

## **División de Estudios de Posgrado e Investigación**



# **APLICACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO BIOCIDA EN ACERO AL CARBÓN PARA ENLATADO DE ALIMENTOS**

## **TESIS**

Para obtener el grado de  
**Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta

**I. Q. Moisés Pérez Berrones**

Asesor:

**Dra. Marisela Estefanía Ángeles San Martín**

"2015, Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón"

Cd. Madero, Tamps; a **16 de Abril de 2015**

OFICIO No.: U1.191/15  
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**ING. MOISÉS PÉREZ BERRONES**  
**NO. DE CONTROL G06070817**  
**PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA. MARISELA ESTEFANÍA ÁNGELES SAN MARTÍN
SECRETARIO :	DR. EDGAR ONOFRE BUSTAMANTE
VOCAL :	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SUPLENTE:	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
DIRECTORA DE TESIS :	DRA. MARISELA ESTEFANÍA ÁNGELES SAN MARTÍN

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"APLICACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO BIOCIDA EN ACERO AL CARBÓN  
PARA ENLATADO DE ALIMENTOS"**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

"Por mi patria y por mi bien"®

  
**M.P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO**  
**JEFA DE LA DIVISIÓN**



**S. E. P.**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN**  
I. T. C. M.

c.c.p.- Minuta  
Archivo  
MYCHC 'TLR' jar



# Índice General

Índice General.....	3
Índice de Figuras .....	5
Índice de Tablas.....	7
Índice de ecuaciones.....	8
Resumen .....	9
Abstract.....	10
Introducción.....	11
1. Antecedentes.....	13
1.1. Aceros.....	13
1.1.1. Aceros al carbono.....	13
1.1.1.1. Clasificación general de los aceros.....	13
1.1.2. Enlatado.....	14
1.1.2.1. Materiales.....	14
1.1.2.2. Elaboración de latas.....	16
1.1.2.3. Corrosión de los recipientes.....	16
1.1.2.3.1. Corrosión interna.....	17
1.1.2.3.2. Naturaleza electroquímica de la corrosión.....	17
1.1.3. Recubrimientos anticorrosivos.....	19
1.1.3.1. Recubrimientos orgánicos.....	19
1.2. Biopolímeros.....	21
1.2.1. Generalidades.....	21
1.2.2. Ácido poliláctico.....	23
1.2.3. Historia del PLA.....	23
1.2.4. Síntesis del PLA.....	24
1.2.5. Propiedades del PLA.....	26
1.2.5.1. Propiedades físicas.....	26
1.2.5.2. Propiedades mecánicas.....	27
1.2.5.3. Biodegradabilidad.....	28
1.2.5.3.1. Química.....	28
1.2.5.3.2. Microbiana.....	29
1.2.5.4. Aplicaciones del PLA.....	29
1.3. Nanotecnología.....	31
1.3.1. Introducción.....	31
1.3.2. Nanocompositos.....	31
1.3.3. Métodos de incorporación de nanopartículas.....	32
1.3.4. Nanopartículas.....	33
1.3.4.1. Nanopartículas de plata.....	34
1.3.4.2. Propiedades.....	34
1.3.4.3. Aplicaciones de las AgNPs.....	35
2. Metodología.....	37
2.1. Materiales y reactivos.....	37
2.2. Síntesis de PLA/AgNPs.....	38
2.2.1. Mezclado en solución.....	38
2.2.2. Dispersión de nitrato de plata.....	39

2.2.3. Reducción de nitrato de plata .....	39
2.2.4. Lavado y secado del composito.....	40
2.2.5. Aplicación del composito .....	41
2.3. Diseño experimental .....	42
2.4. Caracterización de los compositos .....	44
2.4.1. Caracterización física .....	44
2.4.1.1. Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	45
2.4.1.2. Dispersión Dinámica de Luz (DLS) .....	46
2.4.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	46
2.4.1.4. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).....	47
2.4.1.5. Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	48
2.4.2. Caracterización Electroquímica.....	50
2.4.2.1. Potencial de circuito abierto (OCP).....	51
2.4.2.2. Resistencia a polarización lineal (LPR).....	51
2.4.2.3. Curvas de Polarización .....	52
2.4.2.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) .....	54
2.4.2.4.1. Diagrama de Nyquist y Diagrama de Bode .....	54
2.4.2.4.2. Concepto de Circuito Equivalente .....	55
2.4.2.4.3. Análisis de los resultados .....	56
2.4.2.4.3.1. Análisis gráfico.....	57
2.4.2.4.3.2. Análisis mediante circuito equivalente .....	58
3. Resultados y discusión.....	60
3.1. Preparación del composito.....	60
3.2. Aplicación del composito .....	61
3.3. Caracterización física .....	62
3.3.1. Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier .....	62
3.3.2. Dispersión Dinámica de Luz .....	64
3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido .....	66
3.3.4. Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X .....	67
3.3.5. Análisis Dinámico Mecánico.....	70
3.4. Caracterización electroquímica .....	74
3.4.1. Potencial de circuito abierto .....	75
3.4.2. Resistencia a la Polarización Lineal .....	78
3.4.3. Curvas de Polarización Lineal .....	79
3.4.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica .....	81
4. Conclusiones.....	85
Bibliografía.....	87

## Índice de Figuras

Figura 1. Celda electroquímica natural.....	18
Figura 2. Componentes principales de una celda electroquímica. ....	19
Figura 3. Esquema del sistema recubrimiento-metal.....	20
Figura 4. Ácido poliláctico. ....	23
Figura 5. Isómeros del ácido láctico. ....	25
Figura 6. Rutas de polimerización del PLA. ....	25
Figura 7. Polimerización por apertura de anillo. ....	26
Figura 8. Síntesis directa del PLA. ....	26
Figura 9. Estructuras dimensionales en nanotecnología.....	31
Figura 10. a) buena distribución, pobre dispersión; b) pobre distribución, pobre dispersión; c) pobre distribución, buena dispersión; d) buena distribución, buena dispersión. ....	32
Figura 11. Montaje experimental para la dispersión de nitrato de plata.....	39
Figura 12. Pistola de aire comercial. ....	41
Figura 13. Proceso de emisión de rayos X. ....	47
Figura 14. Esquema de las mediciones electroquímicas. ....	50
Figura 15. Curva de polarización. ....	53
Figura 16. Diagrama de Nyquist característico. ....	55
Figura 17. Diagrama de Bode: a) Módulo de impedancia, b) Ángulo de fase vs frecuencia. ...	55
Figura 18. a) Circuito de Randles, b) Espectro característico del circuito de Randles. ....	58
Figura 19. Circuito de Warburg, b) Espectro característico del circuito de Warburg. ....	59
Figura 20. a) Disolución de PLA en DCM-DMF, b) Dispersión de nitrato de plata, c) Composito de PLA/AgNPs, d) Muestras de composito antes del secado. ....	60
Figura 21. Películas de composito durante el secado. ....	61
Figura 22. a) Aspersión de PLA/AgNPs para formar los recubrimientos, b) Acero a carbón recubierto.....	62
Figura 23. Espectro FTIR del PLA puro. ....	62
Figura 24. Espectro FTIR de los compositos PLA/AgNPs. ....	63
Figura 25. Diámetros principales obtenidos por DLS. ....	64
Figura 26. AgNPs: a) solución acuosa, b) PLA/AgNPs-DCM-DMF.....	65

Figura 27. Micrografías SEM: a) PLA, b) PLA/AgNPs 0.5%, c) PLA/AgNPs 1.0%, d) PLA/AgNPs 2.0%.....	66
Figura 28. Picos de absorción: a) PLA, b) PLA/AgNPs 0.5%, c) PLA/AgNPs 1.0%, d) PLA/AgNPs 2.0%.....	67
Figura 29. Mapeos entre PLA/AgNPs 0.5% y 1.0%. .....	70
Figura 30. Curvas DMA: a) PLA, b) PLA/AgNPs 0.5%, c) PLA/AgNPs 1.0%, d) PLA/AgNPs 2.0%.....	73
Figura 31. Curva de OCP del acero al carbón sin recubrimiento. ....	75
Figura 32. Curvas del OCP: a) PLA, b) PLA/AgNPs 0.5%, c) PLA/AgNPs 1.0%, d) PLA/AgNPs 2.0%.....	76
Figura 33. Curva de polarización del acero sin recubrimiento.....	79
Figura 34. Curvas de polarización: a) PLA, b) PLA/AgNPs 0.5%, c) PLA/AgNPs 1.0%, d) PLA/AgNPs 2.0%.....	80
Figura 35. Diagrama de a) Nyquist y b) Bode del acero al carbón sin recubrimiento. ....	82
Figura 36. Diagramas de Nyquist: a) PLA, b) PLA/AgNPs 0.5%, c) PLA/AgNPs 1.0%, d) PLA/AgNPs 2.0%; circuito equivalente: e) recubrimiento intacto y f) recubrimiento con defecto. ....	83

## Índice de Tablas

Tabla 1. Metales utilizados en enlatados de alimentos.....	15
Tabla 2. Reacción catódica en presencia de agua.....	18
Tabla 3. Polímeros vs biopolímeros.....	22
Tabla 4. Hitos en el desarrollo del PLA.....	23
Tabla 5. Propiedades térmicas de polímeros a base de PLA.....	27
Tabla 6. Comparación de las propiedades mecánicas del PLA vs otros polímeros.....	28
Tabla 7. Compositos de ácido poliláctico.....	30
Tabla 8. Identificación de muestras.....	42
Tabla 9. Características de las aplicaciones de los compositos para películas secas.....	43
Tabla 10. Características de las aplicaciones de los composito para recubrimientos.....	43
Tabla 11. Tipos de muestra para caracterizaciones físicas.....	44
Tabla 12. Grupos funcionales del PLA.....	63
Tabla 13. Análisis elemental: a) PLA, b) PLA/AgNPs 0.5%, c) PLA/AgNPs 1.0%, d) PLA/AgNPs 2.0%.....	68
Tabla 14. Valores del módulo de almacenamiento a diferentes temperaturas.....	71
Tabla 15. Transiciones de fase en los compositos de PLA y PLA/AgNPs.....	74
Tabla 16. Espesores promedio de los recubrimientos de PLA y PLA/AgNPs en acero al carbón.....	74
Tabla 17. Reacciones electroquímicas en OCP.....	75
Tabla 18. Comportamiento del $E_{corr}$ en función del espesor de recubrimiento y % de AgNPs.....	77
Tabla 19. Parámetros de corrosión del acero al carbón recubierto con PLA y PLA/AgNPs, obtenidos a partir de LPR.....	78
Tabla 20. Parámetros de corrosión del acero al carbón recubierto con PLA y PLA/AgNPs, obtenidos a partir de las curvas de polarización.....	81

## Índice de ecuaciones

Ecuación 1.1 .....	17
Ecuación 1.2 .....	18
Ecuación 2.1 .....	39
Ecuación 2.2 .....	39
Ecuación 2.3 .....	40
Ecuación 2.4 .....	40
Ecuación 2.5 .....	49
Ecuación 2.6 .....	49
Ecuación 2.7 .....	49
Ecuación 2.8 .....	49
Ecuación 2.9 .....	49
Ecuación 2.10 .....	49
Ecuación 2.11 .....	49
Ecuación 2.12 .....	49
Ecuación 2.13 .....	49
Ecuación 2.14 .....	49
Ecuación 2.15 .....	49
Ecuación 2.16 .....	52
Ecuación 2.17 .....	52
Ecuación 2.18 .....	52
Ecuación 2.19 .....	52
Ecuación 2.20 .....	56
Ecuación 2.21 .....	56
Ecuación 2.22 .....	56

## Resumen

La mayoría de los plásticos son polímeros de origen petroquímico, lo que representa un problema derivado del origen no renovable del petróleo. El uso de polímeros de origen natural abre nuevos caminos de investigación derivados de sus propiedades que pueden igualar a los plásticos. Si en estos biopolímeros se modifican sus propiedades con agentes nanoparticulados, se obtienen nuevas propiedades que resultan en nuevas alternativas en el uso actual de materiales compuestos, sus sustitución y mejoramiento en un futuro cercano.

En este trabajo se desarrollaron películas elaboradas a partir de un material compuesto preparado con ácido poliláctico como matriz y nanopartículas de plata que le otorgan propiedades bactericidas; este composito fue aplicado en acero al carbón para la evaluación de sus propiedades como recubrimiento anticorrosivo en aplicaciones de enlatado de alimentos.

La preparación del composito se realizó por reducción química *in situ* de nitrato de plata en una solución de ácido poliláctico, diclorometano y dimetilformamida para obtener compositos con una concentración relativa de 0.5%, 1.0% y 2.0% de nanopartículas de plata. El composito fue aplicado, mediante pulverización, como recubrimiento en una superficie de acero al carbón.

Las propiedades físicas del composito se caracterizaron por espectroscopía infrarrojo, dispersión dinámica de luz, microscopía electrónica de barrido y análisis elemental. El comportamiento electroquímico de los compositos aplicados en acero al carbón fue evaluado mediante técnicas electroquímicas de potencial a circuito abierto, resistencia a la polarización, curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica.

Por FTIR se encontró que los materiales están libres de solventes en su estructura. Asimismo, debido al método de aplicación de los recubrimientos por aspersion, se encontró una superficie casi libre de poros los cuales tienen un tamaño menor a  $50 \mu m$ . Por DMA se encontró una modificación en las propiedades térmicas del PLA cuando está contiene nanopartículas de plata en su interior. Finalmente, los resultados electroquímicos muestran que el recubrimiento de PLA/AgNPs 0.5% tiene un mejor comportamiento anticorrosivo en acero al carbón mayor al PLA sin modificar y a los compositos con mayor concentración de nanopartículas.

## Abstract

Most plastics are polymers of petrochemical origin, which represents a problem arising from non-renewable source of petroleum. The use of polymers from natural origin opens up new avenues of research derived from properties that can match the plastics. If their properties are modified with nanoparticles agent in these biopolymers, new properties that can lead new alternatives to the current use of composite materials, replacement and improvement for the future are obtained.

In this work, films were developed from a composite prepared with poly lactic acid as a matrix and silver nanoparticles give bactericidal properties. This composite was applied to carbon steel for the evaluations of its properties as a coating for applications in food canning.

Composite preparations were performed by in situ chemical reduction of silver nitrate in a solution of poly lactic acid, dichloromethane and dimethylformamide to obtain composites with a relative concentration of 0.5 %, 1.0 % and 2.0 % of silver nanoparticles. The composite was applied by spray coated don a carbon steel surface.

The physical properties of the composite were evaluated by infrared spectroscopy, dynamic light scattering, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The electrochemical behavior of the films applied by spraying carbon steel was evaluated by electrochemical techniques open circuit potential, polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy and polarization curves.

By FTIR technique was found that materials are free of solvents in their structure. Also, due to the method of applying coatings by spraying, almost pore-free surface which have a size less than 50 microns was found. The DMA technique found a change in the thermal properties of PLA when containing silver nanoparticles inside.

Finally, the electrochemical results show that the coating of PLA modified with AgNPs 0.5% has better corrosion behavior at the carbon steel with PLA unmodified and composites with a higher concentration of nanoparticles.

## Introducción

Actualmente una gran parte de los alimentos se distribuyen en envases metálicos, los cuales en la parte interior presentan un recubrimiento que debe proteger al metal de su contenido, así como evitar la contaminación de este por iones metálicos procedentes del envase. La sustitución de estos recubrimientos (generalmente epóxicos, fenólicos, entre otros) de origen no renovable por materiales de origen natural biodegradables reducirá el impacto ambiental derivado del uso de hidrocarburos.

El ácido poliláctico (PLA) es un biopolímero termoplástico de alto peso molecular, brillante, incoloro y rígido, con propiedades similares a la del poliestireno, de alta fuerza y alto módulo. Su temperatura de transición vítrea se encuentra alrededor de los 60 °C. Es fácilmente procesable por inyección, hilado de fibra, moldeo por soplado o termoformado <sup>(1)</sup>. Este polímero encuentra numerosas aplicaciones, entre las cuales se encuentran la producción de hilos de sutura, implantes cápsulas para la liberación de fármacos, prótesis, producción de envases y empaques para alimentos y preparación de películas para la protección de cultivos. El PLA ha despertado el interés de investigadores, productores, procesadores ya que fuera de la degradabilidad presenta propiedades de barrera y características similares a las del polietilentereftalato (PET), polímero muy utilizado como material de empaque desechable; esto lo convierte en un gran competidor frente a otros plásticos de origen petroquímico por su amplio rango inusual de propiedades, desde el estado amorfo hasta el estado cristalino <sup>(2)</sup>. Las propiedades pueden lograrse variando los pesos moleculares, las mezclas entre los isómeros *D*(-) y *L*(+) y la copolimerización.

La plata ha sido utilizada desde tiempos remotos por el ser humano en aplicaciones diferentes entre sí. De estos usos, uno de los más importantes es su empleo como agente desinfectante con fines médicos, higiénicos, etc. Además, en años recientes, se han desarrollado diversos métodos de síntesis de nanopartículas de plata <sup>(3)</sup>. En la mayoría de los métodos empleados, las sustancias precursoras son sales metálicas simples, el disolvente suele ser agua y los agentes estabilizantes en general suelen ser polímeros, ligando o surfactantes cargados.

Un composito polimérico se define como todo material de polímero que contiene relleno rígido, fibras o partículas. La mayoría de los campos de aplicaciones requieren materiales con

una combinación inusual de propiedades, imposible de conseguir con los metales, cerámicas o polímeros convencionales. La preparación de un composito a base de ácido poliláctico y nanopartículas de plata (PLA/AgNPs) donde estas últimas exhiban un conocido número de propiedades únicas e interesantes basadas en sus características, como lo es el tamaño, distribución y morfología conduce a varias aplicaciones.

En el presente trabajo de investigación se preparó un composito de PLA/AgNPs mediante reducción química *in-situ* de nitrato de plata en una matriz de PLA para posterior caracterización física y electroquímica en su desempeño como posible sustituto de recubrimiento en enlatado de alimentos.

El primer capítulo, comprende aspectos teóricos relacionados con el material utilizado en enlatados de alimentos, en específico el acero al carbón, material base de la mayoría de las latas; los aspectos básicos en el proceso de enlatado y el origen del proceso de corrosión que ocurre en aceros y aleaciones; la problemática relacionada con el uso de recubrimientos de origen no renovable y el desgaste (corrosión) del envase. Además se presentan los puntos teóricos relacionados con el creciente uso de los biopolímeros junto con uno de los más prometedores a futuro: el ácido poliláctico. Finalmente, se aborda el desarrollo y uso cada vez mayor de la nanotecnología en la vida cotidiana, en específico las nanopartículas metálicas para la formación de nanocompuestos con propiedades únicas.

En el segundo capítulo, se presenta la metodología de síntesis y aplicación del composito en una superficie metálica (acero al carbón lámina negra), el diseño experimental planteado para la elaboración de las muestras y las técnicas de caracterización empleadas para las propiedades físicas y electroquímicas.

El tercer capítulo, comprende la presentación de los resultados de las diferentes pruebas realizadas, comparación y resultados generales.

Finalmente se presentan las conclusiones con relación a los resultados obtenidos.

# 1 Antecedentes

## 1.1 Aceros

### 1.1.1 Aceros al carbono

El acero ha contribuido a la evolución y progreso de la humanidad. La industria metalúrgica produce más de 3000 tipos de acero diferentes. La mitad de estos productos se han creado en las dos últimas décadas. La Asociación World Steel cifra la producción de acero de 2013 en 1606 millones de toneladas mostrando una tendencia de crecimiento a futuro <sup>(4)</sup>.

El acero es una aleación de composición química compleja. Además de hierro, cuyo contenido puede oscilar entre el 97.0 y el 99.5 %, el acero puede contener otros elementos cuya presencia se debe a los procesos de producción (manganeso y silicio), a la dificultad de excluirlos totalmente del metal (azufre, fósforo, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno), o a circunstancias casuales (cromo, níquel, cobre y otros).

#### *1.1.1.1 Clasificación general de los aceros*

El sistema de aleaciones binario más importante en el hierro-carbono. Los aceros y fundiciones son aleaciones hierro-carbono. La clasificación de las aleaciones férricas según el contenido en carbono comprende tres grandes grupos:

- Hierro: el contenido en peso de carbono es inferior al 0.008 %.
- Acero: la aleación Fe-C tiene un contenido en peso de carbono mayor al 0.008 % y menor de 2.11 % (aunque generalmente contienen menos del 1 %).
- Fundición: el contenido en carbono es superior al 2.1 % (aunque generalmente contienen entre el 3.5 y el 4 %).

Los aceros pueden clasificarse siguiendo distintos criterios: según la composición química, sus características microestructurales, sus propiedades, su uso, los métodos de conformación, los métodos de acabado, la forma del producto, el tratamiento térmico entre otros <sup>(5)</sup>. Atendiendo a su composición química suelen clasificarse en: aceros al carbono (o no aleados), aceros de baja aleación (la suma de aleantes no supera el 5 %), aceros de media aleación (cuando algún aleante supera el 5 y la suma de aleantes es inferior a 8 % en peso) y altamente aleados (si los aleantes superan el 8 %).

Los aceros y aleaciones en general se pueden designar de acuerdo a las instituciones dadas por AISI (*American Iron and Steel Institute*), ASTM (*American Society for Testing and Materials*) y SAE (*Society of Automotive Engineers*).

La designación AISI/SAE consta de cuatro cifras: las dos primeras indican el contenido de aleantes y las dos segundas en carbono. Así, para aceros al carbono, las dos primeras cifras son 1 y 0, mientras que en aceros aleados son, por ejemplo, 13, 41 o 43. Las cifras tercera y cuarta designan el contenido en carbono multiplicados por cien. Por ejemplo, el acero con código AISI/SAE 1010, es un acero al carbono (sin elementos de aleación adicionales) y un 0.1 % en carbono. Esta nomenclatura permite relacionar la composición química y las propiedades mecánicas de los aceros tales como resistencia, ductilidad y dureza.

### **1.1.2 Enlatado**

Si se compara con otros métodos de conservación de alimentos perecederos utilizados comercialmente (deshidratación, congelación, conservadores químicos y fermentación), el enlatado combinado con el tratamiento térmico es el más importante en cuanto a cantidad de alimentos conservados. La hojalata y el aluminio son los metales más utilizados para el envasado de los alimentos y bebidas carbonatadas y no carbonatadas <sup>(6)</sup>.

Los productos perecederos alimenticios conservados por esterilización, semiperecederos en polvo y los alimentos líquidos semiperecederos, que están contenidos en la lata, también están en contacto directo, la mayoría de las veces, con un recubrimiento orgánico o laca sanitaria. Aunque las investigaciones realizadas en el campo de los recubrimientos orgánicos sanitarios se han orientado hacia la búsqueda de uno que presente las características de protección necesarias, los esfuerzos han sido inútiles <sup>(7)</sup>.

#### **1.1.2.1 Materiales**

Los envases metálicos presentan diversas ventajas sobre otros materiales de envases. Algunas de ellas son las siguientes:

- El contenido de los envases tiene protección total.
- Son versátiles para su almacenamiento en condiciones ambientales.
- Son resistentes a los golpes.

En la tabla 1 se muestran los metales más utilizados para envasado de alimentos.

**Tabla 1. Metales utilizados en enlatados de alimentos.**

Tipo	Características
Lámina negra	Obtenida de acero al carbono reducido en frío.
Lámina estañada	Es lámina negra per con un recubrimiento electrolítico de estaño.
Hojalata diferencial	Es una lámina estañada electrolíticamente pero con diferente cantidad de recubrimiento en cada uno de sus lados.
Lámina cromada	Es una lámina de acero libre de estaño ( <i>tin free steel</i> ). Es utilizada para la fabricación de tapas y fondos.
Aluminio	Principal material utilizado en la elaboración de latas de dos piezas además de utilizarse en laminados en conjunto con cartón y plástico.

Sin embargo, en términos económicos, el costo de la hojalata y su fabricación además del transporte es relativamente elevado <sup>(8)</sup>. Los recipientes utilizados para envasar alimentos tratados térmicamente son fabricados de acero o aluminio con diferentes formas. El primero en más común por razones de costo y rendimiento.

La chapa negra, acero dulce sin recubrir, se ha usado en la elaboración de latas con destino a los alimentos aunque de manera limitada incluso después de estar totalmente lacada. Esto es como consecuencia de que se oxida con facilidad además de que presenta una escasa resistencia química <sup>(9)</sup>.

El acero, generalmente en forma de hojalata (de ahí el nombre de lata), es con ventaja el metal más usado en la fabricación de latas para alimentos. La hojalata es acero de bajo contenido de carbono recubierto con estaño por electrodeposición en ambas caras. Los tratamientos de pasivación son lo que se aplican para la estabilización superficial de la hojalata electrolítica, que son diseñados para mejorar la resistencia a la corrosión y la adhesión del barniz <sup>(7)</sup>.

