



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DEL
ESTADO DE MORELOS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS
BÁSICAS Y APLICADAS**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA
Y
CIENCIAS APLICADAS**

**RECICLAMIENTO DE POLIESTIRENO UTILIZANDO
DISOLVENTES VERDES**

**TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA
Y CIENCIAS APLICADAS OPCIÓN TERMINAL EN QUÍMICA**

PRESENTA:

I.Q. OFELIA MELCHOR VARGAS

ASESOR:

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS

Cuernavaca, Mor

Mayo 2018



Resumen

Teniendo en cuenta uno de los problemas con mayor demanda a nivel mundial; se propuso una posible solución para disminuir el excesivo incremento de desecho de poliestireno, utilizando desperdicios de cítricos de temporada; con la finalidad de proponer una alternativa sustentable y viable para la solución del creciente problema de la generación de poliestireno.

Se emplearon cascaras de cítricos de temporada para extraer el aceite esencial que en su mayoría contiene limoneno. La extracción se llevó a cabo por la técnica de destilación por arrastre de vapor; utilizando FTIR y UV-visible para la caracterización del compuesto obtenido.

Con la ayuda de diversos polímeros sintéticos se probó la solubilidad del d-limoneno teniendo resultados favorables con el poliestireno.

Con los resultados obtenidos se proponen posibles aplicaciones para el poliestireno reciclado, como son: recubrimiento anticorrosivo y un posible biopolímero.

Se estudió el comportamiento electroquímico del acero al carbón 1018 en medio neutro con recubrimientos de d-limoneno, 1000 y 5000 ppm de d-limoneno-Poliestireno, obteniendo películas de espesores de 68 μm , 1088 y 2102 μm ., posteriormente se sometieron a pruebas de ruido e impedancia.

Para el posible biopolímero se propusieron 4 muestras distintas, a las que se les realizaron pruebas mecánicas de tensión y de tiempo, para obtener el polímero de mejores características.

Abstract

Considering one of the problems with greater demand worldwide; a possible solution was proposed to reduce the excessive increase in polystyrene waste, using seasonal citrus waste; with the purpose of proposing a sustainable and viable alternative for the solution of the growing problem of polystyrene generation.

There were used rinds of citrus fruits of season to extract the essential oil that in the main it contains limonene. The extraction was carried out by the technology of distillation by steam dragging; using FTIR and Visible UV for the characterization of the obtained compound.

With the help of diverse synthetic polymers, the solubility of the d-limonene was proved having results favorable with the polystyrene.

With the results, have been proposed applications for recycled polystyrene, such as: anticorrosive coating and possible biopolymer.

The behavior was studied electrochemical from the steel to the coal 1018 in neutral way by d-limonene's coverings, 1000 and 5000 ppm of d-limonene-Polystyrene, obtaining movies of thicknesses of 68 μm , 1088 and 2102 μm ., later they surrendered to tests of noise and impedance.

For the possible biopolymer, they proposed 4 different samples, to which there were realized mechanical tests of tension and of time, to obtain the polymer of better characteristics.

Agradecimientos

Mira que te mando que te esfuerces y seas valiente; no temas ni desmayes, porque Jehová tu Dios será contigo en donde quiera que fueres. Josué 1:9.

Cuando inicié esta travesía, pensé que nunca sería capaz de terminar, ni mucho menos de lograr cumplir mi sueño, todas las noches pedía a Dios que guiara mi camino, que me permitiera seguir haciendo lo que tanto me gusta; gracias a Él hoy esta aventura ha rendido sus frutos.

Recuerdo el primer día de curso... y la primera frase de mi querida hermana, Cata: "Ofe, yo sé que puedes, yo confié en ti, siempre estaremos para ti". Es por eso que en este párrafo le agradezco a mis seres queridos, mi mamá y mi hermana, por siempre creer en mí y por apoyarme en todas las etapas de mi vida, sé que mi papá ya no está presente, pero sin duda él fue una de las personas más importantes de mi vida y donde quiera que esté seguro estará bendiciéndome como siempre lo hizo. Doy gracias a Dios por la familia tan maravillosa que me dio, porque ellos son el pilar principal de mi vida y sin ellos nada de esto sería posible.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), que a través de su programa de becas para estudiantes de posgrado hizo posible que esta investigación se llevara a cabo.

Al Dr. Uruchurtu, la Dra. Carmina y la Dra. Miriam por haber creído en mi desde un principio, por brindarme su confianza y por nunca dejarme sola. Gracias.

Con el paso por la maestría encontré personas que se volvieron realmente importantes para mí y a quienes agradezco infinitamente su amistad y su compañía, Fabi y Gloria; les agradezco infinitamente por apoyándome en cada momento de esta travesía.

Por último y no menos importante, le doy las gracias a Alberto Osorio; por brindarme fuerza, sabiduría y anhelo en todo este tiempo; gracias por hacerme creer en mi misma; te quiero mucho.

Índice de contenido

ÍNDICE DE CONTENIDO	IV
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABLAS	XII
JUSTIFICACIÓN	1
OBJETIVOS	2
Objetivo general	2
Objetivos específicos	2
Alcance	2
Antecedentes	3
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	5
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	8
2.1 Polímeros	8
2.1.1 Definición	8
2.1.2 Reacción de polimerización	8
2.1.3 Clasificación	9
2.1.3.1 Origen	9
2.1.3.2 Estereoquímica	9
2.1.3.3 Métodos de síntesis	10
2.2 Propiedades mecánicas	11
2.2.1 Ensayo de tracción	12
2.2.2 Ensayo de flexión	12
2.2.3 Ensayo de compresión	13
2.2.4 Ensayo de impacto	13
2.2.5 Ensayo de fluencia	13
2.2.6 Ensayo de relajación de esfuerzos	13

2.3 Polímeros industriales	14
2.3.1 Plásticos.....	14
2.3.2 Fibras.....	16
2.3.3 Cauchos	17
2.3.4 Recubrimientos y adhesivos	18
2.4 Poliestireno (PS)	19
2.4.1 Propiedades físicas y mecánicas del poliestireno.....	21
2.4.2 Aplicaciones del poliestireno	21
2.5 Los plásticos y la contaminación	22
2.6 Métodos de reciclaje.....	25
2.6.1 Reciclado físico o mecánico	25
2.6.2 Reciclado químico	25
2.6.3 Reciclado energético.....	26
2.7 Cítricos.....	26
2.8 Citricultura mexicana	28
2.9 Estructura de las especies cítricas.....	29
2.10 Naturaleza química de los aceites esenciales	30
2.11 Limoneno.....	31
2.12 Biopolímeros.....	32
2.13 Corrosión.....	33
2.14 Formas de corrosión	34
2.14.1 Corrosión generalizada.....	34
2.14.2 Corrosión localizada.....	35
2.15 Recubrimientos	35
2.15.1 Recubrimiento metálico	35
2.15.2 Recubrimiento orgánico.....	36
2.15.3 Recubrimiento inorgánico.....	36
2.16 Diseño del sistema de recubrimiento	36

2.17 Métodos de aplicación	37
2.18 Tipos de secado	37
2.19 Espesor del sistema	38
2.20 Adherencia de los recubrimientos	38
2.21 Aceros.....	38
2.21.1 Clasificación de los aceros.....	38
2.21.2 Corrosión del acero	39
CAPÍTULO 3: TÉCNICAS EMPLEADAS	40
3.1 Técnicas de caracterización.....	40
3.1.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)	40
3.1.2 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS)	41
3.2 Técnicas electroquímicas	43
3.2.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica	43
3.2.2 Ruido electroquímico	45
CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	47
4.1 Extracción y caracterización de limoneno	48
4.1.1 Destilación por arrastre de vapor	48
4.1.2 Preparación de los cítricos.....	49
4.1.3 Caracterización de limoneno	50
4.2 Tratamiento de poliestireno	50
4.3 Posibles aplicaciones	51
4.3.1 Formulaciones prototipo	52
4.3.1.1 Biopolímero	52
4.3.1.2 Limoneno/Poliestireno (Solución cítrica)	53
4.3.1.3 Limoneno/Biopolímero/Poliestireno (Hibrido A)	53
4.3.1.4 Limoneno/Poliestireno/ sin Almidón (Hibrido B)	54
4.3.2 Formación de películas poliméricas	55
4.3.3 Evaluación mecánica de las películas poliméricas	56

4.4 Recubrimientos anticorrosivos	56
4.4.1 Preparación de probetas de acero al carbón	56
4.4.2 Preparación de solución electrolítica.....	57
4.4.3 Preparación de recubrimientos anticorrosivos	57
4.4.4 Pruebas de adherencia.....	57
4.5 Evaluación protectora de los recubrimientos anticorrosivos.....	58
CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
5.1 Extracción y rendimiento del aceite esencial.....	62
5.1.1 Caracterización del limoneno.....	62
5.2 Tratamiento de polímeros	65
5.3 Ensayos de caracterización para los polímeros estudiados	67
5.4 Aplicaciones para el polímero disuelto.....	72
5.4.1 Producción de polímeros	72
5.4.2 Análisis matemático para los ensayos de tracción (obtención de módulo de elasticidad).....	73
5.4.2.1 Ensayos de tracción de biopolímeros.....	73
5.4.2.2 Ensayos de tracción de limoneno/PS (Solución cítrica).....	75
5.4.2.3 Ensayos de tracción de limoneno/biopolímero/PS (Hibrido A).	76
5.4.2.4 Ensayos de tracción de limoneno/PS/ sin Almidón (Hibrido B).....	78
5.5 Análisis estadísticos para los ensayos de tracción.....	94
5.5.1 Medidas de tendencia central	94
5.5.1.1 Medidas de tendencia central- Media (\bar{X}).....	94
5.5.1.2 Medidas de tendencia central-Mediana (Me).....	94
5.5.2 Medidas de dispersión.....	95
5.5.2.1 Medidas de dispersión-Desviación media (DM)	95
5.5.2.2 Medidas de dispersión- Varianza (S^2).....	95
5.5.2.3 Medidas de dispersión- Desviación estándar (S).....	96
5.5.2.4 Medidas de dispersión- Coeficiente de variación (C_v).....	96

5.6 Caracterización de las muestras poliméricas	101
5.7 Evaluación preliminar de limoneno/poliestireno como recubrimiento anticorrosivo del acero al carbono 1018	103
5.7.1 Preparación y caracterización de las probetas metálicas.....	103
5.7.2 Recubrimientos y pruebas de adherencia.....	105
5.7.3 Evaluación electroquímica de limoneno-poliestireno como recubrimiento anticorrosivo de acero al carbono 1018 en NaCl al 3%.....	106
CONCLUSIONES.....	110
ANEXOS	112
BIBLIOGRAFÍA.....	113

Lista de figuras

Figura 2.1 Estructura de los polímeros	10
Figura 2.2 Fuerzas implicadas en los ensayos de tensión.....	12
Figura 2.3 Polimerización de poliestireno.....	19
Figura 2.4 Estructura de estireno.....	10
Figura 2.5 Esquema de generación de productos en el reciclado químico.....	26
Figura 2.6 Países citrícolas.....	28
Figura 2.7 Principales estados productores de cítricos.....	29
Figura 2.8 Estructura cítrica.....	30
Figura 2.9 Estructura del limoneno	31
Figura 2.10 Clasificación de biopolímeros.....	33
Figura 3.1 Espectrofotómetro de infrarrojo	41
Figura 3.2 Espectrofotómetro UV/VIS	42
Figura 3.3 Esquema de Nyquist.....	44
Figura 3.4 Esquema de Bode	45
Figura 4.1 Etapas experimentales	47
Figura 4.2 Diagrama de equipo.....	49
Figura 4.3 Molino para granos.....	49
Figura 4.4 Destilación por arrastre de vapor.....	50
Figura 4.5 Esquema de preparación de biopolímeros.....	52
Figura 4.6 Películas de solución cítrica.....	53
Figura 4.7 Esquema de preparación de polímero híbrido A.....	54
Figura 4.8 Esquema de preparación de polímero híbrido B.....	55
Figura 4.9 Diagrama de muestras.....	55
Figura 4.10 Equipo utilizado para las pruebas mecánicas	56

Figura 4.11 Equipo utilizado para las pruebas electroquímicas de los recubrimientos.....	58
Figura 4.12 Equipo utilizado para las pruebas de ruido electroquímico de los recubrimientos.....	58
Figura 5.1 Espectro IR del limoneno	62
Figura 5.2 Espectro IR combinado	63
Figura 5.3 Espectro UV-Vis del limoneno.....	64
Figura 5.4 Espectro UV-Vis combinado.....	64
Figura 5.5 Disolución de limoneno con: a) bolsa de supermercado; b) envoltura de dulce; c) vaso de unicel; d) tapa; e) botellas; f) popote	66
Figura 5.6 Disolución de poliestireno (PS).....	66
Figura 5.7 Disolución de poliestireno expandido (EPS).....	67
Figura 5.8 IR, a) limoneno; b) bolsa de supermercado (LDPE); c) limoneno/LDPE	68
Figura 5.9 IR, a) limoneno; b) popote (LPDE); c) limoneno/LPDE	68
Figura 5.10 IR, a) limoneno; b) envoltura (celofán); c) limoneno/celofán	69
Figura 5.11 IR, a) limoneno; b) botella (PET); c) limoneno/PET	70
Figura 5.12 IR, a) limoneno; b) tapa (PS); c) limoneno/PS.....	71
Figura 5.13 IR, a) limoneno; b) vaso (EPS); c) limoneno/EPS.....	71
Figura 5.14 preparación de biopolímero.....	73
Figura 5.15 Biopolímero a) sin agitación; b) 3-24 hrs de agitación; c) >48 hrs de agitación	73
Figura 5.16 Medición de tracción de biopolímero.....	74
Figura 5.17 Películas de solución cítrica	75
Figura 5.18 Medición de tracción de limoneno/poliestireno (solución cítrica)....	76
Figura 5.19 Preparación de polímero híbrido A.....	77
Figura 5.20 Polímero híbrido A; a) sin agitación; b) 3-24 hrs de agitación; c) >48 hrs de agitación	77
Figura 5.21 Medición de tracción de polímero híbrido A.....	78

Figura 5.22 Preparación de polímero híbrido B.....	78
Figura 5.23 Polímero híbrido B; a) sin agitación; b) 3-24 hrs de agitación c) >48 hrs de agitación.....	79
Figura 5.24 Medición de tracción de polímero híbrido B.....	79
Figura 5.25 Muestras sin agitación a) biopolímero; b) polímero híbrido A; c) aglutinación de almidón.....	80
Figura 5.26 Curva esfuerzo deformación para biopolímero a) semana 1 de secado; b) semana 2 de secado; c) semana 3 de secado; d) semana 4 de secado	81
Figura 5.27 Curva esfuerzo deformación para Limoneno/PS; a) semana 1 de secado; b) semana 2 de secado; c) semana 3 de secado; d) semana 4 de secado	84
Figura 5.28 Curva esfuerzo deformación para Limoneno/Biopolímero/PS; a) semana 1 de secado; b) semana 2 de secado; c) semana 3 de secado; d) semana 4 de secado	86
Figura 5.29 Curva esfuerzo deformación para Limoneno/Biopolímero sin almidón/PS; a) semana 1 de secado; b) semana 2 de secado; c) semana 3 de secado; d) semana 4 de secado	89
Figura 5.30 Muestra obtenida de los ensayos de tracción (Híbrido B).....	91
Figura 5.31 Espectro IR del Biopolímero.....	101
Figura 5.32 Espectro IR del Limoneno/PS (Solución Cítrica).....	102
Figura 5.33 Espectro IR del Limoneno/Biopolímero/PS (Híbrido A)	102
Figura 5.34 Espectro IR del Limoneno/Biopolímero sin almidón/PS (Híbrido B)	103
Figura 5.35 Composición elemental del acero al carbono 1018; mostrando en el eje Y el porcentaje en peso de cada elemento.....	104
Figura 5.36 Composición elemental del acero al carbono 1018; mostrando en el eje Y el porcentaje en peso de cada elemento.....	104
Figura 5.37 Recubrimientos y tiempos de secado.....	105

Figura 5.38 Pruebas de adherencia a) corte b) colocación de cinta c) remoción de cinta	106
Figura 5.39 Pruebas de ruido electroquímico a) serie de corriente vs tiempo b) serie de voltaje vs tiempo	106
Figura 5.40 Gráfico de Nyquist a) Blanco, Limoneno y Limoneno/PS 1000ppm; b) Limoneno/PS 5000 ppm	108
Figura 5.41 Gráfico de Bode a) Ángulo de fase (recubrimientos) b) Modulo $ Z $ (recubrimientos).	108

Lista de tablas

Tabla 2.1 Plásticos básicos	15
Tabla 2.2 Principales plásticos de ingeniería.....	16
Tabla 2.3 Principales fibras sintéticas	16
Tabla 2.4 Principales tipos de caucho sintético.....	17
Tabla 2.5 Propiedades del poliestireno	21
Tabla 2.6 Código y características de los plásticos para el reciclado.....	23
Tabla 2.7 Capacidad calorífica de plásticos.....	26
Tabla 2.8 Países productores de cítricos.....	27
Tabla 2.9 Distribución porcentual de la producción nacional por especie	28
Tabla 2.10 Propiedades físicas del limoneno.....	32
Tabla 2.11 Biopolímeros y sus constituyentes manométricos.....	33
Tabla 4.1 Cítricos utilizados en la experimentación	48
Tabla 4.2 Polímeros de uso diario	51
Tabla 5.1 Destilación de naranja en diversos disolventes.....	59
Tabla 5.2 Destilación de cítricos en agua	60
Tabla 5.3 Rendimiento de aceite esencial.....	61
Tabla 5.4 Análisis preliminar y ensayos físicos del aceite esencial.....	62
Tabla 5.5 Disolución de polímeros	67
Tabla 5.6 Concentrado de pruebas.....	72
Tabla 5.7 Modulo de elasticidad (E) de los polímeros analizados	92
Tabla 5.8 Resultados numéricos estadísticos representativos.....	97

JUSTIFICACIÓN

A pesar de la idoneidad del Poliestireno para una amplia variedad de aplicaciones, las organizaciones se enfrentan al creciente problema de encontrar métodos alternativos para desechar grandes volúmenes de envases de desecho. Las eliminaciones de estos residuos en el medio ambiente causan contaminación de suelos y cuerpos de agua. Douglas McCauley, profesor de Biología Marina de la Universidad de California, Estados Unidos, menciona “el Poliestireno actúa como una pequeña esponja, recogiendo y concentrando algunos de los contaminantes más dañinos que hay en el océano” [revista, teorema]. Se considera un gran problema debido a su muy baja biodegradabilidad y presencia en grandes cantidades.

En la actualidad los métodos de reciclaje llegan a ser obsoletos y poco redituables utilizando disolventes contaminantes, por tal motivo es indispensable generar métodos más afables al medio ambiente en su reciclaje. Esta investigación busca desarrollar un método amigable con el medio ambiente con el fin de disminuir la contaminación ambiental causada por el Poliestireno expandido utilizando disolventes verdes.

OBJETIVOS

- **Objetivo general**

Encontrar una metodología para el reciclaje de Poliestireno utilizando extractos cítricos como disolventes.

- **Objetivos específicos**

Obtener disolventes verdes a partir de cítricos para disolver Poliestireno.

Encontrar el cítrico con mayor rendimiento de disolvente verde.

Proponer aplicaciones para el Poliestireno reciclado.

Hipótesis

Es posible reciclar Poliestireno utilizando extractos cítricos como disolventes, minimizando el impacto ambiental causado por los residuos de producción.

Alcances

Este proyecto se centra en buscar un método simple, viable y óptimo.

Utilizando desecho cítrico para la obtención de disolventes verdes, esto incluye:

En primer lugar, la obtención del aceite esencial proveniente de cítricos.

En segundo lugar, utilizar el aceite esencia para la disolución de Poliestireno.

Por último, se proponen aplicaciones para la materia obtenida, como la creación de nuevos polímeros y recubrimientos anticorrosivos.

ANTECEDENTES

Los primeros estudios realizados en materia de reciclaje de Poliestireno fueron hechos por Sony Corp., en 1997; con el programa "Orange R-net", en el cual utilizaban el limoneno, un aceite refinado de la cáscara de cítricos como la naranja, mandarina y toronjas, para procesar el poliestireno [1], estableciendo así el primer sistema interno en la industria para regenerar los desechos de plástico (poliestireno) de televisores CRT Sony previamente vendidos, y materiales de empaque de espuma de poliestireno en poliestireno ignífugo de alta calidad que puede ser aprovechado para piezas en los TV LCD BRAVIA de la compañía. En términos de impacto ambiental, se estima que el uso de poliestireno ignífugo reciclado reduce las emisiones de CO₂ entre un 30 y 40% comparado con el uso de materiales nuevos [2].

Al igual que Sony la empresa austriaca Lorenz Schloegl Technik de Pottenstein, desarrolló lo que asegura ser la solución al problema de reciclar residuos de PS. El proceso involucra tres etapas diferentes:

- La unidad de Chipser, de cortado en caliente, produce hojuelas o virutas que pueden ser usadas como materiales de empaque.
- La unidad Styrocut produce gránulos del tamaño de una nuez, que puede ser usados como sustitutos de la grava en aplicaciones de drenaje y como insumo para la tercera etapa del proceso.
- La unidad Styromill convierte el material en gránulos finos, que conservan la estructura de las celdas expandidas, con solo una pequeña abrasión de la superficie, lo cual los hace apropiados para la horticultura o como aditivos en la fabricación de ladrillos [3].

Se han registrado diversos artículos científicos relacionados con el reciclaje de uno de los tipos de poliestireno, como es el caso de poliestireno expandido en los que se encuentran:

- Reciclado de residuos plásticos; publicado en marzo de 2004 por la Revista Iberoamericana de Polímeros.
- Flexural Test On Recycled Polystyrene, publicado en el año 2011 por la editorial ELSEVIER, en su apartado Procedia Engineering.
- Reciclado de poliestireno: obtención de un adhesivo, publicado por la Universidad Nacional Autónoma de México, en el año 2014.
- Recycling plastic used in concrete paver block, publicado en el año 2014 por la revista Internacional de Investigación en Ingeniería y Tecnología.
- Thermal and mechanical properties of gypsum plaster mixed with expanded polystyrene and tragacanth, publicado el 25 febrero de 2017, por la editorial ELSEVIER en la revista Procedia Manufactur.



I. INTRODUCCIÓN

Los polímeros se encuentran presentes en la materia vegetal, animal y mineral, también los podemos encontrar en el cuerpo humano como en el cabello, uñas, tendones y músculos, asimismo, existen objetos hechos en su totalidad o parcialmente de algún polímero [4], estos productos fabricados a partir de materiales poliméricos, desde su creación, han sido una comodidad de la cual hoy en día no podemos prescindir y han tenido un lugar muy especial en la cultura moderna. Materiales como los llamados “plásticos” tienen la capacidad de adaptarse a necesidades técnicas específicas [5]. A pesar de la idoneidad de los mismos para una amplia variedad de aplicaciones, el consumo desmedido comenzó a crear problemas graves de disposición de residuos por lo que las organizaciones se enfrentan al creciente problema de encontrar métodos alternativos para desechar grandes volúmenes de envases [98]; más del 70 % de los residuos plásticos corresponden a Polietileno, Polipropileno, Cloruro de Polivinilo y Poliéstireno [6].

producción del 5 % anual, el 16% son plástico y el 2% de poliéstireno (160,000 toneladas aproximadamente) con un constante incremento en la producción del 5 % anual [7].

El género Citrus, es designado a las especies de grandes arbustos o arbolillos perennes cuyos frutos o frutas de la familia Rutaceae, poseen un alto contenido en vitamina C y ácido cítrico, el cual les proporciona ese sabor ácido tan característico [36].

México es líder en producción de cítricos, al ubicarse como el quinto productor a nivel mundial con el 4.6% del total detrás de China con 21%, Brasil 18%, Estados Unidos con 8% y la India 6%. La citricultura en México es una actividad de gran importancia económica y social: se realiza en poco más de medio millón de hectáreas en regiones con clima tropical y sub-tropical en 23 entidades federativas. De esa superficie, aproximadamente 80% se destina a los denominados cítricos dulces, cuya producción es del orden de 4.9 millones de toneladas por cosecha, principalmente de naranja 83% del total, toronja 8%, mandarina 5% y tangerina 4% [56].

Los desechos de los cítricos como la cáscara o bagazo son utilizados como materia prima para la obtención de aceite esencial principalmente usado en la industria de productos de limpieza del hogar, industria alimentaria y cosmética debido a su aroma agradable.

El limoneno es una sustancia natural que se extrae de las cáscaras de los cítricos y que da el olor característico a los mismos constituye más del 90% del aceite esencial de la corteza cítrica, este compuesto reemplaza a los tóxicos solventes clorados, etilenglicol, metil etil cetona, Xileno, Tolueno, Benceno y Freón [98].

Con esta investigación se pretenden destinar los desechos de poliestireno en un producto útil aprovechando las propiedades que muestra este polímero al momento de ser enviado al flujo de los residuos. Por estas razones es que se muestra una metodología para el reciclado y uso de Poliestireno utilizando limoneno como disolvente. Entre las principales aplicaciones del reciclado obtenido se destacan el uso de recubrimiento anticorrosivo a diferentes concentraciones y la creación de nuevos polímeros.

Se realizaron pruebas mecánicas para considerar el comportamiento del posible polímero frente a los diferentes agentes externos como: acciones mecánicas, temperatura, tiempo de secado y agitación; con el fin de conocer si el polímero es lo suficientemente resistente para un empleo particular o si es lo suficientemente tenaz para aguantar determinados golpes sin romperse. Por otro lado, las pruebas electroquímicas se realizaron para determinar si el reciclado obtenido es posible utilizarse como un recubrimiento en metales, así como las características del mismo.

En cuanto a la estructura de la tesis, en el *Capítulo 1* se señalan los principales acontecimientos que dieron pie a esta investigación, así como el objetivo principal y los objetivos específicos que se tratarán de alcanzar en este estudio; en el *Capítulo 2*, se presenta información bibliografía referente al tema de investigación. El *Capítulo 3*, contiene las técnicas de caracterización empleadas durante la experimentación.; En el *Capítulo 4*, se reportan los detalles y métodos experimentales que fueron utilizados. Continuando con el *Capítulo 5* que se

muestran los resultados; y por ultimo, pero no menos importante el *Capítulo 6* se exponen las conclusiones obtenidos durante la investigación, así como la discusión que se generó a partir de ellos.



II. MARCO TEÓRICO

2.1 POLÍMEROS.

2.1.1 DEFINICIÓN

Los polímeros son moléculas grandes caracterizadas por sus altos pesos moleculares y por la unión repetitiva de varias moléculas pequeñas entre sí, llamadas **monómeros**, unidos con enlaces covalente [8,9]. Su nombre se deriva del griego poli, que significa "muchos", y meros, "partes" [4,10, 11].

Los polímeros pueden ser homopolímeros, que son hechos a partir de unidades de repetición idénticas; o copolímeros, que se obtienen cuando dos o más unidades repetitivas diferentes se dejan polimerizar juntos [4,10].

2.1.2 REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN

Es un proceso químico por el cual, mediante calor, energía mecánica, luz o un catalizador, se agrupan químicamente varias moléculas de un compuesto llamado monómero para formar cadenas de múltiples eslabones, con propiedades distintas a las moléculas de partida [12,13]. En algunos casos la repetición es lineal, en otros sus cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales [8].

Existen dos tipos de polimerización:

- Adición o crecimiento de cadena.
- Condensación o crecimiento por pasos.

La polimerización por crecimiento de cadena se caracteriza porque los intermediarios del proceso (radicales libres, iones o complejos metálicos) son transitorios y no pueden aislarse. La polimerización por pasos se produce por reacciones entre moléculas que tienen grupos funcionales [14].

2.1.3 CLASIFICACIÓN.

Existen diferentes clasificaciones para los polímeros, y algunas de ellas son de acuerdo a su:

- Origen (naturales y sintéticos).
- Estereoquímica (sindiotácticos, isotáticos y atáticos):
- Métodos de síntesis (condensación y adición).

2.1.3.1 ORIGEN (NATURALES Y SINTÉTICOS).

Dependiendo de su origen, los polímeros pueden ser naturales o sintéticos. Los sintéticos contienen normalmente entre uno y tres tipos diferentes de unidades que se repiten, se dividen a su vez en dos categorías según su comportamiento al ser calentados: termoplásticos y termorrígidos. Los primeros al calentarse se ablandan o funden, y son solubles en disolventes adecuados. Están formados por moléculas de cadenas largas, a menudo sin ramificaciones. Los termorrígidos, en cambio, se descomponen al ser calentados y no pueden fundirse ni solubilizarse [14].

Los polímeros naturales o biopolímeros son sustancias provenientes del reino vegetal o animal como la celulosa, almidón, caucho natural, el ADN o las proteínas, presentan estructuras mucho más complejas [15].

2.1.3.2 ESTEREOQUÍMICA (ISOTÁTICOS, ATÁTICOS, SINDIOTÁCTICOS).

En 1953 se anunciaron interesantes avances en la química de los polímeros, y más tarde Karl Ziegler y Giulio Natta explicaron en que forma pueden prepararse los polímeros *estereorregulares* [8].

Al polimerizar el propileno, en presencia de diversos catalizadores como: alquilos de aluminio (ALR_3) y aluros metálicos, se obtiene alguna de las tres formas principales de polímeros:

- Isostática, en la que la configuración en el carbono ramificado es tal que los grupos metilos se encuentran del mismo lado. Este polímero es sumamente cristalino y forma fibras fuertes.

- Sindiotáctica, en la que los grupos metilo alternan de manera regular en la cadena.
- Atáctica, en donde los grupos metilo se disponen al azar a lo largo del polímero, el cual es semejante al caucho y muestra propiedades elásticas [11].

La **Figura 2.1** indica estos tres tipos de polímeros.

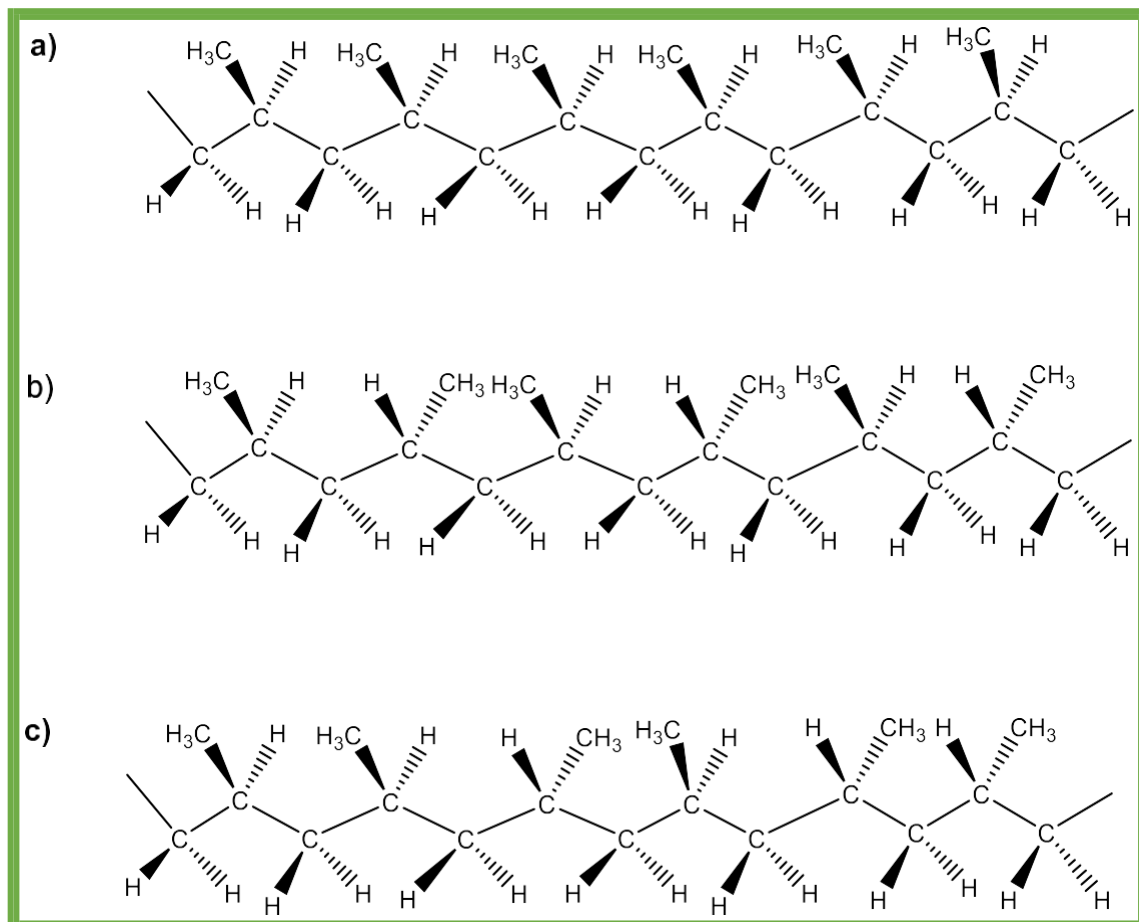


Figura 2.1 Estructuras de los polímeros estereoespecíficos del propeno (propileno): (a) isotático, (b) sindiotático, (c) atático [síntesis y caracterización de los polímeros].

2.1.3.3 MÉTODOS DE SÍNTESIS (ADICIÓN Y CONDENSACIÓN).

Tradicionalmente, los polímeros se han clasificado en dos grupos principales, polímeros de adición y polímeros de condensación. Esta clasificación, propuesta por primera vez por Carothers, se basa en si la unidad repetitiva del polímero contiene los mismos átomos que el monómero [10].

- La *polimerización de adición* o de *reacción en cadena* implica reacciones en cadena en las que el portador de la cadena puede ser un ion o una sustancia con un electrón desapareado llamado radical libre. Un radical libre se forma usualmente por la descomposición de un material relativamente inestable llamado iniciador. El radical libre es capaz de reaccionar para abrir el doble enlace de un monómero de vinilo y adicionarse a él, quedando un electrón desapareado. En un tiempo muy breve muchos más monómeros se suman sucesivamente a la cadena que crece. Finalmente, dos radicales libres reaccionan aniquilando recíprocamente su actividad de crecimiento y formando una o más moléculas de polímero. La mayoría de los plásticos, los elastómeros y algunas fibras se obtienen por la polimerización de radicales libres, este método es el de mayor importancia desde el punto de vista comercial [4,8, 16].
- La *polimerización de condensación* o *reacción por etapas* es por completo análoga a la condensación en los compuestos de bajo peso molecular. En la formación del polímero la condensación tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional mayor, con la posible eliminación de una molécula pequeña como el agua. La reacción continúa hasta que casi la totalidad de uno de los reactivos ha sido utilizada; se establece un equilibrio que puede desplazarse a voluntad a altas temperaturas controlando las cantidades de los reactivos y productos. Las condensaciones más comunes implican la formación de amidas y ésteres. [4,16]

2.2 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS POLÍMEROS.

Los polímeros presentan propiedades químicas, mecánicas, ópticas y térmicas que están estrechamente relacionadas, con su composición, estructura, peso molecular y fuerzas intermoleculares. [17,18]. La modificación de tales características en los polímeros puede mejorar en gran medida sus propiedades a fin de obtener materiales con aplicaciones muy específicas [19].

Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen del peso molecular en un rango muy amplio; todos los polímeros, deben exhibir un rango específico de propiedades mecánicas adecuadas para su aplicación [10,14].

Se han desarrollado una amplia variedad de ensayos mecánicos, los más empleados, junto con el parámetro o propiedad que miden.

2.2.1 ENSAYOS DE TRACCIÓN

Los ensayos de tracción son una medida de la respuesta de un material ante una fuerza que tiende a estirarlo. Este ensayo consiste en someter a una prueba normalizada a un esfuerzo axial de extracción hasta que se produzca la ruptura. De estos ensayos se suele obtener información sobre la resistencia a la tracción, elongación y modulo [20].

2.2.2 ENSAYOS DE FLEXIÓN

La resistencia a la flexión de un material es la capacidad para soportar fuerzas aplicadas en su eje longitudinal. Los esfuerzos incluidos por una carga de flexión son una combinación de esfuerzos de tracción, compresión y cizalla, como se muestra en la **Figura 2.2**. Las propiedades de flexión se calculan referidas al esfuerzo y deformación que se producen en la superficie externa del material empleado.

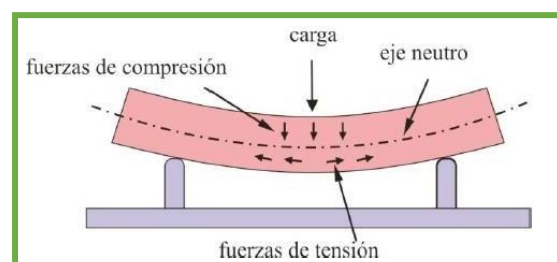


Figura 2.2 Fuerzas implicadas en los ensayos de flexión.

2.2.3 ENSAYOS DE COMPRESIÓN

Los ensayos de compresión se emplean para estudiar el comportamiento del material cuando está sujeto a una carga compresiva a una velocidad de carga relativamente alta y uniforme. Estos ensayos tienen aplicaciones muy limitadas [21].

2.2.4 ENSAYOS DE IMPACTO

Se define resistencia al impacto como la energía absorbida por un material por unidad de área ante un impacto a alta velocidad. La capacidad de absorber energía depende no solo del material, sino también de su forma, tamaño, espesor, etc. [21,22].

2.2.5 ENSAYOS DE FLUENCIA

Los ensayos de fluencia, son ensayos a largo plazo, es decir se realizan durante periodos de tiempo considerables. El ensayo consiste en aplicar una carga fija a una probeta en forma de paralelepípedo y determinar la deformación en función del tiempo hasta que la muestra se rompe o hasta que el incremento de la deformación es muy pequeño. El comportamiento en los ensayos de fluencia varía mucho dependiendo del tipo de probeta, sin embargo, bajo el esfuerzo y temperatura adecuados, todos los materiales poliméricos exhiben un comportamiento característico de fluencia [10,22].

2.2.6 ENSAYOS DE RELAJACIÓN DE ESFUERZOS

Una consecuencia importante de la naturaleza viscoelástica de los polímeros sintéticos, cuando están sujetos a una deformación determinada y esta deformación se mantiene constante, se observa que el esfuerzo necesario para mantener la deformación disminuye con el tiempo. A este fenómeno se le conoce como relajación de esfuerzos y es de vital importancia para el diseño de juntas, precintos y muelles [22].

Los ensayos de fluencia son mucho más frecuentes que los de relajación de esfuerzos, puesto que la forma de realizarlos es más sencilla y en el caso de los de relajación de esfuerzos no existe versión no instrumentada del equipo,

sin embargo, en algunas aplicaciones se hace necesario el empleo de este tipo de ensayos [18].

Estos ensayos proporcionan información sobre tres propiedades mecánicas básicas; rigidez, resistencia a la tracción y tenacidad, de gran utilidad en la mayoría de las aplicaciones de los polímeros [22].

2.3 POLÍMEROS INDUSTRIALES

Se conocen cinco clasificaciones principales en la industria de los polímeros:

- Plásticos
- Fibras
- Caucho (elastómeros)
- Adhesivos
- Recubrimientos

El consumo mundial de polímeros sintéticos es de alrededor de 150 millones de toneladas métricas por año, de las cuales aproximadamente el 56% son de plástico, el 18% de fibras y el 11% de caucho sintético [10].

2.3.1 PLÁSTICOS

La palabra plástico se refiere a una cualidad del material: la plasticidad; hace referencia también al comportamiento mecánico de un material que queda deformado una vez removido el esfuerzo mecánico aplicado [14].

Los plásticos son materiales a los que se les puede dar la forma que se desee, se dividen en dos categorías principales:

- Plásticos básicos
- Plásticos de ingeniería

Los plásticos básicos se caracterizan por su alto volumen y bajo costo. Se utilizan con frecuencia en forma de elementos desechables, como la película de embalaje. En la **Tabla 2.1** se muestran los principales plásticos básicos y sus usos.

TABLA 2.1 Plásticos Básicos

<i>Tipo</i>	<i>Abreviatura</i>	<i>Principales Usos</i>
Polietileno de baja densidad	LDPE	Película de embalaje, aislamiento de cables y alambres, juguetes, botellas flexibles, artículos para el hogar, revestimientos.
Polietileno de alta densidad	HDPE	Aislamiento de botellas, tambores, tuberías, conductos, películas, cables.
Polipropileno	PP	Partes de automóviles y electrodomésticos, muebles, cordeles, correas, alfombras, embalajes de películas
Cloruro de polivinilo	PVC	Construcción, tubería rígida, piso, aislamiento de alambre y cable.
Poliestireno	PS	Embalaje (espuma y película), aislamiento de espuma, electrodomésticos, artículos para el hogar, juguetes.

[10].

Los plásticos de ingeniería tienen un mayor costo y mucho menor volumen, ofrecen infinidad de ventajas, durabilidad y propiedades mecánicas superiores, en muchos casos [10,23]. El plástico de ingeniería se puede utilizar de forma continua a temperaturas de entre 100 °C y 150 °C. En general, este grupo de productos se denomina también termoplásticos técnicos [8,23].

Los plásticos de ingeniería ofrecen:

- Buenas características mecánicas
- Excelente maquinabilidad y estabilidad dimensional
- Buena resistencia química
- Buena resistencia al desgaste

La Tabla 2.2 muestra los principales plásticos de ingeniería.

TABLA 2.2 Principales Plásticos de Ingeniería

<i>Tipo</i>	<i>Abreviatura</i>	<i>Tipo</i>	<i>Abreviatura</i>
Acetal ^a	POM	Poliéster ^c	----
Poliamida ^b	----	Polieteretercetona	PEEK
Poliamida-imida	PAI	Polieterimida	PEI
Poliacrilato		Poliimida	PI
Polibenzimidazol	PBI	Polióxido de fenileno	PPO
Policarbonato	PC	Polisulfona ^d	----

^aNombre común para poliformaldehído.

^bPrincipalmente nylons 6 y 66.

^cPrincipalmente tereftalato de polietileno (PET) y tereftalato de polibutileno (PBT).

^dVarios tipos comercializados [10].

2.3.2 FIBRAS

Las fibras se caracterizan por tener una alta resistencia y módulo, buena elongación (estirabilidad), buena estabilidad térmica (suficiente para soportar el planchado), capacidad de hilado (la capacidad de convertirse en filamentos) y un conjunto de propiedades dependiendo de si se deben usar en textiles, cuerdas y cables, etc.

Las fibras sintéticas se clasifican como celulósicas y no celulósicas. Los principales tipos se describen en la **Tabla 2.3**. En la actualidad, la producción mundial de fibras superó los 30 millones de toneladas métricas por año, y aproximadamente el 50% es sintético. Hay dos principales fibras naturales: algodón y lana. La seda, otra fibra proteica, se produce en sustancias mucho más pequeñas [10].

TABLA 2.3 Principales Fibras Sintéticas

<i>Tipo</i>	<i>Descripción</i>
<i>Celulósicos</i>	
Rayón de acetato	Acetato de celulosa
Rayón o viscosa	Celulosa regenerada
<i>No Celulósicas</i>	
Poliéster	Principalmente tereftalato de polietileno.

Nylon	Incluye nylon 66, nylon 6 y una variedad de otras poliamidas alifáticas y aromáticas.
Olefina	Incluye polipropileno y copolímeros de cloruro de vinilo, con cantidades menores de acrilonitrilo, acetato de vinilo o cloruro de vinilideno (los copolímeros que constan de más del 85% de cloruro de vinilo se llaman fibras de vinilo).
Acrílico	Contener al menos 80% de acrilonitrilo; se incluyen fibras modacrílicas que comprenden acrilonitrilo y aproximadamente 20% de cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno.

[10].

2.3.3 CAUCHOS (ELASTÓMEROS)

Elastómero significa simplemente "caucho". Entre los polímeros elastómeros se encuentran el polisopreno o caucho natural, el polibutadieno, el polisobutileno, y los poliuretanos. La particularidad de los elastómeros es que pueden ser estirados muchas veces su propia longitud, para luego recuperar su forma original sin una deformación permanente. Al estirar el caucho las moléculas son forzadas a alinearse en la dirección en la que se está produciendo el estiramiento. Cuando lo hacen, se vuelven más ordenadas, llegando las cadenas a alinearse tanto como para cristalizar [24]. En la **Tabla 2.4** se muestran los principales tipos de caucho sintéticos.

TABLA 2.4 Principales Tipos de Caucho Sintético

<i>Tipo</i>	<i>Descripción</i>
Estireno-butadieno	Copolímero de dos monómeros en diversas proporciones según las propiedades deseadas, llamado SBR para caucho de estireno-butadieno.
Polibutadieno	Consiste casi en su totalidad en el polímero cis-1,4.
Etileno propileno	A menudo abreviado monómero de etileno-propileno-dieno de puerta EPDM; compuesta principalmente de unidades de etileno y propileno con pequeñas cantidades

	de dieno para proporcionar insaturación.
Policloropreno	Principalmente el polímero trans-1,4, pero también algún polímero cis-1,4 y 1,2; también conocido como caucho de neopreno.
Poliisopreno	Principalmente el polímero cis-1,4; a veces llamado "caucho natural sintético".
Nitrilo	copolímero de acrilonitrilo y butadieno, principalmente este último.
Butilo	Copolímero de isobutileno e isopreno, con solo pequeñas cantidades de este último.
Silicona	Contiene una cadena principal inorgánica de oxígeno alternante y átomos de silicio metilado; también llamado polisiloxano.
Uretano	elastómeros preparados uniendo poliéteres a través de grupos uretano

[10]

2.3.4 RECUBRIMIENTO Y ADHESIVOS

Con el desarrollo de polímeros sintéticos en el siglo XX, la industria de recubrimientos evolucionó desde los primeros barnices sintéticos de poliéster y pinturas introducidos en la década de 1920 a las pinturas de pared de látex interiores más recientes utilizando copolímeros de estireno-butadieno, luego las pinturas de látex exteriores que contienen acetato de polivinilo y éster de poliacrilato.

Desde los primeros usos de betunes, gomas y resinas naturales, incluso sangre. Al igual que los recubrimientos, los adhesivos se desarrollaron con el desarrollo de polímeros sintéticos, en particular los polímeros de fenol-formaldehído y urea-formaldehído, que aún se utilizan ampliamente, especialmente en las industrias de la madera. Luego vinieron los epóxidos y cianoacrilatos. [10].

El uso de adhesivos puede mejorar las propiedades de los materiales o permitir una combinación de diferentes de estas propiedades, como la elaboración de barreras a la humedad, los gases y las bacterias. La propiedad más importante es la adherencia, que es la formación de enlaces electrovalentes o covalentes

entre el adhesivo y el producto. El adhesivo debe tener una elevada fuerza tensil, y debe ser capaz de resistir el impacto, la deformación y la torsión y tener una alta resistencia a la ruptura [14].

2.4 POLIESTIRENO

El poliestireno (PS) es un polímero termoplástico que se obtiene de la polimerización del estireno, la **Figura 2.3** muestra este proceso; es un polímero atáctico y totalmente amorfo, su peso molecular es de 50 000 a 300 000 g/mol. Su temperatura de transición vítrea es de 85 °C, por lo que es rígido y relativamente frágil a temperatura ambiente [26].

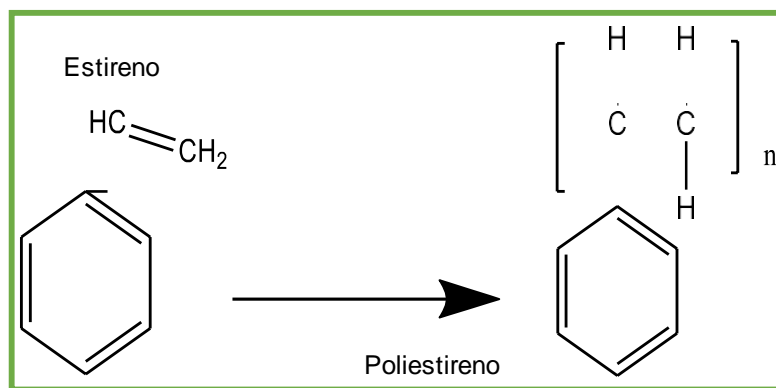


Figura 2.3 Polimerización de poliestireno.

El estireno es un alqueno líquido constituido por un anillo bencénico unido en posición alílica al grupo etilénico (**Figura 2.4**) [25].

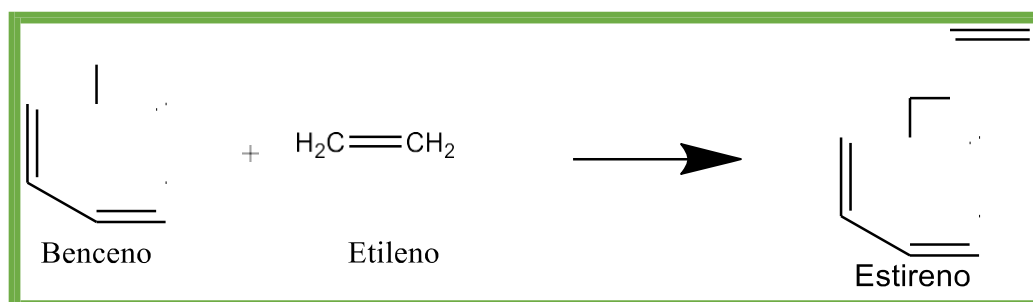


Figura 2.4 Estructura de estireno.

Existen cuatro tipos principales de poliestireno:

- Poliestireno Cristal
 - Poliestireno de Alto impacto
 - Poliestireno Expandido
 - Poliestireno Espumado mediante extrusión [27].
-
- Poliestireno Cristal: el producto de la polimerización del estireno puro se denomina poliestireno cristal o poliestireno de uso general (GPPS General Purpose Polystyrene, siglas en inglés). Es un sólido transparente, duro y frágil. Es vítreo por debajo de 100 °C. Por encima de esta temperatura es fácilmente procesable y puede dársele múltiples formas, es transparente, rígido y quebradizo.
 - Poliestireno de Alto impacto: para mejorar la resistencia mecánica del material, se puede añadir en la polimerización hasta un 14% de caucho (casi siempre polibutadieno). El producto resultante se llama poliestireno de alto impacto (HIPS, High Impact Polystyrene, siglas en inglés). Es más fuerte, no quebradizo y capaz de soportar impactos sin romperse. Su inconveniente principal es su opacidad, si bien algunos fabricantes venden grados especiales de poliestireno impacto translúcido.
 - Poliestireno Expandido: otro miembro de esta familia es el poliestireno expandido (EPS, siglas en inglés). Consiste en 95% de poliestireno y 5% de un gas, generalmente pentano que forma burbujas que reducen la densidad del material. Su aplicación principal es como aislante en construcción y para el embalaje de productos frágiles, muy ligero.
 - Poliestireno Espumado mediante extrusión: a partir de poliestireno cristal fundido se puede obtener, mediante inyección de gas, una espuma rígida denominada poliestireno extrudado (XPS). Sus propiedades son similares a las del EPS, con el cual compite en las aplicaciones de aislamiento, pero a diferencia del EPS, el poliestireno extrudado presenta burbujas cerradas, por lo que puede mojarse sin perder sus propiedades aislantes.

El poliestireno se disuelve en algunos hidrocarburos, como el benceno, tolueno y etilbenceno, y en hidrocarburos clorados como el tetracloruro de carbono, el

clorobenceno, el cloroformo y el cloruro de metileno. Es atacado por y ésteres. El poliestireno tiene una buena resistencia a muchos compuestos químicos ordinarios, como los ácidos débiles, todas las concentraciones de álcalis y soluciones acuosas de muchas sales, sin embargo, es fácilmente atacado por agentes oxidantes [28,29].

2.4.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DEL POLIESTIRENO

El poliestireno (PS) es el tercer termoplástico de mayor uso debido a sus propiedades y a la facilidad de fabricación.

El PS posee baja densidad, estabilidad térmica, y bajo costo. Sin embargo, algunas de sus propiedades físicas pueden ser desfavorables, como el hecho de ser rígido y quebradizo. Posee buenas propiedades eléctricas que lo hacen apropiado para aplicaciones electrónicas, absorbe poca agua, lo que le permite que sea un buen aislante eléctrico. Posee una resistencia moderada a los productos químicos [30].

En la **Tabla 2.5** se muestran las propiedades típicas del poliestireno [[8,31,32].

Tabla 2.5 *Propiedades del Poliestireno.*

Propiedades	Rango
Temperatura de transición vítrea (T _g)	85°C a 100°C
Solubilidad	18.6 (MJ/m ³) ^{0.5}
Densidad (Kg/m ³)	Nominal 25 Minima 22
Punto de fusión	240 °C
Absorción de agua (ASTM)	0.03-0.1
Módulo de Young (E)	3000-3600 MPa

2.4.2 APLICACIONES DEL POLIESTIRENO

Las aplicaciones principales del PS alto impacto y el PS cristal son la fabricación de envases mediante extrusión-termoformado. El poliestireno cristal se utiliza también en moldeo por inyección allí donde la transparencia y el bajo costo son importantes. Ejemplos de aplicaciones en poliestireno cristal son

vasos inyectados, estuches de CD, artículos de librería (reglas, escuadras, bandejas) entre otros. Algunos ejemplos de inyección en alto impacto comprenden carcasas de televisores, impresoras, puertas e interiores de frigoríficos, maquinillas de afeitar desechables, juguetes. La forma expandida (poliestireno expandido) se utiliza como aislante térmico y acústico y es ampliamente conocido bajo diversas marcas comerciales (Poliexpan, Telgopor, Emmedue, etc.). Por sus propiedades, también se emplea en diversos casos en la indumentaria deportiva, por sus propiedades ligeras y amortiguadoras, se usa en la fabricación de cascos de ciclismo. También se moldean vasos aislantes que mantienen las bebidas con su temperatura adecuada largo tiempo por su capacidad aislante. Otra aplicación muy importante, es en la producción de espumas rígidas (poliestireno espumado o XPS). Estas espumas XPS, se utilizan, para las bandejas de carne de los supermercados, así como en la construcción como aislamiento térmico en techos y en suelos debido a su mayor resistencia mecánica, y también como alma en paneles. Su uso más específico es el de aislante térmico en membranas, donde el aislamiento térmico se coloca encima del impermeabilizante, protegiéndolo de las inclemencias del tiempo y alargando su vida útil [17.56].

2.5 LOS PLÁSTICOS Y LA CONTAMINACIÓN




Una de las características principales de los polímeros sintéticos es su durabilidad. Pero en esta era de conciencia ambiental, la durabilidad también puede ser una maldición [libro azul], materiales como los plásticos tienen la capacidad de adaptarse a necesidades técnicas específicas, con un constante incremento en la producción de estos [33]. Se ha reportado que en el 2010 la producción mundial de plásticos fue de $2,65 \times 10^{11}$ kg, con una tendencia a aumentar un 5 % por año [34], siendo solo reciclado del 2-10% a nivel mundial [libro azul-46]. Más del 70 % de los residuos plásticos corresponden a Polietileno, Polipropileno, Cloruro de Polivinilo y Poliestireno [35].





A medida que la población mundial continúa creciendo a una tasa casi desmesurada, aumentando los requerimientos energéticos y la demanda de productos para consumo final; el reciclaje se torna una práctica casi obligada [tesis muy importante].

Para ayudar a esta misión, la Sociedad de la Industria Plástica, (SPI, por sus siglas en inglés), desarrolló un sistema de identificación de polímeros en 1988. La SPI en conjunto con ASME lanza en 2010 la norma ASTM D7611/ D7611M-10, sobre la práctica estándar para etiquetar artículos manufacturados de plástico para su correcta identificación [36].

La **Tabla 2.6** muestra los códigos de reciclado universalmente aceptados y reúne las principales características y usos de los materiales que se reciclan.

TABLA 2.6 Código y características de los plásticos para el reciclado

Código de reciclaje	Propiedades	Aplicaciones del envasado	Aplicaciones para el reciclado
	<p>Polietileno tereftalato (PET, PETE), también referido genéricamente como poliéster. Transparencia, buenas propiedades como barrera al gas y la humedad, dureza y resistencia al calor. Se hunde en el agua, por lo que se separa del PE porque esta última flota.</p>	<p>Botellas de refresco y especialmente de agua, así como otros envases de productos perecederos como mantequilla, salsas, comida precocinada para horno.</p>	<p>Sobre todo, en la elaboración de textiles y textiles no tejidos (filtros y forro polar), moquetas, fibras de relleno para almohadas y acolchados diversos, cintas de audio/video, geotextiles.</p>
	<p>Polietileno de alta densidad PEAD (HDPE, High Density Polyethylene). Rigidez, resistencia al ataque químico y a la humedad, permeabilidad al gas, facilidad de procesados. El PEAD pigmentado tiene mayor resistencia a la fractura que el no pigmentado.</p>	<p>Botellas de leche, zumo, cosméticos, detergentes, bolsas de envase.</p>	<p>Botellas de detergente, aceite para automoción, tuberías, macetas, cubos, perfiles y sustituto de madera: bancos, suelos, vallas, etc.</p>
	<p>Cloruro de polivinilo (PVC). Excelente resistencia al ataque químico, a la exposición solar y a la intemperie, al calor, buen aislante y gran resistencia mecánica. Transparencia y facilidad de mezclado con otros componentes. Lo hay flexible y rígido en función de las aplicaciones a la que se destina.</p>	<p>El rígido, se usa en botellas y todo tipo de envase transparente, tuberías, carpintería para construcción y reversos de maquetas. El flexible se usa en blíster, film (bolsas de sangre y accesorios de oficina) tubos de aplicación en medicina, recubrimiento de cables,</p>	<p>Alfombrillas, tuberías, panelado (estanterías de poca calidad de diseño), pavimentos, cajas eléctricas, conos y elementos variados.</p>

		pavimentos sintéticos, piel sintética, pinturas y recubrimientos. En general, aplicaciones que requieren buenas propiedades aislantes y resistencia al calor.	
	PEBD, polietileno de baja densidad (LDPE, Low Density Polyethylene). Químicamente similar al HDPE, pero menos denso y más flexible, lo que determina sus aplicaciones. Resistencia, transparencia media, flexibilidad, barrera a la humedad, facilidad de procesado y sellado.	Tapas flexibles para envase, botellas flexibles, film para todo tipo de bolsas.	Envoltorios para transporte, cubos, macetas, perfiles y sustituto de madera.
	PP, polipropileno. Buena resistencia química, alto punto de fusión y por lo tanto resistencia al calor, dureza y resistencia, barrera a la humedad.	En aplicaciones tanto flexibles como rígidas que se requiera resistencia al calor, como componentes para automoción, contenedores de líquidos calientes. También en fibras, botellas de productos variados.	Carcasas de baterías de vehículos, luces de señalización, fibras de escobas y cepillos. Rejillas y rastrillos o herramientas y piezas de fricción, bandejas, palets.
	PS, poliestireno. Puede ser rígido o expandido (EPS). Gran transparencia, propiedades aislantes y facilidad de procesado. Versátil, con punto de fusión relativamente bajo y frágil.	Expandido: envase de protección, bandejas y vasos desechables, aislante en construcción. Rígido: cajas, tapas y contenedores, como cajas de CD, vajilla y cubertería desechable.	Interruptores eléctricos, aislante térmico, material de oficina rígido, perchas de ropa. El expandido se usa como aislante en construcción y embalaje de protección en aplicaciones de mejor calidad de diseño.
	Utilizado para materiales distintos a los anteriores o para mezclas complejas o Composites en los que los materiales anteriores no son claramente predominantes.	Todo tipo de aplicaciones.	Aplicaciones en las que no se requiera pureza del material reciclado, como perfiles sustitutos de madera. Los materiales reforzados con fibra no se reciclan.

[38].

2.6 MÉTODOS DE RECICLAJE

Se han desarrollado varias técnicas de reciclaje de los residuos plásticos, ofreciendo características significativas y específicas estas pueden clasificarse como:

- Reciclaje físico o mecánico
- Reciclaje químico
- Reciclado energético

2.6.1 RECICLADO FÍSICO O MECÁNICO

Consiste en una serie de operaciones, comenzando con la clasificación de los desechos plásticos de acuerdo con el tipo de polímero y/o color [39], siguiendo con la trituración y lavado para ser utilizado como materia prima para la fabricación de nuevos plásticos [40].

2.6.2 RECICLADO QUÍMICO

El reciclado químico consiste en la transformación de largas cadenas poliméricas [40], usando diferentes solventes adecuados a la polaridad de la molécula [41], en un proceso en el que a partir de los residuos postconsumo se llega a la obtención de los monómeros de partida o a otros como gas de síntesis y corrientes hidrocarbonadas, que serán transformados posteriormente en plásticos o bien en otros derivados [42].

El reciclado químico puede ser definido ampliamente como la reacción reversible de la polimerización hacia la recuperación de las materias primas, **Figura 2.5.**

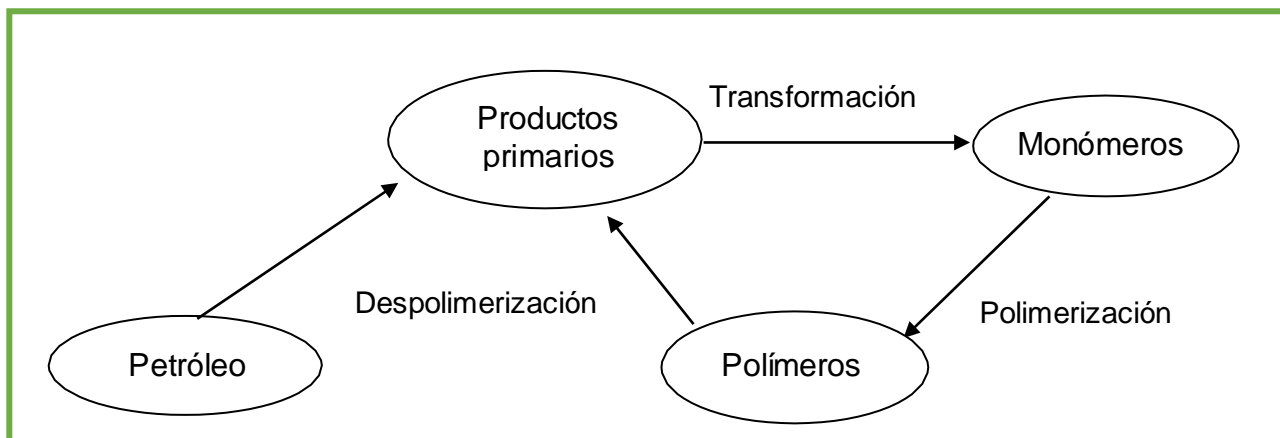


Figura 2.5 Esquema de regeneración de productos en el reciclado químico.

2.6.3 RECICLADO ENERGÉTICO

Consiste en la combustión controlada de los plásticos y envases con el objeto de utilizarlos como combustibles aprovechando su alto poder calorífico [42]. Los plásticos al ser compuestos hidrocarbonados arden, poseyendo una capacidad calorífica similar a la del gas natural como puede apreciarse en la **Tabla 2.7** [43].

TABLA 2.7 Capacidad Calorífica de Plásticos [42].

Material	Potencia Calorífica (Kcal/kg)
Policloruro de vinilo (PVC)	4500
Polietilentereftalato (PET)	5500
Poliestireno (PS)	9500
Polietileno (PE)	10200
Polipropileno (PP)	10500

2.7 CÍTRICOS

Los cítricos son los frutos de una familia de árboles, del género Citrus, de hoja perenne y flores muy aromáticas. Se caracterizan fundamentalmente por sus frutos grandes que contienen cantidades abundantes de ácido cítrico, $C_3H_4OH(COOH)_3$, el cual les proporciona el característico sabor ácido[enciclopedia]. Las especies más comunes son: naranja, limón, mandarina y toronja [cítricos muy importantes], que además de contener vitamina C

contienen sales minerales, potasio, calcio, fósforo, hierro, magnesio, vitaminas A, B1 y B2. [44].

De acuerdo a la FAO (Organización para la Agricultura y Alimentación), para el año 2013 la superficie mundial plantada con cítricos fue de 8.3 millones de hectáreas, representando una producción mundial de cítricos para dicho año de 123.8 millones de toneladas, correspondiendo el 58% a naranjas, 23% a mandarinas, 12% a limones y 7% a toronjas. En el caso de cítricos dulces (naranja, toronja y mandarina) se registra una superficie mundial de 7.3 millones de hectáreas que producen 108.6 millones de toneladas. Actualmente, la mayor parte de la cosecha de cítricos proviene de un pequeño grupo de 10 países que representan el 77% de la producción, donde actualmente China y Brasil lideran produciendo el 42%, ocupando México la cuarta posición después de los Estados Unidos de America [45].

La **Tabla 2.8** y la **Figura 2.6** muestran los principales países citrícolas del mundo [46].

TABLA 2.8 Países Productores de Cítricos.

Principales países productores de cítricos, 2001	
Naranjas	Brasil, Estados Unidos, México, China, España, Irán, Egipto, Paquistán.
Pequeños cítricos	China, España, Japón, Brasil, Irán, Tailandia, Estados Unidos, Italia, Turquía.
Limones y limas	México, India, Argentina, Iran, España, Estados Unidos, Italia.
Toronjas / pomelos	Estados unidos, China, Israel, Cuba, México, Sudáfrica.

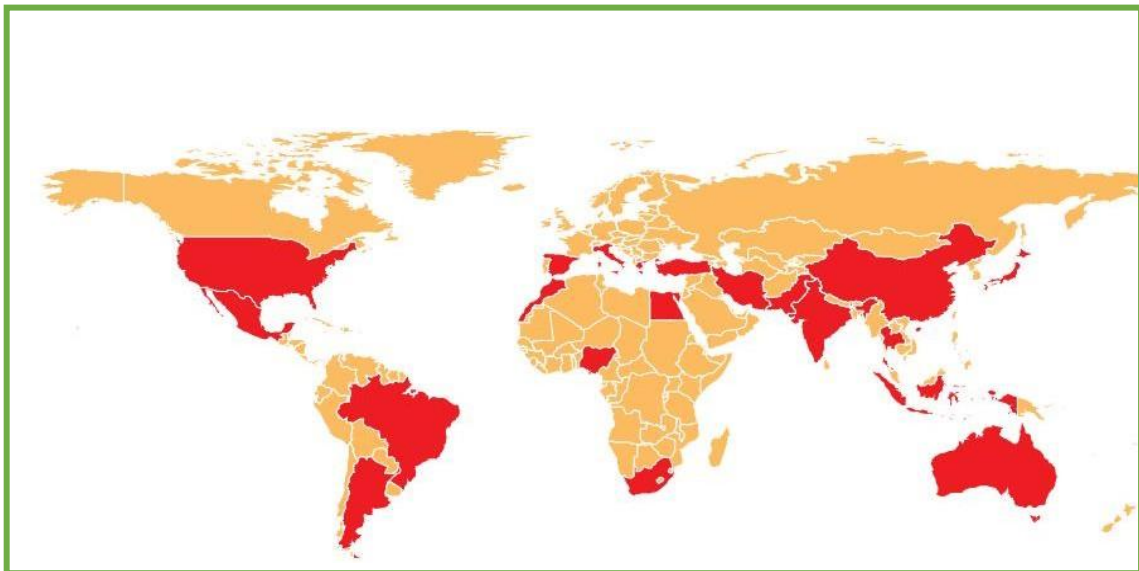


Figura 2.6 En rojo, principales países cítricos.

2.8 CITRICULTURA MEXICANA

Los cítricos son frutos de alto consumo en México y uno de los principales productos de exportación [47], en el año 2013 la superficie establecida en México fue alrededor de las 560 mil Ha, siendo la naranja el cítrico con mayor superficie al abarcar el 60% del total, en segundo lugar, se encuentran los limones y limas con una participación del 31%, y el 9% restante corresponden a superficies de mandarina y toronja [45]. La **Tabla 2.9** muestra la distribución porcentual de la producción nacional por especie.

TABLA 2.9 *Distribución Porcentual de la Producción Nacional por Especie [48].*

Cultivo	2013 Ha	Part. %
Naranja	334,249	59.6
Limón y Lima	171,132	30.6
Mandarina	37,189	6.6
Toronja	17,807	3.2
Total	560,377	100.0

El 63% de la superficie cítrica, como se observa en la **Figura 2.7**, se cultiva bajo condiciones de temporal ubicándose principalmente en los estados de Veracruz, San Luis Potosí, Puebla, Oaxaca y Tabasco, mientras que el 37% de

la superficie se cultiva bajo condiciones de riego preponderantemente en los estados de Michoacán, Tamaulipas, Nuevo León, Colima, Yucatán y Veracruz. [45].

En México la mayor parte de la producción de cítricos es consumida en el mercado interno, principalmente para la elaboración de jugos caseros [cítricos] además se producen aceites esenciales, pulpa congelada y cáscara deshidratada [cítricosofe]. En cuanto a la producción comercializada fuera del país, el principal destino de exportación es Norteamérica, y a algunos países de Sudamérica. La gran mayoría de las exportaciones es en forma de jugos y gajos envasados, y en menor grado fruta fresca empacada. Se estima que solo el 25% de la fruta producida se industrializa [45,48].



Figura 2.7 Principales estados productores de cítricos.

2.9 ESTRUCTURA DE LAS ESPECIES CÍTRICAS

El fruto cítrico es una baya especializada llamada hesperidio, un fruto dividido en varias secciones o segmentos, como se aprecia en la **Figura 2.8**, cada uno de ellos envuelto por una membrana [49].

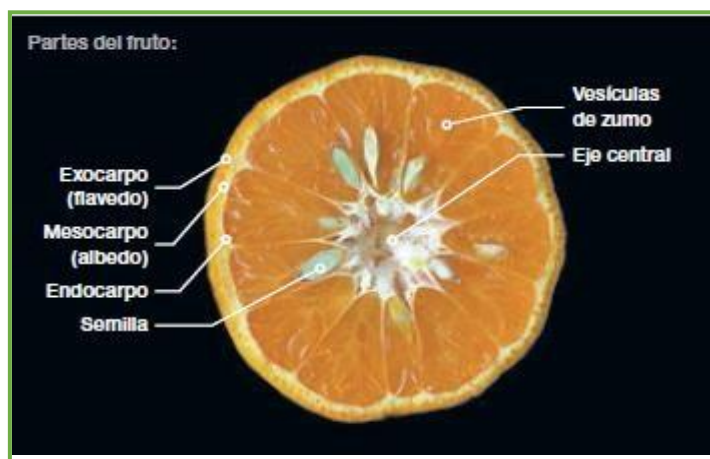


Figura 2.8 Partes del fruto cítrico.

