard Method for Measuring Adhesion by Tape Test"  
American Society for Testing and Materials. Philadelphia 1980.
4. Bender a.E.  
"Food Processing and Nutrition"  
Academic Press. New York 1978.
5. Brady G.S.; Clauser H.R.  
"Materials Handbook"  
Mc Graw Hill Book Company. New York 1977.
6. Burns R.M.; Bradley W.W.  
"Protective Coatings for Metals"  
Reinhold Publishing Corporation. Monograf Series # 163.  
New York 1967.
7. Casarett L.J.; Doull J.  
"Toxicology. The Basic Science of Poisons"  
Macmillan Publishing Co. Inc. 1975
8. Chattfield  
"Los Barnices y sus Constituyentes"  
Ed. Reverte S.A. 1949.

9. Cincinnati Container Coatings Laboratory  
"Solvent Resistance"  
Manual de Métodos de Análisis de Cía Mexicana de Envases.  
México 1987.
10. Continental Can Company  
"Continuity Test for Inside Coated Can Ends"  
Manual de Métodos de Análisis de Cía Mexicana de Envases.  
México 1987.
11. Continental Can Company  
"Cut Edge Peeling Test for Adhesion of enamels to Plate"  
(Scotch Tape Method). Manual de Métodos de Análisis de Cía -  
Mexicana de Envases México 1987.
12. Shreir L.L. Ed.  
"Corrosion" Corrosion Control Vol. 2  
L.L. Sheir Newnes-Butterworths, London 1979.
13. Deman J.M.  
"Principles of Food Chemistry"  
AVI Publishing Corporation, 1980.
14. Desrosier N.M.  
"Conservación de los Alimentos"  
Cía Editorial Continental Méx. 1977.
15. Ellis P.F.  
"Metal Containers For Food" in Food Procesing Operations Vol. II. ; M.A. Joslyn; J.L. Heid.  
AVI Publishing Co. 1976.

16. Gaynes Norman I.  
"Formulation of Organic Coatings"  
D. Van Nostrand Company Inc. 1967.
17. Graham Horace D.  
"Safety of Foods"  
AVI Publishing Co. 1980.
18. Grant E.L.  
"Control de Calidad Estadístico"  
Cía Ed. Continental, S.A. 1976.
19. Hall C.W.; Farral A.W.; Rippen A.L.  
"Encyclopedia of Food Engineering" in Encyclopedia of Food  
Technology and Food Science Series Vol. I  
AVI Publishing Co. Inc. 1971.
20. Heiss Munch, R.  
"Principios de Envasado de los Alimentos" Cufia Internacional.  
Ed. Acribia/FAO-OMS 1970.
21. Hodgson E. and Guthrie F.E.  
"Introduction To Biochemical Toxicology"  
Elsevier 1980.
22. Huising D.J. ; Huising J.  
"Factores que influyen en la toxicidad de los Metales Pesados  
en los Alimentos"  
Rev. Tec. Alim. (M&X) 10:145-146 (1975)
23. Jackson John M.; Shinn Byron M.  
"Fundamentals of Food Canning Technology"  
AVI Publishing Co. Ing. 1979.

24. Johnson A.H.; Peterson M.S.  
"Encyclopedia of Food Technology" in Encyclopedia of Food  
Technology and Food Science Series Vol. II  
AVI Publishing Co. Inc. 1974.
25. Kirk Othmer.  
"Encyclopedia of Science and Technology"  
Mc. Graw Hill Book Company. 1977.
26. Laad U.D.  
"Internal Food Can Lacquers"  
Journal of Colour Society-Bombay 23: (2) 1-7, 1984.
27. Anon.  
"Lead"  
Lead Abstracts 25:(1) 43, 1980.
28. Liener, I.E.  
"Toxic Constituents of Plants Foodstuffs"  
Academic Press. 1980.
29. Lopez A.  
"A Complete Course in Canning" Book I Basic Information on  
Canning.  
The Canning Trade. 1981.
30. Lopez Fraga M.  
"Métodos de prueba a envases de Hojalata"  
Tesis UNAM 1981.
31. Maguid Abraham  
"Hojalata" en "Materias Primas en la Industria del Envase"  
Instituto Argentino del Envase. Argentina 1982.

32. Manheim C. ; Passy N.  
"Internal Corrosion and Shelf Life of Food Cans and Methods of Evaluation"  
CRC. Critical Review in Food Science and Nutrition 17:(4) 371-407  
1982.
33. Mc. Graw Hill Ed.  
"Encyclopedia of Science and Technology"  
Mc. Graw Hill Book Co. 1977.
34. National Coil Coaters Association. Technical Bulletin 11-12  
Agosto 1968.  
"Film Hardness Determination-Pencil Method"  
Cia Mexicana de Envases. México 1987.
35. National Canners Asociation Research Laboratories.  
"Laboratory Manual For Food Canners and Processors" Vol. II  
AVI Publishing Co. Inc. 1968.
36. Nickerson J.; Ronsivalli L.  
"Elementary Food Science"  
AVI Publishing Co. Inc. 1978.
37. OMS/FAO "Codex Alimentarius"  
Lista de dosis máximas de contaminantes recomendados por la  
Comisión mixta FAO/OMS del Codex Alimentarius. 1973.
38. OMS/FAO  
"Evaluación de diversos aditivos Alimentarios y de los Conta-  
minantes Mercurio, Plomo y Cadmio" 16o. Informe del Comité --  
FAO/OMS de expertos en Aditivos Alimentarios. Ginebra 1972.