El acero carente de estaño (ECCS) ha encontrado aplicaciones amplias, siendo ejemplos típicos los recipientes estirados-restirados y los extremos fijos de no apertura fácil para latas destinadas a alimentos sometidos a tratamiento <sup>(9)</sup>

### ***1.1.2.2 Elaboración de latas***

Las latas de tres piezas constan de un cilindro y dos extremos, unidas hoy en día, mediante soldadura. Las etapas esenciales de la fabricación son las siguientes <sup>(7)</sup>:

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

### ***1.1.2.3 Corrosión de los recipientes***

El acero, al igual que otras aleaciones y/o diversos metales que se encuentran en la naturaleza combinados con otros elementos químicos (minerales), los cuales son óxidos, sulfuros, carbonatos, etc.; presentan una tendencia preferida por la naturaleza como resultado de las leyes de la termodinámica. Esta tendencia de los metales a recombinarse con componentes del ambiente, lleva al fenómeno conocido como corrosión, una definición común en literatura <sup>(10)</sup> corresponde a:

*Destrucción o degradación de un material por reacción con su medio ambiente, deteriorando las propiedades físicas y químicas de un metal.*

El término corrosión se aplica a aquellos procesos que conducen a la destrucción química o electroquímica de un metal. Al exponer superficies limpias de metales a acción del aire seco, éstas reaccionan con el  $O_2$  oxidándose, en este caso el proceso de corrosión transcurre en un medio no iónico y se denomina *corrosión química*. Si esos mismos metales se ponen en contacto con una disolución acuosa conductora, se producen procesos de óxido-reducción con el paso de iones del metal a la solución (oxidación) y con la reducción de alguna especie presente en el medio corrosivo. Estos fenómenos transcurren con una disminución de energía libre e implican la vuelta del metal a la forma en que se encuentra en la naturaleza <sup>(11)</sup>.

#### 1.1.2.3.1 Corrosión interna

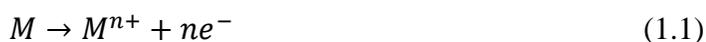
Tanto el acero como el aluminio presentan problemas específicos en términos de corrosión interna, Así con la notable excepción de los productos que precisan “disponer de estaño” por razones organolépticas, la mayoría de las latas son lacadas internamente para limitar la interacción entre el recipiente y su contenido. Para productos que necesitan disponer de estaño, solamente puede usarse la lata de hojalata soldada <sup>(7)</sup>.

La corrosión interna y el mecanismo por el que aparece varía con la naturaleza del producto y con el tipo de lata. La disolución de los componentes metálicos del recipiente provoca el avance de la corrosión. La consecuencia es el abombamiento o la perforación del envase que origina su alteración comercial. Además de este tipo de corrosión, otras formas de ataque pueden provocar la aparición de manchas en el recipiente o en el producto o cambios en el color y sabor del producto como consecuencia de la acción de los electrolitos del producto con la hojalata debido a las grietas del recubrimiento <sup>(12)</sup>.

#### 1.1.2.3.2 Naturaleza electroquímica de la corrosión

Cualquier proceso de corrosión involucra transferencia de cargas libres (iones y electrones), en particular en el caso de la corrosión húmeda, que se da a través de soluciones acuosas (electrolitos) donde el agua es el solvente en la solución, las cuales son eléctricamente conductoras. Este proceso de naturaleza electroquímica involucra reacciones de *oxidación* y *reducción*. El origen del fenómeno es la presencia de heterogeneidades en la superficie de los metales, que producen zonas de diferentes niveles de energía y propician la formación de la *celda electroquímica de corrosión*, en la que son indispensables los siguientes elementos:

- *Ánodo*: Porción de una superficie metálica en donde se lleva a cabo la corrosión (disolución). En este proceso existe una reacción de oxidación donde hay pérdida o liberación de electrones como consecuencia del paso del metal a su forma iónica, que se representa en la ecuación siguiente, siendo  $M$  un metal de valencia  $n +$ ,  $M^{n+}$  es su forma iónica y  $n$  el número de electrones cedidos.



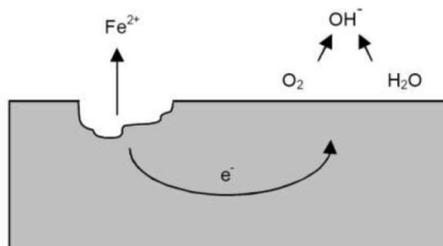
- *Cátodo*: Porción de una superficie metálica en donde se lleva a cabo la reacción de reducción, en la cual los electrones producidos en el ánodo, se combinan con

determinados iones presentes en el electrolito como, nitratos, sulfatos, etc. En este proceso hay una ganancia de electrones y se representa mediante:



- *Electrolito*: Sustancia que al disolverse en agua da lugar a la formación de iones y es capaz de conducir electricidad, por un flujo de iones.
- *Diferencia de potencial*: Desigualdad en el estado energético entre los dos electrodos que provoca un flujo de electrones desde el ánodo hasta el cátodo.
- *Conductor metálico*: Elemento que conecta eléctricamente los electrodos, conduce los electrones desde el ánodo hasta el cátodo.

En la figura 1 se muestra una celda electroquímica natural.



**Figura 1. Celda electroquímica natural.**

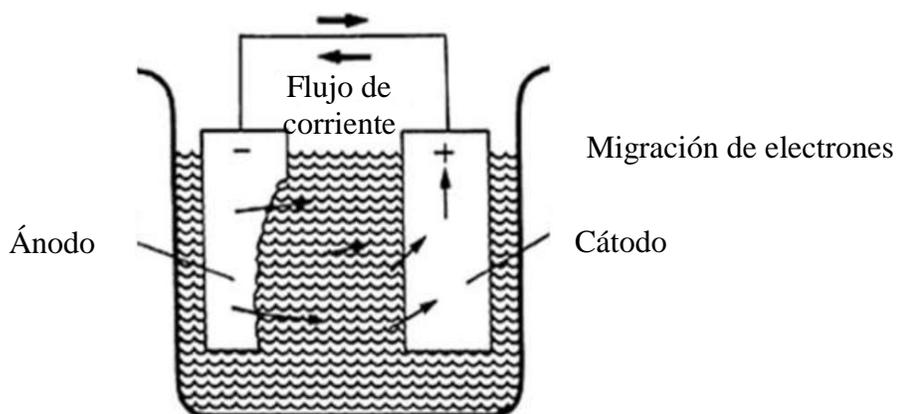
Los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión se conocen como electrodos que pueden consistir en dos diferentes tipos de metal. Un electrolito capaz de formar un ambiente corrosivo puede ser en principio cualquier solución como agua de lluvia o incluso la humedad condensada del aire, agua dura o salada, los ácidos y álcalis fuertes, por ejemplo.

Los electrones que se pierden en el ánodo durante la reacción de oxidación son utilizados en el cátodo para que suceda la reacción de reducción, de esta manera, la velocidad de la reacción de reducción y la de oxidación son iguales en un proceso de corrosión. Las reacciones catódicas o de reducción, más comunes en presencia de agua<sup>(13)</sup> se muestran en la tabla 2:

**Tabla 2. Reacción catódica en presencia de agua.**

$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	Producción de hidrógeno, medio ácido
$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$	Reducción de oxígeno en medio neutro
$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$	Reducción de oxígeno en medio ácido

Debido a que hay una migración de electrones en cualquier reacción electroquímica, existe un flujo de corriente eléctrica que fluye en la solución desde el ánodo al cátodo, regresa al ánodo por medio de un hilo metálico conductor (por ejemplo alambre de cobre) y de esta manera se cierra el circuito eléctrico producido en una celda de corrosión como se observa en la figura 2.



**Figura 2. Componentes principales de una celda electroquímica.**

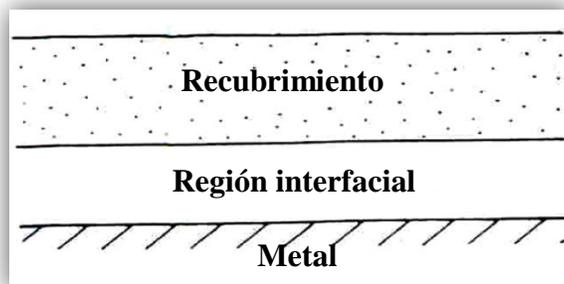
La convención adoptada para describir el sentido de la corriente, es un sentido positivo que va del cátodo al ánodo a través del conductor metálico, y un sentido negativo para una dirección contraria. Se ha coincidido en hablar del sentido de una corriente como si los portadores fueran todas las cargas positivas, por tanto, los electrones se mueven en sentido opuesto de la corriente eléctrica adoptando la convención mencionada. Habrá un consumo y por tanto la consiguiente pérdida de metal, en aquellos lugares del ánodo en que la corriente abandone el electrodo para pasar al electrolito<sup>(13)</sup>.

### **1.1.3 Recubrimientos anticorrosivos**

#### **1.1.3.1 Recubrimientos orgánicos**

La aplicación de recubrimientos orgánicos a metales es una efectiva técnica desde el punto de vista económico para la protección de metales, ellos son una barrera física entre la superficie del metal y el ambiente corrosivo. Además, son susceptibles de ser estudiados por medio de la impedancia electroquímica. En general, un recubrimiento orgánico se compone de cuatro elementos básicos: resina o vehículo, pigmentos, aditivos y solventes.

En general, el recubrimiento debe cumplir varias funciones: estética, anticorrosión y otras, principalmente la función más importante es la anticorrosiva. El sistema completo recubrimiento-metal se muestra en la figura 3.



**Figura 3. Esquema del sistema recubrimiento-metal.**

De la figura 3 se muestra un aspecto de “sándwich” en el cual cada una de las partes cumple una función determinada<sup>(10)</sup>. El esquema lo conforman dos partes:

1. Región interfacial: el cual permite la prevención de la corrosión.
2. Recubrimiento: este protege al metal y proporciona una barrera contra la corrosión.

Además, los recubrimientos que se emplean en contacto directo con los alimentos deben presentar las siguientes características<sup>(7)</sup>:

- No tóxicos.
- No deben afectar ni olor ni sabor de los alimentos enlatados.
- Deben comportarse como una barrera efectiva entre el alimento y el envase.
- Deben ser resistentes y no desprenderse durante los procesos de esterilización ni durante el almacenamiento.
- Deben presentar adecuada resistencia mecánica para no romperse durante el proceso de formación del envase.
- Resistir, en su caso, la soldadura del metal.

Todo recubrimiento sanitario debe cumplir con los ensayos bromatológicos correspondientes, y cubrir en resumen con las siguientes condiciones básicas: resistencia química (protector y anticorrosivo), flexibilidad y adherencia.

Los recubrimientos orgánicos se hallan comprendidos dentro de los siguientes grupos <sup>(14) (7)</sup>:

- a) Oleorresinas.
- b) Oleorresinas modificadas.
- c) Oleorresinas con pigmentos de óxido de zinc en suspensión.
- d) Bases oleorresinosas con capa vinílica superior.
- e) Bases oleorresinosas de polibutadieno con capa vinílica superior.
- f) Resinas fenólicas.
- g) Resinas epóxicas.
- h) Resinas epoxifenólicas modificadas.
- i) Pasta de aluminio.
- j) Resinas acrílicas.

## **1.2 Biopolímeros**

### **1.2.1 Generalidades**

De entre todos los materiales existentes en el mundo moderno, los polímeros sintéticos (plásticos) han tenido un auge importante debido a que reúnen ciertas características que les otorgan ventajas sobre otros materiales en el mismo rango de uso. Los plásticos son tan resistentes como el metal o el vidrio sin ser tan pesados o frágiles respectivamente; además se fabrican productos plásticos de diferentes maneras a través de procesos más económicos en comparación con los métodos de fabricación de productos metálicos o de vidrio y, algo importante: son baratos y fáciles de sintetizar.

Los problemas ambientales derivados del uso y desecho de plásticos a nivel mundial son un problema serio. La contribución a los residuos sólidos por parte de los plásticos dificulta el problema dado que tardan mucho tiempo en reintegrarse al medio ambiente, las tecnologías de reciclado aún no son lo suficientemente adecuadas para la reincorporación rápida de productos plásticos <sup>(15)</sup>.

Los polímeros de fuentes renovables (biopolímeros) han atraído considerablemente la atención sobre todo en las últimas dos décadas, principalmente debido a dos razones: primero por la preocupación generalizada respecto al cuidado del medio ambiente y segundo por el carácter no renovable y finito del petróleo, base principal de los polímeros sintéticos <sup>(16)</sup>. En la tabla 3

se muestra una comparación sintética de los polímeros a base de petróleo comparada con los biopolímeros<sup>(17)(18)</sup>.

**Tabla 3. Polímeros vs biopolímeros.**

<b>Polímeros</b>	<b>Biopolímeros</b>
<b>Origen:</b> petróleo	<b>Origen:</b> recursos renovables
<b>Locación:</b> geográficamente limitado	<b>Locación:</b> geográficamente ilimitada
<b>Accesibilidad:</b> limitada	<b>Accesibilidad:</b> ilimitada
<b>Energía de producción:</b> 76 – 92 MJ/kg	<b>Energía de producción:</b> 77 – 89 MJ/kg
<b>Estatus tecnológico:</b> altamente desarrollado	<b>Estatus tecnológico:</b> en desarrollo
<b>Propiedades mecánicas:</b> muy buena	<b>Propiedades mecánicas:</b> buena
<b>Propiedades de barrera:</b> muy buena	<b>Propiedades de barrera:</b> moderada-buena
<b>Estabilidad:</b> estables	<b>Estabilidad:</b> modificable
<b>Manejo de residuos</b>	<b>Manejo de residuos</b>
Incineración: bueno	Incineración: bueno
Reciclado: regular	Reciclado: bueno
Compostaje: malo	Compostaje: bueno

Algunos factores que potencializan el uso de biopolímeros para el cuidado del medio ambiente son la solubilidad acuosa que permite que su degradación sea más rápida, sin embargo esta misma sensibilidad a la humedad limita las aplicaciones de los biopolímeros. Otra limitación de varios polímeros naturales es su sensibilidad a las altas temperaturas, ya que limita su uso en procesos que tengan alta temperatura en su desarrollo. Las limitantes representan un área de oportunidades para la investigación de materiales y aplicación de estos, ya que existen ejemplos de biopolímeros con muy prometedoras aplicaciones.

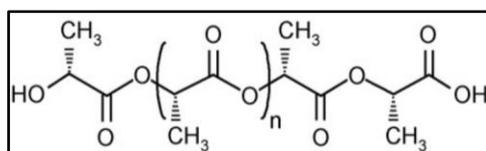
El estudio y utilización de los polímeros naturales es un área de interés en ascenso. Las nuevas áreas de investigación traen consigo oportunidades para el desarrollo de materiales y aplicaciones. La inherente biodegradación de los biopolímeros permite un control ambiental a partir de los polímeros empleados.

Los polímeros con mayor potencial de aplicación, entre muchos otros es el ácido poliláctico (PLA). El ácido poliláctico es obtenido a partir de la polimerización del ácido láctico, que a su vez es obtenido a partir de la fermentación de carbohidratos y que estos son subproductos de origen agrícola. El PLA es un poliéster con un alto potencial con aplicaciones variadas en

donde las diferentes mezclas de sus isómeros permiten obtener materiales con diferentes características.

### 1.2.2 Ácido poliláctico

El ácido poliláctico (PLA), figura 4, es un polímero termoplástico, amorfo o semicristalino, estudiado en aplicaciones como la liberación controlada de fármacos, suturas biodegradables y diferentes implantes para la fijación de fracturas y para la elaboración de dispositivos vasculares. Se obtiene mediante polimerización por apertura de anillo del dímero cíclico del ácido láctico. El monómero tiene un carbono asimétrico por lo es factible preparar polímeros con diferentes tacticidades.



**Figura 4. Ácido poliláctico.**

Existen dos formas estereoisómeras de ácido poliláctico que dan lugar a cuatro polímeros morfológicamente diferentes: dos polímeros estereorregulares, D-PLA y L-PLA, la forma racémica D, L-PLA y una cuarta forma morfológica, meso-PLA, que se usa muy poco en la práctica. El isomerismo óptico del ácido láctico tiene una importante influencia sobre las propiedades resultantes del polímero. Este tipo de isomerismo se produce porque uno de los átomos de carbono, el centro asimétrico, tiene cuatro grupos diferentes unidos a él y por lo tanto no son superponibles en su imagen especular. El ácido láctico D y el L son física y químicamente idénticos, salvo que uno rota a la derecha, D, dextrorrotación y el otro a la izquierda, L, levorrotación.

### 1.2.3 Historia del PLA

En la tabla 4 se muestra algunas etapas de la historia del PLA.

**Tabla 4. Hitos en el desarrollo del PLA.**

Año	Avance
1780	Scheele reportó el aislamiento del ácido láctico a partir de la leche.
1845	Primer reporte de reacciones de auto-condensación de ácido láctico.
1883	Primera fábrica de ácido láctico en Littleton, MA, USA.

1913	Fabricación de láctido patentando.
1932	Carothers reportó la polimerización por apertura de anillo de diésteres cíclicos.
1948	Primer reporte de ácido poliláctico preparado por policondensación.
1954	El proceso de polimerización por apertura de anillo (ROP) es patentado por <i>Dupont</i> .
1966	Primer reporte de la biocompatibilidad del PLA.
1971	Holten publica un libro del ácido láctico y sus derivados.
1973	Se patentan copolímeros de PLA y $\epsilon$ -caprolactona.
1987	Reporte de la formación de estereocomplejos de PLLA y PDLA.
1989	Comercialización de productos de uso general a base de PLA.
1999	Reporte de la policondensación directa de PLA de alto peso molecular.
2000	Anuncio de la primera planta a gran escala de PLA.
2003	Reporte de PLA de alto PM por policondensación en estado sólido en masa.

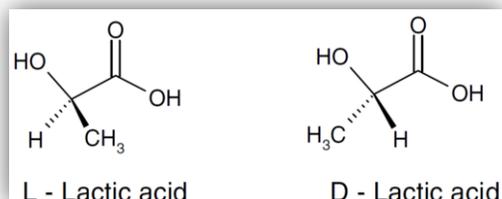
El ácido láctico es un ácido orgánico que se encuentra en diversos productos de origen natural. Los primeros estudios del aislamiento del ácido láctico a partir de la leche ocurrieron en 1780 por Sheele mientras que Pasteur descubrió que los microorganismos son los agentes responsables de la acidificación de la leche. La precipitación y esterificación ocurrió pocos años después. La formación del dímero a partir de la condensación del ácido láctico fue reportada por Carothers en 1932<sup>(19)</sup>.

Los polímeros basados en unidades derivados del ácido láctico fueron encontrados inestables en condiciones de humedad, y el uso de este tipo de polímeros no fue considerado relevantes hasta después de los años de 1960 cuando las ventajas para ser usado en aplicaciones se hicieron notar. Los polímeros basados en ácido láctico previamente han sido incluidos en varios artículos de revisión<sup>(15)</sup>, siendo el primero el publicado por Watson en 1948. Otras revisiones más recientes, se discuten diseños moleculares, uso de aplicaciones médicas y biodegradación, degradación hidrolítica en varios ambientes y el uso como biopolímeros y biocompuestos<sup>(20)</sup>.

#### 1.2.4 Síntesis del PLA

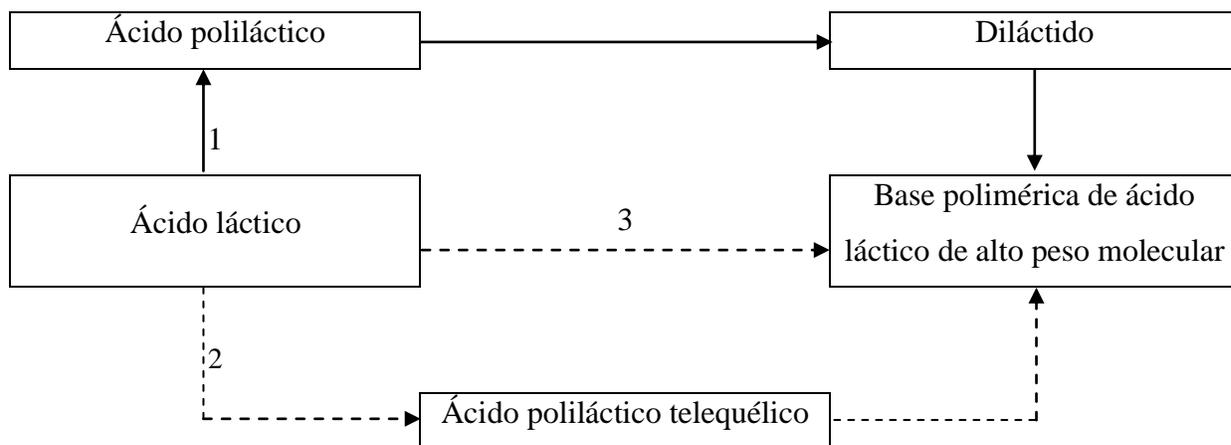
El ácido láctico (El ácido 2-hidroxiopropanoico,  $CH_3 - CHOH - COOH$ ) es la unidad repetitiva del PLA. Es altamente soluble en agua, contiene un átomo de carbono asimétrico y

es el hidróxido más sencillo que existe. Existen dos isómeros ópticos, el *D(-)láctico* y el *L(+)*láctico que se muestra en la figura 5, además de la forma racémica constituida por fracciones equimolares de las formas *L(+)* y *D(-)*. A diferencia del isómero *D(-)*, la configuración *D(-)* es metabolizada por el organismo humano<sup>(19)</sup>.



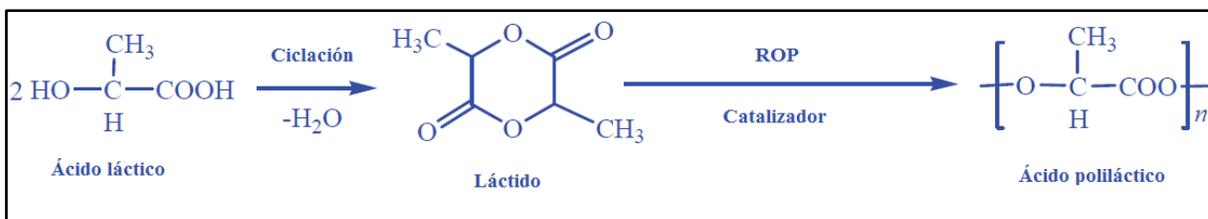
**Figura 5. Isómeros del ácido láctico.**

El ácido láctico utilizado en el proceso de polimerización para la producción de PLA debe ser de alta pureza<sup>(20)</sup>. Los polímeros que están basados en ácido láctico pueden manufacturarse en diferentes rutas de polimerización, las cuales se esquematizan en la figura 6<sup>(21)</sup>.



**Figura 6. Rutas de polimerización del PLA.**

La primera ruta es conocida como una reacción de apertura del anillo (ROP por sus siglas en inglés *Ring Opening Polymerization*); incluye una policondensación del ácido láctico seguido por una despolimerización hacia el dímero diláctido, el cual puede polimerizarse abriendo el anillo en polímeros de alto peso molecular. La síntesis del ácido láctico por esta ruta se muestra en la figura 7<sup>(19)</sup>.

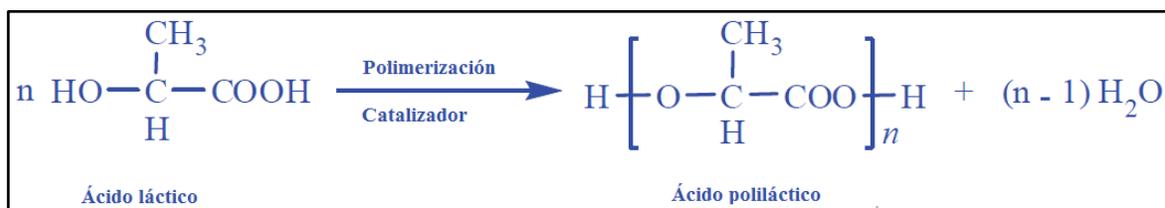


**Figura 7. Polimerización por apertura de anillo.**

En la segunda ruta, el ácido poliláctico es policondensado en presencia de un monómero difuncional, por ejemplo un diol o diácido, produciendo un polímero telequérico, el cual puede unirse a otro para producir polímeros de alto peso molecular.

La tercera ruta es la polimerización por policondensación, donde el ácido láctico se polimeriza directamente en polímeros con alto peso molecular, manipulando el equilibrio entre: ácido láctico, agua y PLA en un solvente orgánico. Estas reacciones se producen por simple calentamiento o por la acción de catalizadores como alcóxidos metálicos y complejos quirales de aluminio metoxilado<sup>(20)</sup>.