El endocarpo es la parte comestible del cítrico, compuesta por los sacos de zumo o vesículas, estructuras normalmente delgadas y filamentosas que contienen mayoritariamente azúcares, ácidos orgánicos y agua [49].

El flavedo o epicarpio es la parte externa de la naranja que le da el color característico, en esta parte se encuentran los pigmentos carotenoides, vitaminas y los aceites esenciales [50].

En general, la composición de la cáscara de naranja es: 16.90% de azúcar, 3.75% almidón, 9.21% celulosa, 10.50% hemicelulosa, 0.85% lignina, 42.50% pectinas, 3.50% cenizas, 6.50% de proteína y 4.80% de aceite esencial [51].

La parte blanca de la “cáscara”, también llamada mesocarpo se encuentra la pectina, protopectina, flavonoides, aminoácidos, vitaminas, celulosas y carbohidratos solubles [50].

2.10 NATURALEZA QUÍMICA DE LOS ACEITES ESENCIALES

Desde tiempos muy remotos el hombre ha aislado compuestos orgánicos de las plantas. Al calentar ligeramente algunos materiales vegetales y sometiéndolos a destilación con vapor, es posible obtener mezclas de compuestos aromáticos, conocidos como “aceites esenciales” [50], que son las fracciones líquidas volátiles que contienen las sustancias responsables del aroma de las plantas y que son importantes en la industria cosmética, de alimentos y farmacéutica [52].

El documento ISO/DIS 9235.2 de la Organización Internacional de Normas (ISO) define a un aceite esencial, correspondiente a materias primas aromáticas naturales, como: “Producto obtenido a partir de materias primas vegetales, ya sea por destilación con agua o vapor, o desde el epicarpio de los frutos cítricos mediante un proceso mecánico, o por destilación seca”.

Los constituyentes más importantes de los aceites esenciales son los compuestos conocidos como terpenos [torres-ro], siendo su unidad básica el isopreno de cinco carbonos (2-metilbutadieno-1,3) [11].

En muchos terpenos las unidades de isopreno están enlazadas en anillos, como es el caso del D-limoneno. Como se observa en la **Figura 2.9** el limoneno posee diez carbonos.

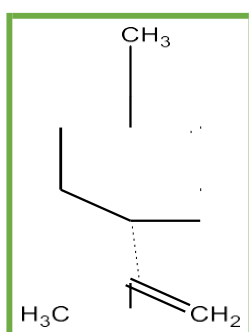


Figura 2.9 Estructura del d-limoneno.

El aceite esencial de los frutos cítricos tiene como componente mayoritario el limoneno con un porcentaje del 90% [54], en menor proporción poseen una gran cantidad de terpenos [55] como: trans-dihidrocarvona (1.78%), trans-p-metano (1,66%), carfeno (1,62%) dihidromircenol (0,45%), isocitroneleno (0,43%), por mencionar algunos [54].

Su aroma a cítrico y dado que su composición principalmente es de hidrocarburos terpénicos, convierten al aceite esencial de las frutas cítricas en una sustancia vulnerable a la oxidación, esta reacción es la responsable de otorgar al producto un aroma rancio [56].

2.11 LIMONENO

En la búsqueda actual por obtener solventes más amigables con el ambiente se ha encontrado que el limoneno esta entre los disolventes que se pueden utilizar para sustituir hexano y los hidrocarburos halogenados, tiene casi la

misma solubilidad del tolueno a temperatura ambiente, ya que ha sido sugerido como una alternativa verde muy valiosa [57] por ser un compuesto biodegradable, además que se considera un agente de transferencia de calor limpio y ambientalmente inocuo [58].

El limoneno es un líquido incoloro o amarillo pálido con un aroma cítrico. En la **Tabla 2.10** se enlistan las propiedades físicas del limoneno [59].

TABLA 2.10 *Propiedades Físicas del Limoneno.*

Punto de ebullición	178°C
Punto de fusión	-74°C
Densidad relativa (agua = 1)	0.84
Solubilidad en agua: a 25 °C	Muy escasa
Presión de vapor, kPa a 20°C	0.19
Densidad relativa de vapor (aire = 1)	4.7
Punto de inflamación:	48°C
Temperatura de autoignición	237°C

2.12 BIOPOLÍMEROS

De forma general un biopolímero es una macromolécula que es sintetizada mediante algún proceso biológico. Las proteínas, el ADN y los polisacáridos con los biopolímeros más importantes [60].

Los biopolímeros tienen propiedades fisicoquímicas y termoplásticas iguales a las de los polímeros fabricados a partir de petróleo [61], por lo que una característica fundamental es su degradación en lapsos de tiempos cortos, desde semanas a pocos meses [62], proceden de recursos renovables y se pueden clasificar según su fuente (**Figura 2.10**):

- Polímeros basados en recursos renovables (almidón y celulosa).
- Polímeros biodegradables basados en monómeros bioderivados (aceites vegetales y ácido láctico)
- Biopolímeros sintetizados por microorganismos (polihidroxicanoatos (PHA)) [63,64].

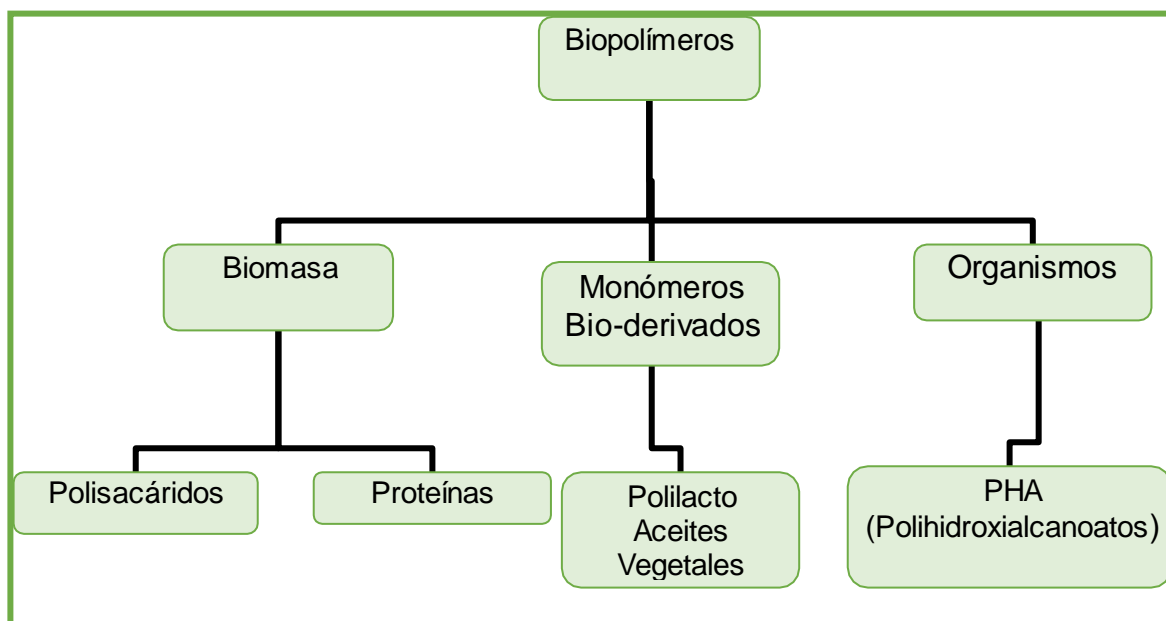


Figura 2.10 Clasificación de los biopolímeros.

Las formas activas de los monómeros de las principales clases de biopolímeros se muestran en la **Tabla 2.11**[65].

TABLA 2.11 *Biopolímeros y sus Constituyentes Manométricos* [60].

Biopolímero	Monómero constituyente	Forma activa del monómero
Proteína	Aminoácidos	Aminoacil-tRNA
Ácido nucleico	Nucleósidos monofosfato	Nucleósidos trifosfato
Polisacárido	Azucres	Azúcar-nucleósidos difosfato

2.13 CORROSIÓN

En el mundo actual el problema de la corrosión es una de las causas que afectan severamente al desarrollo de la economía global [66].

El proceso de corrosión se define como la destrucción o deterioro de materiales metálicos por tratar de alcanzar su estado natural [66] debido a su reacción con el medio ambiente [67].

La fuerza conductora que causa que un metal se oxide es consecuencia de su existencia natural formando compuestos (óxidos, sulfuros, sulfatos, carbonatos,

etc.) con otros elementos [corrosión y protección metálica]. Para alcanzar el estado metálico, es necesario que el metal absorba y almacene una determinada cantidad de energía, la cual le permitirá el posterior regreso a su estado original a través de un proceso de oxidación (corrosión).

La cantidad de energía, varía de un metal a otro y es relativamente alta para metales como el magnesio, el aluminio y el hierro y relativamente baja para el cobre y la plata. El orden de requerimiento de energía para convertir minerales en sus metales es [68]



Por lo anterior, la corrosión es un proceso electroquímico, que involucra reacciones químicas y un flujo de electrones [69].

2.14 FORMAS DE CORROSIÓN

Existen dos tipos generales de formas de corrosión, la corrosión **uniforme** o **generalizada**, que ocurre sobre toda la superficie del material de forma homogénea, y la corrosión **localizada**, manifestada en zonas específicas en el material [70].

2.14.1 CORROSIÓN GENERALIZADA Ó UNIFORME

La *corrosión generalizada*, también nombrada como *corrosión uniforme*, ocurre mediante un proceso de desgaste uniforme del metal [tecnología uabc]. Este tipo de corrosión es el que mayor pérdida de material provoca, pero es relativamente fácil de predecir y controlar, por lo que un accidente producido por este es de rara ocurrencia [71]

La velocidad de corrosión para estos casos, es altamente influenciada por la existencia de impurezas y fases distintas en el material, ya que estas inducen a una variación en la energía potencial, formando electrodos a pequeña escala, propiciando el proceso de corrosión [72].

2.14.2 CORROSIÓN LOCALIZADA

La corrosión localizada se produce cuando las áreas anódica (de oxidación) y catódica (de reducción) están separadas unas de otras dando lugar a la disolución del metal en un área restringida [73], se caracteriza por una elevada velocidad de disolución en lugares discretos de su superficie. Este tipo de corrosión representa un mayor riesgo debido a su difícil detectabilidad ya que se manifiesta en zonas específicas en el material, determinadas tanto por la naturaleza del material, la geometría de este, y las condiciones del medio al que se somete [71].

Otras formas de corrosión localizada son: corrosión en resquicios (tiene lugar en zonas con acceso restringido de oxígeno, exfoliación, corrosión bajo tensión, corrosión intergranular y ataque selectivo [70].

2.15 RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos anticorrosivos son los principales componentes de los sistemas de protección metálica alcanzando un notable desarrollo en los últimos tiempos [74]; teniendo como principio esencial de acción aislar o separar al metal del medio corrosivo [75].

Los recubrimientos pueden ser de distinta naturaleza como: metálicos, orgánicos e inorgánicos [75].

2.15.1 RECUBRIMIENTOS METÁLICOS

Los recubrimientos metálicos protegen al metal utilizando una capa de otro metal lo más compacta y adherente posible [74].

Estos recubrimientos pueden dividirse en activos y nobles. Los primeros son aquellos que poseen un potencial estacionario más negativo que el del metal base (a proteger) en el medio corrosivo, mientras que los nobles son los que presentan una condición contraria. Desde el punto de vista anticorrosivo estos recubrimientos se aplican según el medio al que se expondrán [76].

2.15.2 RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS

Los recubrimientos orgánicos son polímeros y resinas producidas en forma natural o sintética, generalmente formulados para aplicarse como líquidos que se secan o endurecen como películas de superficies delgadas [77]; son los más variados y difundidos, se caracterizan por su buena resistencia ante la acción de los electrolitos [78].

Estos recubrimientos se usan donde los metales fallan con mayor frecuencia y entre los más importantes encontramos: los asfálticos y bituminosos, las grasas, los aceites y otros compuestos de conservación, los plásticos y resinas, las gomas y las pinturas [76].

2.15.3 RECUBRIMIENTOS INORGÁNICOS

Los recubrimientos inorgánicos proporcionan acabados tersos y duraderos [77], se utilizan para aplicaciones en corrosión como recubrimientos de barrera [69]; estos se caracterizan por su elevada resistencia a la acción de los agentes químicos y por una extraordinaria resistencia al calor. Sus componentes principales son los óxidos metálicos, pero especialmente la sílice; por esta razón son utilizados cuando se requiere operar con reactivos altamente corrosivos. Como ejemplo de ellos se pueden citar los esmaltes vítreos, porcelanas y otras cerámicas como lozas antiácido, cementos comunes y especiales, masillas inorgánicas, ladrillos refractarios y de grafito [76].

2.16 DISEÑO DEL SISTEMA DE RECUBRIMIENTO

Por lo general en la protección por recubrimientos orgánicos no se emplea una única capa de pintura sino un conjunto de ellas con una función específica, constituyendo lo que se denomina *sistema de recubrimiento* [74].

Estos sistemas se componen por lo general de dos o tres capas que son:

- **Imprimación.** Es la primera capa de pintura en contacto directo con el sustrato metálicos. Constituye la base del sistema de pintura y actúa en ocasiones sellando la superficie. Su función es servir de anclaje para las siguientes capas y evita la oxidación en sustratos metálicos. Posee bajo espesor y debe ser capaz de asegurar una buena adherencia, de proteger y retardar el proceso de corrosión [74,78].

- Capa intermedia o relleno. Se aplica sobre la imprimación, con el propósito de aumentar el espesor del recubrimiento anticorrosivo y conferir uniformidad al sustrato para garantizar mayor durabilidad [74,77].
- Acabado. Es aplicado como última capa del sistema, al estar en contacto directo con el medio ambiente, es responsable de la resistencia a los agentes atmosféricos. También deberá cumplir exigencias estéticas tales como buena retención de color y brillo [77].

2.17 MÉTODOS DE APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos anticorrosivos han sido desarrollados para brindar protección ante la oxidación de los metales; para su correcta aplicación se deben tener en cuenta; las condiciones meteorológicas ambientales, composición de la mezcla, tiempos de secado, intervalos de aplicación entre capas, espesor óptimo por capa y continuidad del recubrimiento, este último debido a que es casi imposible obtener películas libres de microporos que pueden actuar como zonas anódicas con relación al resto de la superficie[74].

La aplicación de dichos recubrimientos se lleva a cabo normalmente mediante brocha, pistola o pincel. En circunstancias especiales será necesario recurrir a los procedimientos de inmersión o aplicación a espátula y a la pulverización hidráulica [79].

2.18 TIPOS DE SECADO

La transformación de la película líquida aplicada sobre una superficie puede involucrar dos tipos de secado; secado físico (evaporación de solventes) y químico (a través de reacciones químicas.), clasificándose en: [80].

- Secado a temperatura ambiente, también llamado secado al aire.
- Secado a temperaturas generalmente entre 100 y 200 °C.
- Secado por evaporación de disolventes.
- Secado por radiación (infrarrojo ó UV).
- Secado oxidativo.
- Secado por reacción química [80].

2.19 ESPESOR DEL SISTEMA DEL RECUBRIMIENTO

El espesor de un recubrimiento orgánico es el parámetro más intrínsecamente relacionado con el efecto barrera que posee las pinturas con relación al ambiente en que están expuestas. El grado de permeabilidad puede reducirse notablemente mediante la aplicación de un recubrimiento con suficiente espesor, obtenido por la aplicación de capas sucesivas de pintura, dado que su conjunto reduce la existencia de microporos, poros u otros vacíos que exhiben todos los recubrimientos [74,80].

2.20 ADHERENCIA DE LOS RECUBRIMIENTOS

La adherencia es una característica fundamental de los recubrimientos, la pérdida de esta puede deberse al proceso de envejecimiento que ocurre durante la exposición del sistema. La presencia de contaminantes tales como el agua, aceites, grasas y una mala preparación del sustrato metálico, serán decisivos en la falta de adhesión [81].

La naturaleza de los componentes poliméricos de la película determinará la fuerza de adhesión de la película [80].

2.21 ACEROS

El acero es una aleación formada de hierro (Fe) y una pequeña cantidad de carbono (C) que oscila entre 0.05 % a 2.00 % en masa, y otros elementos en menor proporción como el silicio (Si), manganeso (Mn), cromo (Cr), entre otros. Presentando mayor resistencia, elasticidad y dureza que el hierro puro.

En base al contenido de carbono, las aleaciones de hierro-carbono se clasifican en:

- Aceros: hasta un 2.11 % en masa de carbono.
- Fundiciones: más de un 2.11 % hasta 6.69 % en masa de carbono [82].

2.21.1 CLASIFICACIÓN DEL ACERO

Los diferentes tipos de acero se clasifican de acuerdo a los elementos de aleación :

- Acero al carbono

Más del 90% de todos los aceros son aceros al carbono. Estos aceros contienen diversas cantidades de carbono y menos del 1,65% de manganeso, el 0,60% de silicio y el 0,60% de cobre.

- Aceros aleados

Estos aceros contienen una proporción determinada de vanadio, molibdeno y otros elementos, además de cantidades mayores de manganeso, silicio y cobre que los aceros al carbono normales.

- Acero de baja aleación ultrarresistente

Los aceros de baja aleación son más baratos que los aceros aleados convencionales ya que contienen cantidades menores de los costosos elementos de aleación. Sin embargo, reciben un tratamiento especial que les da una resistencia mucho mayor que la del acero al carbono.

- Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables contienen cromo, níquel y otros elementos de aleación, que los mantienen brillantes y resistentes a la herrumbre y oxidación a pesar de la acción de la humedad o de ácidos y gases corrosivos; mantienen su resistencia durante largos periodos a temperaturas extremas [83].

2.21.2 CORROSIÓN DEL ACERO

En la corrosión del acero, los átomos de hierro son oxidados transformando la red del metal como iones, y creando un exceso de electrones en la superficie, produciendo una reacción de reducción [84]; originado por la continua exposición a los factores climáticos que alteran la composición eléctrica del metal, logrando un deterioro en las moléculas y partículas [85].



III. TÉCNICAS EMPLEADAS

3.1 Técnicas de Caracterización

Las técnicas de caracterización son herramientas valiosas que proporcionan conocimiento sobre la estructura del material, su composición química y sobre sus posibles formas de reaccionar [84], a partir de la interacción de una señal utilizando solo una porción del material.

Aunque existe una gran variedad de técnicas usadas para la caracterización de compuestos, presentaremos una breve descripción de las técnicas empleadas en la presente tesis, espectroscopia de absorción de infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR), y espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS).

3.1.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR).

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier permite la localización e identificación de todos los grupos funcionales, es una herramienta ampliamente empírica y se deben poder reconocer e identificar ciertos picos de absorción característicos de diversos grupos funcionales [11].

Esta técnica está fundamentada en las oscilaciones de los átomos que constituyen las moléculas en torno a su posición de equilibrio a temperatura ambiente [84], midiendo los cambios en las vibraciones de estiramiento y flexión que ocurren cuando una molécula absorbe energía electromagnética [11].

Los movimientos vibratorios posibles de una molécula dependerán de dos cosas: (i) la masa de los átomos que forman un enlace dado y (ii) la naturaleza del enlace, esto es, su energía de enlace [86].

Generalmente se usa el infrarrojo medio que comprende números de onda entre los 4000 y los 400 cm^{-1} . Este tipo de análisis es útil para distinguir dos tipos de vibraciones: de alargamiento o tensión (stretching) y de flexión (bending).

Una vibración de tensión, supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre los átomos. Por otro lado, las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces de cuatro tipos: tijereteo, balanceo, aleteo y torsión; todos estos tipos de vibraciones son posibles en moléculas que contienen más de dos átomos [84].

Los espectros de infrarrojo de la presente investigación se obtuvieron mediante un espectrofotómetro ALPHA, marca BRUNKER, como se observa en la **Figura 3.1**. La región utilizada fue de 4000- 400 cm^{-1} .



Figura 3.1 Espectrofotómetro de infrarrojo, ALPHA.

3.1.2 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)

La espectroscopia UV es un método para medir transiciones electrónicas en las moléculas, involucrando pares de electrones no compartidos o electrones en los enlaces π [albertolibro]. Comprende la absorción de la energía que no es visible a simple vista[albertolibro]; utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas [86].

La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia. Utiliza radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 800 nm (energía comprendida entre las 286 y 36 Kcal/mol) [11,86] y su efecto sobre la materia es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de una sustancia.

Los principios de un espectrofotómetro UV, **Figura 3.2**, en el que la muestra es estudio se disuelve en un disolvente orgánico adecuado y se coloca en una celda, en tanto que el disolvente puro se sitúa en otra. La fuente de luz es usualmente una lámpara de hidrogeno, y la óptica y celdas se hacen de cuarzo. La luz pasa por ambas celdas y se registra la cantidad neta de energía en una gráfica. Hay varios factores que rigen la cantidad de luz o energía absorbida por una muestra; (i) estructura del compuesto que se estudia, (ii) número de moléculas en la muestra, que dependen de la concentración del compuesto y la longitud de la celda que se emplea [11].

Los espectros UV-VIS de la presente investigación se obtuvieron mediante un espectrofotómetro THERMO SCIENTIFIC, GENESYS 10S UV-VIS, como se observa en la **Figura 3.2**.



Figura 3.2 Espectrofotómetro UV/VIS, THERMO SCIENTIFIC.

3.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Desde el punto de vista práctico, es de utilidad conocer la resistencia a la corrosión de un determinado metal o aleación en un medio específico.

A base de ensayos en el laboratorio, se pueden llegar a establecer las condiciones ambientales más fielmente parecidas a la realidad y, por tanto, estudiar el comportamiento de un metal o varios metales en este medio; mediante la aplicación de las técnicas electroquímicas.

3.2.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que se aplica a un electrodo (metal en corrosión) [87].

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo-, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancia” [87].

El uso de la técnica de impedancia puede proporcionar diferente información sobre un sistema de corrosión:

- Resistencia del electrolito, R_s .
- Resistencia a la polarización, R_p , frecuentemente llamada resistencia a la transferencia de carga, la cual se utiliza para calcular la velocidad de corrosión.
- Impedancia de Warburg, la cual proporciona información sobre los procesos controlados por difusión.
- Capacitancia, C_{dl} , la cual proporciona información sobre las propiedades de la capa dieléctrica y películas [88].

A partir de los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica, es posible presentarlos en una de dos formas:

- a) Módulo de impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (φ).
- b) Componente rea de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia se representan mediante los gráficos de Nyquist y de Bode [87].

Gráfico de Nyquist

El gráfico de Nyquist (**Figura 3.3**) permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de EIS, como son; R_p (resistencia de transferencia de carga del material), C (capacitancia de la interfaz) y R_Ω (resistencia eléctrica del medio de trabajo). A partir de dichos parámetros, se pueden realizar comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado [89].

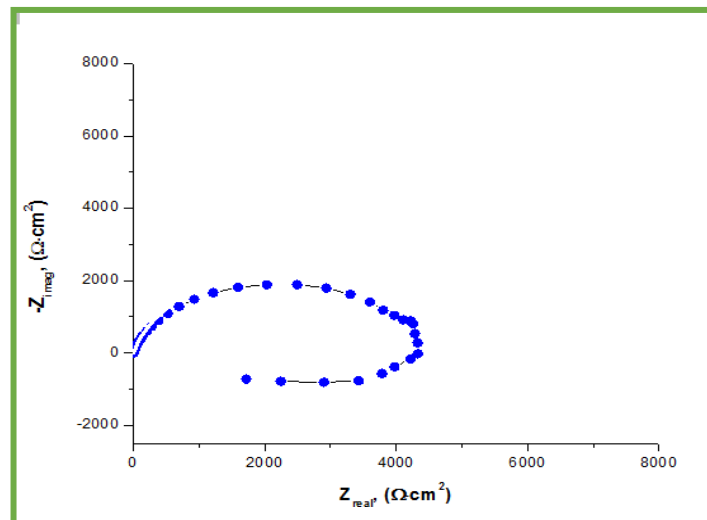


Figura 3.3 Esquema de un diagrama de Nyquist.

Gráfico de Bode

Los gráficos de Bode (**Figura 3.4**), son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia.

Los gráficos de Bode más comunes son:

- a) Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).
- b) Ángulo de fase ($^\circ$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f) [87].

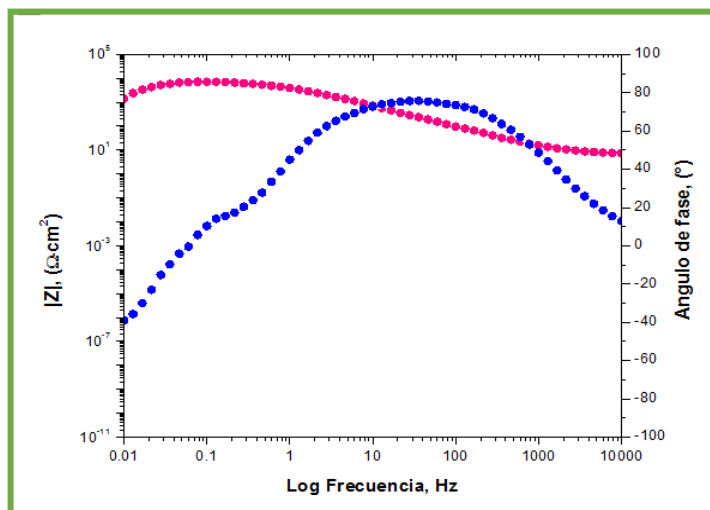


Figura 3.4 Esquema de un diagrama de Bode.

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente [87].

Las evaluaciones electroquímicas de los recubrimientos sintetizados y aplicados sobre las probetas de acero al carbono 1018, se realizaron en un Potenciostato Galvanostato Gamry, fase 1000, controlado con software Gamry.

3.2.2 RUIDO ELECTROQUÍMICO

El ruido electroquímico es la técnica que estudia las fluctuaciones de las señales de potencial (E) y de corriente (I) que se generan cuando un metal se corroe en un medio corrosivo [90].

El ruido electroquímico se trata con oscilaciones en el potencial y corriente electroquímicas. El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica [ruido electroquímico]; siendo la interface del metal el punto donde se producen en forma continua las señales de ruido electroquímico en forma de pequeñas variaciones en potencial y corriente. Por lo tanto, el fenómeno del ruido electroquímico no es, bajo ninguna circunstancia, la respuesta a algún tipo de excitación externa del sistema, sino en realidad una consecuencia inherente a

los procesos electroquímicos involucrados en la corrosión, que ocurre aun cuando no se esté midiendo [91].

Las características del ruido electroquímico varían frecuentemente a lo largo del tiempo, siendo por esto una señal estacionaria. La mayor parte de a información se obtiene de las oscilaciones de baja frecuencia (menor de 10 Hz). La amplitud de las oscilaciones es pequeña, siendo su desviación estándar del orden de μV a mV para el ruido electroquímico en potencial, y nA y μA para el ruido electroquímico en corriente [92].

El ruido electroquímico permite obtener información acerca de la cinética de reacción, ya sea: uniforme, generalizada o localizada. Además, es posible obtener información acerca de los mecanismos de reacción [92].



IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se detallan las diferentes etapas experimentales empleadas para llevar a cabo la investigación propuesta, en la **Figura 4.1** se describen los pasos que se siguieron. La parte experimental se realizó en el Laboratorio de Fenómenos de Superficie e Interface, del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, CIICAp, de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

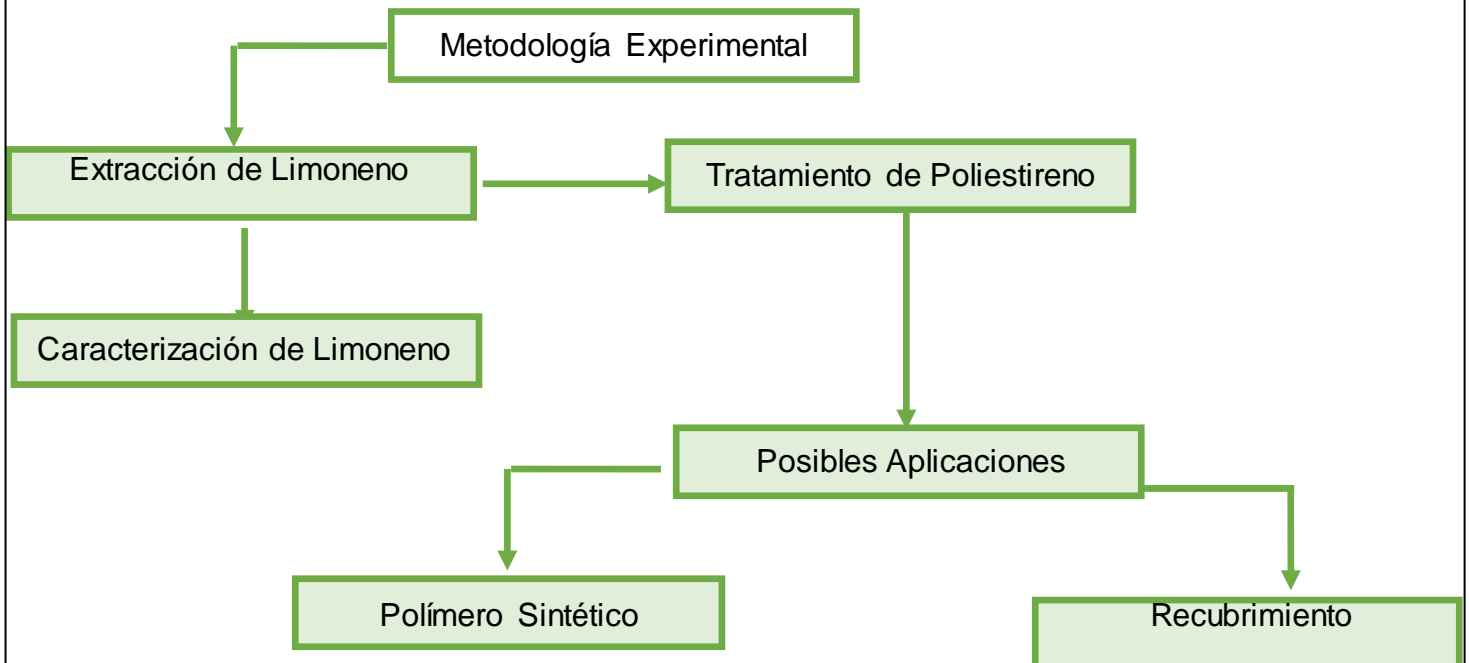


Figura 4.1 Etapas experimentales para la realización de esta investigación.

4.1 EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN LIMONENO

Para la extracción de limoneno se utilizaron cinco cítricos diferentes de temporada como se muestra en la **Tabla 4.1**.

TABLA 4.1 *Cítricos Utilizados en la Experimentación.*

Naranja (Citrus sinensis)
Mandarina (Citrus reticulata)
Toronja (Citrus paradisi)
Limón (Citrus aurantifolia swingle)
Piña (Ananas comosus)

Se extrajo el aceite esencial, de la cascara o flavedo de los cítricos antes mencionados, por destilación de arrastre de vapor, debido a que produce aceites de alta calidad.

Patrón de referencia: como media estándar para conocer el rendimiento de aceite esencial obtenido, se tomó como base 1Kg. De cada especie cítrica utilizada, de la cual se extrajo solo el epicarpio.

4.1.1 DESTILACIÓN POR ARRASTRE DE VAPOR

La destilación por arrastre de vapor (**Figura 4.2**), consiste en vaporizar dos líquidos inmiscibles a temperaturas inferiores a las de ebullición de cada uno de los componentes volátiles [destilación de aceites], lo anterior se logra por medio de la inyección de vapor de agua directamente en el seno de la mezcla, denominándose este “vapor de arrastre”, que se condensará formando otra fase inmiscible que cederá calor latente a la mezcla a destilar para lograr su evaporación. En este caso se tendrá la presencia de dos fases inmiscibles a lo largo de la destilación (orgánica y acuosa), ejerciendo cada uno su propia presión de vapor.

La condición más importante para que este tipo de destilación pueda ser aplicado es que el componente volátil sea insoluble en agua, lo cual permitirá la separación del producto y del agua fácilmente [11].

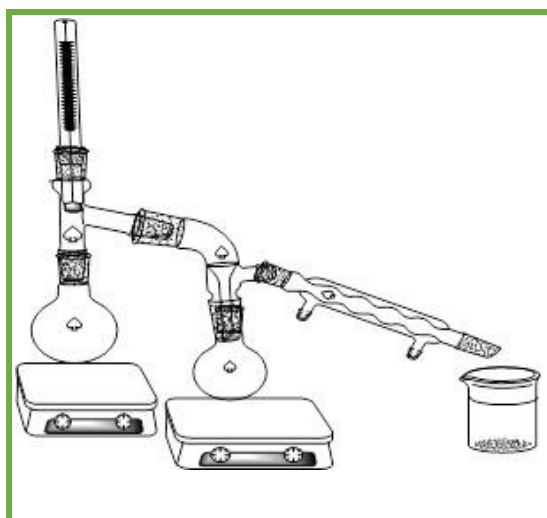


Figura 4.2 Diagrama de equipo.

4.1.2 PREPARACIÓN DE LOS CÍTRICOS

Las cortezas de los cítricos usados (naranja, mandarina, limón, toronja y piña), separadas por pelado manual, se molieron en un molino para granos, marca PROCTOR SILEX (**Figura 4.3**), el triturado obtenido es colocado en un matraz de 300 mL para su inmediata extracción por arrastre de vapor (**Figura 4.4**), iniciando un calentamiento suave de 50 °C, que posteriormente se mantendrá en 95 °C. Se utilizaron como vapor de arrastre; AGUA (H₂O), METANOL (CH₃OH), ETANOL (CH₃CH₂OH) y ACETONA (CH₃COCH₃).



Figura 4.3 Molino para granos, PROCTOR SILEX.

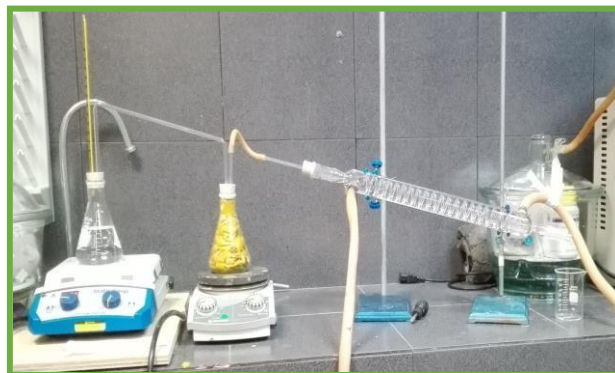


Figura 4.4 Destilación por arrastre de vapor.

El destilado es detenido hasta que se evidencie la ausencia de gotas de aceite. El condensado obtenido es mezclado con 10 mL de diclorometano y colocado en un embudo de separación, permitiendo así que se distingan en dos fases, la fase acuosa y la fase orgánica (encontrada en la parte más baja del embudo debido a una mayor densidad).

4.1.3 CARACTERIZACIÓN DE LIMONENO

Debido a la naturaleza de los aceites esenciales obtenidos, estos se conservaron en recipientes de vidrio ámbar, para evitar su oxidación.