## 39. OMS/FAO

"Importancia de la Inocuidad de los Alimentos para la Salud y el Desarrollo"

Organización Mundial de la Salud. Inf. Técnico # 705.  
Ginebra 1984.

## 40. OMS

"Límites de Exposición Profesional a los Metales Pesados que se recomiendan por Razones de Salud"

Organización Mundial de la Salud. Inf. Técnico # 647.  
Ginebra 1980.

## 41. OMS/OPS

"Plomo" Criterios de Salud Ambiental # 3  
OPS # 388. 1979.

## 42. Paine F.A.

"Packaging Materials and Containers"  
Blackie and Son LTD. 1968.

## 43. Paine F.A.

"The Packaging Media"  
Blackie and Son LTD. 1977.

## 44. Palling S.J.

"Developments in Food Packaging"  
Applied Science Publishers LTD. 1980.

## 45. Parada, E.; Velasco G.; Avila U.

"Determinación del Contenido de Plomo en Alimentos Enlatados"  
Rev. Tecnología de Alimentos (México) 10:(4) 170-173, 1975

46. Parker Dean H.  
"Tecnología de los Recubrimientos de Superficies" en Enciclopedia de la Química Industrial Tomo 7.  
Ediciones URNO 1970.
47. Potter A. Norman  
"La Ciencia de los Alimentos"  
Edutex S.A. México 1978.
48. Reilly, C.  
"Metal Contamination of Food"  
Applied Science Publishers LTD. 1980
49. Remington's  
"Pharmaceutical Sciences"  
Mack Publishing Company. 1980.
50. Roff W.J.; Scott J.R.  
"Handbook of Common Polymers, Fibres, Plastics and Rubbers"  
CRC. Press Butterworth and Co. 1971.
51. Rodríguez García B.G.  
"Alternativas de Envases para Chiles Jalapeños en Escabeche"  
Tesis ULSA 1984.
52. Sánchez, S.A.  
"La Inspección y el Control de Calidad"  
Ed. LIMUSA 1986.
53. Sacharow S.; Griffin R. Jr.  
"Principles of Food Packaging"  
AVI Publishing Company 2a. Ed. 1980.

54. Schaffner Robert M,  
"Lead in Canned Foods"  
Food Technology 37: 60-64, 1981.
55. Sitting Marshall.  
"Toxic Metals. Pollution Control and Worker Protection"  
Noyes Data Corporation. 1980.
56. Sitting Marshall  
"Priority Toxic Pollutants. Health Impacts and Allowable  
Limits"  
Noyes Data Corporation. 1980.
57. Somers, E.  
"The Toxic Potential of Trace Metals in Foods"  
J. of Food Science 39: 215-217, 1973.
58. Stewart G.F. and Amerine M.A.  
"Introduction to Food Science and Technology"  
Academic Press. 1973.
59. Thomas B.; Roughan J.A.; Watte E.D.  
"Lead and Cadmium Content of Some Canned Fruit Vegetables"  
J. Sci. Fd. Agric. 24: 477-479, 1973.
60. Thomas B. ; Roughan J.A.; Watte E.D.  
"Lead and Cadmium Content of Some vegetables Foodstuffs"  
J. Sci. Fd. Agric. 23; 1493-1498, 1972.
61. Underwood E.J.  
"Trace Elements" in Toxicants Occurring Naturally in Foods.  
Committee on Food Protection and Nutrition Board, National  
Research Council National Academy of Sciences. 1973.



62. Underwood E.J.  
"Trace Elements in Human and Animal Nutrition"  
Academic Press 1977.
63. WHO/FAO  
"Toxicological Evaluatio of Certain Food Aditives"  
WHO Food Aditive Series # 13. World Health Organization. 1978
64. WHO  
"Evaluation of Mercury, Lead, Cadmium and the Food Aditives -  
Amaranth Diethylpirocarbonate and Octylgallate". WHO Food Adi  
tive Series # 4.  
World Health Organization. 1972.
65. Winding, Ch. C.; Hiatt G.D.  
"Polimeric Materials"  
Mc. Graw Hill Book Company. 1961
66. ANON  
"Límites Máximos para Estaño y Plomo en Alimentos Enlatados"  
Food Chem. News, 24 (4), 27-28, 1982.