La figura 8 muestra la polimerización directa que incluye la policondensación en solución y en masa, dependiendo de si se utiliza un disolvente en la reacción para disolver el PLA o no.



**Figura 8. Síntesis directa del PLA.**

## 1.2.5 Propiedades del PLA

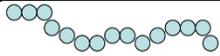
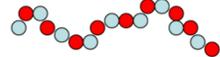
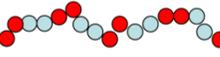
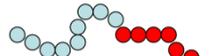
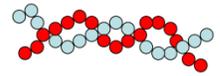
### 1.2.5.1 Propiedades físicas

Los polímeros del PLA pueden ser semicristalinos o amorfos<sup>(22)</sup>. Una de las características en los polímeros semicristalinos son que las cadenas se distribuyen formando regiones ordenadas más densas llamadas dominios cristalinos, que actúan como enlaces cruzados que confieren al polímero una resistencia a la tracción mayor y un módulo elástico más elevado, ya que le provee una mayor rigidez que el polímero amorfo.

Los polímeros derivados de los monómeros D y L del ácido poliláctico son semicristalinos, mientras que el D, L-PLA es amorfo. Las diferencias de cristalinidad de D, L-PLA y L-PLA tienen importantes implicaciones tanto en las propiedades mecánicas y en el tiempo de degradación del polímero <sup>(23)</sup>.

Tanto en las zonas amorfas del D y el L-PLA como el D, L-PLA presentan una  $T_g$  (temperatura de transición vítrea) determinada. Por debajo de la  $T_g$  el polímero se comporta más como un sólido vítreo y por encima tiene un comportamiento de tipo gomoso. La  $T_g$  es un parámetro que influyen en el comportamiento final del material. La tabla 5 muestra algunas propiedades del PLA de acuerdo a su composición <sup>(19)</sup>.

**Tabla 5. Propiedades térmicas de polímeros a base de PLA.**

Bloque repetitivo	Nombre	Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ en °C)	Temperatura de fusión ( $T_m$ en °C)
	PLLA	53-64	145-186
	PMLA	40-50	-
	PDLLA	45-55	-
	PDLLA en bloque	53-64	145-186
	PDLLA entrecruzado	65-75	220-230

### 1.2.5.2 Propiedades mecánicas

El PLA tiene propiedades mecánicas en el mismo rango de los polímeros petroquímicos, a excepción de una baja elongación. Sin embargo, esta propiedad puede ser afinada durante la polimerización (por copolimerización) o por modificaciones post polimerización (por ejemplo usando plastificantes) y también usando fibras, partículas para dar origen a materiales compuestos. La tabla 6 muestra una comparación de algunas propiedades mecánicas de polímeros de origen petroquímico con las propiedades del PLA <sup>(21)</sup>.

**Tabla 6. Comparación de las propiedades mecánicas del PLA vs otros polímeros.**

Polímero	Fuerza de tensión (MPa)	Módulo de tensión (GPa)	Temperatura máxima usada (°C)
LDPE	6.2 – 17.2	0.14 – 0.19	65
HDPE	20 – 37.2		121
PET	68.9	2.8 – 4.1	204
PS	41.3 – 51.7	3.1	78
PA	62 – 82.7	1.2 – 2.8	-
PP	33 – 37.9	1.1 – 1.5	121
PLA (L+)	40 – 60	3 – 4	50 – 60

El PLA es tan duro como el acrílico o tan blando como el polietileno, rígido como el poliestireno o flexible como un elastómero. Además es formulado para dar una variedad de resistencias. Las resinas de PLA llegan a ser sometidas a esterilización con rayos gamma y son estables cuando se exponen a los rayos ultravioleta. Al PLA se le atribuyen también propiedades de interés como la suavidad, resistencia al rayado y al desgaste.

### ***1.2.5.3 Biodegradabilidad***

#### ***1.2.5.3.1 Química***

El PLA es insoluble en agua cuando tiene un alto peso molecular, pero en condiciones de alta humedad y alta temperatura, el PLA se degrada rápidamente y se desintegra en un periodo de semanas a meses; el agua penetra en la matriz del polímero e hidroliza los grupos éster atacando los enlaces químicos en la fase amorfa, convirtiendo las cadenas largas del polímeros en cadenas más cortas, con efecto inmediato en la disminución del peso molecular. La velocidad de hidrólisis es acelerada por la presencia de ácidos o bases y es dependiente del contenido de humedad y de la temperatura. Los oligómeros solubles en agua escapan de la matriz hacia el medio acuoso circundante. La degradación causa un incremento en el número de cadenas con carboxilo terminal, esto se sabe ya que promueve la reacción para la hidrólisis del enlace éster. Los mecanismos de degradación y los comportamientos del PLA son afectados por varios factores, incluyendo los materiales y el medio de hidrólisis. En los

poliláctidos el coeficiente de difusión de los oligómeros solubles depende principalmente de factores como la masa molar, el grado de hinchamiento de la matriz, la conformación macromolecular, rigidez, estructura química, peso molecular, distribución y peso molecular de las impurezas, estereoquímica, movilidad de la cadena y la cristalinidad. El dominio cristalino es más resistente que el dominio amorfo en la biodegradación. Los caracteres hidrofóbico e hidrofílico de la cadena polimérica afectan notablemente el proceso de biodegradación. La liberación de los oligómeros solubles con grupos terminales carboxilo depende de la solubilidad y del medio acuoso que le rodea, por lo que factores como el pH, fuerza iónica, temperatura y capacidad de amortiguamiento son importantes<sup>(22)</sup>.

#### 1.2.5.3.2 Microbiana

La degradación del PLA es más lenta si la cristalinidad es elevada, si el contenido de L-PLA es fuerte y si el peso molecular es elevado. En presencia de PLA, los microorganismos (hongos y bacterias) colonizan la superficie del polímero y son capaces de segregar enzimas que rompen en pequeños fragmentos el polímero; la colonización de la superficie depende de factores tales como la tensión superficial, porosidad y textura superficial y accesibilidad a las cadenas del polímero. Los grupos hidrófilos de las enzimas ( $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$ ) atacan los grupos éster de las cadenas de polímeros mediante reacciones de hidrólisis seguida por reacciones de oxidación. De esta forma reducen el polímero a fragmentos de peso molecular inferiores a  $500 \text{ g/mol}$ , los cuales son digeridos por los microorganismos. Las reacciones enzimáticas ocurren generalmente en medios acuosos. Las condiciones necesarias para que se pueda producir el proceso de biodegradación son: presencia de microorganismos, oxígeno, humedad, nutrientes minerales, temperaturas entre 20 y 60 °C dependiendo del microorganismo y pH entre 5-8.

#### 1.2.5.4 Aplicaciones del PLA

En la industria de los alimentos, el PLA fue objeto de un profundo estudio por parte de la F.D.A. en el que se encontró que la migración del ácido láctico, láctido y ácido lactoil-láctico fueron limitados y por tanto concluyeron que el PLA es una sustancia GRAS (reconocida como segura) y puede ser utilizado como material de empaque para alimentos<sup>(21)</sup>. Un ejemplo de lo anterior se presenta en materiales constituidos de 10 % de PLA más 90% de copoliéster, 10% de PLA más 90% de copoliámidas, 10% de PLA más 90% de almidón, 10% de PLA más

90% de policaprolactona (PCL) que han sido utilizados como material de empaque de yogurt, mantequilla, margarina y quesos de untar. Estos empaques han cumplido funciones de protección mecánica, barrera a la humedad y en la elaboración de recipientes de papel recubiertos de PLA para el envasado de bebidas, donde cumple también una función de barrera a la humedad. La preparación de composites preparados a partir de PLA poseen varias propiedades interesantes, particularmente propiedades hidrofílicas y mecánicas. Los factores críticos que afectan estas características incluyen aditivos químicos, composición y estructura morfológica. En la tabla 7 se muestran algunas de las modificaciones al PLA con diferentes rellenos orgánicos e inorgánicos<sup>(24)</sup>.

**Tabla 7. Compositos de ácido poliláctico.**

Tipo	Relleno	Resultado
Orgánica	Fibras de lino	La resistencia del composito es 50% mayor que el composito de PLA/lino.
	Fibras de bambú	Se incrementaron la resistencia a la flexión y las propiedades térmicas.
	Fibras de seda	Se obtuvo una buena capacidad de humectación además de incrementarse el módulo elástico y su ductilidad.
	Celulosa microcristalina	Pobres propiedades mecánicas y de adhesión; se incrementó el módulo de almacenamiento.
Inorgánica	Metafosfato de calcio	Distribución de tamaño de poro estrecha y alta fuerza de tensión
	Carbonato de calcio	Comportamiento de resistencia a la fractura negativo junto con su resistencia a la flexión.
	Montmorillonita	Buena afinidad y mejor estabilidad térmica
	Nanotubos de carbón	Mejora excepcional en las propiedades mecánicas y térmicas
	Nano/micro sílica	Aumento de la resistencia a la tracción, estabilidad térmica y resistencia a la hidrólisis

## 1.3 Nanotecnología

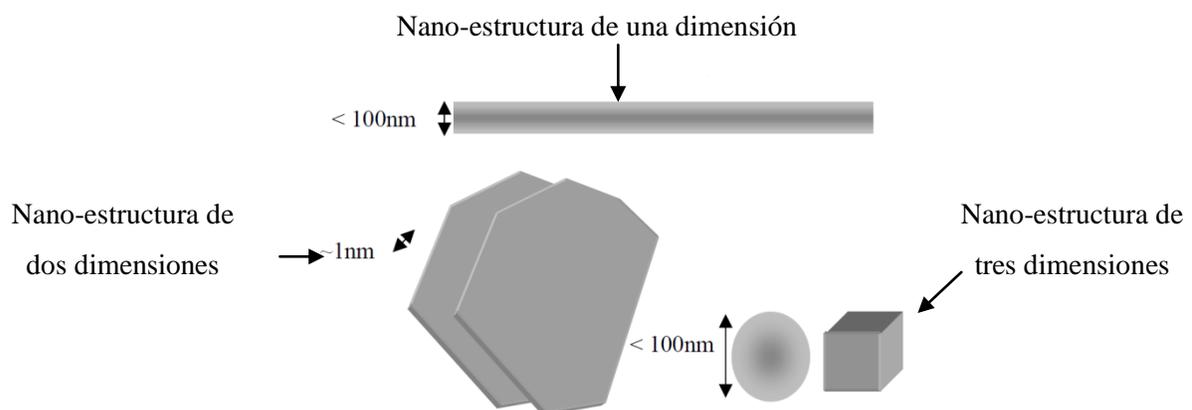
### 1.3.1 Introducción

Frecuentemente se mencionan términos tales como compuestos nanocrystalinos, nanomateriales, nanoestructuras, Nanocompositos, nanotecnología, nanociencia, nanotubos, nanopartículas, nanovarillas, nanoresortes y así un listado de palabras con el prefijo *nano* que involucra al nanómetro (1 nanómetro es la billonésima parte del metro). Estos términos están englobados en la nanotecnología que se define, en general, como la investigación y desarrollo a escala nanométrica y se relaciona con la fabricación de dispositivos miniaturizados. Como materiales nanoparticulados se definen, en cambio, aquéllos cuyas partículas discretas tienen un diámetro por debajo de los 100 nm en el caso de que éstas sean esféricas; cuando se refiere a nanotubos o nanohilos la dimensión mayor se considera de hasta 200 nm.

### 1.3.2 Nanocompositos

Los compuestos poliméricos son materiales con un importante interés comercial por sus aplicaciones como aislantes eléctricos, recubrimientos anticorrosivos o con aplicaciones especiales de ingeniería. Materiales con buenas propiedades sinérgicas son escogidos para crear compuestos con propiedades muy interesantes. Por ejemplo, se añaden fibras de carbono con módulo elevado a un polímero de bajo módulo para crear un compuesto rígido de bajo peso y con un grado de tenacidad <sup>(25)</sup>.

Recientemente se ha abierto una gran ventana de oportunidades para investigar el potencial de compuestos poliméricos con cargas nanométricas, las cuales poseen tamaños menores a 10 nm, tal como se muestra en la figura 9 <sup>(25)</sup>.



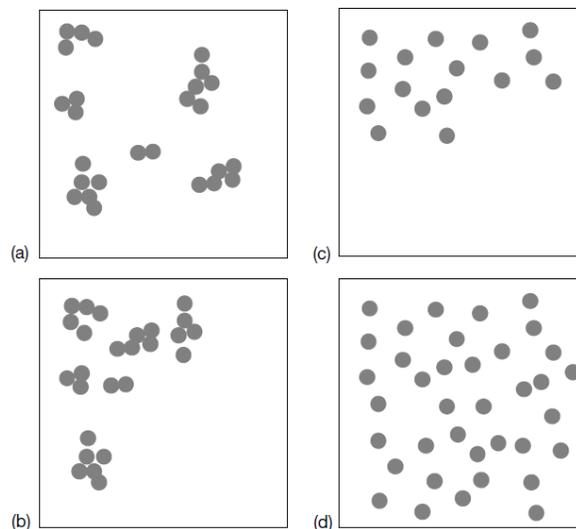
**Figura 9. Estructuras dimensionales en nanotecnología.**

La investigación de este tipo de compuestos, se han hecho extensiva en los últimos años debido a las excelente propiedades que presentan algunos polímeros cuando se incorpora a su estructura cargas de tamaño nanométrico.

Para la obtención de nuevas propiedades en los nanocompuestos, los métodos de procesamiento en los cuales se controla la distribución del tamaño de partícula, dispersión e interacciones interfaciales son críticas. Las tecnologías para el procesamiento de nanocompositos son diferentes a las usadas para compuestos con cargas micrométricas, la evolución de nuevas formas de procesamiento de nanocompuestos son algunas de las razones de su éxito <sup>(25)</sup>.

### 1.3.3 Métodos de incorporación de nanopartículas

Una de las limitaciones que presentan los nanocompuestos es su procesamiento, ya que resulta muy costosa y requiere de una buena distribución y dispersión de las nanopartículas en la matriz, puesto que los agregados actúan como concentradores de esfuerzos o defectos, limitando así las propiedades del compuesto. La distribución de las nano-cargas depende del tamaño de las partículas, de la superficie específica, el volumen de partículas y las condiciones de mezclado durante el procesamiento <sup>(26)</sup>. La distribución describe la homogeneidad en la matriz y la dispersión indica el nivel de aglomeración. La figura 10 ilustra los conceptos de buena y mala dispersión y/o distribución <sup>(25)</sup>.



**Figura 10. a) buena distribución, pobre dispersión; b) pobre distribución, pobre dispersión; c) pobre distribución, buena dispersión; d) buena distribución, buena dispersión.**

Existen tres métodos comunes usados para producir nanocompuestos <sup>(25)</sup>:

- Mezclado en fundido: en este método la adición de las nanopartículas al polímero se realiza mientras el polímero está siendo procesado a través de una extrusora, inyectora o cualquier otra máquina de procesamiento. Los pellets del polímero y las nanopartículas son procesados usando elevadas fuerzas de corte para ayudar a una mejor distribución y dispersión. Algunas de las limitaciones de este método pueden ser disminuidas si ambos, polímero y nanopartículas, son dispersados o disueltos en una solución. Esto permite modificaciones de la superficie de la partícula, reduciendo la aglomeración de partículas.
- Polimerización *in-situ*: las nanopartículas son dispersadas en el monómero o solución monomérica, y la mezcla resultante es polimerizada por los métodos tradicionales. Un aspecto fundamental de este método es potencial interrelación entre el polímero y la superficie de las partículas, es decir, se logra una buena “humectación” de la partícula con el polímero. La clave para la polimerización *in situ* es lograr una buena dispersión de las partículas en el polímero y esto se logra aplicando elevadas fuerzas de corte durante el proceso de dispersión, propiciando de esta manera un rompimiento de los aglomerados y una distribución individual y homogénea de las partículas en el polímero.
- Método de solventes: las nanopartículas son añadidas al polímero en solución usando solventes tales como el tolueno, cloroformo o acetonitrilo, los cuales provocan modificaciones superficiales en las nanopartículas. Cuando se modifica la superficie de las nanopartículas, o que se trata es de cambiar la funcionalidad o el carácter superficial de las nanopartículas. Los polvos particulados usualmente no se combinan fácilmente con muchos de los materiales poliméricos. Tales modificaciones no solo contribuyen al reforzamiento, sino que incrementan la influencia de las partículas en las propiedades reológicas impartidas, previniendo sedimentaciones.

#### **1.3.4 Nanopartículas**

Uno de los aspectos más importantes en la síntesis de nanopartículas metálicas es su estabilización mediante el empleo de polímeros y permiten la síntesis de partículas metálicas solubles en agua. Como resultado de diferentes investigaciones, se han ido desarrollando

métodos de síntesis de nanopartículas por diferentes polímeros, entre los más comunes se encuentra la polivinilpirrolidona (PVP)<sup>(27)</sup> y el polietilenglicol (PEG)<sup>(28)(29)</sup>.

Existen numerosos métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas en compuestos poliméricos, aunque los dos más empleados son<sup>(30)</sup>:

- I. Síntesis in-situ de las nanopartículas en la matriz polimérica por reducción de sales metálicas disueltas en la misma matriz.
- II. Evaporación de los metales a alta temperatura en la superficie del polímero.

#### **1.3.4.1 Nanopartículas de plata**

La mayor parte de los métodos de preparación de nanopartículas de plata se basan en el empleo de reductores químicos ( $NaBH_4$ , citrato, glucosa, etc.) frente a  $AgNO_3$ <sup>(26)</sup>. Uno de los varios métodos de síntesis de AgNPs es el desarrollado por Liz-Marzan<sup>(31)</sup>, en el cual se empleó dimetilformamida (DMF) como disolvente y agente reductor al mismo tiempo con sales de plata en diferentes condiciones de reacción. El empleo de distintos agentes estabilizantes como aminopropiltriethoxisilano (APS) y posterior hidrólisis con tetraetoxisilano (TEOS) o polivinilpirrolidona (PVP) da como resultado la síntesis de diferentes tamaños de nanopartículas e incluso nanoprismas de plata.

#### **1.3.4.2 Propiedades**

Diversas investigaciones muestran que existen diversas propiedades físico-químicas de las AgNPs que están directamente relacionadas con una propiedad característica de ellas: su toxicidad intrínseca<sup>(32)(33)</sup>; estas propiedades principalmente son el tamaño, la superficie específica, estado de aglomeración, la forma, la solubilidad y la carga superficial.

- **Tamaño:** El tamaño es una de las propiedades más importantes de las NPs<sup>(26)</sup>. Varias investigaciones muestran que la toxicidad de las AgNPs depende del tamaño. En general, los mayores efectos tóxicos han sido observados con las AgNPs más pequeñas.
- **Superficie específica:** El tamaño y la superficie específica de las NPs están en estrecha relación, ya que conforme disminuye en tamaño de las AgNPs la superficie específica aumenta dejando un mayor número de átomos expuestos en la superficie, que estarán disponibles para las reacciones redox, reacciones fotoquímicas,

interacciones físico-químicas con células, entre otras. Además, también puede fomentar la disolución de los materiales, y por tanto dar lugar a la liberación de iones de plata ( $Ag^+$ ), que son potencialmente tóxicos<sup>(34)</sup>.

- **Estado de aglomeración:** La estabilidad de las AgNPs también influye en la toxicidad de las AgNPs, las cuales tienen tendencia natural a formar aglomerados o agregados<sup>(35)</sup>. Los aglomerados son grupos de partículas unidas mediante fuerzas relativamente débiles de tipo van der Waals, electrostáticas o de tensión superficial, que pueden volver a dispersarse por medios mecánicos. Mientras que los agregados son grupos de partículas fuertemente asociadas cuya dispersión posterior por medios mecánicos no resulta fácil<sup>(26)</sup>.
- **Forma:** La forma también influye en la toxicidad de las AgNPs<sup>(26)</sup>. Se ha comprobado que las formas de triángulo truncado son más tóxicas que las formas esféricas y alargadas, ya que contiene más caras y por tanto son más reactivas. Siendo las esféricas las que presentan menor toxicidad.
- **Solubilidad:** Cuando las NPs se disuelven pierden su estructura de NPs y las propiedades toxicológicas específicas de estas siguen consideraciones toxicológicas similares a las de otro contaminante con efectos sistémicos. La liberación de  $Ag^+$  a partir de las AgNPs requiere de más investigaciones, ya que todavía es difícil conocer si la toxicidad observada de las AgNPs se debe a las propias NPs o es debido a la liberación de iones  $Ag^+$ . Se ha sugerido que tras la ingestión de plata (no específicamente NPs) es probable que se convierta en la forma iónica debido al bajo pH del estómago<sup>(35)</sup>.
- **Carga superficial:** Existen investigaciones donde se ha observado una correlación directa entre la carga superficial y la toxicidad de las AgNPs

#### ***1.3.4.3 Aplicaciones de las AgNPs***

La plata (Ag) ha sido ampliamente utilizada desde hace miles de años en la historia de la humanidad, en aplicaciones como la joyería, utensilios, fotografía, etc. Incluso en civilizaciones antiguas como los griegos utilizaban la plata para cocinar y mantener la seguridad del agua. Sus propiedades antimicrobianas ya se explotaban antiguamente con la medicina tradicional<sup>(36)</sup>.

En los últimos años, la plata ha ganado mucho interés debido a su buena conductividad, estabilidad química y su actividad catalítica y antibacteriana. Las AgNPs se están convirtiendo en una de las categorías de productos de mayor crecimiento en la industria de la nanotecnología. Su fuerte actividad antimicrobiana es la principal característica para el desarrollo de productos con AgNPs, actualmente, una amplia categoría de productos se encuentran disponibles en el mercado. En el ámbito médico, existen apósitos para heridas, dispositivos anticonceptivos, instrumental quirúrgico y prótesis óseas, todos ellos recubiertos o integrados con AgNPs para evitar el crecimiento bacteriano <sup>(37)</sup>. Además se está evaluando la utilización de las AgNPs contra en el tratamiento de enfermedades que requiere una concentración mantenida de fármaco en sangre o en un direccionamiento específico a células u órganos, como ocurre con el virus del VIH-1 <sup>(38)</sup>. En la vida diaria, los consumidores tienen contacto con las AgNPs contenidas en aerosoles, detergentes, frigoríficos, lavadoras, sistemas de purificación de aguas, pinturas para paredes y productos cosméticos. Las AgNPs también está incorporadas en la industria textil para la fabricación de prendas de vestir, ropa interior y calcetines. Mediante la introducción de AgNPs en fibras sintéticas o naturales consiguen una potenciación de la actividad iónica gracias a la mayor cantidad de iones de plata que son liberados. El resultado es la obtención de rápidos efectos antimicrobianos y antiolores.

Finalmente, las AgNPs también tienen su aplicación en el sector alimentario, correctamente en agricultura y en el envasado de alimentos. Dentro del campo de la agricultura, las AgNPs se emplean para prolongar la conservación de frutos, ya que además de su actividad antibacteriana presentan un efecto fungistático que retarda el crecimiento de hongos fitopatógenos. Estas NPs pueden aplicarse junto con un recubrimiento biodegradable en los frutos, mediante la inmersión de los mismos en la solución formadora de recubrimiento. Además, las AgNPs también son empleadas en la fabricación de materiales en contacto con los alimentos, eliminando hasta un 90% el crecimiento de microorganismos en los alimentos, siendo una alternativa a otros métodos de conservación de alimentos que emplean radiación, tratamiento térmico, almacenamiento a baja temperatura, o la introducción de aditivos antimicrobianos.

## 2 Metodología

### 2.1 Materiales y reactivos

**Ácido clorhídrico:** Marca *Fermont*<sup>®</sup> grado ACS, pureza 99.9 %, número CAS 7647-01-0; con fórmula química  $HCl$ , peso molecular de 36.46  $g/gmol$ , densidad de 1.19  $g/ml$  en una solución al 38 %, punto de fusión de -26 °C y punto de ebullición de 48.3 °C. El ácido clorhídrico es una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno, es un líquido de color amarillo (por presencia de trazas de fierro, cloro o materia orgánica) o incoloro con un olor penetrante, la disolución acuosa grado reactivo contiene aproximadamente 38 % de HCl

**Borohidruro de sodio:** Marca *Fermont*<sup>®</sup> grado ACS, pureza 98.9 %, número CAS 16940-66-2; con fórmula química  $NaBH_4$ , peso molecular de 37.83  $g/gmol$ , densidad de 1.07  $g/cm^3$ , su temperatura de autoignición es mayor a 220 °C y se descompone a una temperatura mayor de 250 °C. Es un agente reductor de carácter selectivo, sólido blanco, que se suele encontrar en forma granulada (polvo).