Las técnicas de caracterización utilizadas fueron:

- Espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR).
- Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)

Se compararon los espectros obtenidos con información documentada, para conocer si realmente se obtuvo limoneno en los diferentes cítricos utilizados.

4.2 TRATAMIENTO DE POLIESTIRENO

Se probó la solubilidad del limoneno en poliestireno y otros polímeros sintéticos comunes de uso diario como se observa en la **Tabla 4.2**.

TABLA 4.2 *Polímeros de Uso Diario.*

POLÍMEROS DE USO DIARIO
Bolsa de supermercado (Polietileno)
Envoltura dulce (Celofán)
Vaso de unicel (Poliestireno expandido)
Tapa para vaso de unicel (Poliestireno)
Botella de agua (Tereftalato de polietileno)
Popote (Polietileno)

De cada polímero sintético se cortaron trazos de aproximadamente 1 cm², a los que se les agrego 1 mL de limoneno como disolvente; se mezclaron mecánicamente de tal forma que se observe si el polímero utilizado se disuelve.

Con los resultados obtenidos se procede a realizar las posibles aplicaciones.

4.3 POSIBLES APLICACIONES

Con base a los datos arrojados de la disolución del poliestireno y de los polímeros sintéticos utilizados; se proponen dos posibles aplicaciones.

- Elaboración de un nuevo polímero.
- Recubrimiento anticorrosivo.

Como primer posible aplicación se presenta la integración de polímeros sintéticos no renovables, utilizando poliestireno, y biopolímeros para elaborar películas con las características de barrera y mecánicas requeridas, utilizando una menor cantidad de material sintético.

Esta investigación se realizó en tres etapas:

- a. Elaboración de formulaciones prototipo para obtener los biopolímeros en forma de película.
- b. Pruebas mecánicas al producto obtenido en el Laboratorio de Fenómenos de Superficie e Interface.
- c. Pruebas de caracterización de espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR).

4.3.1 FORMULACIONES PROTOTIPO PARA OBTENER LOS BIOPOLÍMEROS EN FORMA DE PELÍCULA.

4.3.1.1 BIOPOLÍMERO

Con información obtenida de la bibliografía, se preparó un biopolímero a base de 30 g de almidón, que es un polisacárido derivado de moler las diferentes variedades del maíz [93], formado por una mezcla de dos polímeros, 25 % de amilosa y amilopectina en un 75 % [94].

Una de las propiedades más importantes del almidón natural es su semicristalinidad donde la amilopectina es el componente dominante para la cristalización en la mayoría de los almidones [94], dependiendo de ella la resistencia mecánica y la flexibilidad [60].

Para convertir un almidón seco en un material bioplástico es necesario romper y fundir la estructura granular semicristalina del mismo [60], añadiéndose agentes plastificantes como; 50 mL agua (H_2O) y 10 mL glicerina ($C_3H_8O_3$), que de acuerdo con la definición de la norma ASTM (ASTM-D-883), un plastificante es un material que se incorpora a un plástico para facilitar su procesado y mejorar su flexibilidad o distensibilidad. La adición de un plastificante puede hacer que disminuya la viscosidad en estado fundido, el módulo de elasticidad, y la temperatura de transición vítrea (T_g) de un plástico.

De esta mezcla se realizaron tres matrices diferentes con diversos tiempos de agitación a una velocidad de 350 rpm a una temperatura de 60-67 °C como se muestra en la **Figura 4.5**.

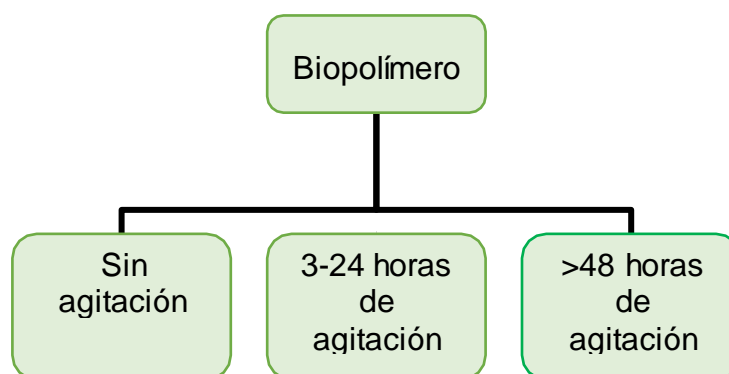


Figura 4.5 Esquema de Preparación de Biopolímero.

4.3.1.2 LIMONENO/POLIESTIRENO (SOLUCIÓN CÍTRICA)

La preparación de lo que se denomina solución cítrica consiste en la disolución obtenida de limoneno con poliestireno utilizando 10 mL de limoneno extraído de cascaras de cítricos y 20 mg de desecho de poliestireno, se prepararon películas de aproximadamente 0.5 mm de espesor, las cuales tuvieron tiempos de secado de 1 a 4 semanas para sus respectivos análisis, como se observa en la **Figura 4.6**.



Figura 4.6 Películas de Solución Cítrica.

4.3.1.3 LIMONENO/BIOPOLÍMERO/POLIESTIRENO (Polímero Híbrido A)

Para la fabricación del POLÍMERO HÍBRIDO A se utilizó como materia prima el biopolímero y la disolución obtenida de 10 mL de limoneno y 20 mg poliestireno; lo que se conocerá como solución cítrica, de esta mezcla se realizaron tres matrices diferentes con diversos tiempos de agitación a una velocidad de 350 rpm y una temperatura de 60-67 °C como se muestra en la **Figura 4.7**

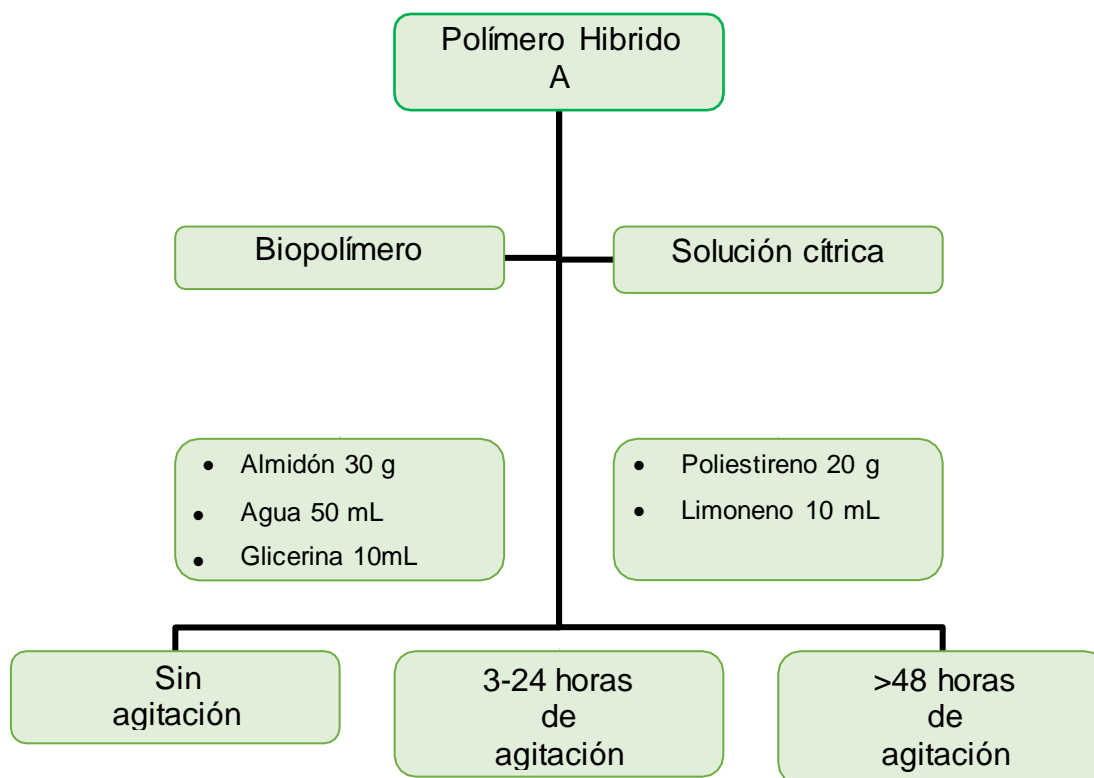


Figura 4.7 Esquema de Preparación de Polímero Híbrido A.

4.3.1.4 LIMONENO/POLIESTIRENO/SIN ALMIDÓN (POLÍMERO HÍBRIDO B)

Para la fabricación del POLÍMERO HÍBRIDO B se utilizó como materia prima la solución cítrica antes descrita, añadiéndose agentes plastificantes como; agua (H₂O) y glicerina (C₃H₈O₃). De esta mezcla se realizaron tres matrices diferentes con diversos tiempos de agitación a una velocidad de 350 rpm y una temperatura de 60-67 °C como se muestra en la **Figura 4.8**.

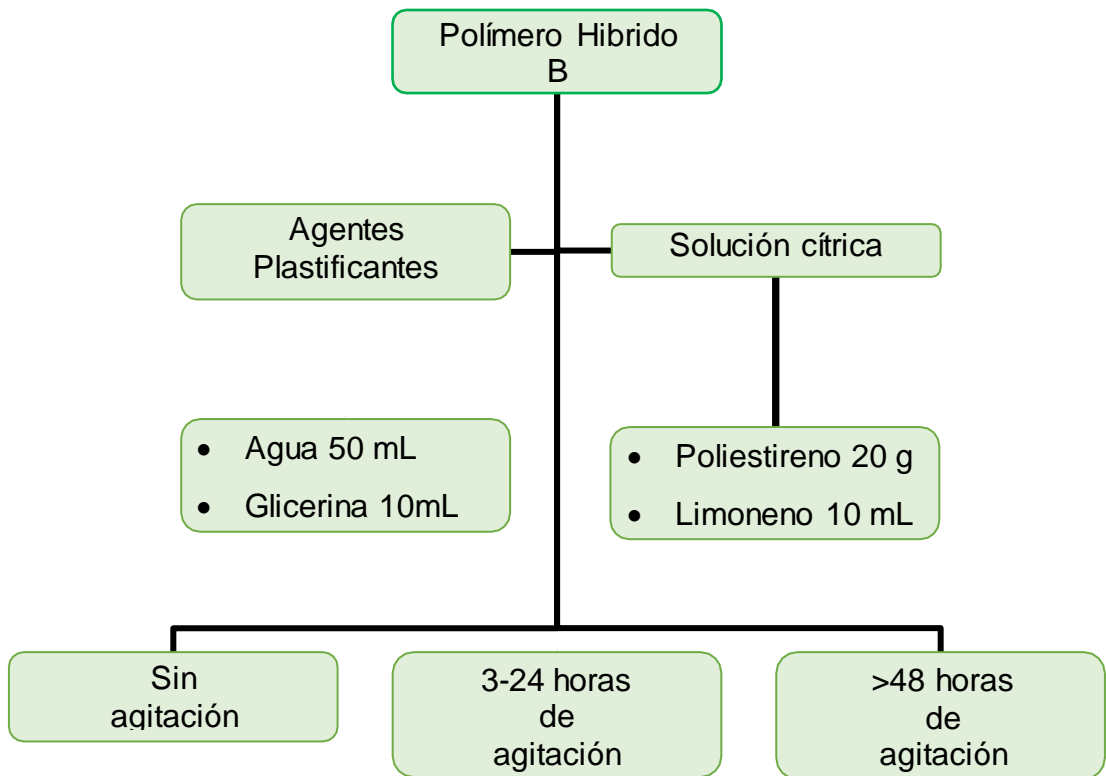


Figura 4.8 Esquema de Preparación de Polímero Híbrido B.

4.3.2 FORMACIÓN DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS

De cada polímero realizado se crearon películas de aproximadamente 2 mm de espesor de las que se cortaron trozos de aproximadamente 50 mm de longitud y 20 mm de ancho, con un área expuesta de 25 mm, (**Figura 4.9**) a los cuales se les realizaron pruebas mecánicas de tracción correspondientes a diversos tiempos de secado que van desde la semana 1 hasta la semana 4 de su elaboración.

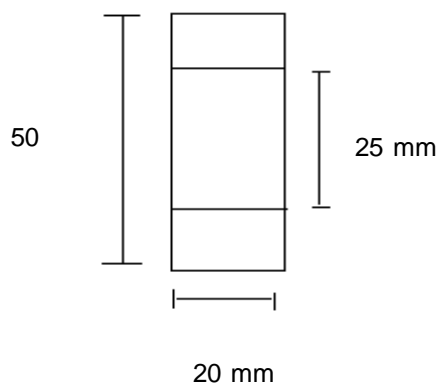


Figura 4.9 Diagrama de Muestras Poliméricas.

4.3.3 EVALUACIÓN MECÁNICA DE LAS PELÍCULAS POLIMÉRICAS

Las pruebas mecánicas se desarrollaron a través de un extensómetro diseñado y construido en el Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (**Figura 4.10**).

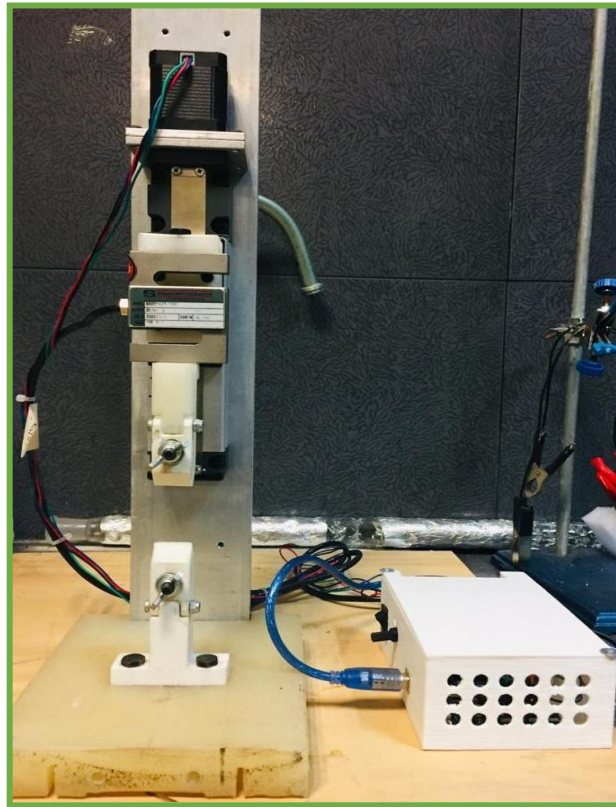


Figura 4.10 Equipo utilizado para las pruebas mecánicas.

4.4 RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO

Como posible aplicación del poliestireno disuelto; se propone la elaboración de recubrimientos anticorrosivos, a continuación, se describen brevemente cada uno de los experimentos realizados.

4.4.1 PREPARACIÓN DE PROBETAS DE ACERO AL CARBONO.

Se utilizó acero al carbono de composición 0.19 % de Carbono (C), Manganeso (Mn) 0.050 % y 96.76 % en peso de Hierro (Fe). Se cortaron trozos de una varilla de aproximadamente de 1.7 cm de longitud, con un área expuesta de 1 cm². Uno

de los extremos se soldó a un tramo de alambre de cobre de aproximadamente 10 cm de longitud y se encapsularon en resina cristal. Las probetas fueron pulidas utilizando papel abrasivo con diferentes números de grano, hasta llegar a 600.

4.4.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA.

El medio utilizado para probar los recubrimientos se formuló con 30 g de cloruro de sodio (NaCl) y 970 mL agua destilada (H₂O), suficiente para obtener una concentración de 3 % NaCl.

4.4.3 PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS

Se formularon tres recubrimientos con soluciones de limoneno y limoneno con poliestireno en diferentes concentraciones.

- Blanco
- Limoneno
- 1000 PPM- Limoneno/Poliestireno
- 5000 PPM- Limoneno/Poliestireno

Mediante la aplicación con pincel sobre las probetas de acero al carbón 1018, se permitió la homogenización de los mismos. El secado de la película se realizó a temperatura ambiente; midiéndose el espesor de cada película.

4.4.4 PRUEBAS DE ADHERENCIA

Para determinar la fuerza de unión entre el recubrimiento y la superficie metálica, es necesario realizar un ensayo de adherencia; que consiste en, se realizar un corte, con un exacto, de aproximadamente 1cm de longitud del recubrimiento; posteriormente se toman 3 cm de cinta adhesiva, que se colocará en el centro del corte realizado, la cinta será removida de un extremo de la aplicación, observándose si esta se desprende o no fácilmente de la superficie metálica.

Esta prueba se utiliza con el fin de detectar posibles desperfectos del revestimiento.

4.5 EVALUACIÓN PROTECTORA DE LOS RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS

Las pruebas electroquímicas de impedancia se desarrollaron a través de un Potenciostato-galvanostato Gamry Instruments (**Figura 4.11**).



Figura 4.11 Equipo utilizado para las pruebas eléctricas de los recubrimientos.

Las pruebas de detección de ruido electroquímico se desarrollaron a través de un Potenciostato-galvanostato ACM INSTRUMENTS AUTO ZRA. (**Figura 4.12**).



Figura 4.12 Equipo utilizado para las pruebas de ruido electroquímico de los recubrimientos.



V. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación. Iniciando con los datos conseguidos de las diversas destilaciones; posteriormente se muestran los análisis derivados de cada una de las posibles disoluciones; para finalizar con los resultados de las diferentes aplicaciones mencionadas con anterioridad.

5.1 EXTRACCIÓN Y RENDIMIENTO DEL ACEITE ESENCIAL

La **Tabla 5.1** muestra los datos de peso utilizados en la destilación de arrastre de vapor de la Naranja Valencia (*Citrus sinensis*); para cada una de los disolventes, en la obtención del aceite esencial. De igual forma se presenta (**Tabla 5.2**) la información recogida a través de la destilación por arrastre de vapor de los diferentes cítricos usando como disolvente base el agua (H_2O).

TABLA 5.1 Destilación de naranja en diversos disolventes.

Disolvente	Cantidad utilizada de cítrico	
Metanol (CH_3OH)	Naranja (Valencia) <i>Citrus sinensis</i>	
	Total (gramos)	Flavado (gramos)
	987.32	78.8072
Etanol (CH_3CH_2OH)	Naranja (Valencia) <i>Citrus sinensis</i>	
	Total (gramos)	Flavado (gramos)
	982.34	89.2484
Acetona (CH_3COCH_3)	Naranja (Valencia) <i>Citrus sinensis</i>	
	Total (gramos)	Flavado (gramos)
	998.205	85.7936

TABLA 5.2 Destilación de cítricos en agua

Disolvente	Cantidad utilizada de cítrico									
	Naranja (Valencia) Citrus sinensis		Mandarina (Fremont) Citrus reticulata		Toronja (Red blush) Citrus paradisi		Limón (criollo) Citrus aurantifolia		Piña (miel) Ananas comosus	
Agua (H ₂ O)	Total (gramos)	Flavedo (gramos)	Total (gramos)	Flavedo (gramos)	Total (gramos)	Flavedo (gramos)	Total (gramos)	Flavedo (gramos)	Total (gramos)	Flavedo (gramos)
	981.05	110.243	1982.0516	254.5592	1808.76	173.486	1041.7483	131.6145	1453	164.2345

Por el método gravimétrico-volumétrico se determinó el porcentaje de rendimiento del aceite esencial (%RAE) con la siguiente expresión:

$$\%RAE = \text{Vol.}_{AE}(\text{mL}) / P_{\text{muestra}} (\text{g}) * 100$$

Ec.1

Donde:

Vol._{AE}: Volumen del aceite esencial obtenido; en mililitros.

P_{muestra}: peso de la muestra a destilar; en gramos [96].

Los resultados de la **Tabla 5.3** indican el % de rendimiento de aceite esencial v/p.

TABLA 5.3 Rendimiento de Aceite Esencial

Cítrico	Vol. _{AE} (mL)	%RAE
Naranja /CH ₃ OH	2.20	2.7916
Naranja /CH ₃ CH ₂ OH	0.4	0.4482
Naranja /CH ₃ COCH ₃	2.30	2.6808
Naranja /H ₂ O	1.4	1.2699
Mandarina / H ₂ O	5.7	2.2391
Toronja /H ₂ O	2.52	1.4525
Limón/ H ₂ O	1.3	0.9877
Piña /H ₂ O	2.3	1.4177

Del pericarpio de cada uno de los cítricos usados, se obtuvo un rendimiento de aceite esencial de 0.4 a 2.79 por ciento p/v; siendo el mejor disolvente utilizado el metanol. Este resultado tiene que ver con las características geográficas, la época y la zona de la recolección de fruto, así como el espesor del flavedo, se considera que para un material fresco existe un intervalo de 0.07 a 0.20 por ciento de variación de una especie a otra [96].

El aceite obtenido por arrastre de vapor de agua, permitió realizar el análisis preliminar y ensayos fisicoquímicos, mostrados en la **Tabla 5.4**, que respondieron a las propiedades reportadas por los aceites esenciales. Con los datos derivados se muestra que los componentes químicos del aceite esencial son de baja polaridad e inmiscibles en agua [96].

TABLA 5.4 *Análisis Preliminary Ensayos Físicos del Aceite Esencial*

Determinación	Resultados
Análisis organoléptico	Líquido oleoso, ligeramente amarillento, aromático y agradable, volátil y ligeramente picante.
Miscibilidad	Inamisible en agua; visible en alcohol, n-hexano, éter etílico y cloroformo.

5.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LIMONENO

En la **Figura 5.1** se muestra el espectro IR. En ella se muestran bandas en regiones cuyo número de onda aproximado de 2917 cm^{-1} donde están presentes las bandas del limoneno. En 2917 cm^{-1} y 2971 cm^{-1} observamos los C-H hibridación sp^3 , representativas del limoneno. La observación registrada en 1648 cm^{-1} corresponden a la banda de doble enlace C-C.

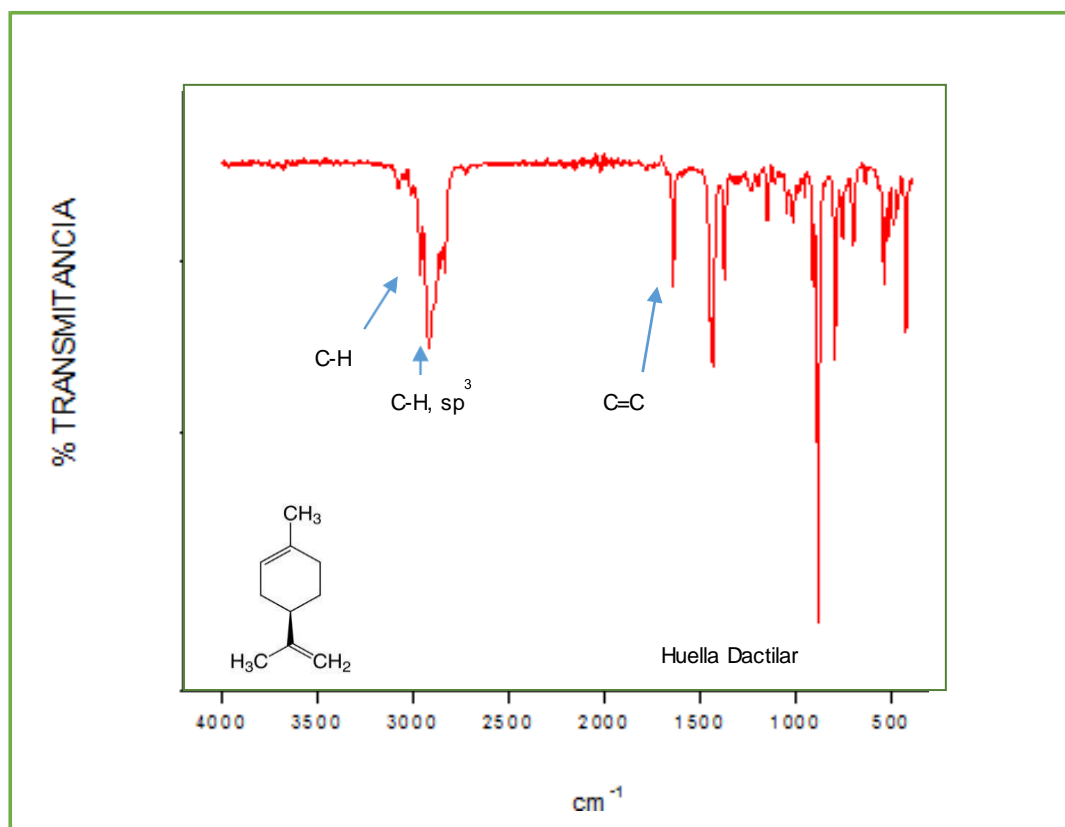


Figura 5.1 Espectro IR del limoneno

En la **Figura 5.2** se muestra el espectro IR combinado, correspondientes a las muestras obtenidas en el laboratorio. Se puede inferir como los aceites esenciales poseen el mismo espectro analizado en la **Figura 5.1**, donde aparecen constantes algunas bandas que corresponden al espectro del limoneno tomado como referencia.

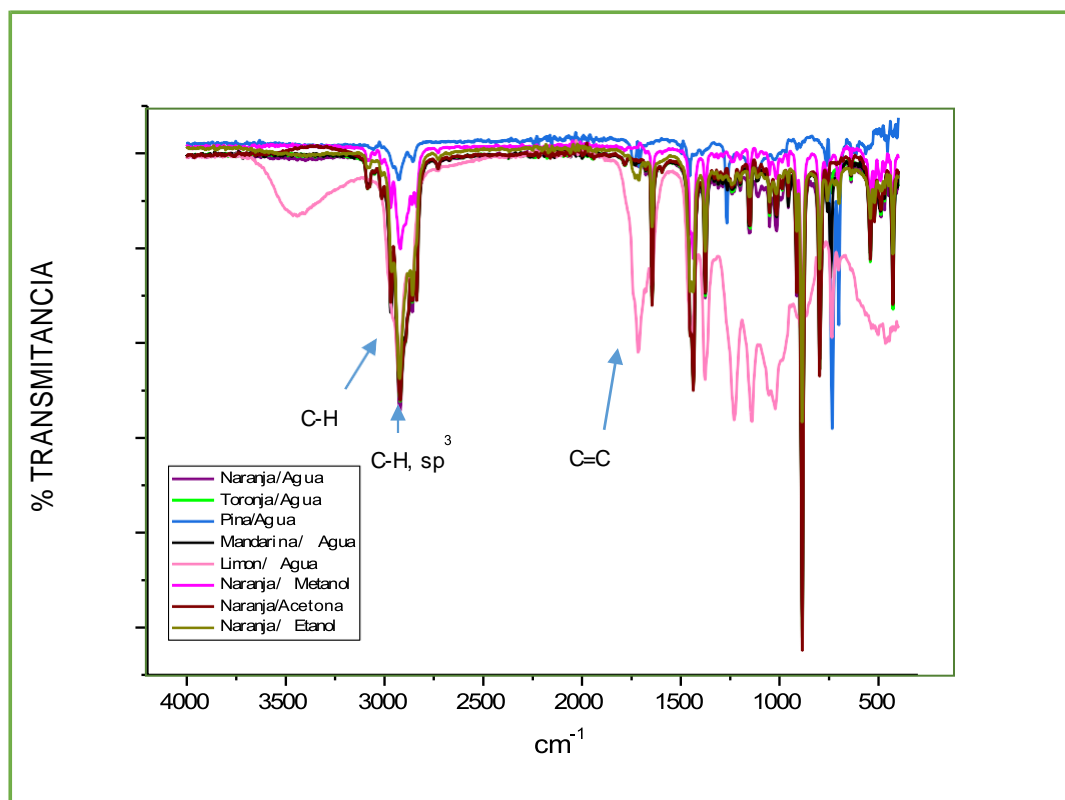


Figura 5.2 Espectro IR combinado

Del análisis de aceites esenciales por espectroscopía ultravioleta-visible (**Figura 5.3**) se exhibió una fuerte absorbancia a 250 nm, correspondiente a la longitud de onda característica del limoneno (260 nm), lo cual consiste con lo reportado en la literatura [96].

La **Figura 5.4** presenta el espectro UV-vis combinado, correspondientes a las muestras obtenidas en el laboratorio.

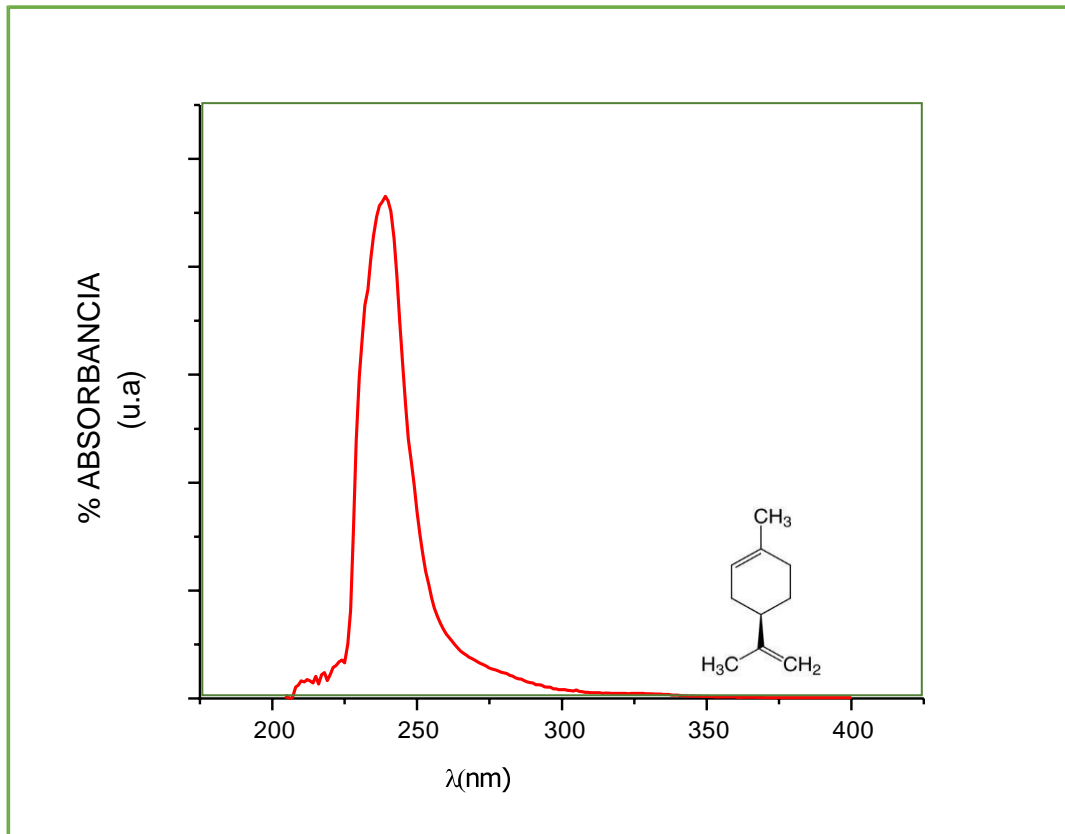


Figura 5.3 Espectro UV-Vis del limoneno

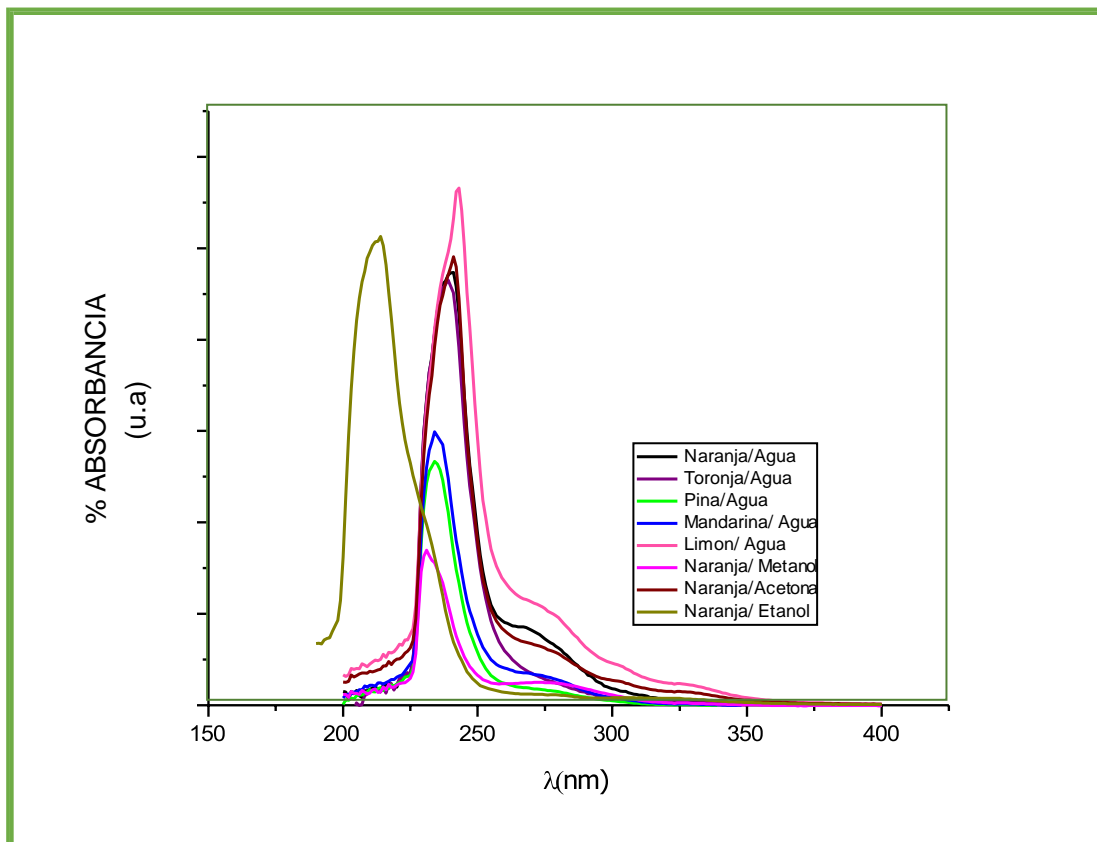


Figura 5.4 Espectro UV-Vis combinado

5.2 TRATAMIENTO DE POLÍMEROS

En el tratamiento de disolución de desechos de poliestireno y otros polímeros de uso diario se empleó limoneno, debido a su demanda como disolvente biodegradable [torres-articulo5]. Para favorecer la solución completa de los polímeros en limoneno se consideró un tiempo operacional de 600s, así como la reducción de tamaño del material a 1cm² para favorecer el área superficial de contacto de cada uno de los polímeros manejados.

A partir de las diferentes condiciones operacionales en el proceso, se obtuvieron los siguientes resultados (**Tabla 5.5**).

TABLA 5.5 *Disolución de Polímeros*

Polímeros analizados	Proceso de disolución	Análisis de disolución
Bolsa de supermercado (Polietileno)	Limoneno/Bolsa de supermercado	Soluto y solvente sin mezclarse.
Envoltura dulce (Celofán)	Limoneno/Envoltura dulce.	Soluto y solvente sin mezclarse.
Vaso de unice! (Poliestireno expandido)	Limoneno/Vaso de unice!.	Obtención de líquido homogéneo y traslucido
Tapa para vaso de unice! (Poliestireno)	Limoneno/Tapa para vaso de unice!.	Obtención de líquido homogéneo y traslucido
Botella de agua (Tereftalato de polietileno)	Limoneno/Botella de agua.	Soluto y solvente sin mezclarse.
Popote (Polietileno)	Limoneno/Popote.	Soluto y solvente sin mezclarse.

Los resultados de la **Tabla 5.5** indican que el limoneno disuelve al poliestireno teniendo como resultado la obtención de un líquido homogéneo y traslucido; siendo el caso contrario para los demás polímeros, que no fueron disueltos por el solvente verde empleado.

La **Figura 5.5** muestra el comportamiento de cada uno de los polímeros frente al disolvente limoneno.

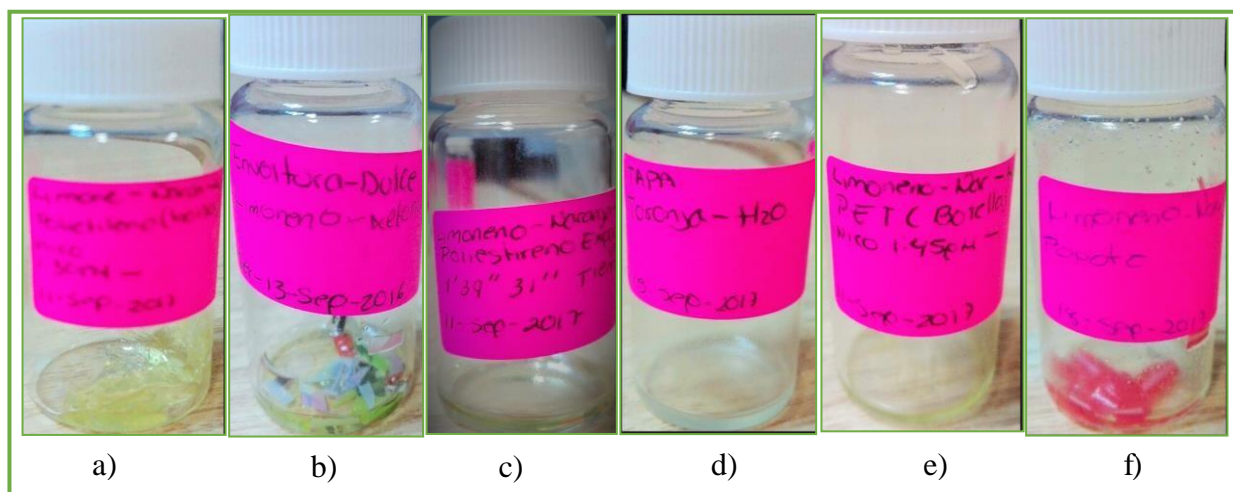


Figura 5.5 Disolución de limoneno con: a) bolsa de supermercado; b) envoltura de dulce; c) vaso de unicel; d) tapa; e) botella; f) popote.

Con las condiciones establecidas del proceso, en la **Figura 5.6** se observa la disolución del poliestireno y poliestireno expandido (**Figura 5.7**) utilizando limoneno como disolvente.

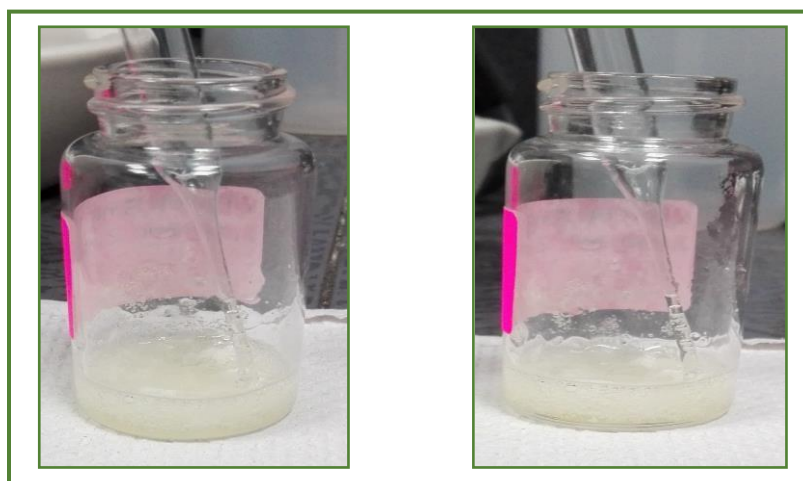


Figura 5.6 Disolución de poliestireno (PS)



Figura 5.7 Disolución de poliestireno expandido (EPS)

5.3 ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN PARA LOS POLÍMEROS ESTUDIADOS

De acuerdo a los espectros IR de las muestras mencionadas en el apartado 5.2, se obtuvieron los siguientes resultados de la disolución originada por el limoneno en los polímeros propuestos.

En la **Figura 5.8** se señala el análisis IR estándar de la muestra de limoneno/bolsa de supermercado (polietileno). En ella se indica la comparación de los espectros a) limoneno, b) bolsa de supermercado (LDPE) y c) la mezcla de la disolución.

Derivado de los resultados de la **Tabla 5.5**, el espectro IR no muestra cambio alguno en la disolución del polímero manejado; mostrando las bandas particularidades del limoneno en regiones cuyo número de onda aproximado es de 2917 cm^{-1} y 1648 cm^{-1} , para el espectro del LDPE, se observan claramente tres grupos de bandas correspondientes a movimientos de tensión de los enlaces C-H a 2900 cm^{-1} y C-C 1450 cm^{-1} y a un movimiento de flexión de $-\text{CH}_2$ en 750 cm^{-1} . Por lo que es indudable que las bandas características del limoneno y LDPE, en el inciso c, no muestran cambio alguno [97].

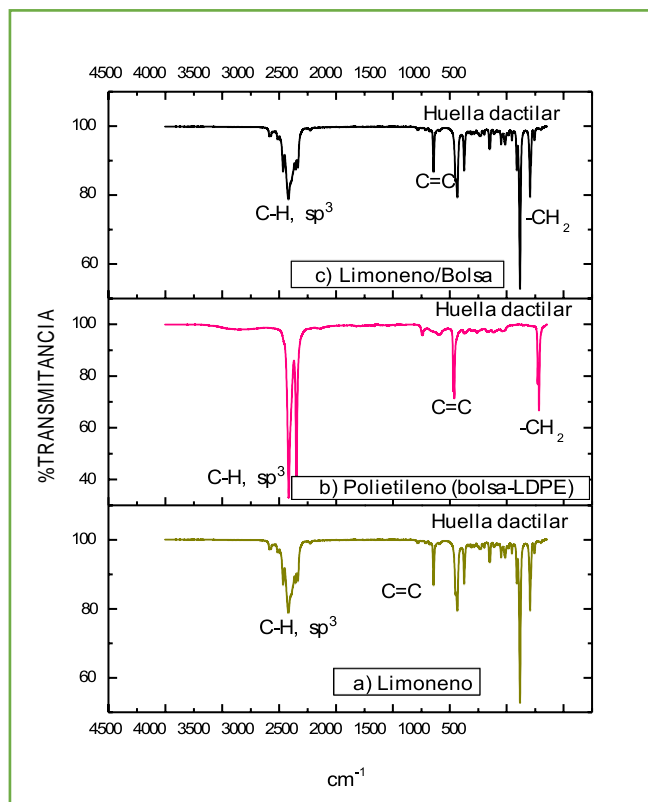


Figura 5.8 IR, a) limoneno; b) bolsa de supermercado (LDPE); c) limoneno/LDPE.

En la **Figura 5.9**, se observa el espectro infrarrojo de a) limoneno, b) popote(LDPE) y c) la mezcla de la disolución.

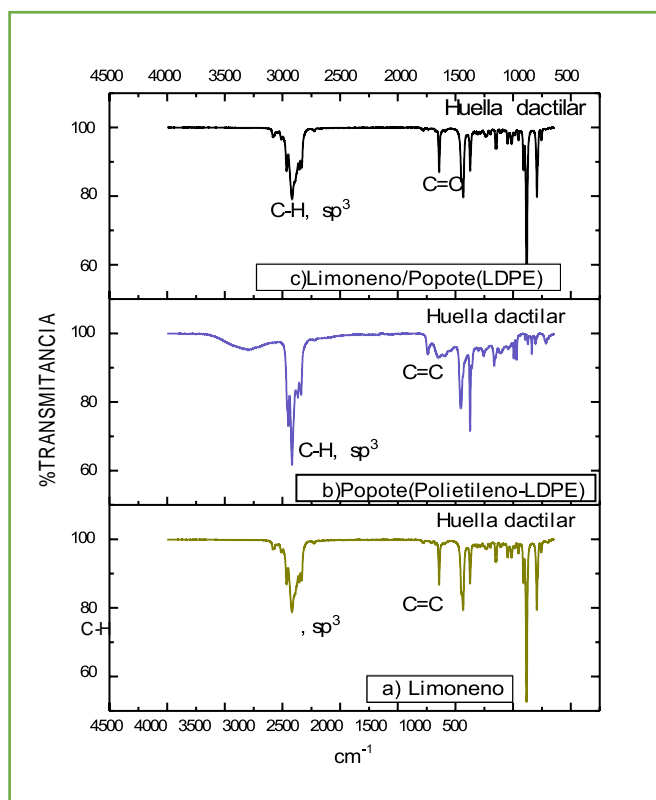


Figura 5.9 IR, a) limoneno; b) popote(LDPE); c) limoneno/LDPE.

La **Figura 5.10** señala el análisis IR de a) limoneno, b) envoltura de celofán y c) la mezcla de la disolución. Para el espectro b (envoltura de celofán), se señalan las bandas particularidades del celofán en regiones cuyo número de onda aproximado es de 2813 cm^{-1} y 1828 cm^{-1} . Con los datos obtenidos en el espectro a y b, es posible concluir que el IR no muestra cambio alguno en la disolución del polímero manejado.

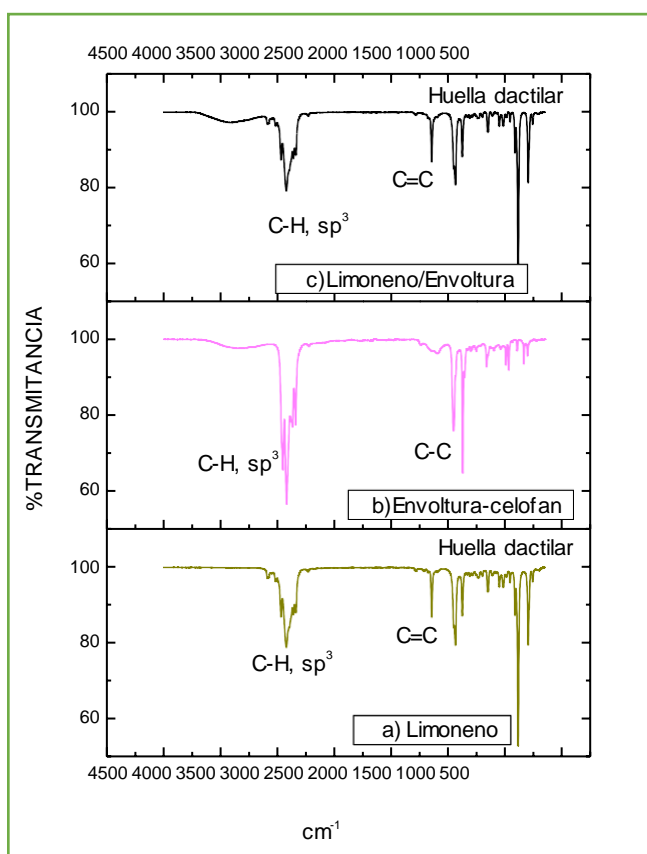


Figura 5.10 IR, a) limoneno; b) envoltura(celofán); c) limoneno/Celofán.

La conducta del infrarrojo (**Figura 5.11**) en la disolución de tereftalato de polietileno no muestra cambio alguno; en ella (c), se observan las bandas características del limoneno; sin manifestar las bandas correspondientes al PET, localizadas en 1700 cm^{-1} para C=O y movimientos de tensión entre $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ por tensiones de los enlaces del anillo aromático.

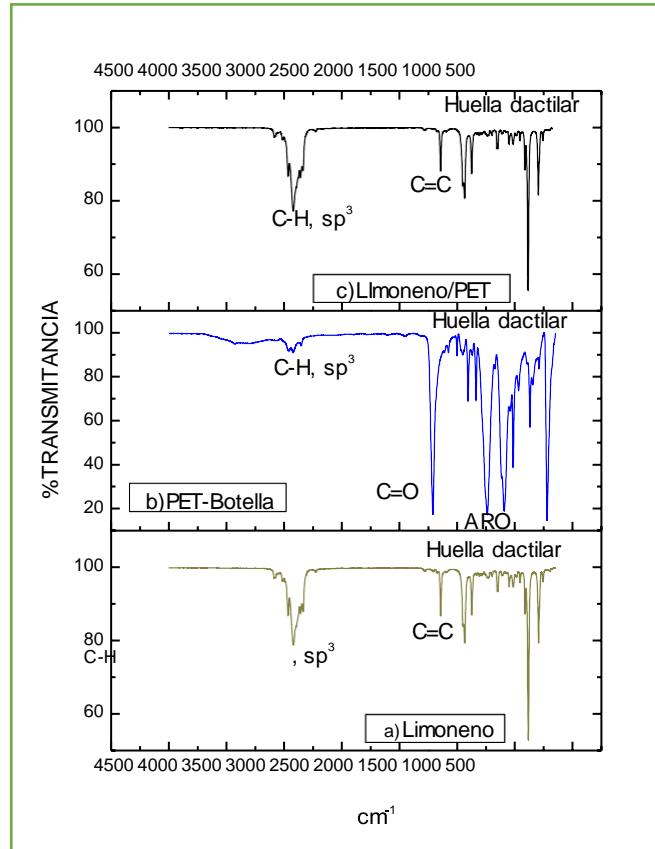


Figura 5.11 IR, a) limoneno; b) botella(PET); c) limoneno/PET.

Las **Figuras 5.12** y **5.13**, correspondientes al poliestireno y poliestireno expandido manifiestan claramente tres grupos de bandas proporcionadas a los múltiples movimientos de tensión de los enlaces C-H a $2800-3200\text{ cm}^{-1}$, C-C $1400-1600\text{ cm}^{-1}$ del anillo aromático y a movimiento de flexión de $-\text{CH}_2$ y tensiones del anillo aromático entre $700-800\text{ cm}^{-1}$.

De las muestras obtenidas (inciso c) se evidenció que los residuos de PS y EPS fueron disueltos por el limoneno en cada uno de los ensayos, obteniendo soluciones que visualmente difieren en su consistencia y sus propiedades. Los espectros IR, muestran bandas en las regiones cuyo número de onda aproximado fue de 2915 cm^{-1} , donde se pueden señalar las bandas de limoneno, así como las correspondientes al anillo aromático entre $700-800\text{ cm}^{-1}$

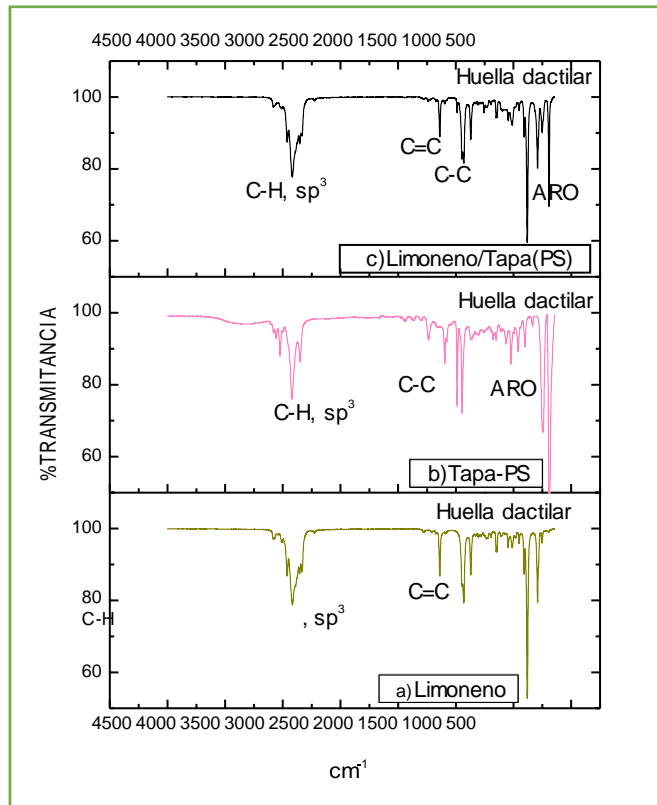


Figura 5.12 IR, a) limoneno; b) tapa(PS); c) limoneno/PS.

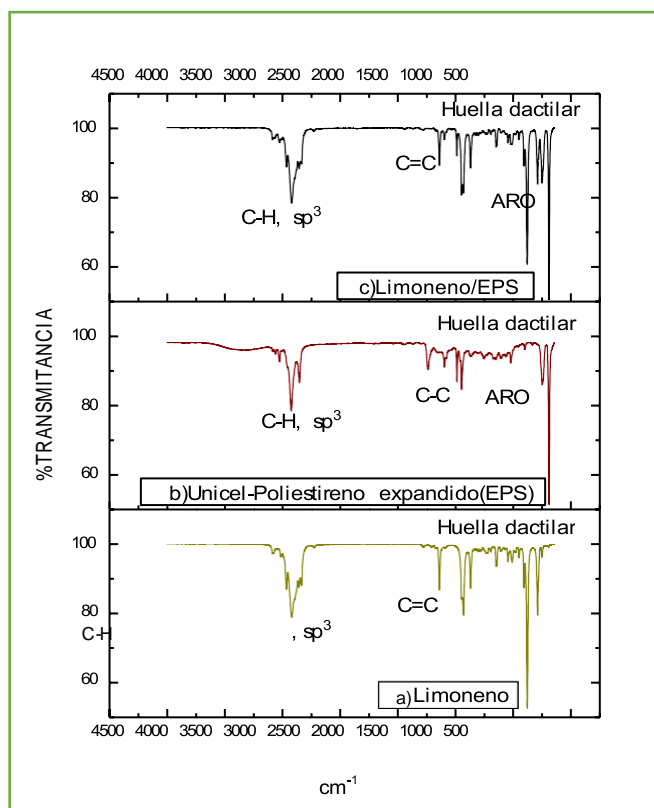


Figura 5.13 IR, a) limoneno; b) vaso(EPS); c) limoneno/EPS.

5.4 APLICACIONES PARA EL POLÍMERO DISUELTO

A partir del tratamiento de poliestireno se evidenció diversas aplicaciones de las muestras obtenidas como la construcción de nuevos polímeros, el cual está siendo implementado; y un posible recubrimiento.

5.4.1 PRODUCCIÓN DE POLÍMEROS

Con el propósito de conocer el comportamiento mecánico de los cuatro polímeros presentados, se realizaron ensayos de tracción en función del tiempo. Este ensayo consiste en someter una muestra de material, de dimensiones controladas, a una carga uniáxica de tracción hasta la rotura [100].

La **Tabla 5.6**, muestra el concentrado de las pruebas realizadas; para cada material utilizado.

TABLA 5.6 *Concentrado de pruebas*

Tiempo de agitación	Sin agitación		3-24 hrs	>48 hrs
Biopolímero	Pruebas No realizadas por fracturas en el material		Pruebas realizadas	
Limoneno/PS (Solución cítrica)	Muestra única; con variación de tiempo de secado			
Limoneno/Biopolímero/ PS (Hibrido A)	Pruebas No realizadas por fracturas en el material		Pruebas realizadas	
Limoneno/Biopolímero sin almidón/PS (Hibrido B)	Pruebas realizadas			
Tiempo de secado (semanas)	1	2	3	4
Velocidad de agitación	350 rpm			

5.4.2 ANÁLISIS MATEMÁTICO PARA LOS ENSAYOS DE TRACCIÓN (OBTENCIÓN DE MÓDULO DE ELASTICIDAD)

5.4.2.1 ENSAYOS DE TRACCIÓN DE BIOPOLÍMEROS

Se preparó un biopolímero a base de 30 g de almidón, añadiéndose agentes plastificantes como; 50 mL agua (H_2O) y 10 mL glicerina ($C_3H_8O_3$). De esta mezcla se realizaron tres matrices diferentes con variaciones en los tiempos de agitación (**Tabla 5.6**).

La mezcla obtenida (**Figura 5.14**), se calentó a una temperatura de 60-67 °C como se muestra en la **Figura**.



Figura 5.14 Preparación de biopolímero.

La **Figura 5.15**, presenta las películas obtenidas del biopolímero en sus diferentes tiempos de agitación.

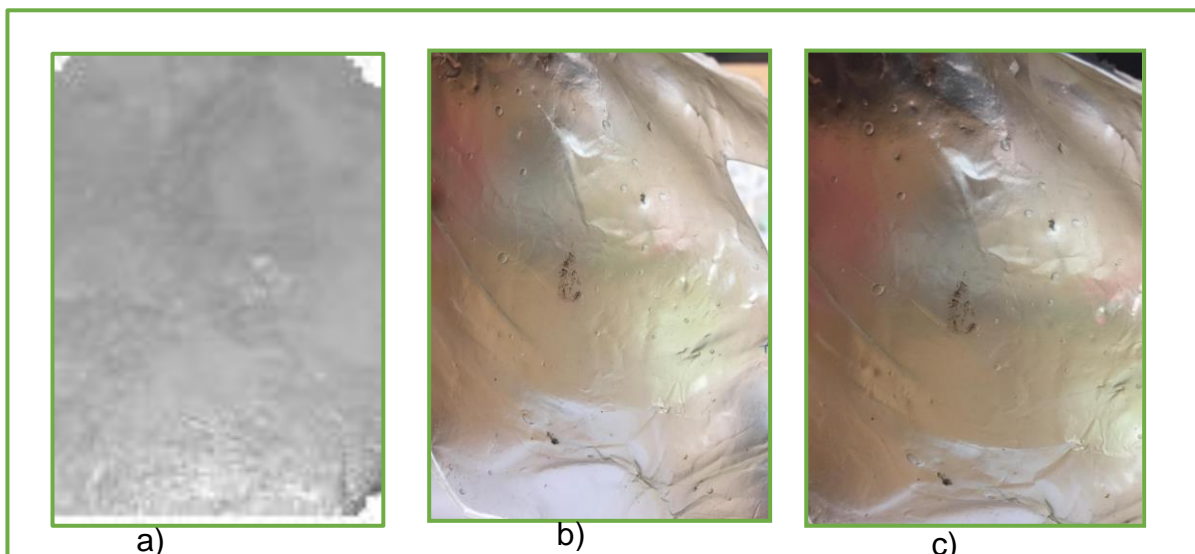


Figura 5.15 Biopolímero a) sin agitación; b) 3-24 hrs de agitación; c) >48 hrs de agitación

Por cada prototipo de biopolímero se tomaron dos muestras, semanales a analizar, con las dimensiones establecidas en la **Figura 4.9**.

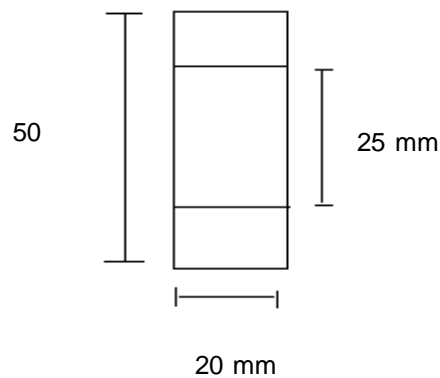


Figura 4.9 Diagrama de Muestras Poliméricas.

Las probetas se sometieron a la medición de resistencia a la tracción, hasta que el material está completamente fracturado (**Figura 5.16**), con un equipo diseñado y construido en el Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas.

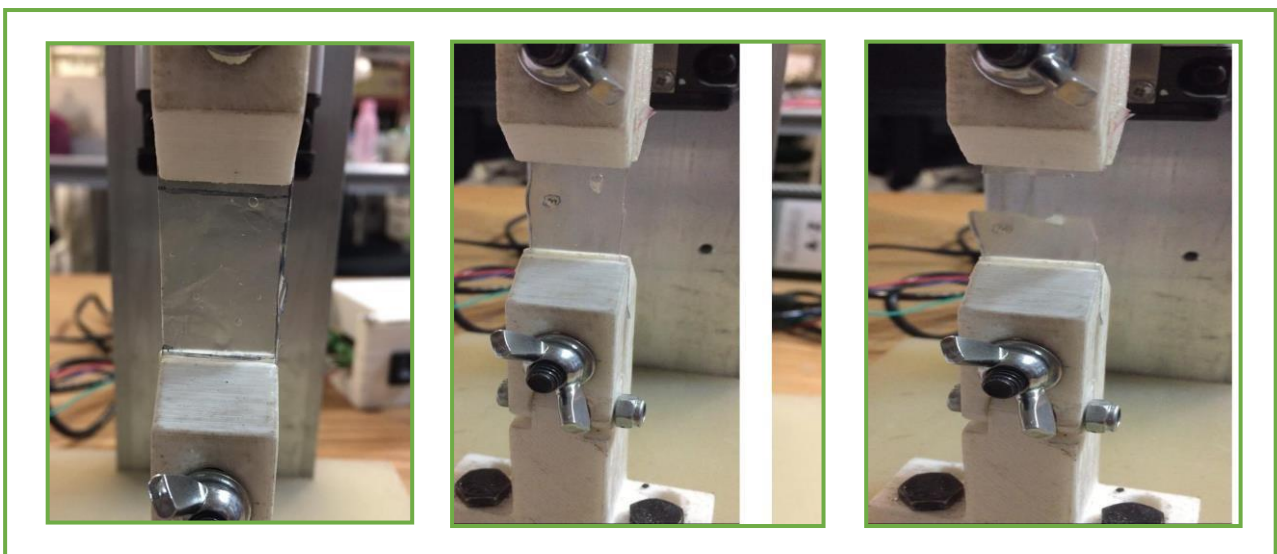


Figura 5.16 Medición de tracción de biopolímero

Los cálculos de esfuerzo y deformación de cada biopolímero, se realizaron con las siguientes ecuaciones.

$$\varepsilon = \frac{l_i - l_o}{l_o}$$

(Ec 1.2)

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{Ec. 1.3})$$

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (\text{Ec. 1.4})$$

Donde:

ε : deformación [mm/mm]

l_i : longitud en cada instante [mm]

l_o : longitud original [mm]

σ : esfuerzo [Pa]

F : fuerza [N]

A : área [m²]

E : módulo de Young o módulo elástico [100]

5.4.2.2 ENSAYOS DE TRACCIÓN DE LIMONENO/POLIESTIRENO (SOLUCIÓN CÍTRICA)

Utilizando 10 mL de limoneno extraído de cascaras de cítricos y 20 mg de desecho de poliestireno, se prepararon películas de 0.5 mm de espesor (**Figura 5.17**).



Figura 5.17 Películas de solución cítrica

Por cada prototipo de polímero (limoneno-poliestireno) se tomaron dos muestras semanales a analizar, con las dimensiones establecidas en la **Figura 4.9**.

Cada película fue sometida a ensayos de tracción; como se observa en la **Figura 5.18**.

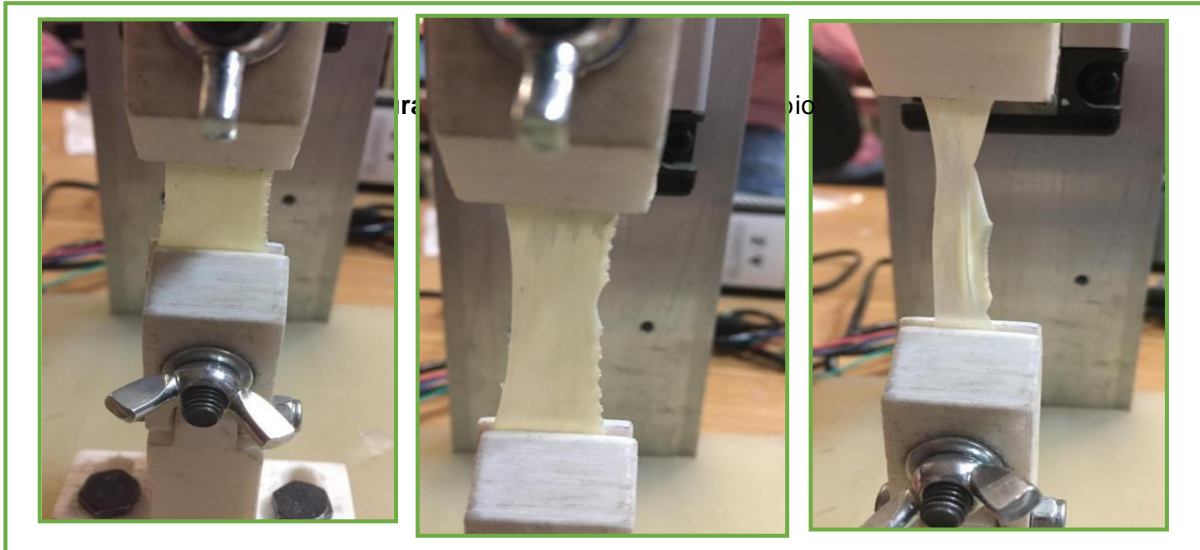


Figura 5.18 Medición de tracción de limoneno/poliestireno (solución cítrica).

Para determinar el tipo de esfuerzo realizado por las muestras; los datos obtenidos se trataron matemáticamente; utilizando las EC. 1.2,1.3 y 1.4.

5.4.2.3 ENSAYOS DE TRACCIÓN DE LIMONENO/ BIOPOLÍMERO/ POLIESTIRENO (HIBRIDO A)

En la fabricación del POLÍMERO HIBRIDO A se utilizaron 10 mL de limoneno y 20 mg poliestireno, que se mezclaron con 30 g de almidón, 50 mL agua (H₂O) y 10 mL glicerina (Biopolímero); al cual se realizaron tres matrices diferentes con diversos tiempos de agitación (0-48 hrs) a una velocidad de 350 rpm y una temperatura de 60-67 °C como se muestra en la **Figura 5.19**

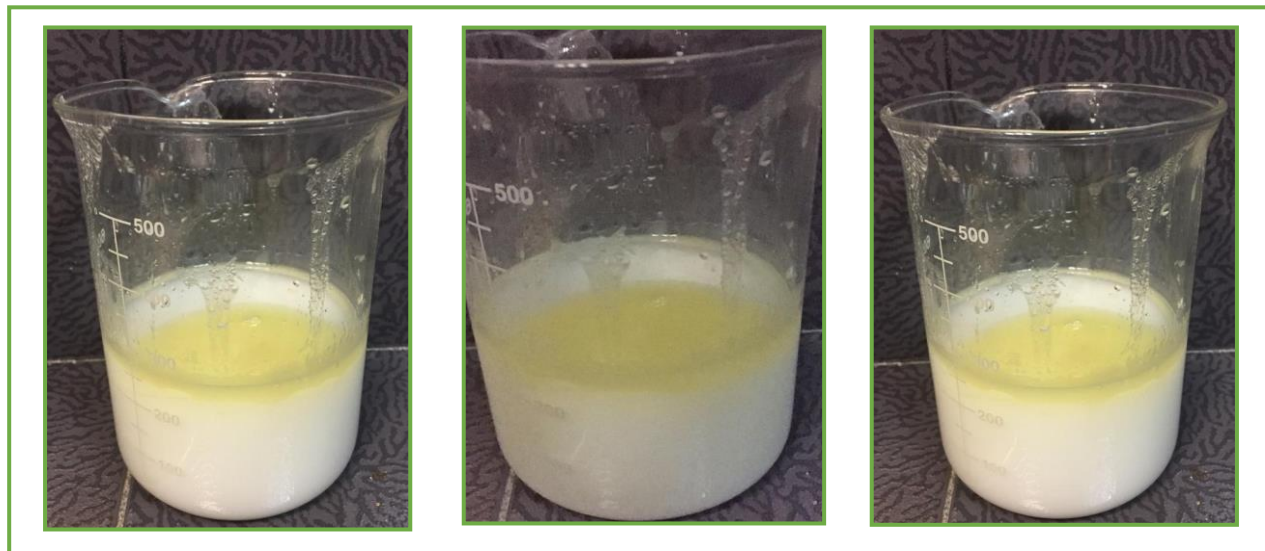


Figura 5.19 Preparación de polímero Híbrido A.

La **Figura 5.20**, muestra las películas obtenidas del polímero híbrido A en sus diferentes tiempos de agitación.

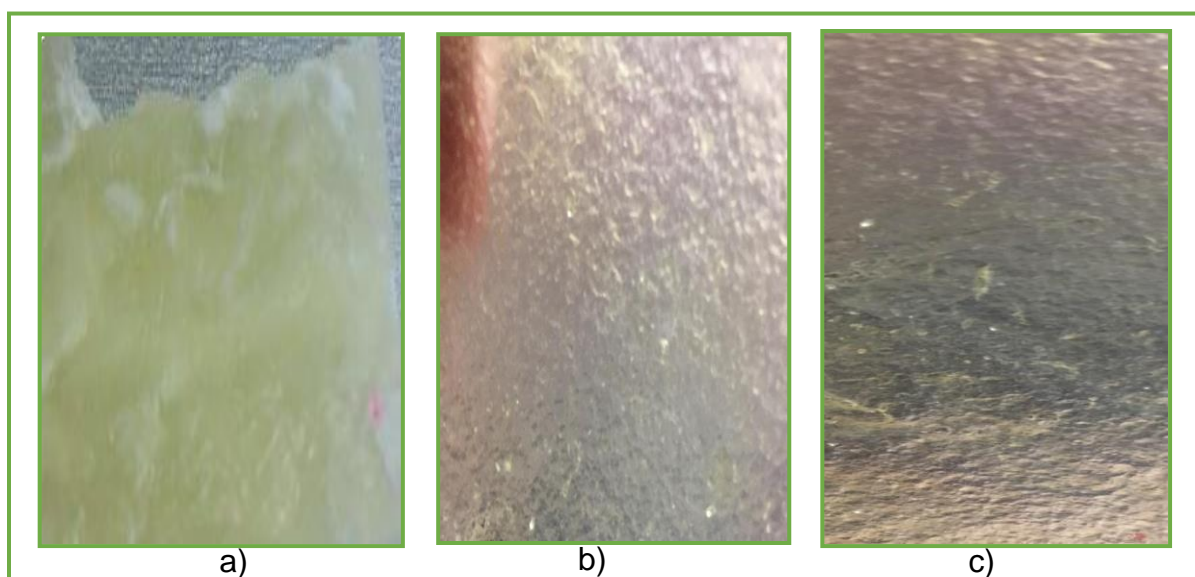


Figura 5.20 Polímero híbrido A; a) sin agitación; b) 3-24 hrs de agitación; c) >48 hrs de agitación

Por cada muestra de polímero híbrido A se realizaron pruebas por duplicado semanales, con las dimensiones establecidas en la **Figura 4.9**. Cada probeta se sometió a ensayos de tracción (**Figura 5.21**).