**Cloruro de sodio:** Marca *Fermont*<sup>®</sup> grado ACS, pureza 99.4 %, número CAS 7647-14-5; con fórmula química  $NaCl$ , peso molecular de 58.44  $g/gmol$ , densidad de 2.165  $g/cm^3$  punto de fusión de 801 °C y punto de ebullición de 1413 °C. Es un compuesto iónico típico, sólido blanco muy soluble en agua, en la cual se disocia para formar iones cloruro y sodio.

**Etanol:** Marca *Sigma-Aldrich*<sup>®</sup> grado ACS, pureza 96 % v/v, número CAS 64-17-5; con fórmula química  $CH_3CH_2OH$ , peso molecular de 46.07  $g/grmol$ , densidad de 0.7893  $g/ml$  a 20 °C, punto de fusión de -130 °C y punto de ebullición de 78.3 °C. El etanol es un líquido incoloro, volátil, con un olor característico y sabor picante, es miscible en agua en todas proporciones, éter, metanol, cloroformo y acetona.

**Diclorometano (DCM):** Marca *Fermont*<sup>®</sup> grado ACS, pureza 99.9 %, número CAS 75-09-2; con fórmula química  $CH_2Cl_2$ , peso molecular de 84.93  $g/grmol$ , densidad de 1.326  $g/ml$  a 25 °C, punto de fusión de -95.1 °C y punto de ebullición de 39.75 °C. Líquido incoloro de olor característico, tóxico e inflamable, fácilmente soluble en metanol, éter dietílico, n-octanol y acetona, parcialmente soluble en agua; es un compuesto químico muy utilizado como solvente industrial.

**Hexametilentetraamina:** Marca *Sigma-Aldrich*® grado ACS, pureza >99 %, número CAS 100-97-0; con fórmula química  $C_6H_{12}N_4$ , peso molecular de 140.19 *g/grmol*, densidad de 1.33 *g/cm*<sup>3</sup> a 25 °C, comienza a descomponer a 249 °C y se sublima a 280 °C. Es un compuesto cristalino blanco sumamente soluble en agua y solventes orgánicos polares.

**Nitrato de plata:** Marca *Sigma-Aldrich*® Reagent Plus, pureza >99.8 %, número CAS 7761-88-8; con fórmula química  $AgNO_3$ , peso molecular de 169.8 *g/grmol*, densidad de 4.35 *g/cm*<sup>3</sup>, punto de fusión de 212 °C, punto de ebullición de 444 °C. Es una sal inorgánica que se presenta como pequeños cristales incoloros, inoloros pero ligeramente tóxicos.

**N, N-dimetilformamida (DMF):** Marca *Sigma-Aldrich*® Reagent Plus, pureza >99.9 %, número CAS 68-12-2; con fórmula molecular  $C_3H_7NO$ , peso molecular de 73.09 *g/grmol*, densidad de 0.944 *g/cm*<sup>3</sup>, punto de fusión de -60.5 °C y punto de ebullición de 153 °C. La dimetilformamida es líquido casi incoloro (ligeramente amarillento), de elevado punto de ebullición, inflamable, fuertemente polar e higroscópico, es miscible en cualquier proporción en agua y en la mayoría de los componentes orgánicos, se utiliza principalmente como disolvente en procesos de síntesis orgánica y en la preparación de fibras sintéticas además de disolvente de polímeros que presenten alta asociación intermolecular por puentes de hidrógeno

**Ácido poliláctico (PLA):** Marca *Corbion Purac*, PLLA (L-175), número CAS 33135-50-1; con fórmula molecular  $(C_3H_4O_2)_n$ , densidad entre 1.21 – 1.43 *g/cm*<sup>3</sup>. El ácido poliláctico es un poliéster alifático fabricado a partir del ácido láctico (ácido 2-hidroxipropiónico). Es un polímero termoplástico de alto peso molecular, brillante, sin color y rígido, con propiedades similares a las del PE. La temperatura de transición vítrea se encuentra alrededor de los 60 °C.

## 2.2 Síntesis de PLA/AgNPs

Para la preparación de los compositos se utilizó el método descrito por Shameli y col. <sup>(39)</sup>.

### 2.2.1 Mezclado en solución

Una muestra de  $x$  g de PLA se disolvió, hasta una concentración de 10% en peso en la solución, en una mezcla mixta compuesta de DMF y DCM cuya relación volumen-volumen fue 1/9. Con la cantidad de PLA, que depende de la cantidad de polímero modificado que se desea obtener, se procedió a calcular la cantidad en mililitros de DMF y DCM de acuerdo con la ecuación:

$$[(V_{DMF})(\rho_{DMF})] + 9[(V_{DCM})(\rho_{DCM})] = \left( \frac{x \text{ g PLA}}{\% \text{ peso en la solución}} \right) * 100 [=] \text{ gramos} \quad (2.1)$$

Dónde:

- $V_{DMF}$ ,  $\rho_{DMF}$ : volumen y densidad de DMF [=] (mL), ( $\frac{g}{ml}$ )
- $V_{DCM}$ ,  $\rho_{DCM}$ : volumen y densidad de DCM [=] (mL), ( $\frac{g}{ml}$ )

Las condiciones de disolución y mezclado fueron a baja temperatura (5 °C) y velocidad de agitación constante (300-400 rpm) para evitar la pérdida de solvente por evaporación.

### 2.2.2 Dispersión de nitrato de plata

Para encontrar la cantidad en gramos de nitrato de plata, que dependieron del porcentaje relativo de nanopartículas de plata (AgNPs) contenidos en el PLA (0.5%, 1.0%, 2.0%), se utilizó la siguiente relación:

$$g \text{ AgNO}_3 = \left[ \frac{(x \text{ g PLA})(\% \text{ AgNPs})}{100} \right] \quad (2.2)$$

Estos gramos de nitrato de plata se adicionaron a la solución polimérica y posteriormente se dejó la solución durante 48 horas a baja temperatura (5 °C) y agitación constante en el montaje experimental de la figura 11, además de tener el mínimo contacto con fuentes de iluminación.



**Figura 11. Montaje experimental para la dispersión de nitrato de plata.**

### 2.2.3 Reducción de nitrato de plata

Con la cantidad de nitrato de plata se procedió a calcular los gramos necesarios de agente reductor (borohidruro de sodio) en las siguientes etapas:

- 1) Se escogió un volumen de agua destilada para un matraz estándar ( $V_1$  ml de agua).
- 2) Se determinó la cantidad de solución de borohidruro de sodio que se agregó mediante una bureta a la mezcla polímero-solvente-nitrato de plata ( $V_2$  ml de solución).
- 3) Con los volúmenes fijados en los dos pasos anteriores y tomando en cuenta la relación molar experimental óptima ( $R=2$ ) se utilizó la siguiente relación.

$$\left(\frac{1}{M}\right) = \frac{(g AgNO_3) \left(\frac{1 \text{ mol } AgNO_3}{169.86 \text{ g } AgNO_3}\right) \left(\frac{2 \text{ mol } NaBH_4}{1 \text{ mol } AgNO_3}\right)}{V_2/1000} \quad (2.3)$$

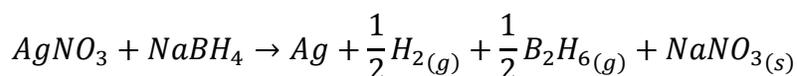
Dónde:

$$- M = \left(\frac{\text{mol } NaBH_4}{V_1/1000}\right)$$

- 4) Se encontraron los g de reductor para preparar la solución con una molaridad M mediante:

$$g NaBH_4 = [(M)(V_1/1000)] \left[37.86 \frac{g NaBH_4}{\text{mol } NaBH_4}\right] \quad (2.4)$$

Se agregó la solución de reductor a la mezcla ( $V_2$  ml de solución) y se dejó en agitación constante durante dos horas. La reacción que ocurre es la siguiente:



La formación de las nanopartículas de plata inician en la fase acuosa, pero después las nanopartículas son transferidas a la fase orgánica (PLA) debido a la presencia de interacciones de van der Waals entre los grupos hidroxilo y las cargas parciales presentes en la superficie de las AgNPs<sup>(39)</sup>. Además fue muy importante hacer una agitación intensa, esto con el fin de favorecer una rápida dispersión de la solución de agente reductor al interior de la solución de PLA-DCM-DMF.

#### 2.2.4 Lavado y secado del composito

Una vez pasado el tiempo de reacción, la fase orgánica, que ahora es un coloide estable de PLA/AgNPs, fue separada de la fase acuosa mediante 5 lavados con agua destilada para eliminar el DMF presente en la solución, así como los productos solubles de la reacción y algunas nanopartículas de plata libres.

Una vez llevado a cabo los lavados, la fase orgánica disuelta en DCM se aplicó con un micrómetro en placas de vidrio, para formar películas delgadas que se secaron a temperatura ambiente durante 24 horas, con el fin de eliminar cualquier rastro de DMF. Finalmente, las películas de PLA/AgNPs secas se cortaron en trozos más pequeños para la posterior dilución y aplicación.

### 2.2.5 Aplicación del composito

Previo a la aplicación del composito se realizó la preparación superficial de las muestras destinadas a caracterizarse electroquímicamente, el cual consistió en:

- El material a recubrir que se utilizó corresponde a un tipo de acero conocido como “lámina negra” (acero al carbón A36), el cual consta de acero grado recubierto con una capa de óxido color negro, de ahí el nombre del material.
- Se cortaron placas cuadradas de  $2 \times 2 \text{ cm}$  que fueron los electrodos de trabajo que posteriormente fueron recubiertos con una película de composito. La preparación superficial de los electrodos consistió en sumergirlos en una solución de ácido clorhídrico y hexametilentetraamina al 10% wt para eliminar la capa de óxido y dejar al descubierto el acero base. Después se aplicó un lijado con lija abrasiva número 200, después número 400 y al final con número 600. Finalmente las placas fueron lavadas con etanol y guardadas en un ambiente libre de humedad.

Una vez realizada la preparación superficial se procedió a la aplicación del recubrimiento polimérico. Se preparó una solución al 4% peso volumen de PLA puro y PLA modificado (0.5, 1.0 y 2.0 %). Las placas se fijaron a una placa de vidrio y posteriormente la solución fue aplicada por aspersion utilizando una pistola de aire (figura 12) en la cual se utilizó nitrógeno comprimido.



**Figura 12. Pistola de aire comercial.**

### 2.3 Diseño experimental

En el diseño experimental para las caracterizaciones físicas se utilizó una variable: la concentración de las nanopartículas en el PLA.

En el diseño experimental para las caracterizaciones electroquímicas constó de dos variables: la concentración relativa de AgNPs en el PLA y el espesor del recubrimiento en las placas de acero. La cantidad de muestras y su identificación correspondiente se muestran en la tabla 8.

**Tabla 8. Identificación de muestras.**

Concentración AgNPs (%)	Muestra	Espesor	Identificación
0	1	LT	PLA - LT
	2	MT	PLA - MT
	3	HT	PLA - HT
0.5	4	LT	PLA/AgNPs 0.5% - LT
	5	MT	PLA/AgNPs 0.5% - MT
	6	HT	PLA/AgNPs 0.5% - HT
1.0	7	LT	PLA/AgNPs 1.0% - LT
	8	MT	PLA/AgNPs 1.0% - MT
	9	HT	PLA/AgNPs 1.0% - HT
2.0	10	LT	PLA/AgNPs 2.0% - LT
	11	MT	PLA/AgNPs 2.0% - MT
	12	HT	PLA/AgNPs 2.0% - HT

Los espesores de la tabla 8 denotados por LT, MT y HT se refieren a un espesor bajo, intermedio y alto respectivamente. Los valores correspondieron a los recubrimientos más uniformes que se lograron por aspersión.

Se preparó una solución al 4% en peso de sólidos disueltos en DCM para su utilización en una mini pistola por gravedad en la cual se utilizó nitrógeno comprimido a una presión de 50 *psi*. Los sólidos que se disolvieron fueron PLA sin modificar y PLA modificado con las concentraciones de 0.5 %, 1 % y 2 % de AgNPs.

Para las caracterizaciones por FTIR, SEM, Análisis elemental se obtuvieron 2 muestras (duplicado) por cada concentración de AgNPs, las cuales se obtuvieron aplicando la solución al 4% de sólidos en una superficie de vidrio limpia y seca siguiendo la tabla 9 utilizando el método por aspersión.

**Tabla 9. Características de las aplicaciones de los compositos para películas secas.**

Método de aplicación	Tamaño de muestra	Número de aplicaciones	Número de “pasadas” por aplicación	Tiempo entre aplicaciones
<i>spray</i>	<i>(3 x 3) cm</i>	<i>6</i>	<i>10</i>	<i>5 seg.</i>

De la tabla anterior fue importante hacer lo siguiente:

- Mantener una distancia adecuada para evitar escurrimientos y/o acumulaciones en las películas de composito.
- Rotar la muestra 90° entre cada aplicación para obtener un espesor uniforme de la muestra.
- Realizar las “pasadas” en zigzag hacia abajo (5) y hacia arriba (5) en la muestra para un total de 10 “pasadas” de manera continua.

Se siguió el procedimiento de la sección 2.2.5 para la preparación de las muestras que fueron destinadas a caracterización electroquímica (OCP, RP, EIS, CP). El recubrimiento aplicado se realizó siguiendo las condiciones que se muestran en la tabla 10.

**Tabla 10. Características de las aplicaciones de los composito para recubrimientos.**

Muestra	Número de aplicaciones	Número de “pasadas” por aplicación	Tiempo entre aplicaciones
0A	3	12	5
0B	4	10	10
0C	5	8	15
1A	3	12	5
1B	4	10	10
1C	5	8	15

2A	3	12	5
2B	4	10	10
2C	5	8	15
3A	3	12	5
3B	4	10	10
3C	5	8	15

Al igual que las muestras para caracterización física, fue necesario mantener la distancia de aplicación, la rotación de la muestra entre cada aplicación y el “zigzag” por aplicación.

## 2.4 Caracterización de los compositos

Las propiedades del composito de PLA/AgNPs fueron estudiadas aplicando técnicas de caracterización física a las películas libres mientras que las caracterizaciones electroquímicas se realizaron a muestras de acero recubiertas por el composito.

### 2.4.1 Caracterización física

Para determinar las propiedades de los compositos obtenidos, se utilizó la técnica por FTIR para la determinación de la estructura química de los composito, la técnica por SEM y análisis elemental para las propiedades físicas de la superficie de los compositos aplicados por pulverización y la composición atómica de los mismos; el DMA para las propiedades térmicas y mecánicas y el DLS para los compositos disueltos en DCM para la caracterización del tamaño de las nanopartículas de plata. En la tabla 11 se muestra el tipo de muestra para cada técnica de caracterización:

**Tabla 11. Tipos de muestra para caracterizaciones físicas.**

Concentración de AgNPs (%)	Tipo de muestra	Técnica de caracterización
0	Película (3 x 3)cm	FTIR, SEM, Análisis elemental
	Película (25 x 7 x 0.03)mm	DMA
	Líquida	DLS
0.5	Película (3 x 3)cm	FTIR, SEM, Análisis elemental
	Película (25 x 7 x 0.03)mm	DMA
	Líquida	DLS

1.0	Película (3 x 3)cm	FTIR, SEM, Análisis elemental
	Película (25 x 7 x 0.03)mm	DMA
	Líquida	DLS
2.0	Película (3 x 3)cm	FTIR, SEM, Análisis elemental
	Película(25 x 7 x 0.03)mm	DMA
	Líquida	DLS

#### 2.4.1.1 Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica analiza características vibracionales de las moléculas cerca del infrarrojo y en la región del infrarrojo medio <sup>(40)</sup>. Es usada para identificación química de sustancias orgánicas e inorgánicas tales como pinturas, polímeros, recubrimientos, drogas y contaminantes, también para la cuantificación de algunos compuestos desconocidos, analizar sólidos, líquidos o gases.

Mediante el FTIR se obtiene un espectro de absorción, en el cual se identifican los enlaces químicos, esto es posible debido a que cada enlace molecular vibra a varias frecuencias dependiendo del elemento y tipos de enlaces. Para muchos enlaces, hay varias frecuencias específicas a las cuales pueden vibrar. De acuerdo a la mecánica cuántica, esas frecuencias corresponden a un estado base (menor frecuencia) y muchos estados excitados (mayores frecuencias). Una manera de producir la frecuencia a la cual la vibración molecular aumenta es excitando la molécula y haciendo que absorba la energía de la onda. Para alguna transición entre dos estados de energía (determinado por la longitud de onda) debe ser exactamente igual a la diferencia en la energía entre los dos estados (normalmente estado base y primer estado excitado), la energía correspondiente a esas transiciones entre estados vibracionales moleculares esta generalmente entre 1 – 10 kcal/mol que corresponde al infrarrojo en el espectro electromagnético <sup>(40)</sup>.

El análisis por espectroscopía FTIR para las películas de composito de PLA/AgNPs se llevó a cabo con el propósito de determinar si los disolventes utilizados (DCM y DMF) no están presentes dentro de la estructura del composito; además se utilizó la técnica para determinar si la estructura del polímero no cambio con el uso de agua de lavado para eliminar la DMF y finalmente determinar si existe alguna interacción previa de las AgNPs con el PLA. Para esta técnica se utilizó un equipo *Perkin Elmer Spectrum 100*, utilizando un accesorio de

refractancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés) con punta de diamante y aplicando 12 barridos en el rango infrarrojo de  $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ .

#### **2.4.1.2 *Dispersión Dinámica de Luz (DLS)***

La dispersión dinámica de luz (DLS) se basa en la medición de las fluctuaciones dependientes del tiempo en la intensidad de la luz dispersada por partículas bajo movimiento browniano aleatorio <sup>(41)</sup>. En la práctica, la medición de tamaño de polvos nanométricos requiere la dispersión de estos en un solvente apropiado, lo que normalmente se logra con el uso de surfactantes específicos. Los instrumentos actuales de dispersión dinámica de luz determinan la distribución de tamaño de partícula de una muestra en el rango de valores desde 0.1 nm hasta decenas de  $\mu\text{m}$ .

La técnica por DLS se llevó a cabo en un equipo modelo *Zetasizer Nano S*, marca *Malvern* utilizando una celda de vidrio de 12 mm.

#### **2.4.1.3 *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)***

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la visualización y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos. Tiene la ventaja de tratarse de una técnica no destructiva que sirve de complemento en el análisis de la muestra de otras técnicas como la difracción de rayos X o la microscopía de fuerza atómica. Las señales que genera dan información morfológica, sobre todo, y de composición del material analizado <sup>(42)</sup>.

El funcionamiento del SEM se basa en el bombardeo de una superficie mediante electrones a gran velocidad, que se generan mediante un filamento de tungsteno sometido a un alto voltaje y a una temperatura elevada. Un ánodo cargado situado enfrente arranca los electrones del cátodo de tungsteno aumentando su velocidad. El haz de electrones se colima utilizando diferentes lentes y bobinas magnéticas hasta hacer incidir el haz de electrones en la muestra que se encuentra bajo vacío. El vacío se realiza para dar una mayor estabilidad al haz de electrones debido a que son absorbidos por la atmósfera y para evitar ionizaciones de gases. Los electrones que interaccionan con la muestra se recogen en diferentes sensores dependiendo del análisis a realizar.

Para la visualización de la superficie de los compuestos, la muestra ha de ser fijada y recubierta de una fina capa de metal pesado (Au, Pt). Prácticamente todas las muestras no

conductoras necesitan recubrirse con una película de material conductor. Este recubrimiento es necesario para eliminar o reducir la carga eléctrica que se crea rápidamente en la superficie de una muestra no conductora cuando se barre con un haz de electrones de alta energía. Para el recubrimiento se necesita de una fuente de alimentación en corriente continua regulable de 1 a 3 kV conectada por una parte a una lámina y por otro parte al porta-muestras; el conjunto va acoplado a una bomba de vacío, provoca que los átomos de argón impacten con la lámina de oro y se desprendan átomos que son atraídos por la muestra eléctricamente, en la cual quedan depositados, proporcionando un espesor de recubrimiento que depende del tiempo de exposición.

#### 2.4.1.4 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

La versatilidad del microscopio electrónico de barrido para el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando e haz de electrones interacciona con el sólido. Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden dividir en dos categorías: interacciones elásticas que afectan a las trayectorias de los electrones en el haz sin que se alteren significativamente sus energías e interacciones inelásticas, que resultan de transferir al sólido una parte o toda la energía de los electrones. El sólido excitado emite entonces electrones secundarios, electrones Auger, rayos X y a veces fotones de longitud de onda larga. El proceso de producción del espectro característico <sup>(42)</sup> se esquematiza en la figura 13.

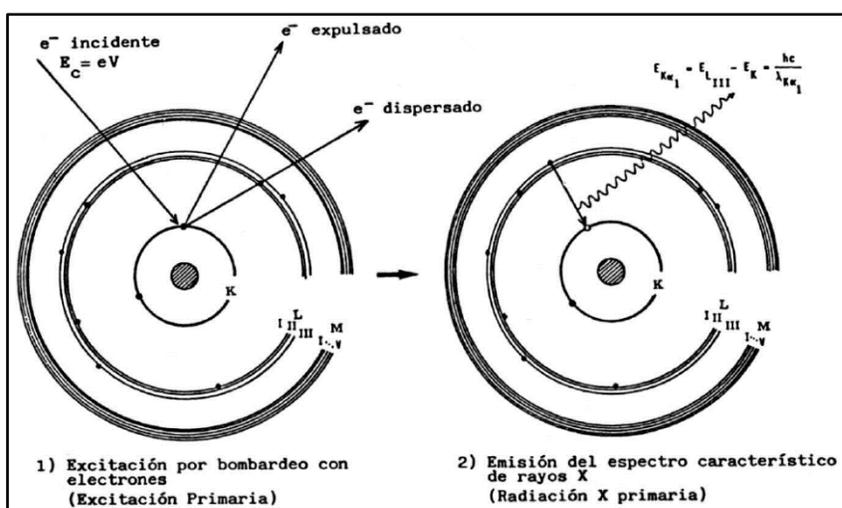


Figura 13. Proceso de emisión de rayos X.

Los procesos principales que tienen lugar son:

- **Excitación:** el choque de un electrón incidente (procedente del cátodo) con un electrón de las capas internas de un átomo (del elemento al que corresponde el ánodo), produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado excitado.
- **Emisión:** este átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía, igual a la diferencia de energía entre los dos niveles en los que se produce el salto electrónico, en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de los rayos X. A esta excitación producida por el bombardeo de partículas se le denomina excitación primaria, y a la radiación así obtenida se le llama radiación X primaria. Al ser, las energías de los distintos niveles electrónicos características para cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica para cada elemento y, en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente.

#### ***2.4.1.5 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)***

El comportamiento de un material es una expresión de la estructura interna del mismo y es clave al momento de decidir su aplicación. Así como los materiales responden a los campos eléctricos, también lo hacen ante un estímulo mecánico, fuerza o deformación. La respuesta dada por el material incluye el almacenamiento de energía, su disipación o una combinación de las dos. Mediante un análisis dinámico-mecánico (DMA) se pueden detectar cambios en estas variables con respecto a la temperatura y examinar el comportamiento de sistemas simples o tan complejos como el de los geles (que tienen características que oscilan entre el comportamiento elástico de un sólido y el viscoso de un líquido).

La respuesta de un material a un estímulo mecánico o eléctrico está regida por el principio de superposición de Boltzman. Basados en dicho principio se puede determinar el comportamiento y rendimiento futuro de un material<sup>(43)</sup>.

En los análisis dinámicos-mecánicos se aplica una deformación de tipo sinusoidal a un material y se mide la respuesta en tensión o esfuerzo. Así la deformación y el esfuerzo están dados por:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin wt \quad (2.5)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(wt + \delta) \quad (2.6)$$

El esfuerzo está retrasado respecto a la deformación un ángulo  $\delta$ , un ángulo de fase o ángulo de pérdida. La relación entre la deformación y el esfuerzo se escribe como:

$$\sigma = \varepsilon_0(E' \sin wt + E'' \cos wt) \quad (2.7)$$

Donde:

$$E' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right) \cos \delta \quad (2.8)$$

$$E'' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right) \sin \delta \quad (2.9)$$

Con  $E'$  y  $E''$  las componentes en fase y fuera de fase  $90^\circ$  respectivamente. Si la deformación y el esfuerzo se expresan con:

$$\varepsilon^* = e^{i\omega t} \quad (2.10)$$

$$\sigma^* = e^{(i\omega t + \delta)} \quad (2.11)$$

El módulo mecánico esta dado por:

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} \quad (2.12)$$

$$E^* = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\right) (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (2.13)$$

$$E^* = E' + iE'' \quad (2.14)$$

El ángulo de fase se determina a partir de:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.15)$$

Donde  $E'$  y  $E''$  son la parte real e imaginaria del módulo y son llamados módulo de almacenamiento (energía almacenada recuperable) y módulo de pérdida (energía disipada, amortiguamiento) respectivamente.