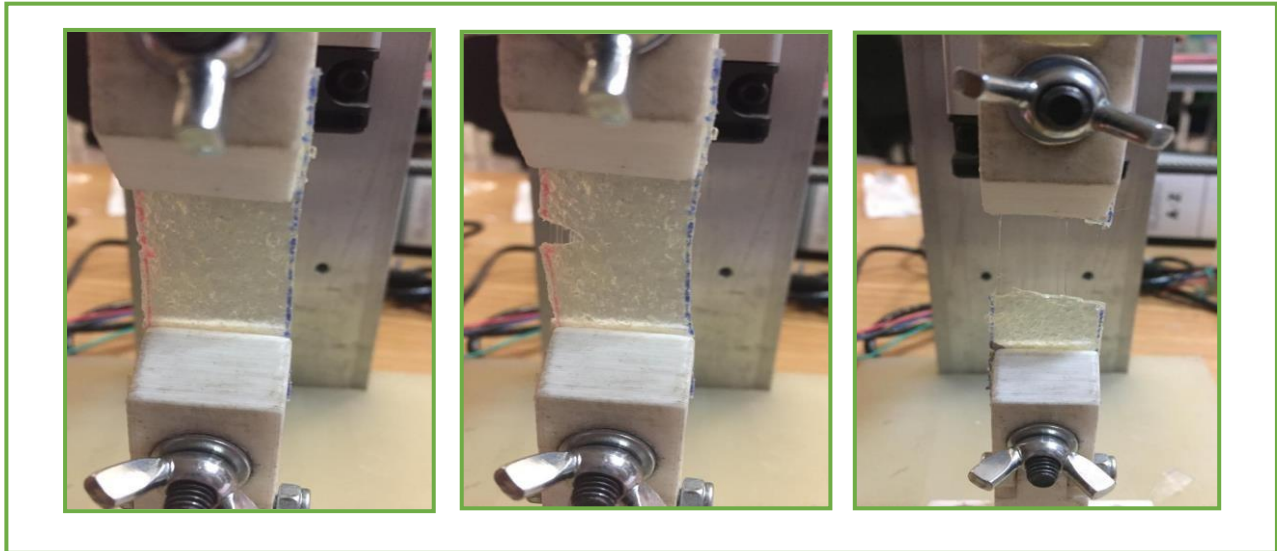


Figura 5.21 Medición de tracción de polímero híbrido A

Los cálculos de esfuerzo y deformación de cada polímero híbrido A, se realizaron utilizando las Ec. 1,2, 1.3 y 1.4.

5.4.2.4 ENSAYOS DE TRACCIÓN DE LIMONENO/ SIN ALMIDÓN / POLIESTIRENO (HIBRIDO B)

10 mL de limoneno y 20 mg poliestireno, mezclados con 50 mL agua (H₂O) y 10 mL glicerina (Biopolímero), crean el polímero híbrido B, del que se realizaron tres matrices diferentes con diversos tiempos de agitación a una velocidad de 350 rpm y una temperatura de 60-67 °C como se muestra en la **Figura 5.22**.



Figura 5.22 Preparación de polímero Híbrido B.

La **Figura 5.23**, muestra las películas obtenidas del polímero híbrido B en sus diferentes tiempos de agitación.

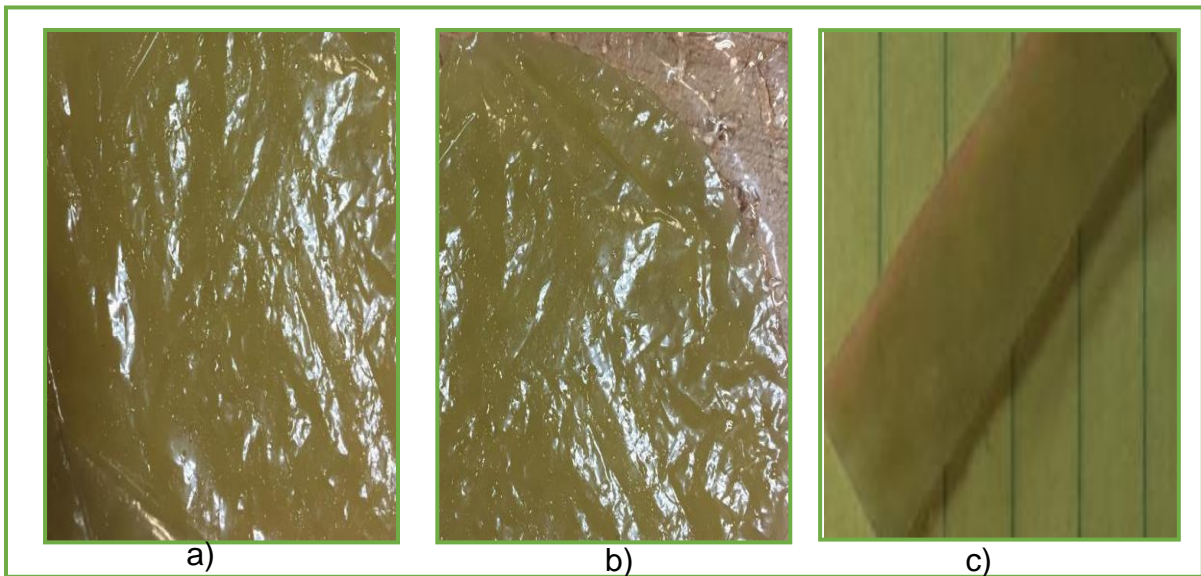


Figura 5.23 Polímero híbrido B a) sin agitación; b) 3-24 hrs de agitación; c) >48 hrs de agitación

Por cada muestra de polímero híbrido B se efectuaron dos pruebas (A y B) semanales, con las dimensiones determinadas en la **Figura 4.9**. Cada probeta se sometió a ensayos de tracción (**Figura 5.24**).

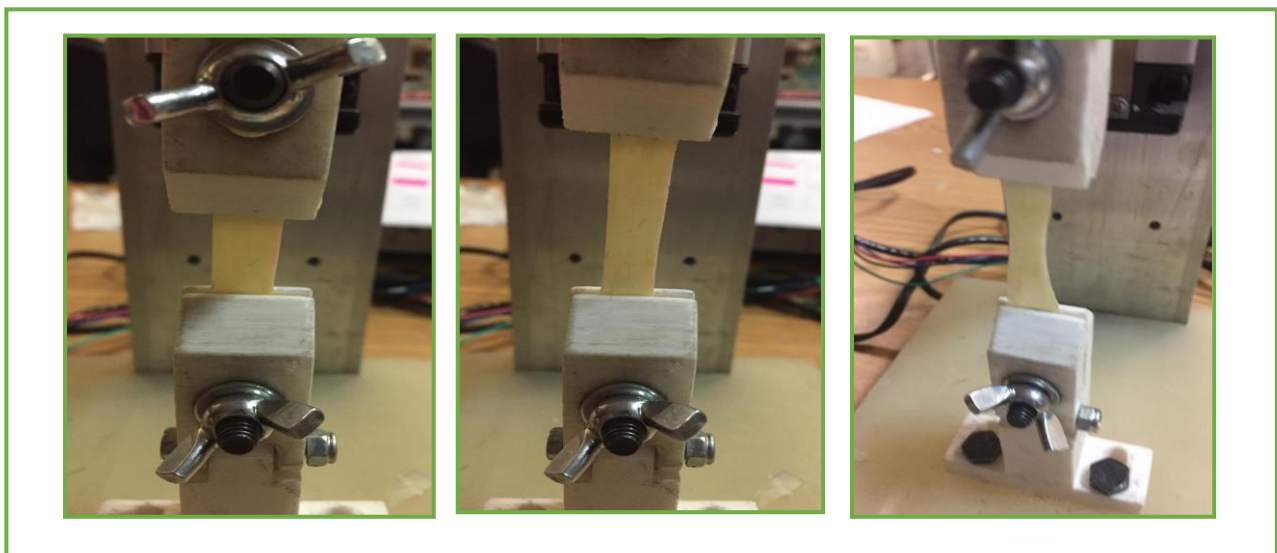


Figura 5.24 Medición de tracción de polímero híbrido B

Los cálculos de esfuerzo y deformación de cada polímero híbrido B, se realizaron utilizando las Ec. 1,2, 1.3 y 1.4.

Por otro lado, y debido a problemas relacionados con la disolución de almidón efectuado por la falta de agitación en dos de los polímeros diseñados; las pruebas de tracción fueron imposibles de realizar. La **Figura 5.25**, muestra la complicación derivada de la falta de agitación al preparar biopolímero y polímero híbrido A (limoneno/biopolímero/PS).

El almidón no es mezclado en su totalidad, por lo que, al momento del proceso de secado, este se compacta en forma de grumos, impidiendo así que los polímeros sean uniformes y resistentes.

Concluyendo con las evaluaciones a estos sistemas, el manejo de dichas muestras es imposible debido a su fragilidad, causada por la aglutinación de almidón en ciertas áreas de las muestras.

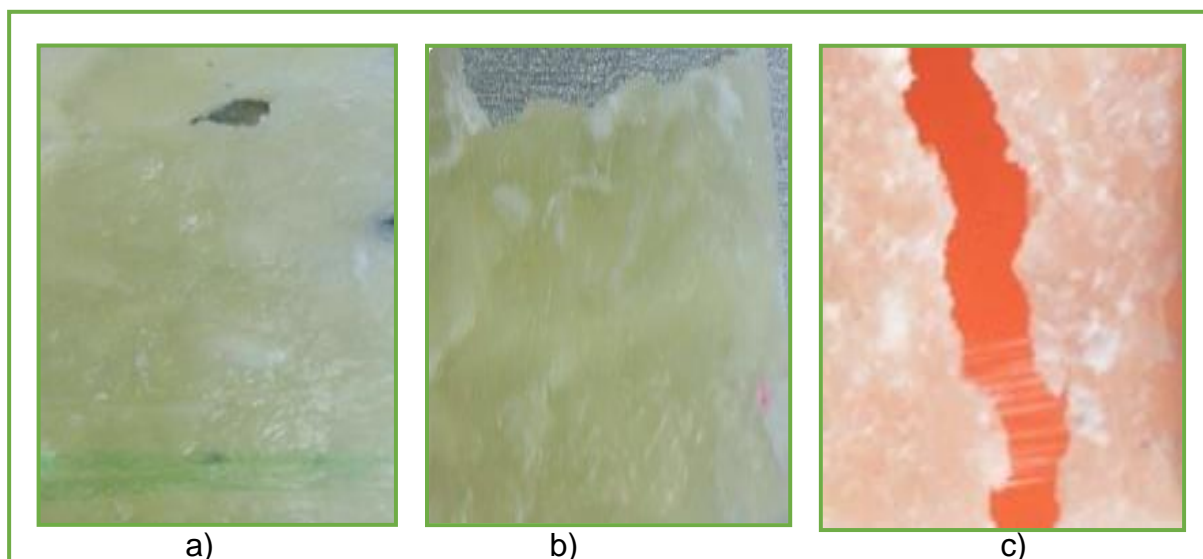


Figura 5.25 Muestras sin agitación a) biopolímero; b) polímero híbrido A; c) aglutinación de almidón.

El diseño de los diversos elementos tiene como objetivo determinar la resistencia y rigidez de los materiales, para cada muestra estudiada, se registra simultáneamente la fuerza aplicada y el alargamiento producido en cada prueba, permitiendo determinar el esfuerzo y la deformación de cada uno de los ensayos que al graficar originan el denominado diagrama de esfuerzo y deformación.

La **Figura 5.26**, muestra de manera comparativa los cuatro complejos preparados con diferentes tiempos de agitación y de secado.

En ellas se aprecian en mayor o menor grado una region rectilínea que parte desde el origen 0 hasta un punto llamado límite de proporcionalidad, el módulo de Young (E) o módulo de elasticidad es característico en esta region del material, aquí el esfuerzo y la deformación son directamente proporcionales, considerando al material elástico. [mecanicalibro].

Para la gráfica mostrada en el inciso a, el esfuerzo obtenido de cada muestra varia de 30 a 60 KPa, obteniéndose mejores resultados para el modelo B agitada por 24 hrs, manteniendo el mismo resultado para los ensayos de la segunda y tercera semana.

Para las muestras agitadas por 48 hrs, su esfuerzo continuo constante a lo largo de las muestras realizadas.

El punto donde finaliza el segmento rectilíneo, se conoce como límite elástico, en este lugar la deformación del material aún puede ser recuperable. A partir de este límite inicia la zona plástica, aumentando en cada muestra a lo largo del tiempo de secado, en esta zona el material no puede regresar a su forma original después de haber retirado la carga aplicada, finalmente el material se rompe.

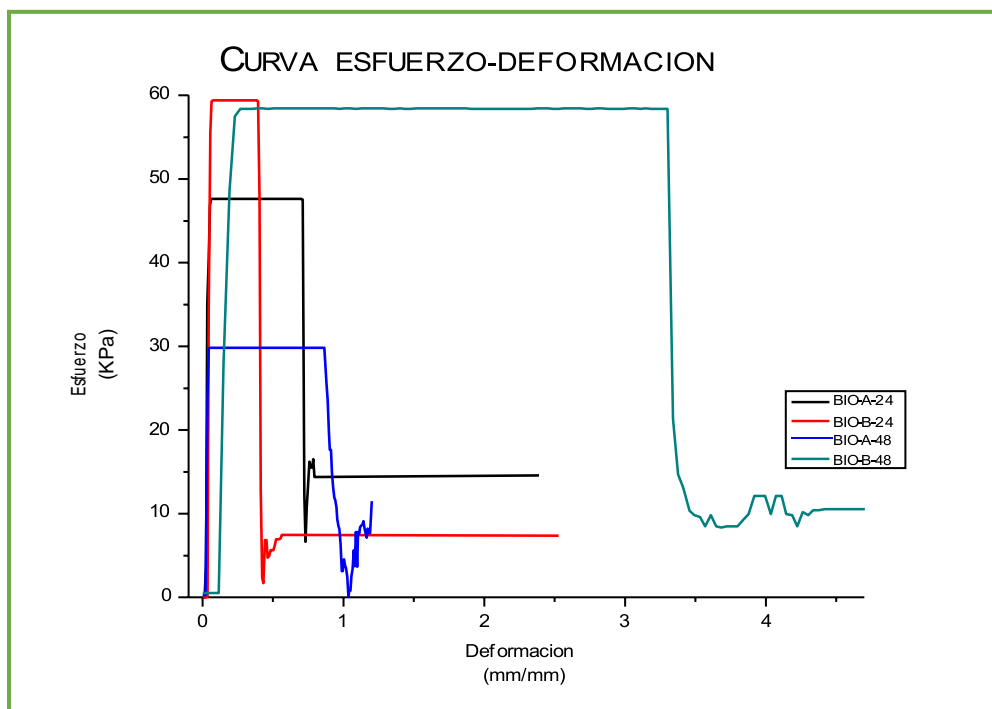


Figura 5.26a Curva esfuerzo deformación para biopolímero semana 1 de secado.

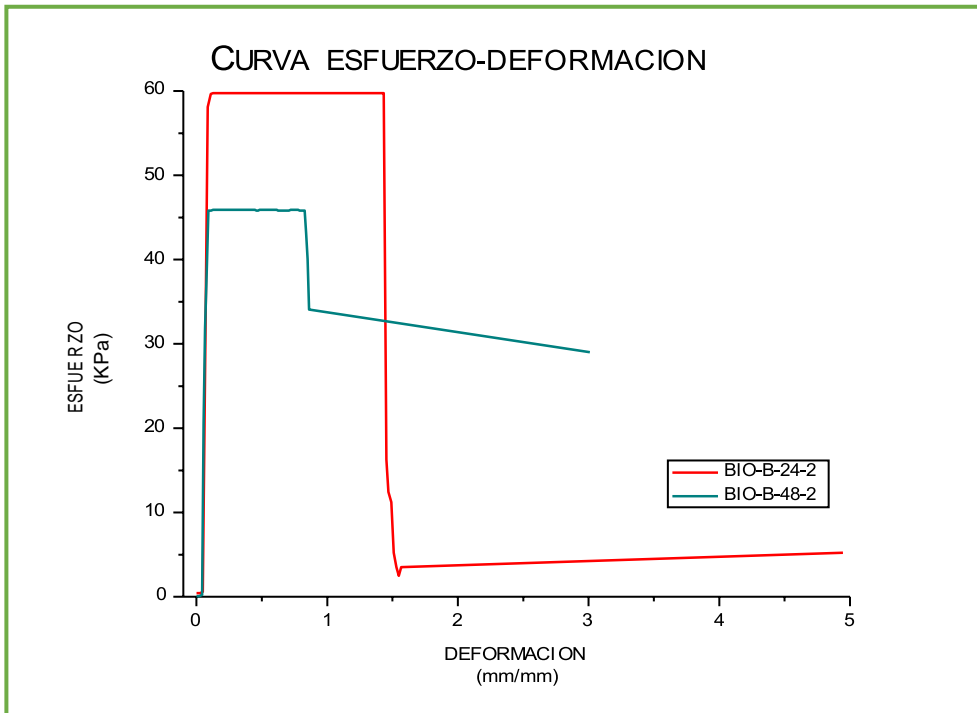


Figura 5.26b Curva esfuerzo deformación para biopolímero semana 2 de secado.

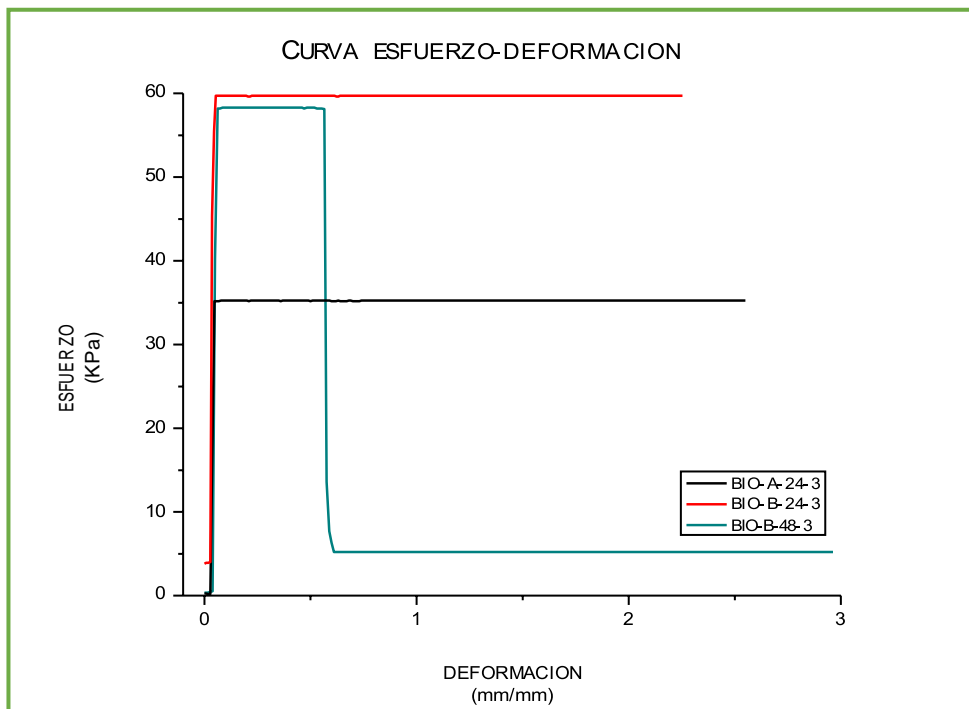


Figura 5.26c Curva esfuerzo deformación para biopolímero semana 3 de secado.

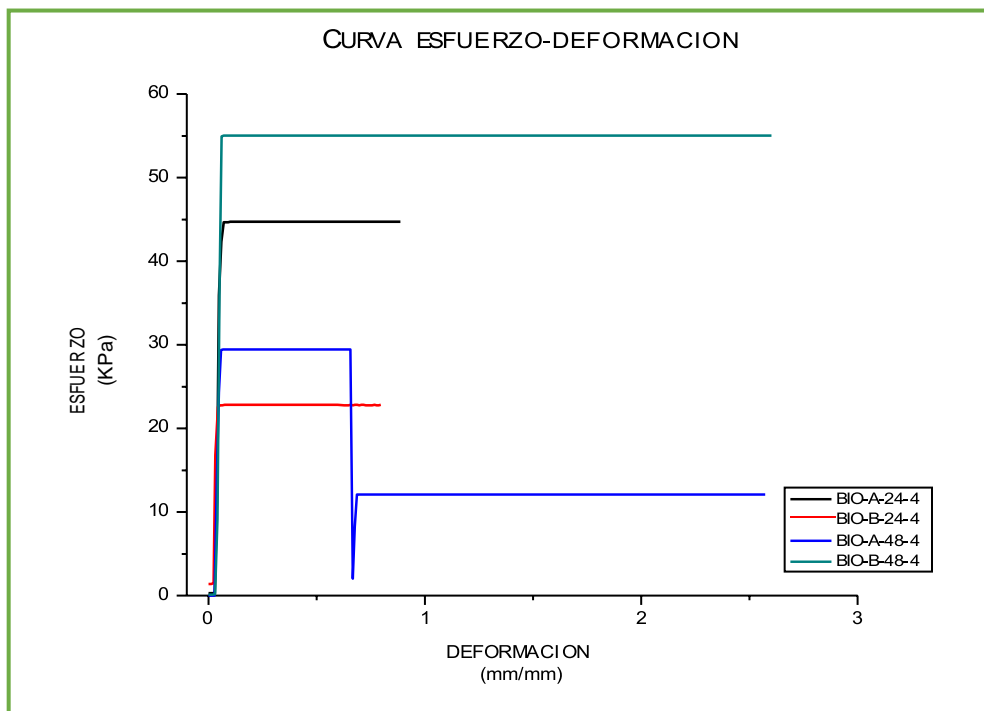


Figura 5.26d Curva esfuerzo deformación para biopolímero semana 4 de secado.

En la Figura 5.27, se presenta la curva esfuerzo-deformación originada por las muestras de limoneno/Ps en sus diferentes tiempos de secado.

Siguiendo con el mismo comportamiento establecido en las gráficas anteriores, partiendo desde el origen 0 hasta el límite de proporcionalidad (region rectilínea) que se aprecia en mayor tendencia en los diagramas b y c, el comportamiento elástico del material es poco apreciable en las gráficas, debido a que rápidamente el material es fracturado en ciertas áreas impidiendo así regresar a su forma original (zona plástica), hasta que finalmente el material se rompe en su totalidad.

Los esfuerzos en estas curvas obtienen valores superiores a los 50 KPa, manteniéndose así a lo largo de la experimentación.

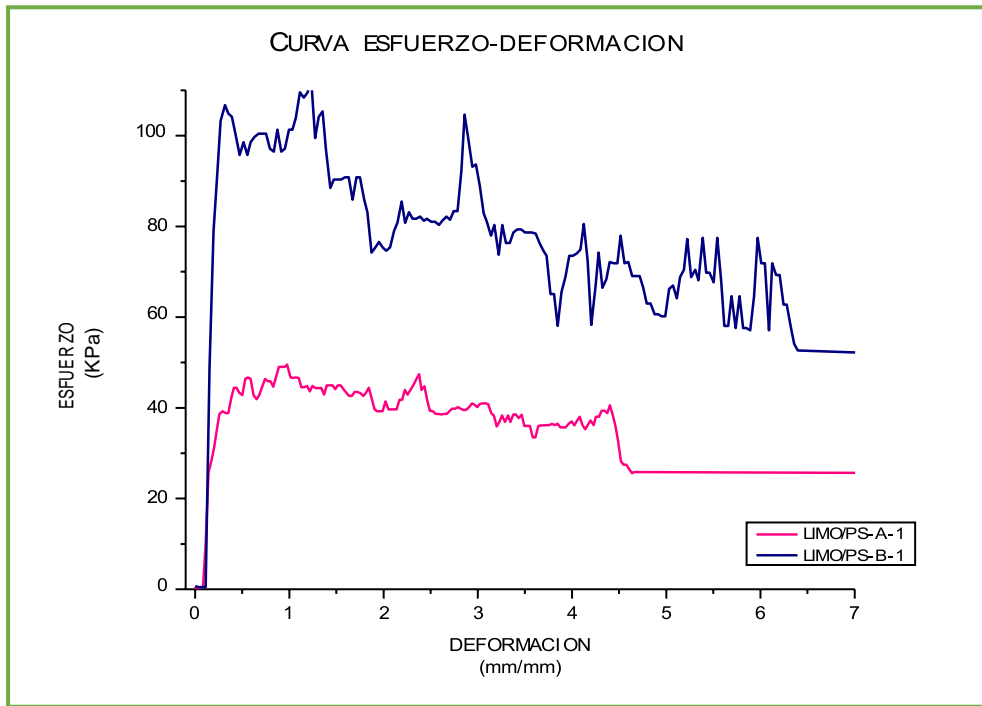


Figura 5.27a Curva esfuerzo deformación para Limoneno/Ps semana 1 de secado.

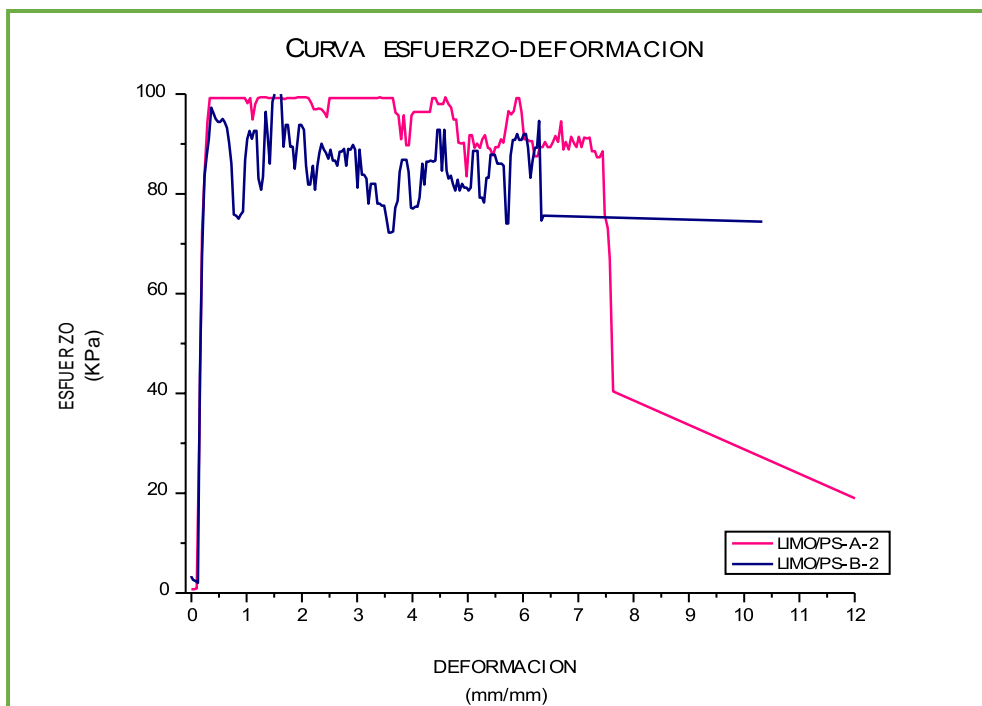


Figura 5.27b Curva esfuerzo deformación para Limoneno/Ps semana 2 de secado.

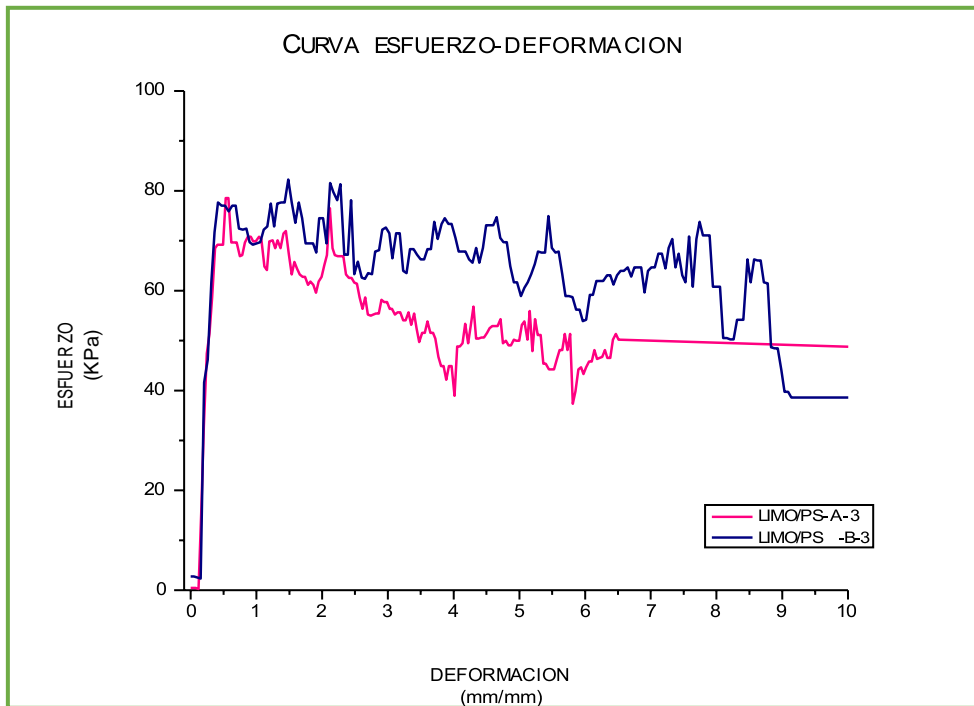


Figura 5.27c Curva esfuerzo deformación para Limoneno/Ps semana 3 de secado.

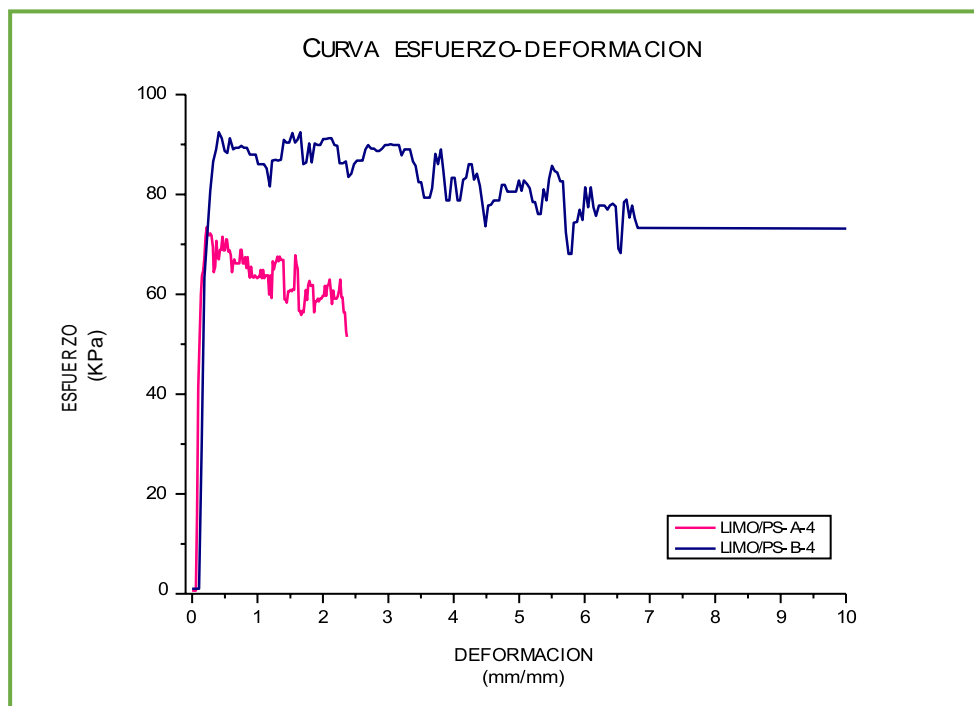


Figura 5.27d Curva esfuerzo deformación para Limoneno/Ps semana 4 de secado.

Las gráficas mostradas en la **Figura 5.28**, muestran la curva esfuerzo-deformación derivada de las muestras de Limoneno/Biopolímero/ Ps en sus diferentes tiempos de secado.

Las muestras de Limoneno/biopolímero/Ps correspondientes a 24 hrs de agitación muestran un comportamiento similar a lo largo de las pruebas realizadas, apreciándose con claridad la region rectilínea y la zona elástica del material. Contrariamente las muestras de Limoneno/biopolímero/Ps correspondientes a 48 hrs de agitación, muestran un comportamiento poco apreciable de la zona elástica y zona plástica.

Cada muestra presento pequeños filamentos (hilos) momentos antes de su fractura (**Figura 5.20**), por lo que el ensayo se detuvo hasta la ruptura total de los mismos.

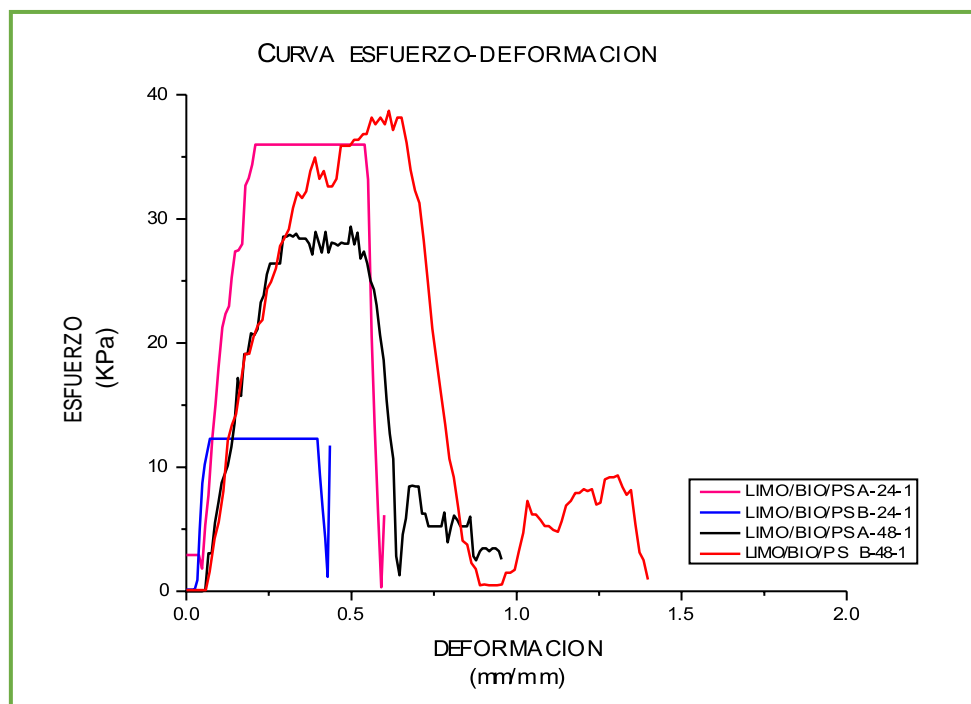


Figura 5.28a Curva esfuerzo deformación para Limoneno/Biopolímero/Ps semana 1 de secado.

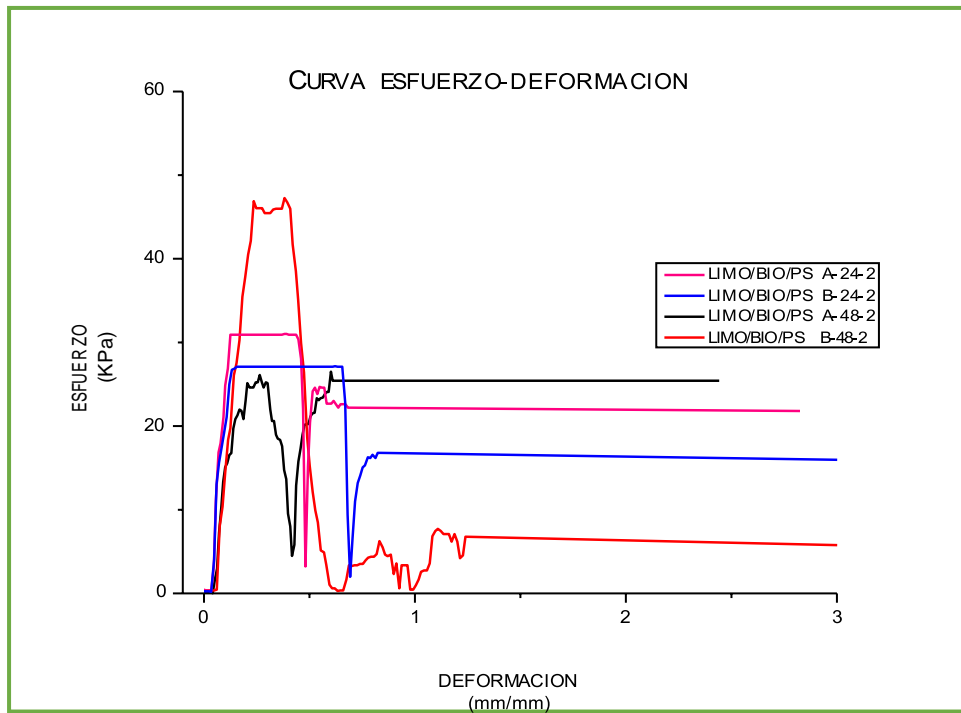


Figura 5.28b Curva esfuerzo deformación para Limoneno/Biopolímero/Ps semana 2 de secado.

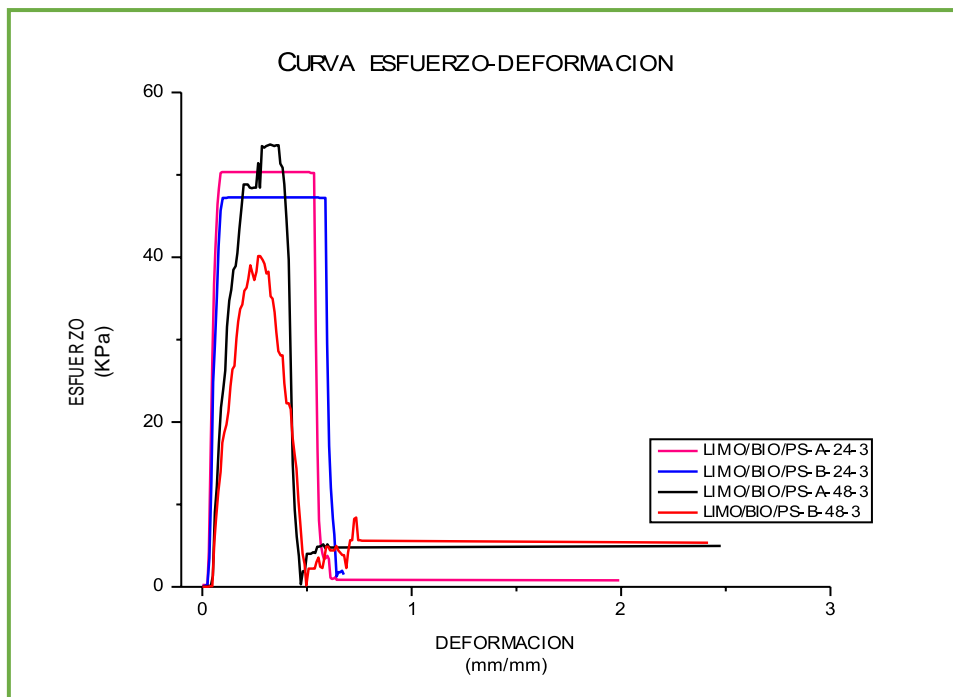


Figura 5.28c Curva esfuerzo deformación para Limoneno/Biopolímero/Ps semana 3 de secado.

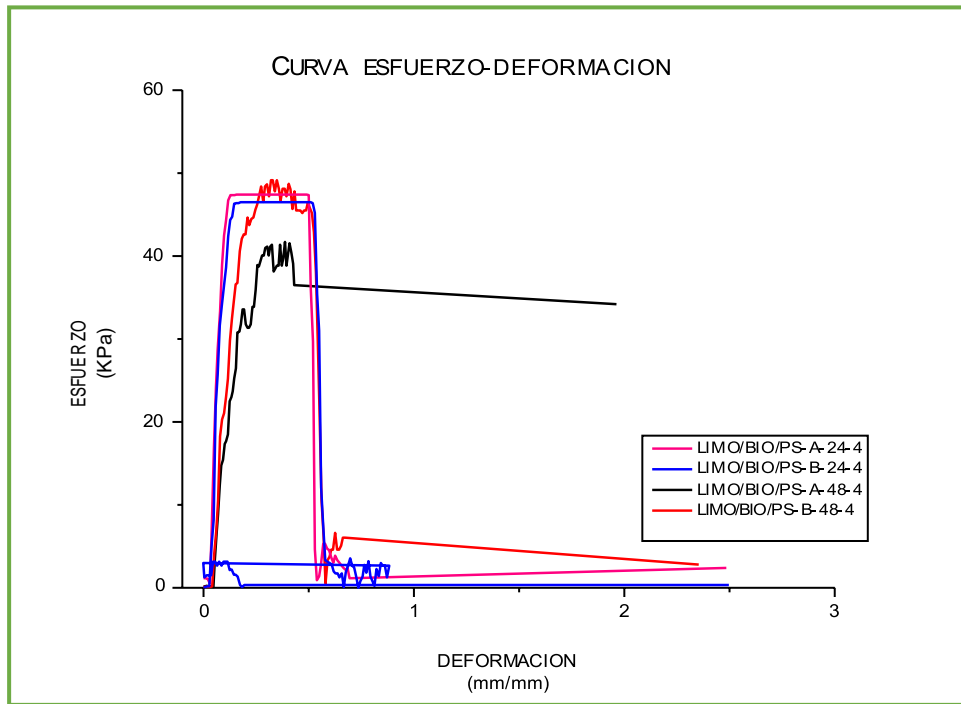


Figura 5.28d Curva esfuerzo deformación para Limoneno/Biopolímero/Ps semana 4 de secado.

La **Figura 5.29**, muestra la curva esfuerzo-deformación obtenida de los ensayos de tracción para las muestras de Limoneno/Biopolímero-sin almidón/PS en sus diferentes tiempos de secado.

De manera comparativa las gráficas exhiben seis curvas con tiempos de agitación de 0 a 48 hrs.

La **Figura 5.29a** se aprecian en menor grado la region rectilínea y plástica debido posiblemente a la falta de absorción de los plastificantes utilizados.

De igual forma los esfuerzos obtenidos en cada muestra varían de 40 a 60 KPa, considerándose los de los más bajos en comparación con las pruebas siguientes.

Para los incisos b, c y d la parte rectilínea es completamente visible, alcanzando valores de esfuerzo de 80 a 120 KPa.

Para este material en particular el punto de fractura no fue alcanzando, debido a que las muestras se comportan como liga (**Figura 5.30**).

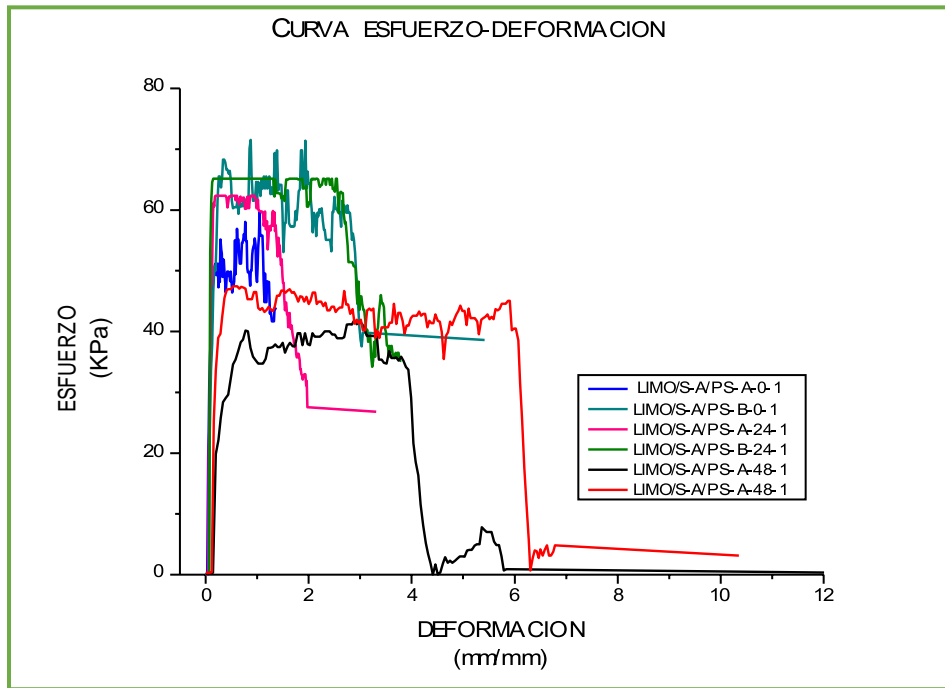


Figura 5.29a Curva esfuerzo deformación para Limoneno/Biopolímero sin almidón /Ps semana 1 de secado.

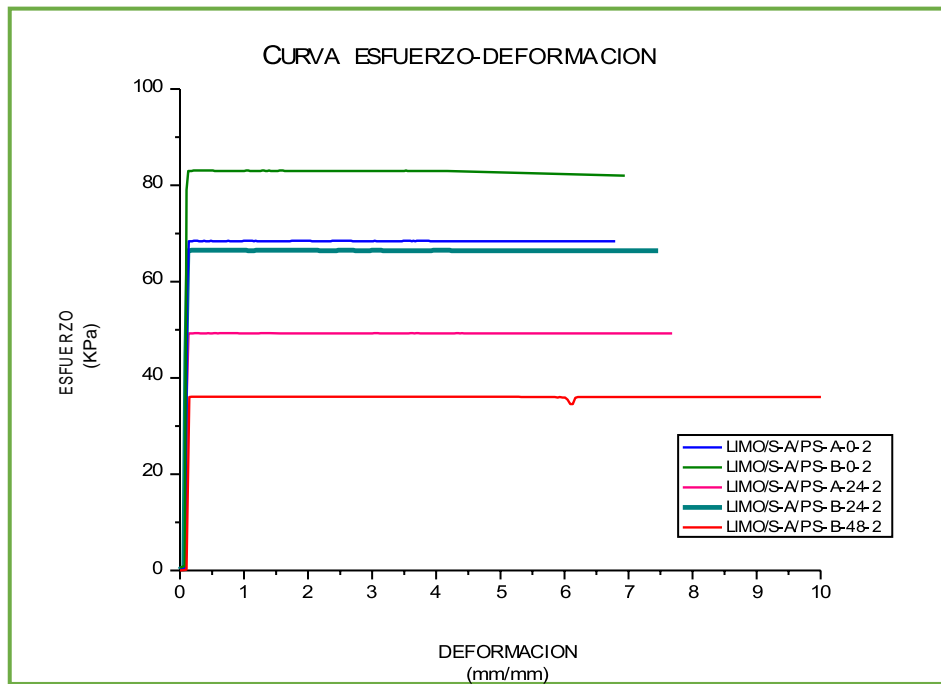


Figura 5.29b Curva esfuerzo deformación para Limoneno/Biopolímero sin almidón /Ps semana 2 de secado.

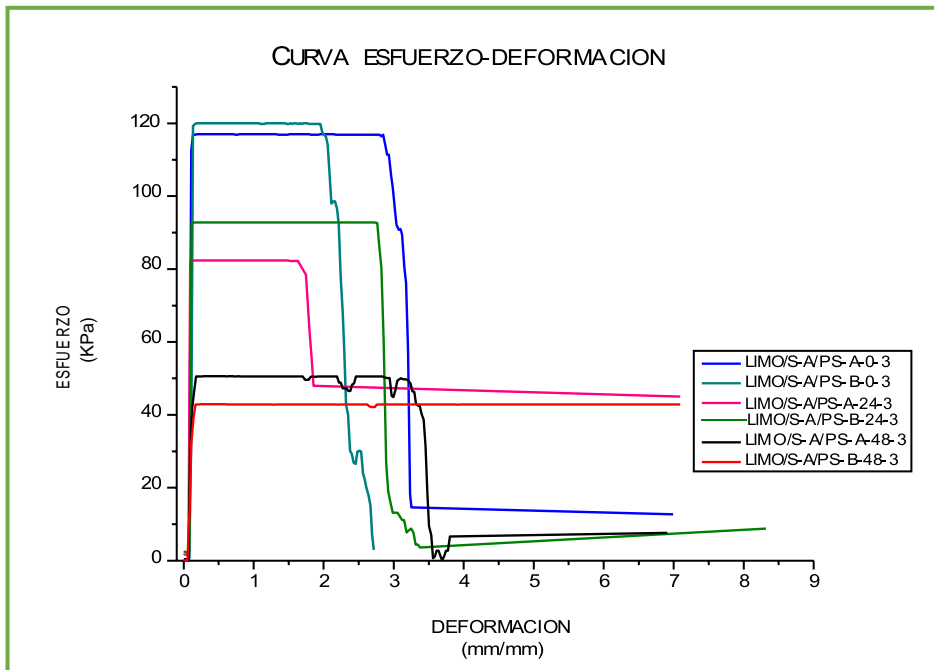


Figura 5.29c Curva esfuerzo deformación para Limoneno/Biopolímero sin almidón /Ps semana 3 de secado.

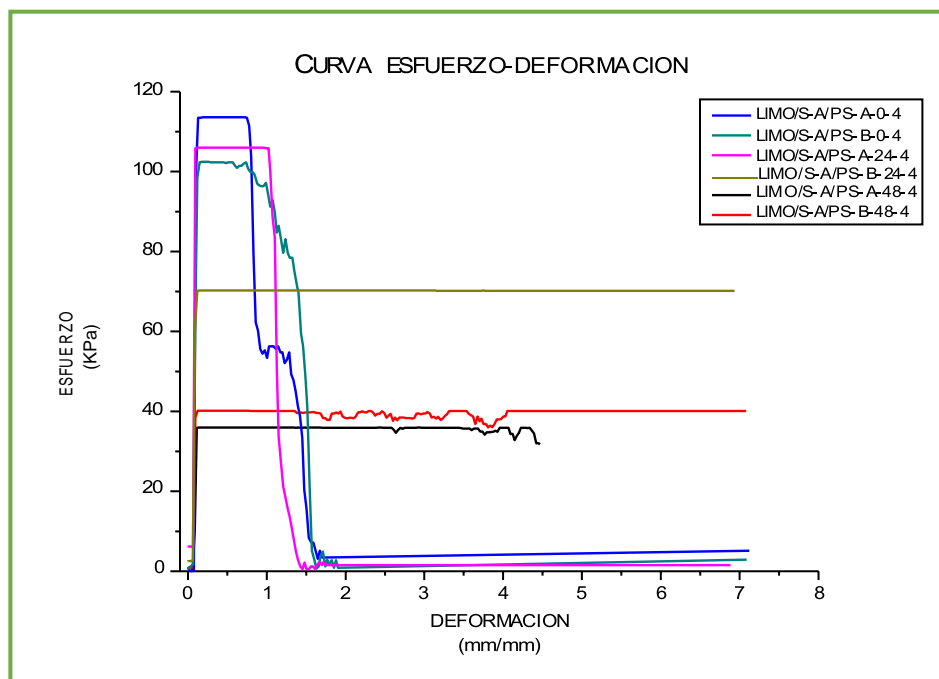


Figura 5.29d Curva esfuerzo deformación para Limoneno/Biopolímero sin almidón /Ps semana 4 de secado.



Figura 5.30 Muestra obtenida de los ensayos de tracción (Hibrido B).

La **Tabla 5.7**, muestra el concentrado de módulos de Young en KPa obtenidos de cada ensayo de tracción para las diferentes muestras poliméricas estudiadas. Para algunas semanas las pruebas realizadas fueron desechadas por problemas de funcionamiento del equipo y/o daño en la muestra.

Para los polímeros (biopolímero y limoneno/biopolímero/PS (Hibrido A)), las muestras realizadas sin agitación, fueron desechadas por problemas originarios en el proceso de preparación.

Para las muestras limoneno/biopolímero sin almidón/PS (Hibrido B), fue posible la realización de todos los ensayos programados.

TABLA 5.7 *Módulo de elasticidad (E) de los polímeros analizados*

Módulo de Young (E) KPa	Biopolímero				Limoneno/PS (Solución cítrica)		Limoneno/Biopolímero/ PS (Hibrido A)			
	3-24 Hrs.		>48 Hrs.		Muestra única		3-24 Hrs.		>48 Hrs.	
Pruebas semanales	Muestra A	Muestra B	Muestra A	Muestra B	Muestra A	Muestra B	Muestra A	Muestra B	Muestra A	Muestra B
Semana 1	1369.1	2046.01	1314.80	1539.30	633.26	130.49	205.39	252.33		154.82
Semana 2		1498.60		945.36	488.01	661.69	331.93	260.65	1448.40	249.74
Semana 3	1132.81	1625.90		1825.45	265.71	261.77	731.73	610.86	269.08	180.63
Semana 4	1159.2	879.02	1010.33	1454.25	706.42	321.35	400.72	373.32	167.93	189.14

TABLA 5.7 *Módulo de elasticidad (E) de los polímeros analizados*

Módulo de Elasticidad (E) KPa	Limoneno/Biopolímero sin almidón/PS (Hibrido B)					
	Sin agitación		3-24 Hrs.		>48 Hrs.	
Pruebas semanales	Muestra A	Muestra B	Muestra A	Muestra B	Muestra A	Muestra B
Semana 1	446.65	361.06	544.75	1549.7	42.65	303.55
Semana 2	2069.60	2781.70	833.45	1060.60		807.81
Semana 3	3712.71	2276.70	2923.20	2921.40	740.70	383.79
Semana 4	2096.10	1736.01	3411.30	1170.30	646.68	708.52

5.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICOS PARA LOS ENSAYOS DE TRACCIÓN

Con base en los resultados de elasticidad obtenidos de cada experimento se calculan algunas medidas estadísticas representativas, que ofrecen información resumida acerca del comportamiento de los datos como son:

- Medidas de tendencia central
- Medidas de dispersión

5.5.1 MEDIDAS DE TENDENCIA CENTRAL

Las medidas de tendencia central son aquellas que identifican el punto en la distribución respecto del cual los demás valores tienden a centrarse[estadística2]. Nos sirven para describir características básicas de un estudio con datos cuantitativos; muestra promedios, compara resultado e interpreta puntajes en relación a otro central, las principales medidas de tendencia central son:

- Media aritmética (\bar{X})
- Mediana (Me)

5.5.1.1 MEDIDAS DE TENDENCIA CENTRAL- MEDIA

La media de un conjunto de datos numéricos es un promedio que se obtiene sumando los valores observados y dividiendo entre en número total de observaciones; se obtiene mediante la fórmula [libro proba]:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} \quad \text{Ec. 1.5}$$

5.5.1.2 MEDIDAS DE TENDENCIA CENTRAL- MEDIANA

La mediana es el valor que se encuentra justo en el medio de los datos, una vez que estos han sido ordenados de forma ascendente [libro proba]:

5.5.2 MEDIDAS DE DISPERSIÓN

Las medidas de dispersión muestran el grado de distorsión que muestran los datos de un estudio en relación al centro de la distribución. Estas medidas permiten determinar cuan homogéneos, parecidos, o estables son los datos en determinadas características [estadística 2].

Las medidas de dispersión son:

- Desviación media
- Varianza
- Desviación estándar
- Coeficiente de variación

5.5.2.1 MEDIDAS DE DISPERSIÓN- DESVIACIÓN MEDIA

Es una medida de dispersión que mide el promedio de las desviaciones de los datos con respecto a la media aritmética.

La desviación media se define como[estadística2]:

$$DM = \frac{\sum |X_i - \bar{X}|}{n} \quad \text{Ec.1.6}$$

Donde:

\bar{X} : Media aritmética

$|X_i - \bar{X}|$: Valor absoluto de las desviaciones

n: Número de observaciones

5.5.2.2 MEDIDAS DE DISPERSIÓN- VARIANZA

La varianza es a media aritmética del promedio de las desviaciones de la medida; se simboliza con S^2 y se obtiene mediante la fórmula[libro]:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad \text{Ec.1.7}$$

5.5.2.3 MEDIDAS DE DISPERSIÓN- DESVIACIÓN ESTÁNDAR (S)

La desviación estándar es una medida de dispersión para variables de razón (cuantitativas o cantidades racionales) y de intervalos. Se define como la raíz cuadrada de la varianza. Se representa con S y se obtiene mediante la fórmula[proba2-libroprob]:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{Ec.1.8}$$

5.5.2.4 MEDIDAS DE DISPERSIÓN- COEFICIENTE DE VARIACIÓN (C_v)

El coeficiente de variación es la medida de referencia entre el tamaño de la media y la variabilidad de variables; y se define como el cociente de la desviación y la meda aritmética; se adquiere mediante la fórmula[estaditica2]:

$$C_v = \frac{S}{\bar{X}} (100\%) \quad \text{Ec.1.9}$$

Los parámetros calculados a partir de las medidas numéricas representativas se presentan en la **Tabla 5.8**.

TABLA 5.8 Resultados numéricos estadísticos representativos (1)

Medidas numéricas	Biopolímero				Limoneno/PS (Solución cítrica)	
	3-24 Hrs.		>48 Hrs.		Muestra única	
	Muestra A	Muestra B	Muestra A	Muestra B	Muestra A	Muestra B
Media (\bar{X})	915.27	1512.38	704.37	1441.09	523.35	343.82
Mediana (Me)	1146.00	1562.25	751.34	1496.77	560.63	291.56
Desviación media (DM)	457.63	323.57	458.19	247.86	146.49	158.93
Varianza (S^2)	383502.11	232994.18	335773.88	134433.07	37740.70	51262.70
Desviación estándar (S)	619.27	482.69	579.45	366.65	194.26	226.41
Coefficiente de variación (Cv)	67.65	31.91	82.26	25.44	37.12	65.85

TABLA 5.8 Resultados numéricos estadísticos representativos (2)

Medidas numéricas	Limoneno/Biopolímero/ PS (Hibrido A)			
	3-24 Hrs.		>48 Hrs.	
	Muestra A	Muestra B	Muestra A	Muestra B
Media (\bar{X})	417.44	374.29	471.35	193.58
Mediana (Me)	366.32	316.98	218.50	184.88
Desviación media (DM)	157.14	118.28	488.52	28.07
Varianza (S^2)	50444.97	27918.19	436591.45	1614.56
Desviación estándar (S)	224.59	167.08	660.75	40.18
Coefficiente de variación (Cv)	53.80	44.64	140.18	20.75

TABLA 5.8 Resultados numéricos estadísticos representativos (3)

Medidas numéricas	Limoneno/Biopolímero sin almidón /PS (Hibrido B)					
	Sin agitación		3-24 Hrs.		>48 Hrs.	
	Muestra A	Muestra B	Muestra A	Muestra B	Muestra A	Muestra B
Media (\bar{X})	2081.26	1788.86	1928.17	1675.50	357.50	550.91
Mediana (Me)	2082.85	2006.35	1878.32	1360.00	344.66	546.15
Desviación media (DM)	823.14	740.33	1239.07	622.95	336.18	207.24
Varianza (S^2)	1777978.38	1088375.03	2100674.02	733807.16	152468.02	59984.86
Desviación estándar (S)	1333.40	1043.25	1449.37	856.62	390.47	244.91
Coefficiente de variación (Cv)	64.06	58.31	75.16	51.12	109.22	44.45

Con los datos recaudados en las **Tablas 5.8**, se estiman los valores de las muestras que están en una posición más óptima para los posibles estudios siguientes.

Para las muestras obtenidas del Biopolímero A y B de 3-24 hrs de agitación se obtuvieron valores de media aritmética (\bar{X}) de: 915.27 KPa y 1512 KPa. Mientras que los resultados para los modelos A y B con más de 48 hrs de agitación fueron de 704.37 y 1441.09 KPa. Con base a estos resultados se concluye que los valores más cercanos a estos datos, son los más óptimos para cada ensayo. Como es el caso de la semana 3 de la muestra A y semana 2 y 3 de la muestra B.

En el caso de limoneno/PS (solución cítrica) el valor promedio de los modelos A y B corresponden a 523.35 y 343.82 KPa, obteniendo mejores resultados la semana 1 y la semana 4 para la muestra B.

Para el modelo limoneno/biopolímero/PS (Hibrido A), muestras A y B con agitación de 3 a 24 hrs, los valores medios a los que se deben acercar las muestras para tener una utilidad óptima son; 417.44 y 374.29 KPa respectivamente.

Para el caso de los ensayos de A y B con agitaciones mayores a 24 hrs, se tiene una media aritmética de 475.35 y 193.58 KPa, teniéndose en ambos casos la semana 4 con los resultados más cercanos.

Finalmente, para el caso de limoneno/biopolímero sin almidón/ PS (Hibrido B), con tiempos de agitación desde cero hasta mayores de 48 hrs. Las semanas óptimas fueron: 2 y 4 de la muestra A sin agitación y semana 4 de la muestra B.

Caso contrario para el prototipo A y B con agitaciones de 3 a 24 hrs. Teniendo mejores resultados la semana 2 y 1 respectivamente.

Finalmente, la muestra B con agitación superior a las 48 hrs, la semana 4 muestra el valor más cercano a la media aritmética calculada.

En cuanto a las medidas de dispersión calculadas miden el grado de dispersión de los valores de la variable, tomando como base el valor de la media aritmética mencionada con anterioridad. Dicho en otros términos las medidas de dispersión pretenden evaluar en qué medida los datos difieren entre sí, alejándose del valor promedio.

5.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS POLIMÉRICAS

Para determinar la composición química de cada polímero analizado, se realizaron pruebas IR de cada uno de ellos.

En la **Figura 5.31**, se muestra el espectro IR del Biopolímero; en ella alrededor de 3300 cm^{-1} ; se observan algunas bandas anchas y agudas debido a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H, en 2923 cm^{-1} observamos la banda asignada al C-H hibridación sp^3 , correspondiente al limoneno.

Las observaciones registradas entre 1150 y 1077 cm^{-1} corresponden al C-C del almidón.

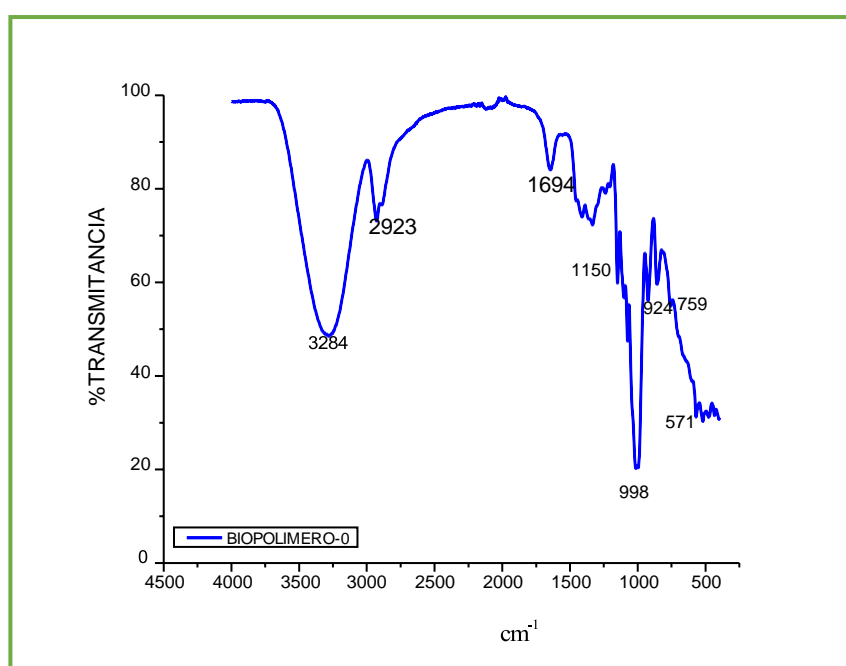


Figura 5.31 Espectro IR del Biopolímero.

Para la **Figura 5.32**, del espectro IR de Limoneno/Poliestireno (Solución cítrica); en ella alrededor de 2900 cm^{-1} ; se observan algunas bandas asignadas al C-H hibridación sp^3 , correspondiente al limoneno.

Las observaciones registradas entre 1400 - 1600 cm^{-1} correspondientes al C-C del anillo aromático y a movimiento de flexión de $-\text{CH}_2$; así tensiones del anillo aromático entre 700 - 800 cm^{-1} .

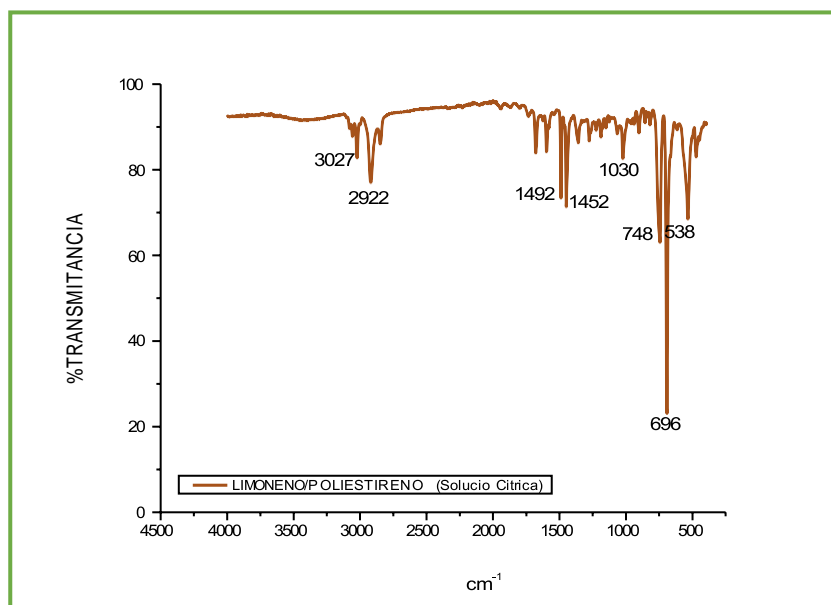


Figura 5.32 Espectro IR del Limoneno/Poliestireno (Solución cítrica).

En la **Figura 5.33**, se muestra el espectro IR del Limoneno/Biopolímero/Poliestireno (Híbrido A); en ella alrededor de 3300 cm^{-1} ; se observan algunas bandas anchas y agudas debido a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H, en 2923 cm^{-1} observamos la banda asignada al C-H hibridación sp^3 , correspondiente al limoneno.

Las bandas asignadas al C-C se localizan en $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ del anillo aromático y a movimiento de flexión de $-\text{CH}_2$ y tensiones del anillo aromático entre $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$; correspondientes al estireno.

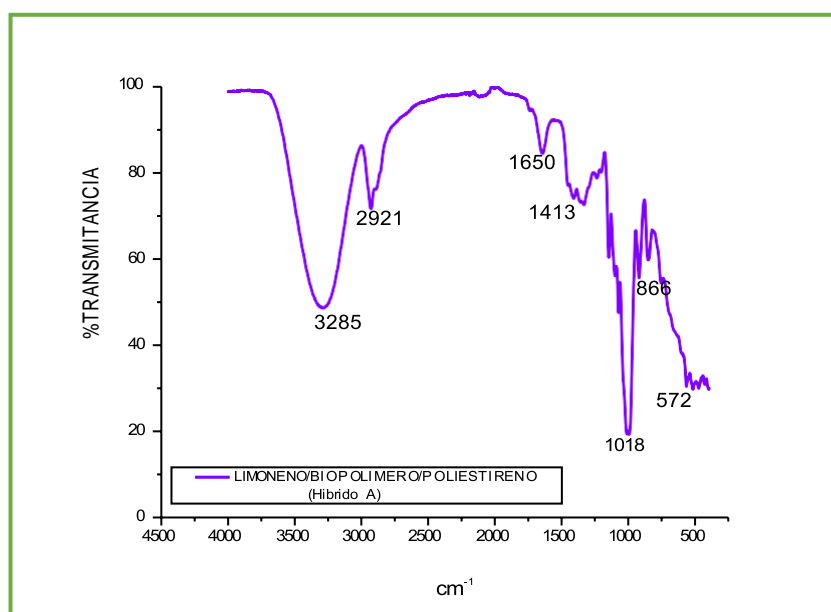


Figura 5.33 Espectro IR de Limoneno/Biopolímero/PS (Híbrido A).

Para la **Figura 5.34**, del espectro IR de Limoneno/Biopolímero sin almidón/Poliestireno (Hibrido B); en ella alrededor de 2900 cm^{-1} ; se observan bandas correspondientes a los múltiples movimientos de tensión de los enlaces C-H hibridación sp^3 a $2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, correspondiente al limoneno. Las observaciones registradas entre $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al C-C del anillo aromático y a movimiento de flexión de $-\text{CH}_2$; así tensiones del anillo aromático entre $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, del poliestireno.

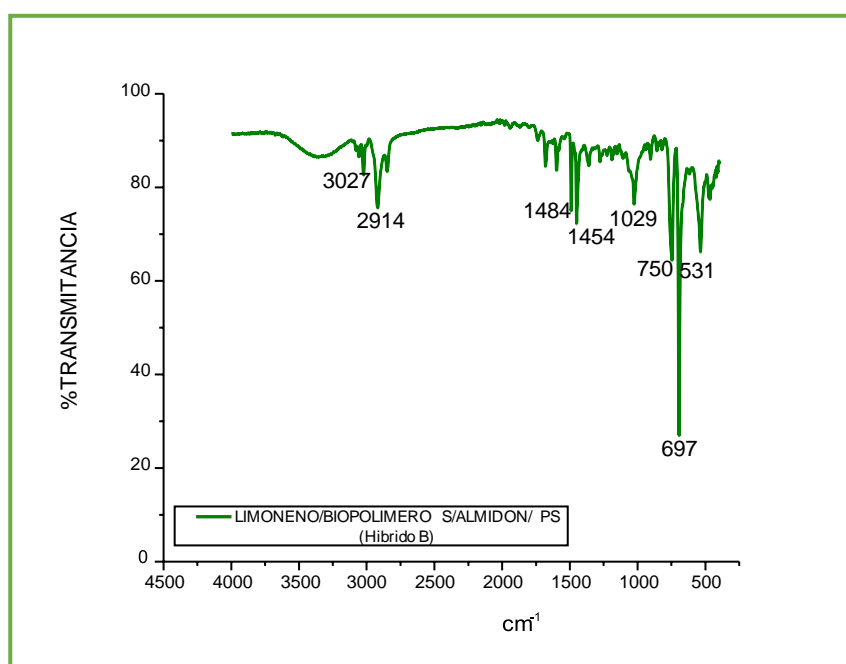


Figura 5.34 Espectro IR de Limoneno/Biopolímero sin almidón/ PS (Hibrido B).

5.7 EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LIMONENO/ POLIESTIRENO COMO RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO DEL ACERO AL CARBONO 1018.

5.7.1 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS METÁLICAS.

La **Figura 5.35**, muestra la composición elemental de las probetas utilizadas, 0.19% y 0.050% en peso de carbono y manganeso respectivamente. Indicando que el material es un acero al carbono 1018 (AISI/SAE). Debido a su alta tenacidad y baja resistencia mecánica es adecuado para componentes de

maquinaria, incrementando la resistencia debido a su alto contenido de manganeso.