El análisis por DMA se realizó a muestras de PLA/AgNPs para evaluar el efecto de las nanopartículas de plata en la estructura del PLA, para lo cual se utilizó un DMA marca *TA Instruments* empleando una mordaza del tipo tensión de película con una velocidad de barrido de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  con una rampa isotérmica de 5 minutos antes de iniciar el análisis, en el rango de temperatura de  $30 - 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 2.4.2 Caracterización Electroquímica

Los ensayos electroquímicos de las películas de PLA/AgNPs como recubrimiento se caracterizaron utilizando un potenciostato-galvanostato *GillAC 1650* en una celda electroquímica estándar de tres electrodos como se muestra en la figura 14.



**Figura 14. Esquema de las mediciones electroquímicas.**

Los electrodos correspondientes a la celda electroquímica fueron:

- *Electrodo de trabajo:* es aquí donde se utilizaron las muestras recubiertas. Las dimensiones de las placas son de  $2 \times 2\text{ cm}$ , la película de cada laca tiene un espesor diferentes, pero todos ellos dentro del rango de  $2 - 15\text{ }\mu\text{m}$ .
- *Electrodo de referencia:* Como electrodo de referencia se utilizó el electrodo de calomel saturado [ $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ]. Este electrodo está formado por mercurio cubierto de una capa de cloruro de insoluble (calomelanos)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , en equilibrio con una solución de cloruro de potasio  $\text{KCl}$ ; el término de saturado se refiere a la concentración de cloruro de potasio a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- *Contraelectrodo:* Se utilizó una varilla de grafito ajustado a la tapa superior de la celda.

- *Electrolito:* El electrolito usado es una solución de *NaCl* al 3% en peso, preparada con reactivo grado analítico y agua destilada y desionizada. El volumen del electrolito usado en las pruebas fue de 150 mL aproximadamente suficiente para cubrir los electrodos dentro de la celda electroquímica.

#### **2.4.2.1 Potencial de circuito abierto (OCP)**

El primer método electroquímico empleado para la evaluación de la resistencia a la corrosión de las muestras preparadas consiste en la medida del potencial a circuito abierto (OCP) durante un tiempo de varios minutos. A través de la medida directa del OCP se pretende caracterizar el comportamiento del material en bajo distintas soluciones que simulen las condiciones en la cual se encontrará el material en condiciones de equilibrio.

El potencial de corrosión, también denominado potencial de circuito abierto, potencial espontáneo o potencial de reposo, es el potencial de un metal que se corroe libremente, sin la necesidad de imponer una señal externa<sup>(13)</sup>.

Además es la única medida que no perturba el sistema estudiado. Se realiza con un potenciómetro y equivale a la diferencia de potencial continuo entre la muestra y un electrodo de referencia y sus lentas variaciones en función del tiempo. Su interpretación se basa en el hecho de que la suma global de las corrientes anódicas y catódicas es cero. La magnitud de este potencial será función únicamente de la composición de la superficie del metal y de los iones presentes en la solución, gracias a que el potencial del electrodo de referencia es constante. Esta medida permite deducir la tendencia termodinámica de un material a corroerse en un medio determinado, además permite predecir la tendencia del sistema a evolucionar en una determinada dirección (13). La medición del potencial a circuito abierto se llevó a cabo durante 10 minutos para cada muestra recubierta.

#### **2.4.2.2 Resistencia a polarización lineal (LPR)**

Esta técnica está basada en la medida de la relación existente entre el potencial y la densidad de corriente en estado estacionario, excitando el sistema mediante señales de corriente continua. El objetivo de esta técnica es determinar las curvas de Tafel del sistema, ya que sus pendientes están relacionadas con la velocidad de corrosión<sup>(44)</sup>:

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad (2.16)$$

Donde  $i_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión y  $B$  está relacionada con las pendientes anódica ( $\beta_a$ ) y catódica ( $\beta_c$ ) de Tafel del sistema, a través de la expresión:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad (2.17)$$

Para acero al carbón en medio salino controlado por transferencia de carga, generalmente se acepta que  $\beta_a = 120 \text{ mV}$  y  $\beta_c = 120 \text{ mV}$ , por lo que  $B = 0.026 \text{ V}$  e  $i_{corr} = 0.026/R_p$ .

El cálculo de la  $R_p$  se efectúa con el fin de evaluar de forma rápida el grado en que los compositos de PLA y PLA/AgNPs a diferentes concentraciones de nanopartículas reducen la velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) del acero al carbón. La determinación de esta se calcula a partir de  $i_{corr}$  después de aplicar la primera y segunda Ley de Faraday como se indica a continuación (45) (46):

$$V_{corr} = \left[ i_{corr} \left( \frac{A}{cm^2} \right) \right] \left[ \frac{1}{F} \left( \frac{1 \text{ eq}}{96500 \text{ C}} \right) \left( \frac{1 \text{ C}}{A \cdot s} \right) \right] \left[ \frac{1}{n} \left( \frac{1 \text{ mol Fe}}{2 \text{ eq}} \right) \right] \left[ PM \left( \frac{55.85 \text{ gr}}{1 \text{ mol Fe}} \right) \right] \left[ \frac{1}{\rho} \left( \frac{1 \text{ cm}^3}{7.87 \text{ g}} \right) \right] [=] \frac{cm}{s} \quad (2.18)$$

Donde:

- $F$ : Constante de Faraday ( $C/eq$ )
- $n$ : número de equivalentes electroquímicos ( $eq/mol$ )
- $PM$ : peso molecular de la especie que se corroe ( $g/mol$ )
- $\rho$ : densidad ( $g/cm^3$ )

Haciendo las conversiones correspondientes se tiene que:

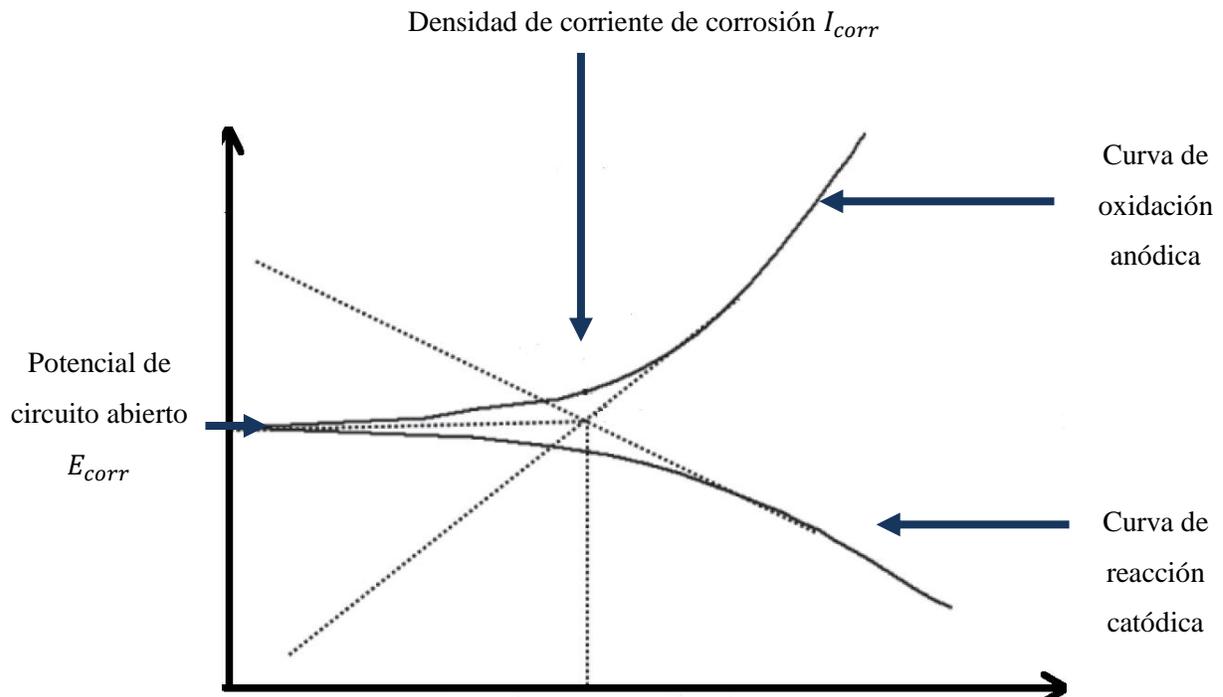
$$V_{corr} = \left[ \frac{cm}{s} \right] \left[ \frac{10 \text{ mm}}{1 \text{ cm}} \right] \left[ \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ hr}} \right] \left[ \frac{24 \text{ hr}}{1 \text{ día}} \right] \left[ \frac{365 \text{ día}}{\text{año}} \right] [=] \frac{mm}{año} \quad (2.19)$$

Las pruebas de resistencia a la polarización se realizaron en modo potenciodinámico desde  $-20 \text{ mV}$  a  $20 \text{ mV}$  con una velocidad de barrido de  $30 \text{ mV/min}$ , tomando como referencia el potencial de reposo  $E_{corr}$  obtenido mediante OCP.

### 2.4.2.3 Curvas de Polarización

Se conoce como curva potenciodinámica al registro de la variación de intensidad o de potencial cuando se aplica, respectivamente, un potencial o intensidad creciente al electrodo.

Las curvas potenciodinámicas se obtienen conectando el material a ensayar (electrodo de trabajo) al potencioestado, el cual aplica un determinado potencial entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia y mide la intensidad que circula entre el electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar. En la figura 15 se observa, de manera esquemática la representación general de curvas de potencial vs corriente <sup>(11)</sup>.



**Figura 15. Curva de polarización.**

A partir de esta curva se identifican los valores de los parámetros fundamentales en el proceso de corrosión, los cuales son:

- Potencial de corrosión  $E_{corr}$ : potencial de una superficie sometida a un proceso corrosivo en un electrolito. Es el potencial al cual la corriente pasa de ser catódica a anódica, también descrita como el potencial de equilibrio de un metal o aleación en un electrolito respecto del electrodo de referencia.
- Densidad de corriente de corrosión  $i_{corr}$ : Densidad de corriente que circula a través de una pila electroquímica al potencial de corrosión.

La configuración general que se utilizó en el potencióstato-galvanostato para la obtención de las curvas de polarización correspondió a un barrido desde  $-100\text{ mV}$  a  $900\text{ mV}$ .

#### **2.4.2.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)**

La técnica de espectroscopía 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 alterna que es aplicada a un electrodo, registrando la señal de respuesta correspondiente.

La respuesta que se obtiene en un ensayo de EIS, es la señal de salida entre la señal de entrada aplicada <sup>(45)</sup>. Esta técnica está basada en la impedancia que presenta el sistema a la señal eléctrica impuesta.

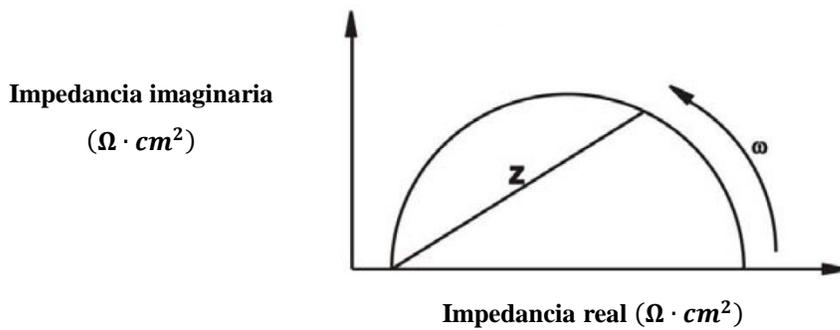
En la EIS generalmente se aplica un barrido de frecuencias de  $10^5 - 10^{-2}\text{ Hz}$  obteniéndose un espectro de impedancias, con una amplitud de  $5 - 50\text{ mV}$ . Esta técnica permite trabajar en ambientes con conductividad baja o variable. Debido al tamaño de la señal de excitación, se espera que la respuesta del sistema sea pseudolineal, donde la respuesta en corriente será sinusoidal a la misma frecuencia y diferente ángulo de fase.

En términos matemáticos, la impedancia es una función de transferencia que relaciona la respuesta con la perturbación del sistema. Esta función de transferencia solamente puede llegar a ser una impedancia cuando se cumplen las siguientes condiciones <sup>(10)</sup>:

- Casualidad: La respuesta del sistema debe ser consecuencia exclusiva de la perturbación aplicada.
- Linealidad: La relación entre la perturbación y la respuesta es independiente de la magnitud de la perturbación.
- Finita: el valor de la impedancia debe ser finita cuando la frecuencia se aproxime a  $\infty$  y  $0$ , y ser continua y finita valuada en todas las frecuencias intermedias.

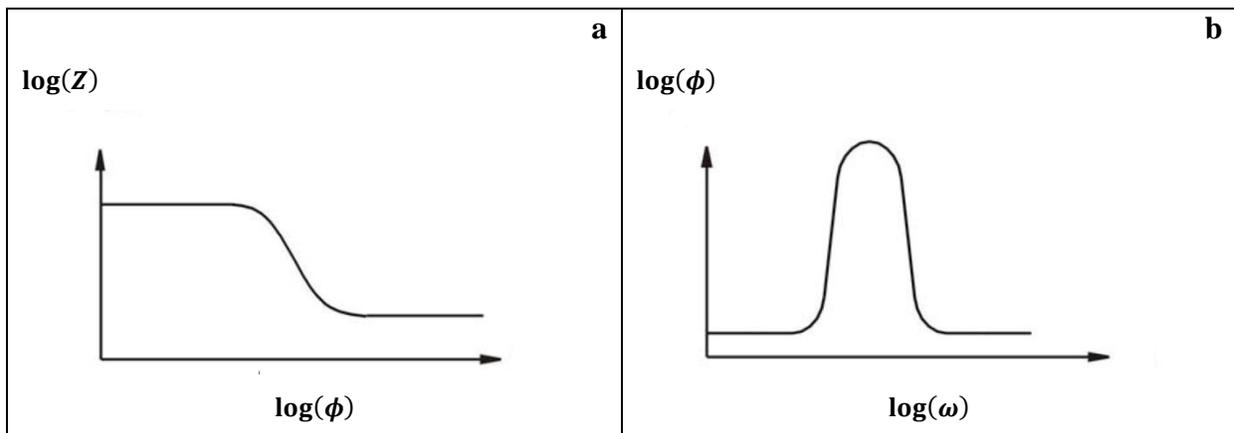
##### **2.4.2.4.1 Diagrama de Nyquist y Diagrama de Bode**

En un ensayo de EIS se obtienen valores de impedancia para cada valor de frecuencia obteniéndose un espectro de Nyquist (figura 16), donde cada punto del diagrama representa la impedancia a la frecuencia correspondiente <sup>(45)</sup>.



**Figura 16. Diagrama de Nyquist característico.**

Otra representación característica de los resultados obtenidos por EIS es el diagrama de Bode (figura 17), que es una gráfica de ejes cartesianos donde en el eje horizontal se presentan los valores del logaritmo de la frecuencia  $\log(f)$  y en eje vertical el logaritmo de la magnitud de la impedancia  $\log(Z)$ . Otra variante de esta representación es sustituir  $\log(Z)$  por  $\log(\phi)$ . A diferencia del diagrama de Nyquist, estos gráficos ofrecen información explícita de los valores de frecuencia es un punto determinado.



**Figura 17. Diagrama de Bode: a) Módulo de impedancia, b) Ángulo de fase vs frecuencia.**

Los diagramas de Nyquist y Bode para los recubrimientos de PLA/AgNPs se realizaron con el objetivo de determinar la resistencia que presenta el recubrimiento respecto de la resistencia total del sistema, además de analizar si existen otros fenómenos de corrosión. Los diagramas se obtuvieron mediante los análisis de impedancia con una variación de frecuencia de  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz con una amplitud de 10 mV y 10 puntos por década de frecuencia.

#### 2.4.2.4.2 Concepto de Circuito Equivalente

La interfase metal-polímero puede ser representada por la combinación de elementos eléctricos tales como resistencias, capacitores e inductores, es por esta razón por la que los

datos de impedancia obtenidos sean analizados mediante circuitos eléctricos equivalentes que representen los mismos parámetros y respuestas obtenidas, es decir, una analogía entre conexión de elementos eléctricos pasivos y una celda electroquímica, y de esta manera modelar el espectro de impedancias. Los valores son relacionados con el fenómeno físico para tratar de verificar que el modelo propuesto es una representación razonable del proceso de corrosión bajo estudio. Los principales elementos eléctricos en una celda de corrosión son:

- *Resistencia del electrolito ( $R_e$ )*: la resistencia del electrolito  $R_e$  es a menudo un factor importante en la impedancia de una celda electroquímica, es la resistencia que hay entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia que debe ser considerada para modelar el sistema. El valor de esta resistencia depende de la concentración iónica, tipo de iones, temperatura y geometría del área en la cual la corriente es conducida. Muchos sistemas electroquímicos no presentan una distribución uniforme de la corriente en un área definida en el electrolito lo que hace imposible el cálculo del valor de la resistencia, sin embargo puede ser determinada en un ensayo de EIS.
- *Capacitancia de la doble capa ( $C_{dl}$ )*: La doble capa tiene lugar en la interfase metal-electrolito, en la que las cargas positivas y negativas están separadas a una distancia muy pequeña desde la superficie del electrodo hasta el seno de la solución, por lo que se le puede considerar como un capacitor cargado con una capacitancia  $C_{dl}$ . El valor de esta capacitancia depende de muchas variables como lo son el potencial de electrodo, temperatura, concentración iónica, tipo de iones, capas de óxido, rugosidad del electrodo, impurezas en la superficie.
- *Resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ )*: Para un proceso controlado por la transferencia de carga este valor de resistencia es el mismo valor de ( $R_p$ ), que se calcula en un ensayo de resistencia a la polarización lineal, por lo que una medida de la velocidad de corrosión.

#### 2.4.2.4.3 Análisis de los resultados

En el análisis de la información generada por la técnica EIS se consideran dos tipos:

- a) Análisis gráfico.
- b) Ajuste de los datos obtenidos a la respuesta de circuitos equivalentes

#### 2.4.2.4.3.1 Análisis gráfico

La representación de los componentes real e imaginaria de la impedancia (mostrada en la figura 18) tiene relación con un circuito simple. En estudios de corrosión el análisis gráfico de un espectro de impedancia permite obtener parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un metal en un medio dado.

A partir de un diagrama de Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia de la disolución ( $R_s$ ) como el límite a alta frecuencia de la parte real. La suma de la resistencia de polarización ( $R_p$ ) y  $R_s$  es igual al límite de la parte real a frecuencias bajas. La capacitancia del sistema ( $C_p$ ), puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de  $R_p$ , ya que en este punto se cumple:

$$\omega = \frac{1}{R_p C_p} \quad (2.20)$$

Y  $C_p$  puede calcularse en el diagrama de Bode de  $\log|Z|$  frente al  $\log(\omega)$ , ya que a altas frecuencias,  $|Z|$  está dado por la ecuación siguiente, siempre y cuando la resistencia de la disolución sea pequeña.

$$\log|Z| = -\log(\omega) - \log(C_p) \quad (2.21)$$

La ecuación indica que, a frecuencias altas, la relación entre  $|Z|$  y  $\omega$  es una línea recta de pendiente -1. A fin de obtener el valor de  $C_p$ , dicha línea recta puede ser extrapolada al valor de frecuencia correspondiente y entonces:

$$|Z| = -\log(C_p) \quad (2.22)$$

No obstante, este procedimiento sólo es válido si la resistencia de la disolución es pequeña; de lo contrario, el error asociado puede ser considerable.

Un problema que puede presentarse comúnmente en los estudios de EIS es la estimación de parámetros a partir de datos que no alcanzan el límite de bajas frecuencias y que, por tanto, muestran un semicírculo parcial. Esta situación puede presentarse en metales pasivos o metales en los que se forma una película conductora porosa de superficie grande y capacitancia alta.

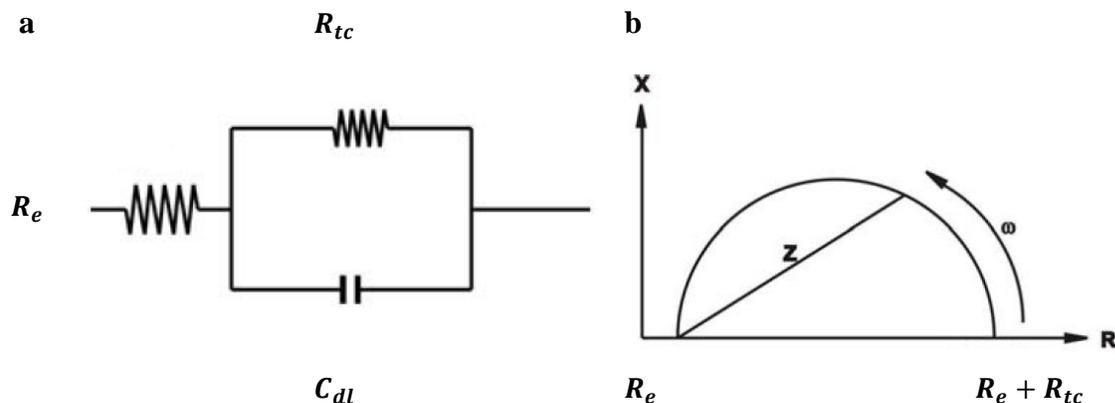
#### 2.4.2.4.3.2 Análisis mediante circuito equivalente

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, en todo el rango de frecuencias, de una celda de corrosión.

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico se obtienen los valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión<sup>(47)</sup>.

En el uso de circuitos eléctricos equivalentes para el análisis de datos de EIS es necesario considerar que, como ya se ha mencionado, suele existir un gran número de configuraciones de circuitos que pueden reproducir, con la misma precisión, la respuesta que se obtiene experimentalmente de un sistema real<sup>(48)</sup>.

Un sistema de corrosión simple fue propuesto por Randles<sup>(10)</sup>, el cual está constituido por un capacitor y una resistencia conectados en paralelo, que representa la interfase que está en proceso de corrosión, en serie con una segunda resistencia. La respuesta a este circuito equivalente se muestra en el espectro de Nyquist de la figura 18, en la cual se señalan las componentes del circuito equivalente.

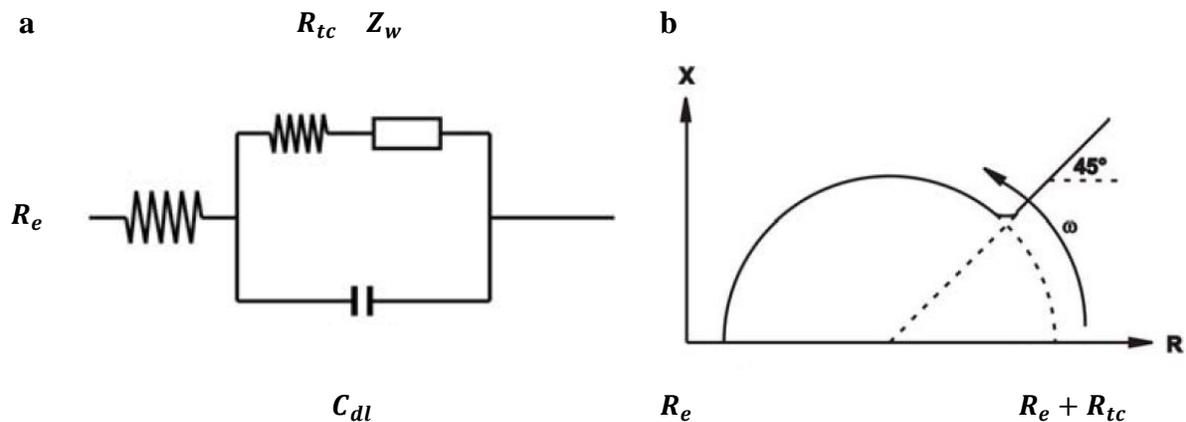


**Figura 18. a) Circuito de Randles, b) Espectro característico del circuito de Randles.**

Para este circuito simple, en altas frecuencias  $C_{dl}$  conduce la corriente muy fácilmente, permitiendo únicamente el efecto de la resistencia en serie  $R_e$ . Con la disminución de la frecuencia la conducción de la capacitancia disminuye y la respuesta debido a  $R_{tc}$  incrementa.

Al aproximarse la frecuencia a cero, el capacitor deja de conducir y la impedancia de la celda estará en función únicamente de  $R_e$  y  $R_{tc}$ .

Un circuito equivalente típico, que incluye los efectos de difusión debidos a la transferencia de masa se muestra en la figura 19, el cual se construye a partir de un circuito de Randles teniendo un elemento adicional conectado en serie con  $R_{tc}$ , conocido como *impedancia de Warburg*  $Z_w$ . Esta impedancia es proporcional al recíproco de la raíz cuadrada de la frecuencia. En altas frecuencias el valor de  $Z_w$  es pequeño y el proceso de difusión figura conforme disminuye la frecuencia y es representado con una línea recta con pendiente de  $45^\circ$ .



**Figura 19. Circuito de Warburg, b) Espectro característico del circuito de Warburg.**

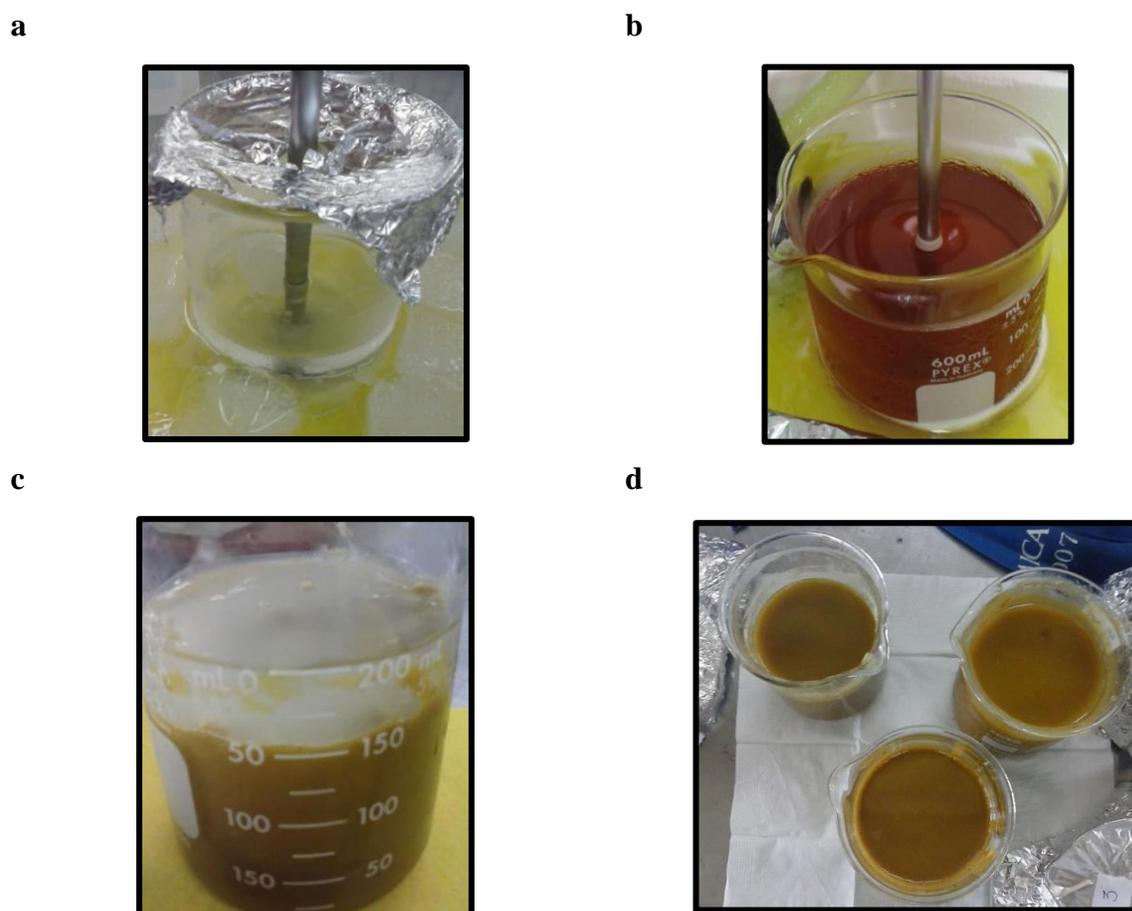
Para un proceso de corrosión más complejo, el espectro de impedancia presentará fuertes desviaciones respecto a los circuitos equivalentes simples, por lo que se debe encontrar un circuito equivalente capaz de reproducir la respuesta y justificarla, ya que puede suceder que distintos tipos de circuitos produzcan la misma respuesta de impedancia.

### 3 Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados del mezclado en solución, la dispersión y reducción del nitrato de plata; lavado, secado, aplicación del compuesto de PLA/AgNPs para su caracterización física. Finalmente la preparación de las muestras recubiertas para caracterización electroquímica.

#### 3.1 Preparación del compuesto

En este primer paso se diluyeron pellets de PLA en una mezcla de DCM y DMF. Al final del proceso, que tomó alrededor de 1 hora debido a la resistencia de los pellets a diluirse, la solución aumentó su viscosidad y mantuvo su transparencia como se observa en la figura 20a.



**Figura 20. a) Disolución de PLA en DCM-DMF, b) Dispersión de nitrato de plata, c) Compuesto de PLA/AgNPs, d) Muestras de compuesto antes del secado.**

Una vez cuantificada la cantidad requerida de nitrato de plata que se agregó a la solución PLA-DCM-DMF y se dejó agitando durante un periodo de 24 horas, la coloración final fue de

un tono amarillo oscuro resultado de la reducción parcial del nitrato de plata en presencia de la DMF (figura 20b), junto con la estabilización que otorga el PLA que evitó la nucleación y posterior crecimiento de las nanopartículas.

En este punto se agregó la solución de borohidruro de sodio. Instantáneamente ocurrió la reducción de la plata con cada gota de solución de reductor, formándose las nanopartículas en la solución acuosa (figura 20c) y transfiriéndose al PLA debido a la presencia de interacciones de van der Waals entre los grupos hidroxilo y las cargas parciales presentes en la superficie de las AgNPs.

Después de 2 horas de reacción entre el  $NaBH_4$  y el  $AgNO_3$  se procedió a realizar 5 lavados con agua destilada para eliminar el DMF y AgNPs que no hayan reaccionado en la solución PLA-DCM-DMF, donde se procuró que el producto final contuviera la menor cantidad de agua posible como se muestra en la figura 20d.

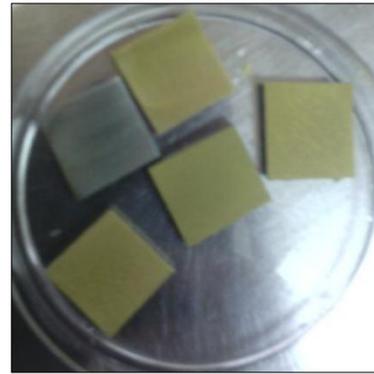
### 3.2 Aplicación del composito

Posteriormente se aplicaron las muestras en superficies de vidrio limpio y seco con un micrómetro ajustable marca *Sheen* modelo 1117/150, ajustando a un espesor arbitrario como se muestra en la figura 21. Se observó que mientras menor fuera el espesor, las películas se secaban más rápido aunque el número de películas secas de composito por muestra aumentara considerablemente.



**Figura 21. Películas de composito durante el secado.**

En el método de aplicación de los compositos por aspersión como se muestra en la figura 22a resultó necesario realizar correctamente la aplicación de los mismos, ya que a la mínima pausa se produjeron escurrimientos que tenían como consecuencia el desprendimiento del recubrimiento.

**a****b**

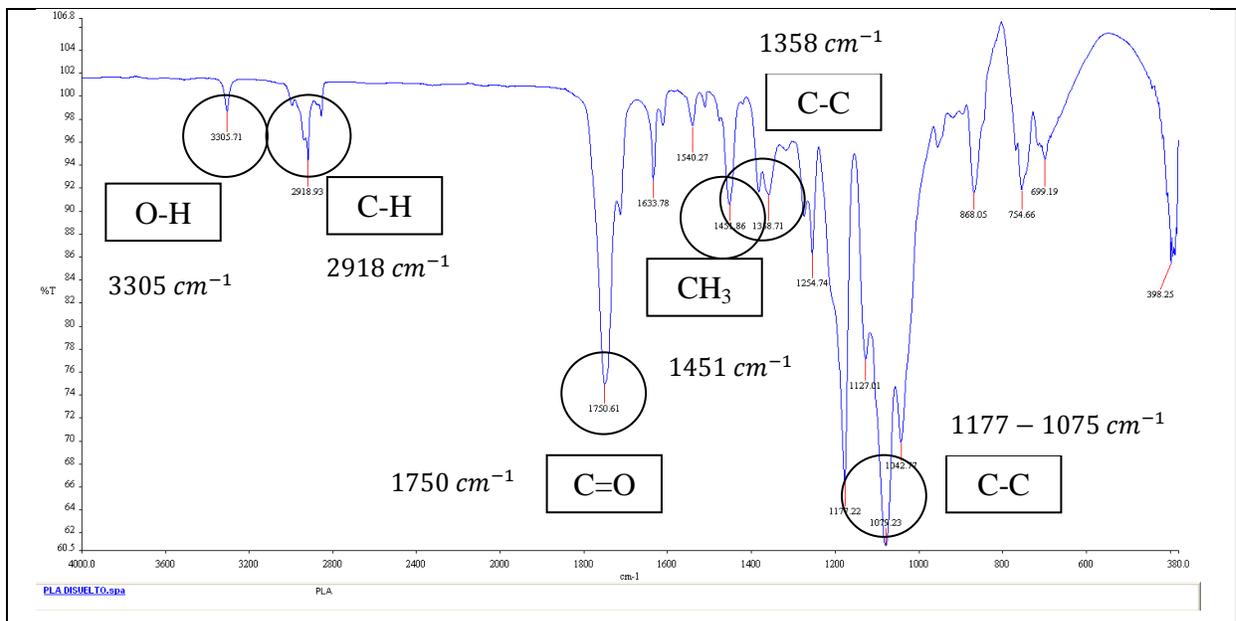
**Figura 22. a) Aspersión de PLA/AgNPs para formar las recubrimientos, b) Acero a carbón recubierto.**

En la figura 22b se muestran las placas destinadas a caracterización electroquímica, las muestras destinadas a caracterizaciones físicas se aplicaron sobre la superficie de vidrio y posteriormente se guardaron en ambientes libres de humedad.

### 3.3 Caracterización física

#### 3.3.1 Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier

En la figura 23 se muestra en espectro FTIR del PLA puro.



**Figura 23. Espectro FTIR del PLA puro.**



Los mismos grupos funcionales que se describen en la tabla 12 se observaron en la figura 24; aunque de acuerdo con Shameli y col. existe una interacción de las AgNPs en el PLA que se manifiesta en el estiramiento O-H del PLA a  $3305\text{ cm}^{-1}$  dando origen a un aumento de la señal como consecuencia de la interacción de las cargas parciales en la superficie de las nanopartículas con la polaridad del enlace O-H<sup>(39)</sup>.

En general, los espectros IR de las figuras 23 y 24 muestran que el polímero no se degradó durante la síntesis *in-situ* de las nanopartículas, ya que durante la reducción del nitrato de plata existió la presencia de pequeñas cantidades de agua que pudiera haber afectado las propiedades estructurales del PLA.

Los espectros IR muestran que solamente se tienen grupos funcionales característicos del PLA. Esto es de gran importancia dado el procedimiento de síntesis que involucra la presencia de agua y de solventes como el DCM y el DMF, ya que ninguno de los tres mostró actividad en el infrarrojo.

### 3.3.2 Dispersión Dinámica de Luz

En la figura 25 se muestra los resultados correspondientes a los diámetros principales medidos experimentalmente. Los valores correspondientes a 0.2, 0.6 y 1.0 equivalen a la concentración de sólidos en peso (PLA/AgNPs) en solución de DCM.

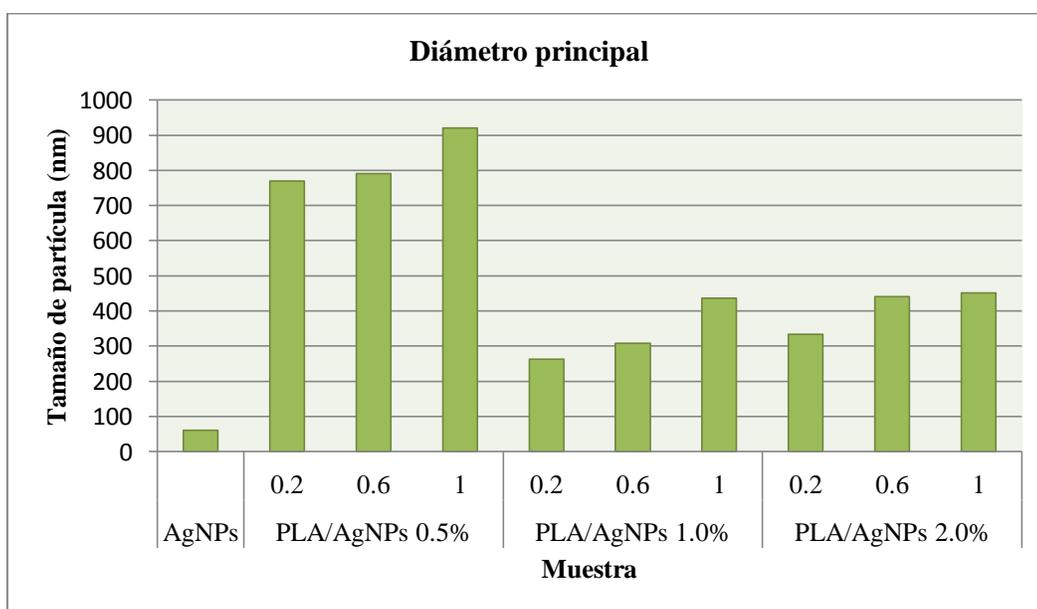
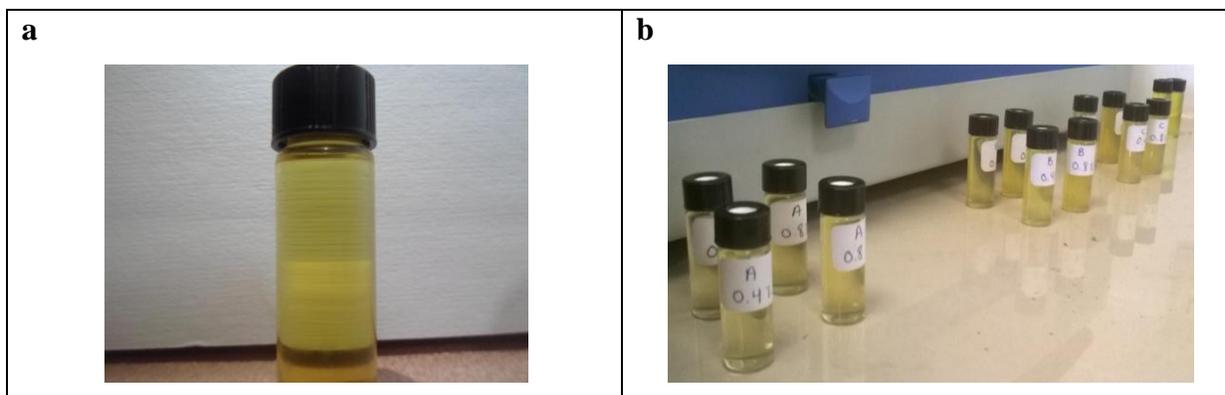


Figura 25. Diámetros principales obtenidos por DLS.

Si bien, los diámetros principales para los composites, en general, miden más de 200 nm, estas corresponden al diámetro consistente en una nanopartícula atrapada y estabilizada en un aglomerado mayor de cadenas de polímero conocido como dendrímero<sup>(51)</sup>.

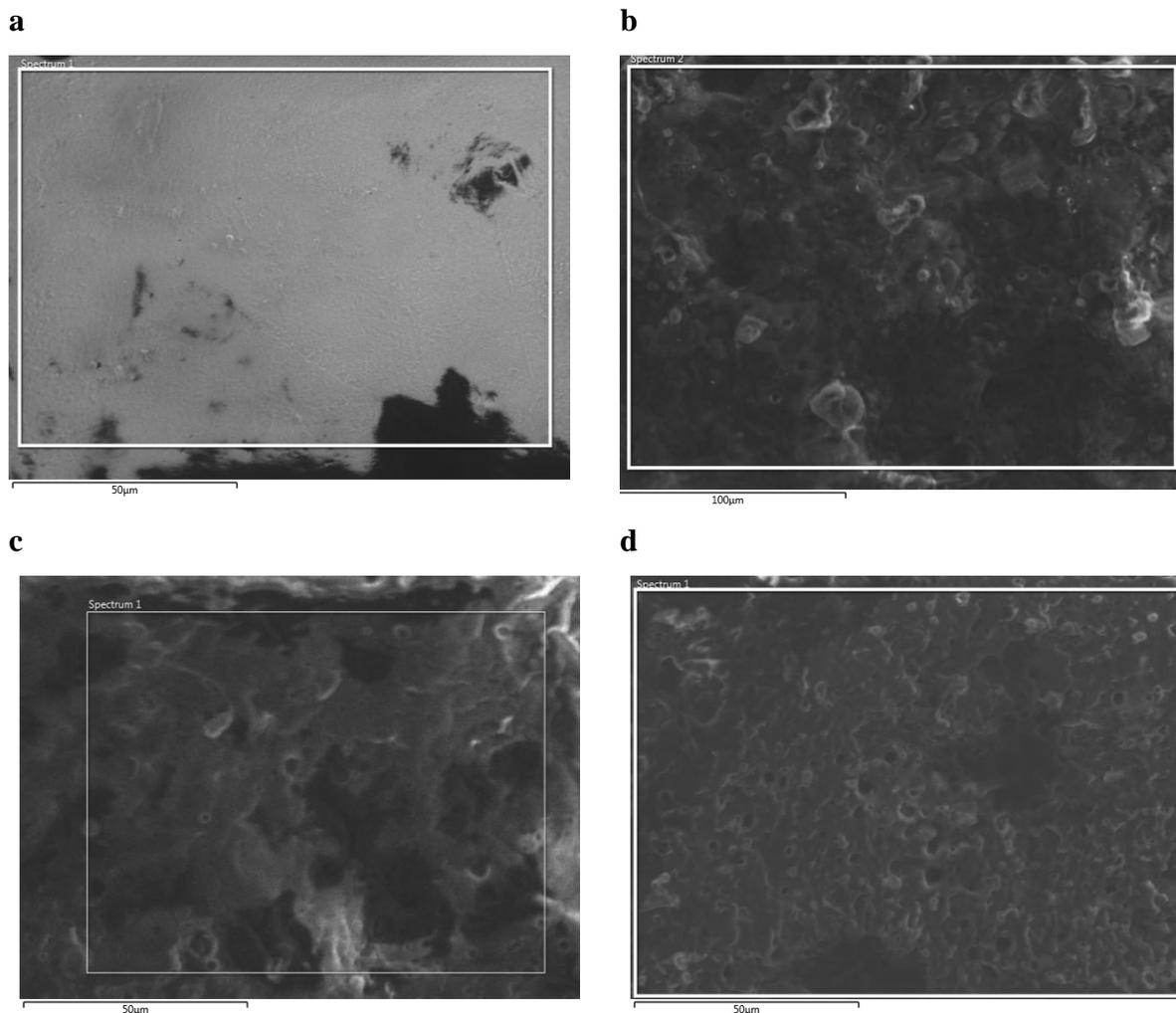
La ausencia de datos ópticos de mezclas de PLA-DCM-DMF hizo difícil cuantificar el tamaño real de las nanopartículas en suspensión<sup>(52)</sup>. Sin embargo el tamaño correspondiente a las AgNPs en solución acuosa concuerda con los tamaños obtenidos en bibliografía<sup>(53)</sup>. Además, la coloración amarilla de las AgNPs en solución acuosa y en PLA/AgNPs de las muestras es indicativa de la presencia de un tamaño mayoritario de AgNPs<sup>(53)</sup><sup>(54)</sup> como se muestra en la figura 26.



**Figura 26. AgNPs: a) solución acuosa, b) PLA/AgNPs-DCM-DMF.**

### 3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías obtenidas por la técnica SEM de los composites de PLA/AgNPs a diferentes concentraciones de nanopartículas se muestran en la figura 27a-d.



**Figura 27. Micrografías SEM: a) PLA, b) PLA/AgNPs 0.5%, c) PLA/AgNPs 1.0%, d) PLA/AgNPs 2.0%.**

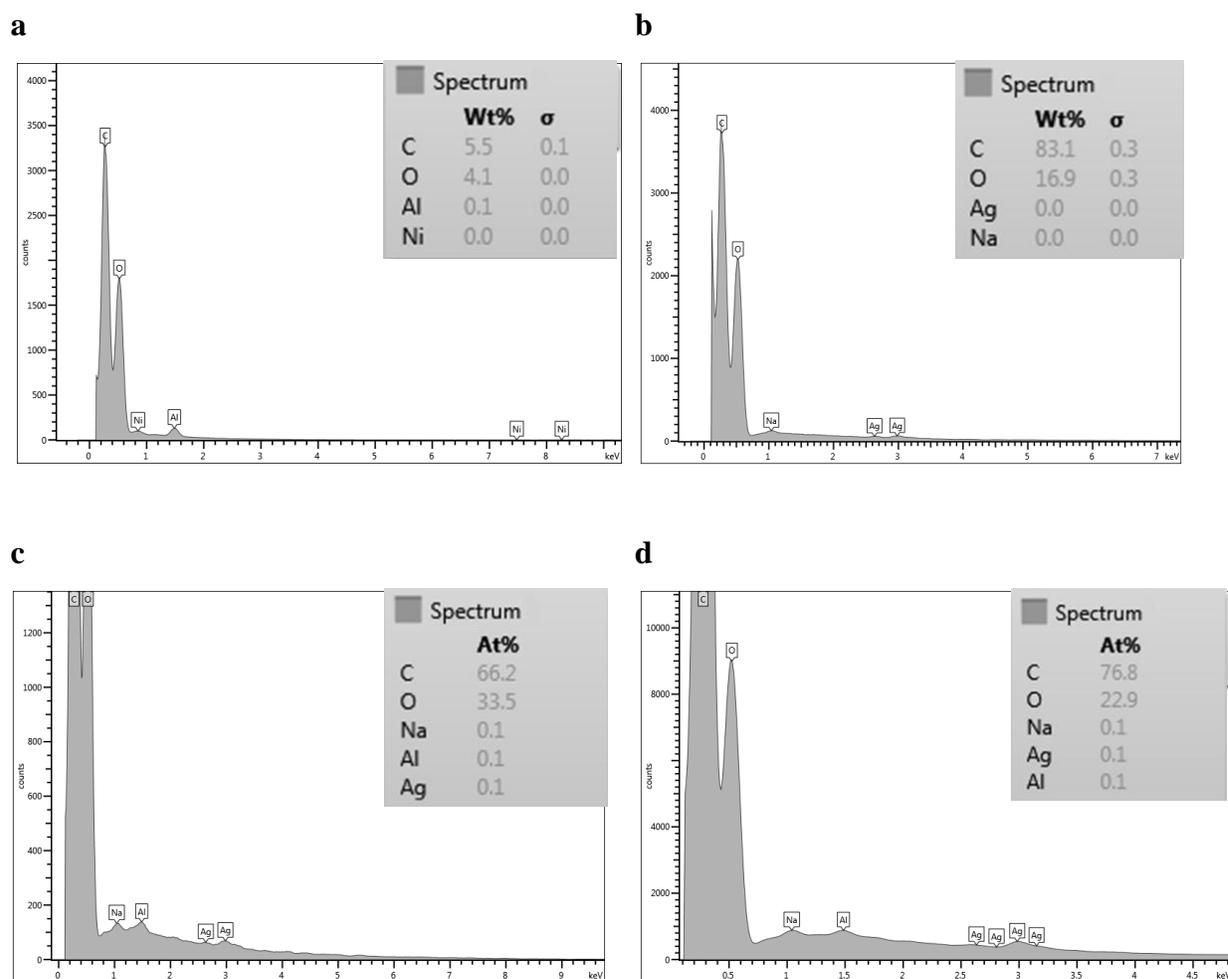
Las imágenes de la figura 27 muestran la superficie de las películas aplicadas por pulverización, se observa la presencia de poros con un tamaño menor a  $50 \mu m$  para todas las superficies de los composites en general debido a la pulverización capa por capa descrita en la tabla 9. Particularmente, en la figura que es la película de PLA sin modificar, se observa una cantidad mucho menor de poros en la superficie comparada con los composites, esto puede deberse a la capacidad de aglutinamiento<sup>(55)</sup> que otorga el polímero en la solución PLA-DCM, el cual, al aplicarse capa por capa, las cadenas del polímero disueltas en DCM actúan como un

aglutinante y se depositan uniformemente mientras que el solvente al evaporarse deja una capa empaquetada sobre la capa anterior dando una superficie más lisa.