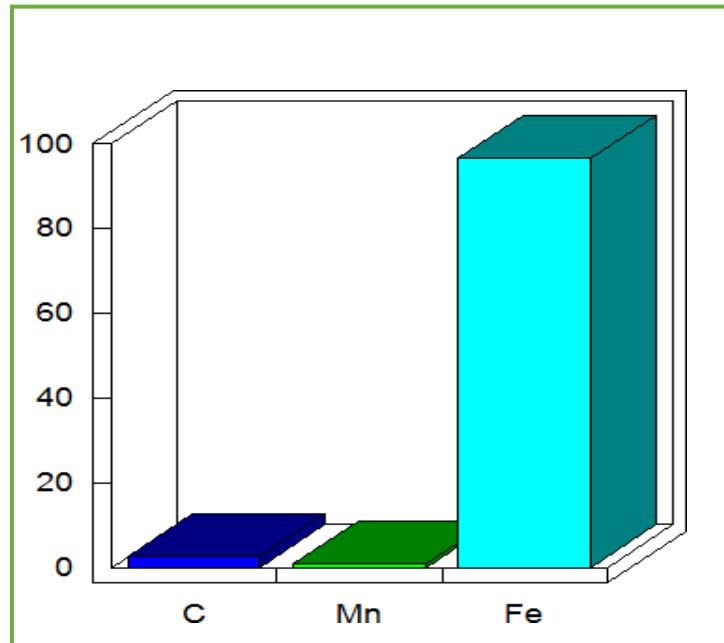


Figura 5.35 Composición elemental del acero al carbono 1018; mostrando en el eje Y el porcentaje en peso de cada elemento.

Una vez caracterizado el material metálico, sobre el cual se realizaron las pruebas electroquímicas, se prepararon probetas utilizando alambre de cobre y soldadura metálica plomo -estaño (**Figura 5.36**).

Cada probeta se encapsulo en resina cristal, comprobando la conductividad de las mismas con un multímetro.



Figura 5.36 Probetas de acero al carbono 1018.

5.7.2 RECUBRIMIENTOS Y PRUEBAS DE ADHERENCIA

Se realizaron tres recubrimientos con soluciones de limoneno y limoneno con poliestireno en diferentes concentraciones.

- Blanco
- Limoneno
- 1000 PPM- Limoneno/Poliestireno
- 5000 PPM- Limoneno/Poliestireno

Mediante la aplicación con pincel sobre las probetas de acero al carbón 1018, se permitió la homogenización de los mismos. El secado de la película se realizó a temperatura ambiente (**Figura 5.37**); dando como resultado:

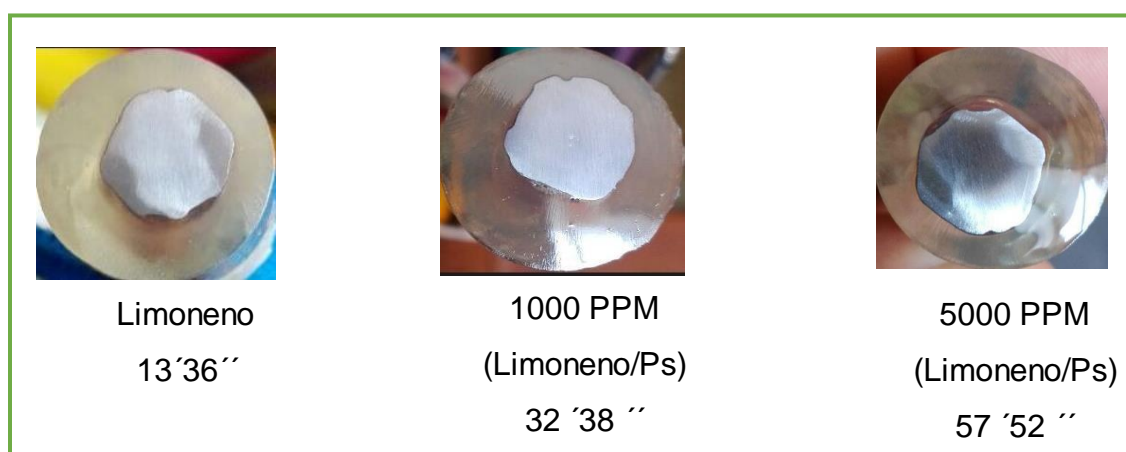


Figura 5.37 Recubrimientos y tiempos de secado.

De igual forma se midió el espesor de cada recubrimiento, obtenido las siguientes medidas.

- Limoneno - 0.0068 cm
- 1000 PPM- Limoneno/Poliestireno - 0.1088 cm
- 5000 PPM- Limoneno/Poliestireno- 0.2102 cm

A cada recubrimiento se le realizaron pruebas de adherencia, con las cuales se concluyeron que los recubrimientos no poseen adherencia (**Figura 5.38**).

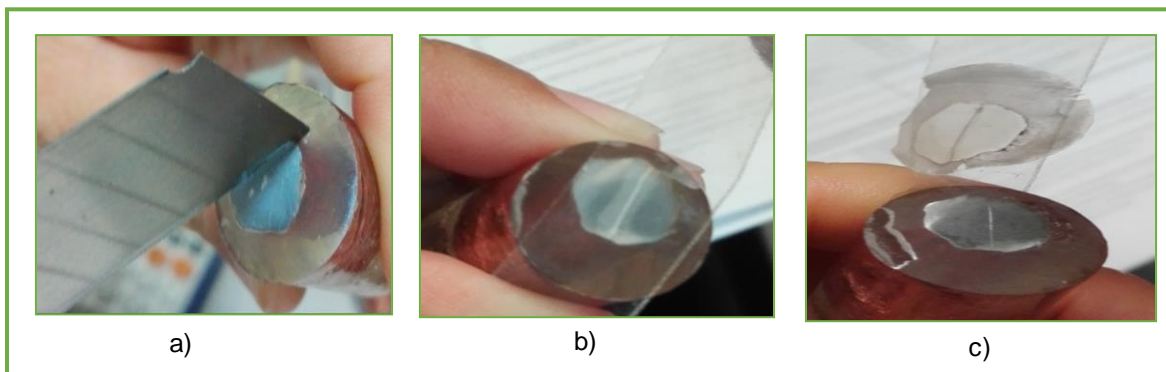
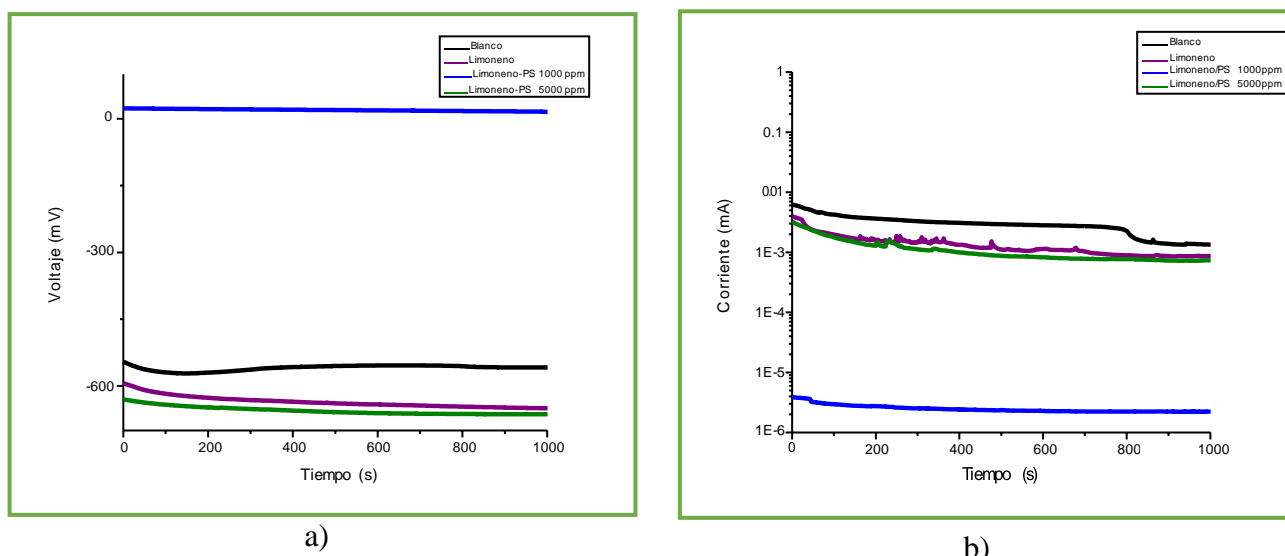


Figura 5.38 Pruebas de adherencia a) corte b) colocación de cinta c) remoción de cinta.

5.7.3 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL LIMONENO-POLIESTIRENO, COMO RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO DE ACERO AL CARBONO 1018 EN NaCl AL 3%.

Con los recubrimientos aplicados, se evaluó los diferentes recubrimientos de limoneno-poliestireno en sus dos concentraciones 1000 y 5000 ppm. Se obtuvieron los siguientes datos para las técnicas de ruido electroquímico e impedancia.



La **Figura 5.39a**, serie de corriente vs tiempo del sustrato, la **Figura 5.39b** voltaje vs tiempo en sistemas de limoneno y limoneno/ poliestireno en 1000 y 5000 ppm.

La **Figura 5.39a** presenta el registro de la variación del potencial en el tiempo, del acero sin y con solución de poliestireno y limoneno en cloruro de sodio al 3%; señalan la respuesta al potencial en un rango de 1 voltio. En el caso del sustrato el potencial se establece en un valor de -550 mV y en el sistema con 5000 ppm de poliestireno en limoneno de 17 mV, en tales circunstancias dicho potencial coincide con el potencial de corrosión de la reacción de $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$, provocando con este un comportamiento que la pasividad del acero ceda dejando en un estado vulnerable al metal.

Por otro lado, la concentración de limoneno y limoneno/poliestireno a 1000 ppm sobre el sustrato de acero provoca que bajo las mismas condiciones el sistema se establezca en un potencial de -660 mV y -640 mV respectivamente, llevando al sistema a una zona de inmunidad.

Para la **Figura 5.39b** se puede observar la variación de la corriente en el tiempo, en el caso del sustrato y en el sistema con 5000 ppm de poliestireno en limoneno no se aprecian transitorios de amplitudes que se alejen significativamente de la media, sin embargo, en el sistema con 5000 ppm de poliestireno la corriente es 3 décadas menor que el sustrato.

En la concentración de limoneno y de poliestireno en limoneno a 1000 ppm, se observan pequeños incrementos que corresponden a una disolución local de la película pasiva formada sobre el sustrato, con tendencia a la repasivación como se puede observar, donde el consumo de corriente no sigue aumentando y tiende a estabilizarse, quizás al no aumentar el número de sitios lotizados.

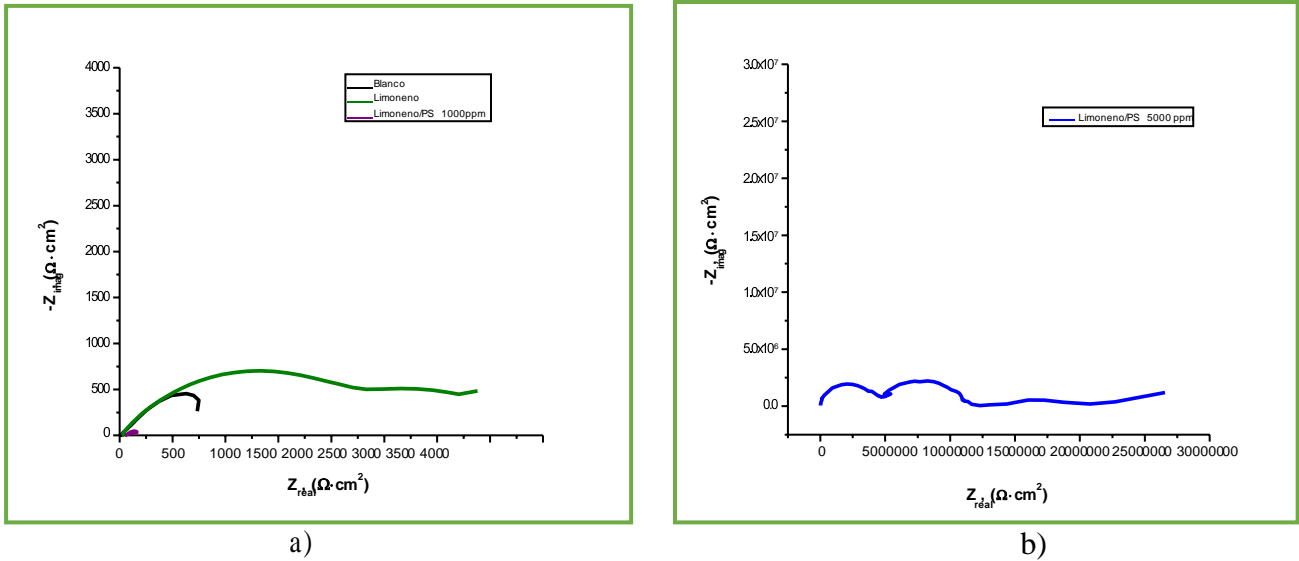


Figura 5.40 Gráfico de Nyquist a) Blanco, Limoneno y Limoneno/PS 1000ppm; b) Limoneno/PS 5000 ppm.

Las **Figuras 5.40a** y **5.40b** muestran los diagramas Nyquist, donde el sustrato muestra un rizo relacionado con una constante de tiempo que es considerada como la capacitancia del sistema; el limoneno y 5000 ppm de poliestireno presenta dos semicírculos posiblemente se deban a la capacitancia y resistencia del sistema, sin embargo, el sistema con 1000 ppm de poliestireno presenta un rizo inductivo característico de la disolución local del metal.

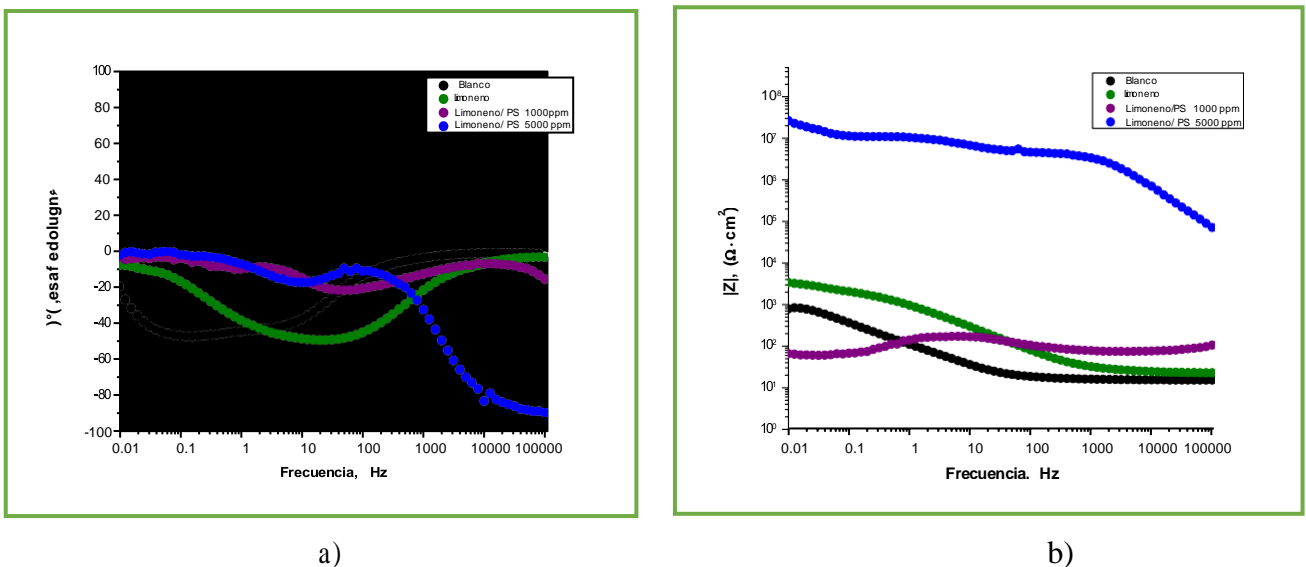


Figura 5.41 Gráfico de Bode a) Ángulo de fase (recubrimientos) b) Modulo $|Z|$ (recubrimientos).

Por otro lado, los resultados obtenidos en el diagrama de Bode para los mismos sistemas se muestran en la **Figura 5.41b**, señala un valor de 839 ohm de impedancia para el sistema Fe-3% NaCl; mientras el limoneno tiene un valor de 3386 Ohms, los sistemas con poliestireno 1000 y 5000 ppm en las mismas condiciones arrojan un valor de 67 Ohms y 28.2 Ohms respectivamente.

Por lo que respecta a la respuesta de los sistemas en este sentido se contempla un comportamiento capacitivo, este comportamiento nos hace pensar en un proceso de absorción que, en el caso de la respuesta del módulo, $|Z|$, provoca que en el sistema poliestireno en limoneno aumente de manera significativa.



VI. CONCLUSIONES

Cuando se ha optado por utilizar un disolvente amigable con el medio ambiente, para hacerle frente al creciente problema de la contaminación a causa de muchos polímeros, el limoneno es una opción factible, debido a que disuelve en su totalidad al poliestireno y poliestireno expandido.

De las muestras obtenidas se evidenció que los residuos de PS y EPS fueron disueltos por el limoneno en cada uno de los ensayos, obteniendo soluciones que visualmente diferían en su consistencia, de igual forma, se notó, que en promedio el volumen de la mezcla disminuyó considerablemente al momento de ser disuelto.

a pesar de que existen investigaciones en las que se argumenta que la solubilidad del poliestireno en solventes como el limoneno aumenta de manera directa con la temperatura, así como con la agitación, se encontró experimentalmente que para la disolución del PS no fue necesario el uso de temperatura y agitación, deduciendo que el factor determinante es la cantidad de soluto y solvente utilizado.

A partir de los resultados obtenidos se propusieron diversas aplicaciones, as cuales como se mencionaron corresponden a la formación de nuevos polímeros y posibles recubrimientos anticorrosivos.

En el caso de los polímeros propuestos se encontró un resultado favorable para el polímero compuesto por limoneno, biopolímero sin almidón y poliestireno; obteniendo módulos de elasticidad superiores a los 2500 KPa, comportándose en los ensayos realizados como una liga, en este punto se observó que al cabo de 2 hrs, el polímero regresa a su tamaño original.

Cabe mencionar que para la preparación de estos polímeros es necesario el uso de agitación, para tener muestras viables para su experimentación.

Por el momento solo se han realizado pruebas mecánicas de tracción, previendo en un futuro el estudio de pruebas microbianas, tiempos de eliminación, por mencionar algunos.

Finalizando con lo relacionado a la segunda aplicación; recubrimientos anticorrosivos para los sustratos de limoneno, limoneno con poliestireno en concentraciones de 1000 y 5000 ppm, se concluye que a mayor concentración

de poliestireno en el medio mayor es la protección del sustrato. El sistema a 5000 ppm tiene una mayor resistencia la solución. Siendo la técnica de impedancia es más sensible para detectar los procesos de picado que el ruido electroquímico.

Por el momento solo se han propuestos sustratos para recubrimientos, pero se prevé el uso de limoneno y las soluciones de limoneno/Ps como posibles inhibidos en diferentes medios.



VII. ANEXOS



VIII. BIBLIOGRAFÍA

- 1] Sony. "Orange R-net Programmed." 2003.
- [2] www.sony.net
- [3] Careaga J.A.; Infante T.; "Manejo y reciclaje de los residuos de envases y embalajes"; Instituto Nacional de Ecología 1993.
- [4] Cortés H.M; Tesis de licenciatura; "Síntesis y caracterización de polímeros vía radicales libres usando santitos"; Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (2006).
- [5] Subramanian, P.M. "Plastics recycling and waste management in the US"; Ed. Resources, Conservation and Recycling; Vol. 28, No. 3-4;2000.
- [6] Balakrishnan; Rahul K.; y Guria C.; "Thermal degradation of polystyrene in the presence of hydrogen by catalyst in solution"; Ed. Polymer Degradation and Stability; Ranchi, India. Vol. 92, No. 8, 2000.
- [7] Gutiérrez C.; Rodríguez J.F.; Gracia I.; "High-pressure phase equilibria of Polystyrene dissolutions in Limonene in presence of CO₂"; The Journal of Supercritical Fluids, 84, 211-220.
- [8] Fred W.; Billmeyer Jr.;" Ciencia de los polímeros"; Ed. Reverté, Octubre de 2004.
- [9] McMurry J.; "Química orgánica"; Ed. Cengage Learning; 7a. Edición.
- [10] Stevens M. P.; "Polymer chemistry"; Oxford University Press; 3a. Edición febrero de 2009.
- [11] Miller H.G.; Augustine B. F.;" Química básica "Ed. Harla: Harper & Row Latinoamericana, 1982
- [12] Wade I.G.; "Química orgánica"; Prentice Hall, México, 1993.
- [13] Ysacura M.;" Polímeros y biomoléculas"; Perú 2005.
- [14] Hermida E.;" Polímeros"; Ministerio de Educación; Instituto Nacional de Educación Tecnológica; Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2011.
- [15] C.A Daniels; "Polymers: structure and properties"; technomic publishing CO, Lancaster, 1999.
- [16] Raymond B.; Seymour C.; Carraher E.; "Introducción a la química de los polímeros"; Editorial: Reverte, 1995.

- [17] Coreño A.J.; Méndez B. Ma. T.; “Relación: estructura-propiedades de polímeros”; Universidad Nacional Autónoma de México.
- [18] Cerrada G. Ma. L.; Tesis doctoral, “Propiedades mecánicas, comportamiento viscoelástica y anisotropía de copolímeros de alcohol vinílico y etileno”; Instituto de ciencia y tecnología de polímeros; Madrid 1995.
- [19] Naranjo A, Noriega M.; Osswald T.; Roldán A. A.; Sierra J.; “Plastics testing and characterization”; Hanser Publishers, Munich 2008.
- [20] “Ciencia y tecnología de los materiales plásticos”; Revista de plásticos modernos; CSIC, Vol. I y II, Madrid, 1990.
- [21] R.L Bernau “Metalografía y de acero al carbono” Ed. Andress Bello.
- [22] Keller A.; Machin M.; Macromot. J.; Pan B, 1, 41(1967).
- [23] <http://ocw.usal.es>
- [24] Juárez V.D.; Balart G.R.; Ferrándiz B.S.; García S. D.; “Estudio, análisis y clasificación de elastómeros termoplásticos”; Revista de investigación Editada por Área de Innovación y Desarrollo, S.L.; Publicación: 13-08-2012
- [25] <http://www.ub.edu>
- [26] “Poliestireno características y ventajas respecto al medio ambiente”; Boletín Técnico Informativo N° 38; Centro de Información Técnica – CIT; 18 de mayo de 2011.
- [27] Gilberto A. Perdomo M.; “Plásticos y medio ambiente”; Revista Iberoamericana Polímeros; Volumen 3, abril 2002.
- [28] Materiales en instalaciones de tratamiento y conducción de agua.
- [29]. Schmidta P.N.S; Cioffia M. O. H.; Voorwalda H. J. C.; Silveira, J. L. B.; “Flexural test on recycled polystyrene”; Elsevier Procedia Engineering 10 (2011) 930–935.
- [30] Chow P.S.; “Petroquímica y sociedad”; Fondo de cultura económica; 3ª edición 2011.
- [31] Callister W.; “Materials science engineering, An introduction”. Third Edition. Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, U.S.A.
- [32] Norma ICONTEC 1359. “Plásticos. Espumas rígidas de poliestireno expandido”.
- [33] Subramanian P.M.; “Plastics recycling and waste management in the US.” Ed. Resources, Conservation and Recycling, USA. Vol. 28, No. 3-4, p. 253

- [34] Guiqing W.; Jia L.; Zhenming X.; "Triboelectrostatic"; Separation for Granular Plastic Waste Recycling; A review. Ed. Waste Management.
- [35] Balakrishnan; Kumar R.; Guria C.; "Thermal degradation of polystyrene in the presence of hydrogen by catalyst in solution"; Polymer Degradation and Stability.
- [36] Ortiz C.H; Tesis: "Estudio de la interacción entre el proceso de extracción y el EPS"; Universidad Nacional Autónoma de México; Facultad de Ingeniería.
- [37] Norma ASTM D7611/ D7611M– 10
- [38] Castells X.E.; "Reciclaje de residuos industriales"; Serie: Energía, Medioambiente, Tratamiento de Residuos; Ediciones Díaz de Santos; Madrid.
- [39] Mosqueira P.S; "Introducción a la química y el medio ambiente"; Grupo editorial Patria; 1ª. Edición; México 2014.
- [40] Castells X.E; "Reciclaje de residuos industriales, aplicación a la fabricación de materiales para la construcción"; Ediciones Díaz de Santos.
- [41] Gonzales A.I.; Giraldo M.J.; Tesis de grado; "Evaluación de la producción de pintura a partir de los residuos de poliestireno expandido utilizando un solvente amigable con el ambiente"; Universidad EADFIT; Escuela de ingeniería, departamento de ingeniería de procesos; Medellín; 2015.
- [42] López del P.S.; Martín C.S.; "Tratamiento de residuos urbanos o municipales"; Ed. Elearning.
- [43] Ramos C.P.; "Residuos: alternativa de gestión"; Universidad Salamanca; julio 2003.
- [44] Gergensen P. M.; León Y.S.; "Catalogue of the vascular plants of Ecuador"; Missouri Botanical Garden Press, 1181p.
- [45] Situación de la citricultura en Nuevo León; Corporación para el desarrollo agropecuario de Nuevo León. SAGARPA.
- [46] Atlas de productos básicos; Conferencia de las naciones unidas sobre comercio y desarrollo fondo común para los productores básicos; Naciones Unidas; Nueva York y Ginebra, 2004.
- [47] Planeación Agrícola Nacional; "Cítricos limón, naranja y toronja mexicanos"; SAGARPA 2016-2030.
- [48] <https://www.gob.mx/siap>
- [49] Ancillo G.; Medina A.; "Los cítricos"; Universidad de Valencia; Jardín Botánico, 2014.

- [50] Torres O.; Tesis de grado; "Reciclaje de la espuma de poliestireno mediante el uso de limoneno"; Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ingeniería Química y Textil; Lima, Peru, 2004.
- [51] Ramos I.J.; Corona G.R.; "Extracción enzimática de limoneno en cascara de limón"; XVI Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería; Guadalajara, Jalisco.
- [52] Martínez M.A.; "Aceites esenciales"; Universidad de Antioquia; Facultad Química Farmacéutica; Medellín, febrero 2003.
- [53] Norma ISO/DIS 9235.2.
- [54] Chávez M.D.; Tesis de Licenciatura; "Obtención de limoneno a partir del aceite esencial de naranja mediante destilación"; Universidad Central de Ecuador, Facultad de Ingeniería Química, Ecuador, Quito, 2017.
- [55] Weiss E. A.; "Essential Oil Crops"; Cab International: New York, USA, pp. 417-511.
- [56] Rueda Y.; Mancilla L.; "Estudio del aceite esencial de la cascara de naranja dulce (citrus sinensis, variedad Valenciana) cultivada en Labateca (Norte de Santander, Colombia)"; Norte de Santander Colombia: Bistua.
- [57] Golmakani M.T.; Mendiola J.A.; Rezaei K.; Ibáñez I.; "Pressurized limonene as an alternative bio-solvent for the extraction of lipids from marine microorganisms". The Journal of Supercritical Fluids. 2014.
- [58] Cerón I.; "Separación de metabolitos de los aceites esenciales de eucalipto y cidrón por destilación molecular". Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. 2009
- [59] Hoja de datos de seguridad; "Limoneno", agosto 2014.
- [60] García G.; Quintero R.; López M.;" Biotecnología alimentaria"; Limusa Noriega editores.
- [61] Biopolímeros; AgroWaste
- [62] Cruz M.R.; Martínez T.Y.; López M.V.; "Biopolímeros y sus integraciones con polímeros convencionales como alternativa de empaque de alimentos"; Departamento de Ingeniería Química, Alimentos y Ambiental, Universidad de las Américas Puebla.
- [63] Vilpoux O.; Averous L., Starch-based plastics. "Technology, use and potentialities of Latin American starchy tubers", pp. 521-553, 2004.

- [64] Yu L.; Dean K.; Li L.; "Polymer blends and composites from renewable resources"; Progress in Polymer Science, 31 (6), pp. 576-602, 2006.
- [65] Stanier R.Y.; Ingraham J.L.; Wheelis M.L.; Painter P.R.; "Microbiología"; Editorial Reverte; Segunda edición.; 2005.
- [66] Cabrera C. D.; Tesis de grado; "Efecto del flujo turbulento en la corrosión de soldaduras de aceros de alta resistencia"; Universidad Veracruzana; Instituto de Ingeniería.
- [67] Winston R. R.; Herbert H.U.; "Corrosion and corrosion control"; 4th Edition, Ed. Wiley,2008.
- [68] Ávila J.; Genezca J.; "Más allá de la herrumbre", Fondo de Cultura Económica, 1987.
- [69] Orozco C.R.; "Corrosión: fenómeno natural, viable y catastrófico". Revista de Divulgación Científica y Tecnológica de la Universidad Veracruzana, 2007 Vol. XX, No.2.
- [70] Valdez S.B.;" Tecnología en la UABC", serie conmemorativa, Miguel Ángel Porrua,2006.
- [71] Revie R. W.; Uhlig H. H.; "Corrosion and corrosion control – an introduction to corrosion science and engineering". Wiley & Sons, Inc: USA.
- [72] Salazar J.J.; "Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota técnica)"; Revista de Divulgación Científica Tecnología en Marcha. Vol. 28, Nº 3, Julio-Setiembre.
- [73] Andrade Ma.C.; Felius S.; "Corrosión y protección de metálicas". Vol.1, Raycar, S.A.1991
- [74] Rodríguez B. Ma.; Tesis de grado: "Formulación y evaluación de imprimaciones epoxis anticorrosivas, curables a temperatura ambiente"; Universitat Jaume I.; octubre 2004.
- [75] Espada L.R.; "La corrosividad atmosférica: zonas costeras, de interior y agresivas". Diciembre 2005,
- [76] Gonzales B.A.; Mirabal C.G.; Echeverría L.C.; Vázquez M.Y.; "Propuesta de un sistema anticorrosivo y de conservación para el área de combustibles de la central eléctrica MTU diésel de varadero"; Universidad de Matanzas Camilo Cienfuegos.
- [77] Schweigger E.; "Manual de pinturas y recubrimientos plásticos"; Ediciones Díaz de Santos.; España 2005.

- [78] Meath, A.R.; "Handbook of adhesives". An no strand Reinhold, New York, 1990.
- [79] Gómez E.A.; Seijo S.A.; Ramos T.B.; Valdés C.D.; Cruz O.S.;" Recubrimientos anticorrosivos que se requieren en una destilería, propuesta de normalización parte II"; ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar, 2012, vol. 46, no. 1 (enero-abril), pp. 38 – 45
- [80] Giudice A. C.; Pereira M.A.;" Métodos de aplicación e instalaciones de secado/curado para pinturas y recubrimientos"; CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas); Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional La Plata.
- [81] Gwei S.; Balakrishnan K.;" The effect of the PVC/CPV ratio on the corrosion resistance properties of organic voatings", Prog.Org. Coat., 1994.
- [82] <https://www.mipsa.com.mx>
- [83] <http://www.infoacero.cl>
- [84] Bustos T.V.; Tesis Doctoral: "Recubrimientos "auto-reparables" contra la corrosión del acero al carbono 1018 basados en el uso de medicamentos caducos"; Universidad Autónoma del Estado de Morelos; Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp).
- [85] <https://aceromundo.com.mx>
- [86] Cohen Y.; Pradeau D.; "Análisis químicos farmacéuticos de medicamentos"; Colección textos politécnicos; Ed. Limusa, Noriega Editores.
- [87]Mendoza F.J.; Duran R.R.; Genesca LL.J.; "Espectroscopia de impedancia, Electroquímica en corrosión", Instituto Mexicano del Petróleo.; Facultad de Química, UNAM.
- [88] O de J.; Quan K.R.; Tesis de licenciatura:" Aplicaciones analíticas de la espectroscopia de impedancia electroquímica: caracterización de membranas y electrodos modificados", UNAM,2009.
- [89] "Caracterización electroquímica", Capitulo 5.
- [90] Sánchez A. J.M.; Bethencourt M.; Gonzales R.L.; "Medida de ruido electroquímico para el estudio de procesos de corrosión de aleaciones metálicas"; Revista de Metalurgia, Vol. 45, marzo-abril.



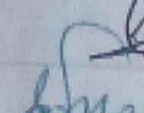
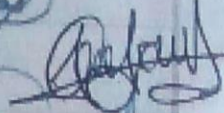
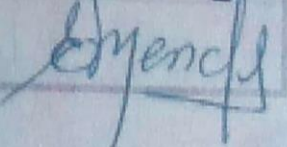
- [91] Sarmiento K.H.; Goellner J.; Heyn A.; “Utilización de la técnica de ruido electroquímico para la investigación y monitoreo de la corrosión”; Revista Ingeniería y Desarrollo, Vol.21, enero -junio 2007.
- [92] Malo T.J.M.; Uruchurtu C.J.; “La técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión”; Instituto de Investigaciones Eléctricas.
- [93] Valero. M.F; Ortegón Y.; Uscategui Y.; “Biopolímeros; avances y perspectivas”; Dyna, año 80, No. 181, pp. 171-180. Medellín, Octubre, 2013.
- [94] Otey F.H.; Doane W.M.; Chapter XI - chemicals from starch., Eds. Starch: Chemistry and technology (second edition). San Diego: Academic Press, pp. 389-416, 1984.
- [95] Norma ASTM (ASTM-D-883)
- [96] Juárez R.J.; Castro J.A.; Jáuregui F.J.; Lizano V.J.,” Composición química, actividad antibacteriana del aceite esencial de Citrus sinensis L. (Naranja dulce) y formulación de una forma farmacéutica”; Revista Ciencia e Investigación; Facultad de farmacia.
- [97] Velandia C.J.; “Identificación de polímeros por espectroscopia infrarroja”; Revista Ontare; octubre de 2017.
- [98] www.sagarpa.mx
- [99] Albaladejo M.Q.; Tesis de Licenciatura “El aceite esencial de limón producido en España. Contribución a su evaluación por organismos Internacionales”; Universidad de Murcia; Facultad de veterinaria; 1999.
- [100] Beer P.F.; Russell J.E.; DeWolf T.J.; Mazurek F.D.; “Mecánica de materiales”; Ed. Mc Graw Hill; Quinta Edición;

Cuernavaca, Morelos, 27 de mayo de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
 COORDINADOR DE POSGRADO
 EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
 PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la tesis titulada "RECICLAMIENTO DE POLIESTIRENO UTILIZANDO DISOLVENTES VERDES" que presenta la alumna OFELIA MELCHOR VARGAS, para obtener el título de MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	Aprobado	
DRA. MARISOL GÜIZADO RODRÍGUEZ	Aprobado	
DRA. MIRIAM FLORES DOMÍNGUEZ (UVM)	Aprobado	
DR. MIGUEL ÁNGEL GARCÍA SÁNCHEZ (UAM-I)	Aprobado	
DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.