La presencia de las nanopartículas de plata en el PLA en la superficie de las películas queda de manifiesto al observarse la presencia de aglomerados de composito con un tamaño menor a  $10\ \mu\text{m}$  y la presencia de más poros en las películas. Este efecto puede deberse a que la presencia de las AgNPs en la solución afecta la capacidad de aglutinamiento del polímero haciendo que el empaquetamiento sea irregular y discontinuo <sup>(56)</sup>.

### 3.3.4 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X

La figura 28 muestra el espectro de absorción de rayos X para el PLA sin modificar y el PLA modificado con nanopartículas de plata.



**Figura 28. Picos de absorción: a) PLA, b) PLA/AgNPs 0.5%, c) PLA/AgNPs 1.0%, d) PLA/AgNPs 2.0%.**

En todas las figuras 28a-d se muestra el espectro se muestra las líneas de absorción características de un polímero que, en este caso, corresponden principalmente a las líneas de absorción de carbono y oxígeno de la cadena polimérica de los compositos. Particularmente, para cada espectro de las líneas de absorción se tiene el análisis elemental de los compositos que se muestran en la tabla 13.

En general, se observa que la composición elemental mayoritaria para todos los compositos es carbono y oxígeno dado que es la composición básica de la cadena polimérica. Particularmente, en la tabla 13a, se tiene para el PLA la presencia aluminio y níquel, el primero debido a partículas de aluminio adquiridas del vaso de aluminio de la pistola de aspersión y el segundo a los pellets de PLA extrudidos antes de disolverlos. En cualquier caso, el aluminio y el níquel no interfieren con las propiedades del PLA.

**Tabla 13. Análisis elemental: a) PLA, b) PLA/AgNPs 0.5%, c) PLA/AgNPs 1.0%, d) PLA/AgNPs 2.0%.**

**a**

Elemento	Línea	Conc. aparente	Relación k	Wt%	% Atómico
C	K	3.42	0.03422	5.45	63.53
O	K	2.86	0.00964	4.13	36.16
Al	K	0.05	0.00038	0.06	0.30
Ni	K	0.00	0.00003	0.00	0.01
<b>Total:</b>				9.65	100.00

**b**

Elemento	Línea	Conc. aparente	Relación k	Wt%	% Atómico
C	K	0.67	0.00674	0.29	83.09
O	K	0.64	0.00217	0.29	16.90
Na	K	0.01	0.00002	0.00	0.00
Ag	L	0.01	0.00011	0.00	0.00
<b>Total:</b>				0.58	100.00

**c**

Elemento	Línea	Conc. aparente	Relación k	Wt%	% Atómico
C	K	7.75	0.07755	11.81	66.24
O	K	5.22	0.01758	7.95	33.49
Na	K	0.05	0.00020	0.05	0.13
Al	K	0.03	0.00020	0.03	0.07
Ag	L	0.07	0.00066	0.09	0.05
<b>Total:</b>				19.92	100.00

**d**

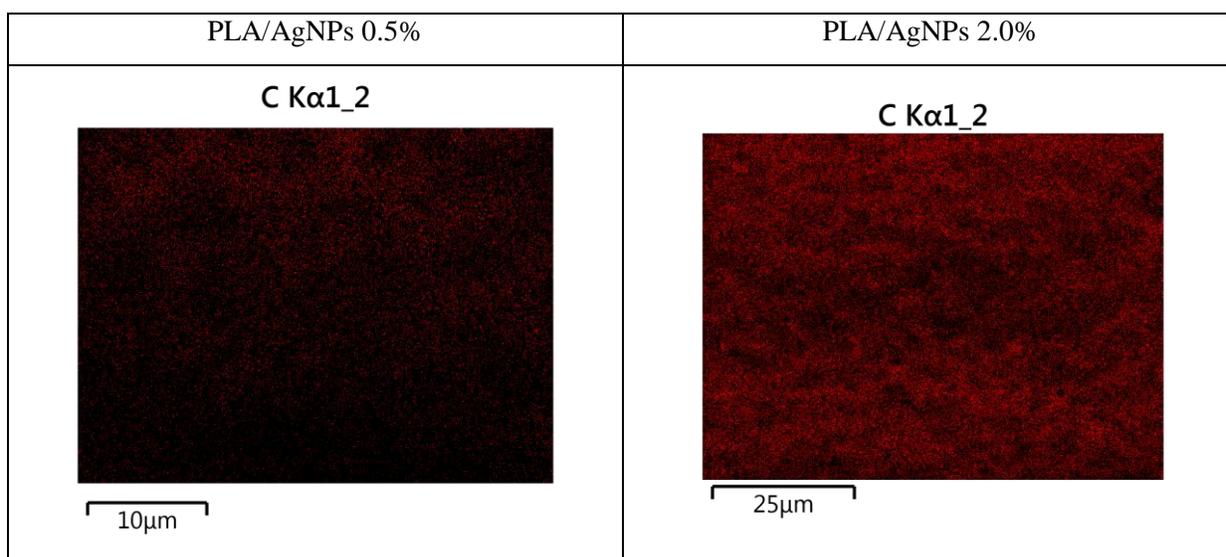
Elemento	Línea	Conc. aparente	Relación k	Wt%	% Atómico
C	K	9.00	0.09002	12.30	76.78
O	K	2.66	0.00895	4.89	22.93
Na	K	0.04	0.00017	0.04	0.13
Al	K	0.02	0.00017	0.02	0.07
Ag	L	0.11	0.00109	0.14	0.10
<b>Total:</b>				17.40	100.00

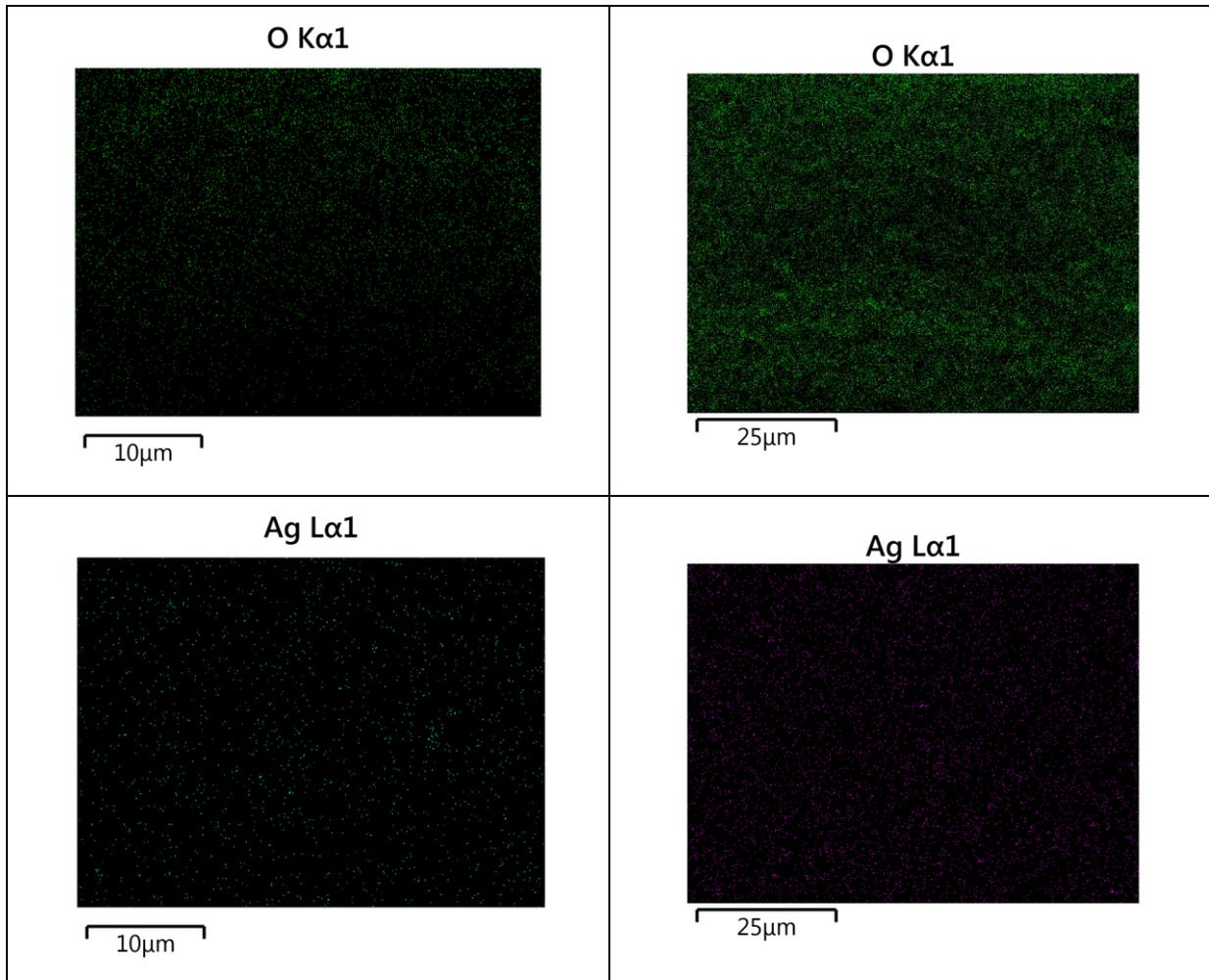
Asimismo, en la tabla 13b se detecta la presencia de plata elemental aunque no totalmente cuantificable; la detección de sodio es debido a pequeñas impurezas derivadas del proceso de lavado del composito de la sección 2.2.4.

También, de la figura 13c, se detecta la presencia de plata elemental y se cuantifica debido a la mayor concentración de plata comparada con el caso anterior; la detección de sodio es debido también a pequeñas impurezas derivadas del proceso de lavado del composito, mientras que el aluminio es impureza adquirida en el proceso de aspersion.

Finalmente, de la tabla 13d se tiene la presencia de plata elemental totalmente cuantificable. La detección de sodio y aluminio es, al igual como se ha descrito, a impurezas adquiridas en el proceso de la producción de la película de PLA/AgNPs.

Sin embargo, en la figura se muestra una comparación entre los mapeos de los compositos de PLA/AgNPs 0.5% y PLA/AgNPs 2.0 %





**Figura 29. Mapeos entre PLA/AgNPs 0.5% y 1.0%.**

Comparativamente, en la columna izquierda de la figura 29 se tiene buena distribución de las AgNPs en el PLA. A concentraciones mayores de nanopartículas se tiene la formación de aglomerados de mayor tamaño como se muestra en el lado derecho de la figura 29.

### 3.3.5 Análisis Dinámico Mecánico

En las figura 34(a-d) se muestran las curvas obtenidas por DMA de los composites de PLA y PLA/AgNPs. Las curvas de tangente delta ( $\tan d$ ) permiten identificar de manera sencilla la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en el punto máximo de esa curva. El módulo elástico ( $E'$ ) del material permite saber cómo se comporta tras ejercer cierto estiramiento variando la temperatura.

De la figura 30 se muestra la tabla 14 con algunos valores de módulo de almacenamiento a diferentes temperaturas. En general, a temperatura ambiente se observa un incremento en los

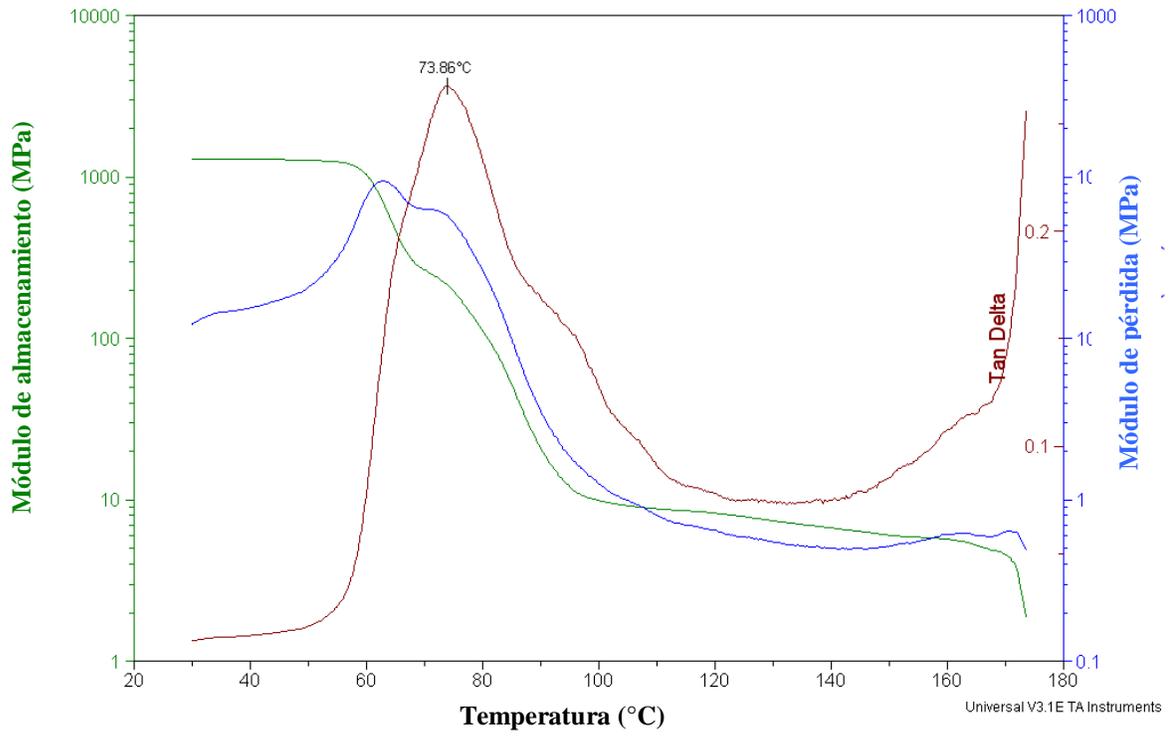
valores del módulo de almacenamiento con respecto al PLA sin modificar (con excepción del composito al 1.0% de AgNPs). A valores por encima de las transiciones de fase, como lo son 100 y 140 °C se tiene un incremento en el valor de E' en general. Este comportamiento es debido a la formación estructuras de red causado por la distribución de las AgNPs que incrementan la resistencia a fluir y por lo tanto la resistencia a la deformación <sup>(57)</sup>.

**Tabla 14. Valores del módulo de almacenamiento a diferentes temperaturas.**

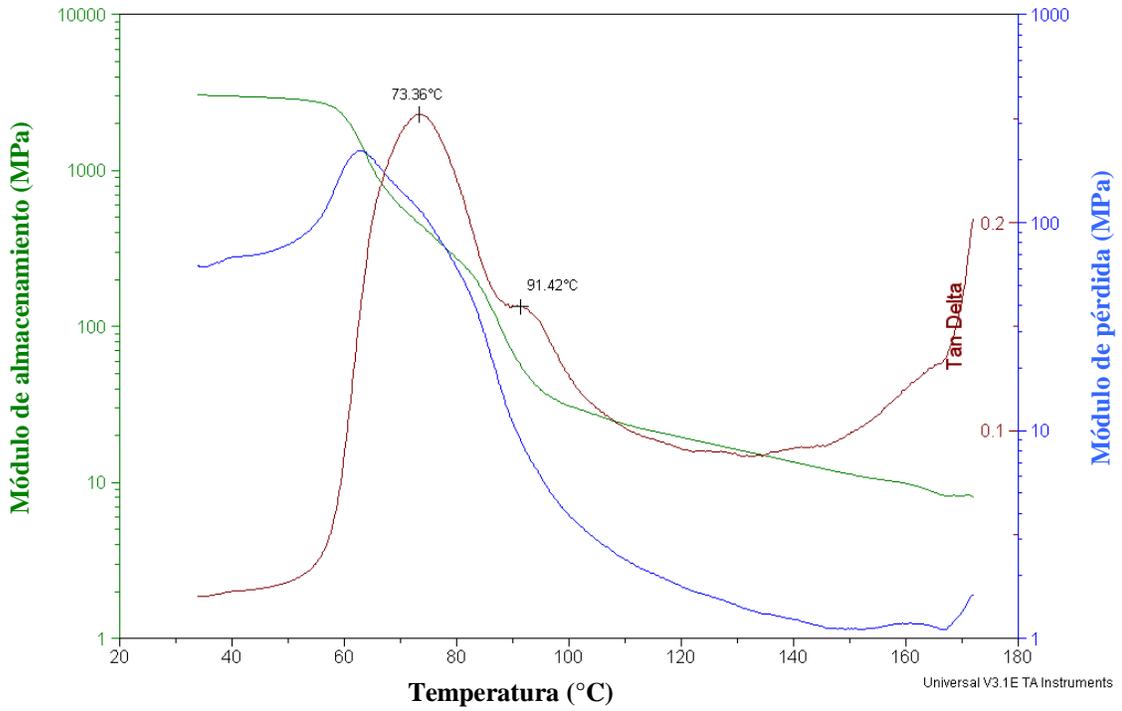
<b>Módulo de almacenamiento E' (MPa)</b>			
<b>Material</b>	<b>Temperatura (°C)</b>		
	30	100	150
<b>PLA</b>	1400	10	7
<b>PLA/AgNPs 0.5%</b>	3000	32	11
<b>PLA/AgNPs 1.0%</b>	700	20	10
<b>PLA/AgNPs 2.0%</b>	2200	25	15

En general, los comportamientos de las curvas del módulo de almacenamiento mostraron una disminución al iniciarse la zona de transición vítrea entre los 60-90 °C; esta zona termina alrededor de los 95 °C para después pasar a la zona elástica y esta última termina a alrededor de los 170 °C. Atención especial merece el composito al 1.0%, donde la curva E' muestra un aumento del módulo de almacenamiento entre 70-80 °C, ya esto se debió a una lectura errónea del equipo, ya que en este caso, comparando la curva tan  $\delta$  de este composito con los demás materiales, se tiene un comportamiento muy similar a las curvas tan  $\delta$  del PLA puro y PLA/AgNPs al 0.5 % y 2.0%. En general, las nanopartículas distribuidas en una matriz polimérica tiende a mejorar las propiedades viscoelásticas de los materiales finales, lo que es indicativo de la existencia de interacciones fuertes entre las AgNPs (relleno) y el PLA(matriz), donde el relleno limita el movimiento de las cadenas de la matriz polimérica <sup>(58)</sup>.

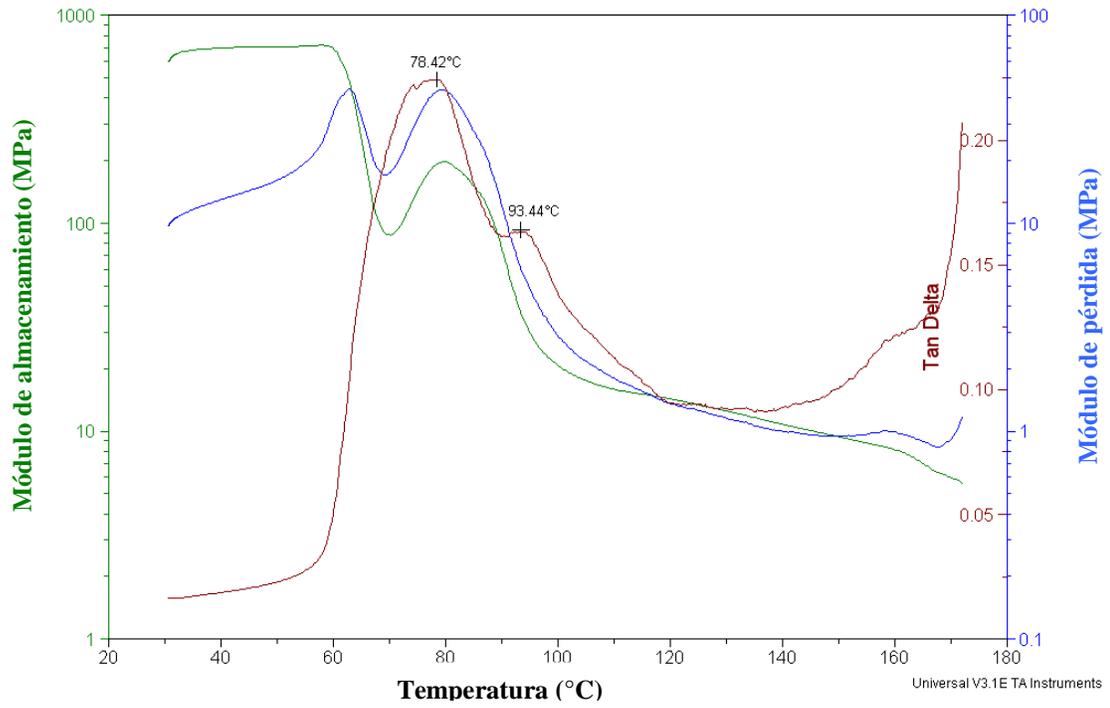
a



b



c



d

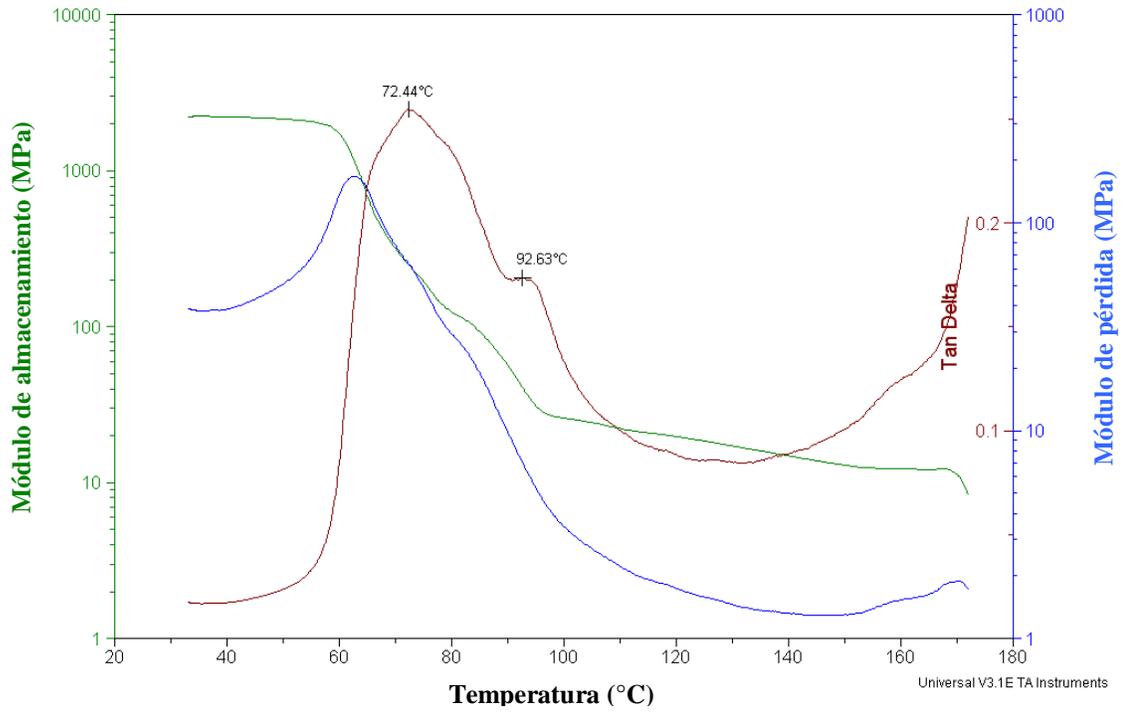


Figura 30. Curvas DMA: a) PLA, b) PLA/AgNPs 0.5%, c) PLA/AgNPs 1.0%, d) PLA/AgNPs 2.0%.

En el caso de la  $T_g$  de los compositos con AgNPs 0.5%, no se observa un cambio significativo de la misma con respecto a la del PLA puro, sin embargo, existe un pequeño aumento de la  $T_g$  para los compositos restantes (1.0 y 2.0 %). Aunque de manera general se asume que no existe una variación significativa de la  $T_g$  de los compositos comparados con el PLA puro.

En la tabla 15, se muestra las principales transiciones de fase de los compositos de las curvas DMA.

**Tabla 15. Transiciones de fase en los compositos de PLA y PLA/AgNPs.**

Material	$T_g$ (°C)	$T_g'$ (°C)	Máximo tan $\delta$
PLA	73.86	-	0.268
PLA/AgNPs 0.5%	73.36	91.42	0.251
PLA/AgNPs 1.0%	78.42	93.44	0.249
PLA/AgNPs 2.0%	72.44	92.63	0.255

### 3.4 Caracterización electroquímica

De la tabla 8 descrita en la sección 2.3, los espesores LT, MT y HT obtenidos se describen en la tabla 16 donde se muestran los promedios obtenidos mediante un mapeo, el cual constó de cinco puntos sobre toda la superficie de las muestras recubiertas.

**Tabla 16. Espesores promedio de los recubrimientos de PLA y PLA/AgNPs en acero al carbón.**

Concentración de AgNPs	“Low Thickness” (LT) $\mu\text{m}$	“Medium Thickness” (MT) $\mu\text{m}$	“High Thickness” (HT) $\mu\text{m}$
0 %	4.5	7.2	13.2
0.5 %	4.5	9.2	14.4
1.0 %	4.0	7.1	13.4
2.0 %	4.0	8.4	14.6

En promedio, la variación del espesor de las muestras para cada espesor no varió considerablemente, siendo estos valores de 4.25, 7.97, 13.9 para el espesor bajo, intermedio y

alto respectivamente. Estos resultados muestran que la eficiencia del método de aspersión en los resultados de espesor obtenido es alta, ya que se obtiene un espesor uniforme de película seca siempre y cuando la calidad de la aplicación sea buena.

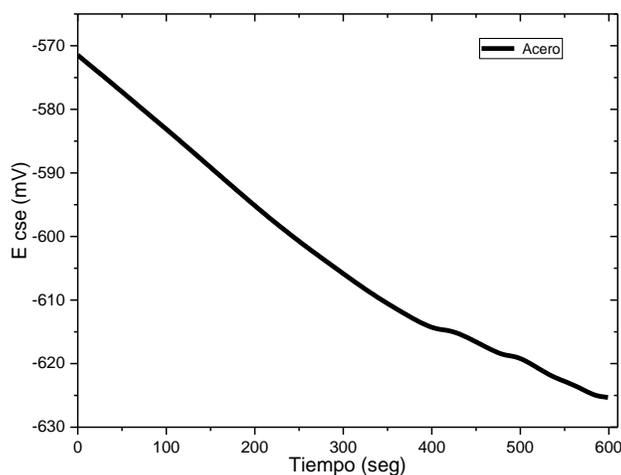
### 3.4.1 Potencial de circuito abierto

Como primer resultado de potencial de circuito abierto se tiene que el valor potencial de corrosión  $E_{corr}$  del acero al carbón sin recubrimiento tiende a un valor de  $-600\text{ mV}$ . Las reacciones presentes en el OCP del acero sin recubrir se muestran en la tabla 17.

**Tabla 17. Reacciones electroquímicas en OCP.**

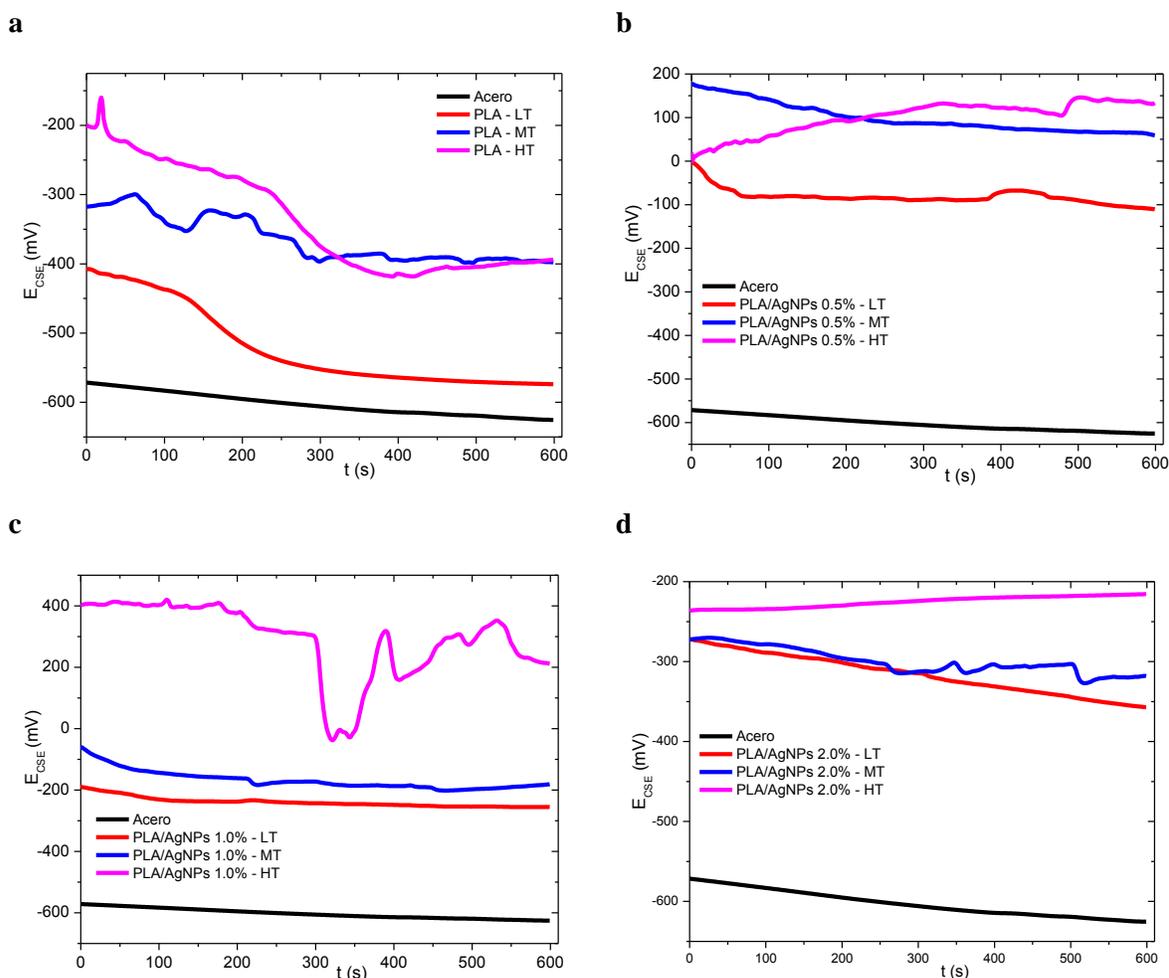
Ánodo	
1) $Fe^0 \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$	
Cátodo	
Medio Neutro/Alcalino	Medio Ácido
2) $O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	3) $2H + 2e^- \rightarrow H_2$

En la figura 31 se aprecia el desplazamiento continuo del potencial hacia valores más electronegativos, esto se atribuye a que la superficie del sustrato es activa y se inicia el proceso de óxido reducción, manteniendo un cambio constante de la superficie como consecuencia de estas reacciones, por lo tanto no se llega a observar la estabilidad del sistema con el tiempo<sup>(44)</sup>.



**Figura 31. Curva de OCP del acero al carbón sin recubrimiento.**

En la figura 32a-d, se muestra el OCP de los recubrimientos de PLA puro y PLA/AgNPs con espesores bajo (LT), medio (MT) y alto (HT).



**Figura 32. Curvas del OCP: a) PLA, b) PLA/AgNPs 0.5%, c) PLA/AgNPs 1.0%, d) PLA/AgNPs 2.0%.**

En la figura 32 se observa en general un desplazamiento de los valores de OCP de los recubrimientos hacia valores más positivos o nobles comparados con el acero sin recubrir. Es decir, el comportamiento muestra una dependencia directamente proporcional, por una parte al espesor del recubrimiento utilizado, mostrando valores más positivos de potencial para las muestras con espesor HT, debido principalmente a que a mayor espesor será más difícil que los iones agresivos alcancen el sustrato (tendrían que recorrer una distancia mayor) y se inicien las reacciones óxido-reducción. Sin embargo, esto no implica que el recubrimiento tenga un mejor desempeño anticorrosivo, simplemente que hay mayor distancia que recorrer de los iones agresivos.

No obstante, cuando se compara el comportamiento de las muestras con el recubrimiento de PLA/AgNPs, se observa que al incrementar el porcentaje de AgNPs el potencial se hace mucho más positivos con respecto al cero sin recubrir o con el PLA puro, mostrando que al reforzar el recubrimiento de PLA con las nanopartículas de plata estas actúan como un estabilizador del  $E_{corr}$ , promoviendo la formación de un sistema de recubrimiento más protector que ennoblece la superficie disminuyendo la susceptibilidad a sufrir corrosión. Sin embargo, cuando se alcanza un 2.0% de AgNPs, se presenta un comportamiento inverso al descrito con anterioridad. Esta conducta, podría asociarse con la formación de aglomerados de AgNPs dentro del PLA lo que provoca defectos en el recubrimiento que funcionan como puentes directos para que los iones agresivos a implemente al agua llegue al sustrato y provoque un desplazamiento del potencial a valores más negativos incluso muy cercanos al sustrato desnudo o solo con PLA.

**Tabla 18. Comportamiento del  $E_{corr}$  en función del espesor de recubrimiento y % de AgNPs.**

Recubrimiento	Espesor			$\Delta E$
	LT	MT	HT	
<b>Acero sin recubrir</b>	-625.62 mV			0V m
<b>PLA</b>	-521.44 mV	-364.44 mV	<b>-335.83 mV</b>	290 mV
<b>PLA/AgNPs 0.5%</b>	-82.10 mV	<b>98.56 mV</b>	36.70 mV	<b>720 mV</b>
<b>PLA/AgNPs 1.0%</b>	-239.46 mV	-168.18 mV	<b>292.12 mV</b>	<b>920 mV</b>
<b>PLA/AgNPs 2.0%</b>	-316.12 mV	-299.75 mV	<b>-225.30 mV</b>	400 mV

Adicionalmente, el efecto del espesor discutido en el primer párrafo se sigue presentando, recalcando que el espesor del recubrimiento juega un papel importante en el comportamiento del sistema recubrimiento-acero. Finalmente un resumen del comportamiento del  $E_{corr}$  de los recubrimientos de PLA y PLA/AgNPs comparados con el acero sin recubrir, se presenta en la tabla 18, en donde se ve claramente que la diferencia de potencial entre el sustrato desnudo y los sistemas con recubrimiento evaluados ( $\Delta E$ ) es mucho mayor para el sistema PLA/AgNPs 1.0% con un  $\Delta E = 920 \text{ mV}$ , mostrando un  $E_{corr}$  positivo de 292.13 mV, un potencial extremadamente noble, incluso más positivo que el que podría presentar un acero inoxidable evaluado en el mismo medio<sup>(59)</sup>.

### 3.4.2 Resistencia a la Polarización Lineal

Los valores de potencial de corrosión  $E_{corr}$ , resistencia a la polarización  $R_p$ , corriente de corrosión  $i_{corr}$  y velocidad de corrosión  $V_{corr}$  de las muestras de acero al carbón recubiertas con PLA y PLA/AgNPs se muestran en la tabla 19.

**Tabla 19. Parámetros de corrosión del acero al carbón recubierto con PLA y PLA/AgNPs, obtenidos a partir de LPR.**

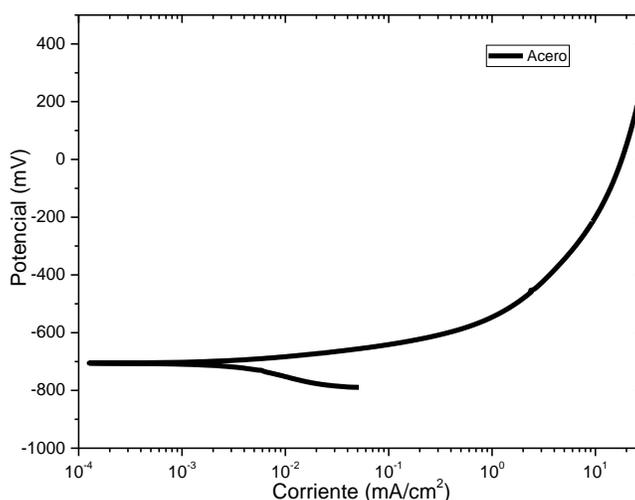
Muestra	$E_{corr}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$i_{corr}$ ( $\frac{mA}{cm^2}$ )	$V_{corr}$ ( $\frac{mm}{año}$ )	$V_{corr}$ ( $\frac{mplg}{año}$ )
Acero	-625.62	9.00E+02	2.90E-05	3.4E-04	1.3E-02
PLA - LT	-521.44	1.12E+05	2.32E-07	2.7E-06	1.1E-04
PLA - MT	-364.44	1.80E+06	1.44E-08	1.7E-07	6.6E-06
PLA - HT	<b>-335.83</b>	<b>7.95E+07</b>	<b>3.28E-10</b>	<b>3.8E-09</b>	<b>1.5E-07</b>
PLA/AgNPs 0.5% - LT	<b>-82.10</b>	<b>1.39E+08</b>	<b>1.86E-10</b>	<b>2.2E-09</b>	<b>8.5E-08</b>
PLA/AgNPs 0.5% - MT	<b>98.56</b>	<b>2.78E+06</b>	<b>4.24E-10</b>	<b>4.9E-09</b>	<b>1.9E-07</b>
PLA/AgNPs 0.5% - HT	<b>36.70</b>	<b>1.03E+09</b>	<b>2.52E-11</b>	<b>2.9E-10</b>	<b>1.2E-08</b>
PLA/AgNPs 1.0% - LT	-239.46	4.03E+06	6.46E-09	7.5E-08	2.9E-06
PLA/AgNPs 1.0% - MT	-168.18	4.91E+04	5.31E-07	6.2E-06	2.4E-06
PLA/AgNPs 1.0% - HT	<b>292.12</b>	<b>4.38E+07</b>	<b>5.95E-10</b>	<b>6.9E-05</b>	<b>2.7E-07</b>
PLA/AgNPs 2.0% - LT	-316.12	2.30E+05	1.13E-07	1.3E-06	5.2E-05
PLA/AgNPs 2.0% - MT	-299.75	1.16E+06	2.23E-08	2.6E-07	1.0E-05
PLA/AgNPs 2.0% - HT	-225.30	2.90E+06	8.97E-09	1.0E-07	4.1E-06

De la tabla 19 se observó que el compuesto PLA/AgNPs 0.5 % es el que presenta menor velocidad de corrosión independientemente del espesor, este resultado junto con OCP muestran que es el compuesto con mayor protección anticorrosiva. A mayor concentración de AgNPs se presenta un comportamiento inverso, incrementando la velocidad de corrosión debido principalmente a que un incremento de AgNPs favorece la formación de aglomerados dentro del PLA, lo que provoca defectos en el sistema recubrimiento-acero por la presencia de un espesor discontinuo, dichos aglomerados funcionan como puentes directos para que los

iones agresivos o el agua llegue al sustrato y se lleven a cabo las reacciones óxido-reducción, provocando un desplazamiento del potencial a valores más negativos.

### 3.4.3 Curvas de Polarización Lineal

Los resultados de las curvas de polarización del acero al carbón recubierto con PLA y PLA/AgNPs con espesores LT, MT y HT se muestran en la figura 33. Por otro lado, en la tabla 20 se muestra el valor de los parámetros cinéticos, obtenidos a partir de las curvas de polarización, tales como:  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  y  $V_{corr}$ .

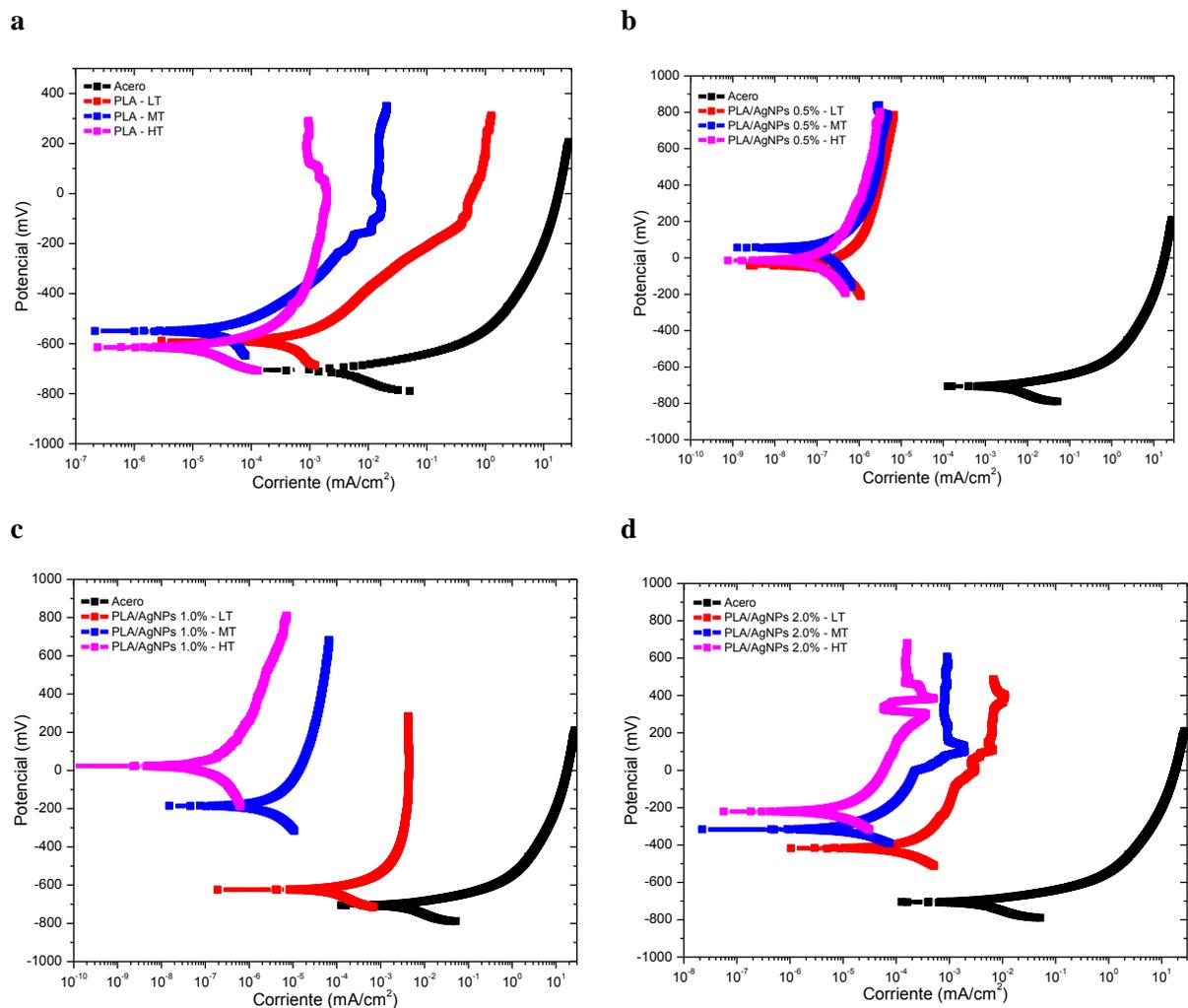


**Figura 33. Curva de polarización del acero sin recubrimiento.**

En este caso se observó un comportamiento similar al descrito anteriormente en donde se muestra que el compuesto de menor concentración de nanopartículas presenta la mayor resistencia a la corrosión sin importar el espesor del sistema, sin embargo, es más tangible al analizar las curvas de polarización ya que existe un desplazamiento considerable de  $10^{-1} \text{ mA/cm}^2$  hasta  $10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ , lo cual implica 5 órdenes de magnitud menos la salida de corriente, este efecto se reflejará en una disminución de al menos el mismo orden de magnitud en la velocidad de corrosión.

Adicionalmente se observa un desplazamiento del potencial de  $-700 \text{ mV}$  correspondiente al acero desnudo hasta  $50 - 100 \text{ mV}$  positivos dando una total de  $750 - 800 \text{ mV}$  de desplazamiento, lo que está directamente relacionado con el efecto dieléctrico que proporciona el sistema PLA/AgNPs 0.5%, independientemente del espesor del recubrimiento, por lo que se

confirma que el reforzamiento del PLA con AgNPs, es quien proporciona una mayor resistencia a la corrosión.



**Figura 34. Curvas de polarización: a) PLA, b) PLA/AgNPs 0.5%, c) PLA/AgNPs 1.0%, d) PLA/AgNPs 2.0%.**

Un resumen de todas las variables cinéticas obtenidas a partir de las curvas de polarización se presentan en la tabla 20, en donde se puede corroborar todo lo anteriormente discutido.

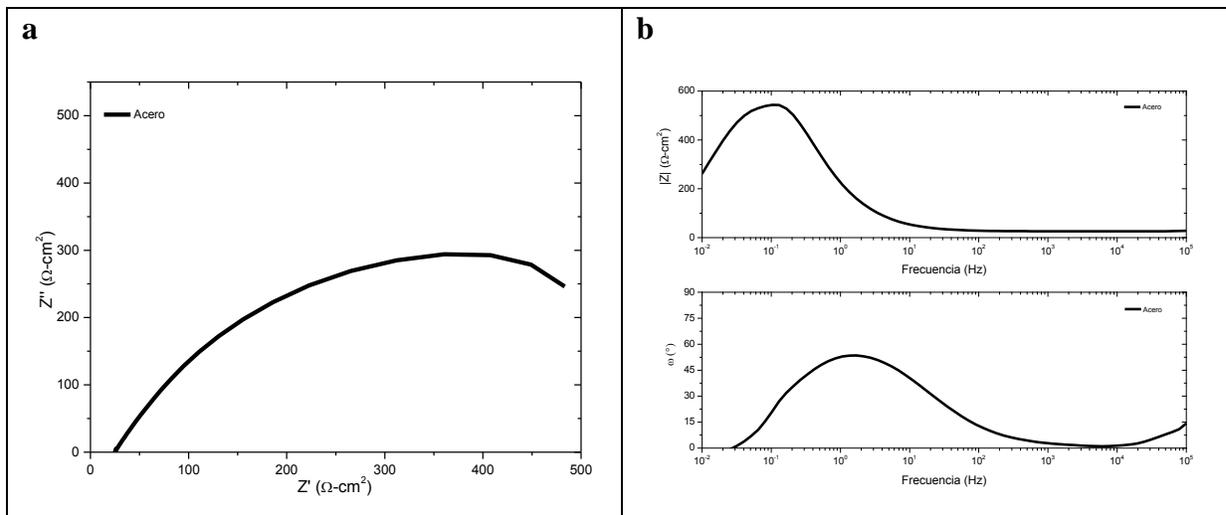
**Tabla 20. Parámetros de corrosión del acero al carbón recubierto con PLA y PLA/AgNPs, obtenidos a partir de las curvas de polarización.**

Recubrimiento	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ $\left(\frac{mA}{cm^2}\right)$	$\Delta E_{pas}$ (mV)	$i_{pic}$ $\left(\frac{mA}{cm^2}\right)$	$V_{corr}$ $\left(\frac{mm}{año}\right)$	$V_{corr}$ (mpy)
Acero sin recubrir	-700	1E-02	-	-	1.2E-01	4.6E00
PLA - LT	-590	5E-04	<b>750</b>	-	5.8E-03	2.3E-01
PLA - MT	-550	4.5E-05	550	-	5.2E-04	2.1E-02
PLA - HT	-620	2.5E-05	450	-	2.9E-04	1.1E-02
PLA/AgNPs 0.5% - LT	<b>-40</b>	<b>2E-07</b>	<b>600</b>	-	<b>2.3E-06</b>	<b>9.1E-05</b>
PLA/AgNPs 0.5% - MT	<b>60</b>	<b>8E-08</b>	<b>550</b>	-	<b>9.3E-07</b>	<b>3.7E-05</b>
PLA/AgNPs 0.5% - HT	<b>-20</b>	<b>5E-08</b>	<b>600</b>	-	<b>5.8E-03</b>	<b>2.3E-05</b>
PLA/AgNPs 1.0% - LT	-620	1E-04	<b>700</b>	-	1.2E-03	4.6E-02
PLA/AgNPs 1.0% - MT	-190	3E-05	<b>700</b>	-	3.5E-04	1.4E-02
PLA/AgNPs 1.0% - HT	20	1E-07	<b>610</b>	-	1.2E-06	<b>4.6E-05</b>
PLA/AgNPs 2.0% - LT	-400	1E-04	500	-	1.2E-03	4.6E-02
PLA/AgNPs 2.0% - MT	-310	2E-05	<b>600</b>	-	2.3E-04	9.1E-03
PLA/AgNPs 2.0% - HT	-230	8E-06	500	-	9.3E-05	3.7E-03

### 3.4.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Del diagrama de Nyquist de la figura 35, correspondiente al acero sin recubrir, se observa que los valores de impedancia imaginaria son menores que lo de impedancia real; además en la zona de altas frecuencias, el espectro muestra la presencia de un efecto capacitivo relacionado con la propia celda electroquímica y en específico con el electrolito líquido; este efecto inductivo está asociado con un proceso de corrosión junto con la resistencia a la transferencia de electrones y la capacitancia de la doble capa electroquímica en la intercara electrolito-metal del acero.

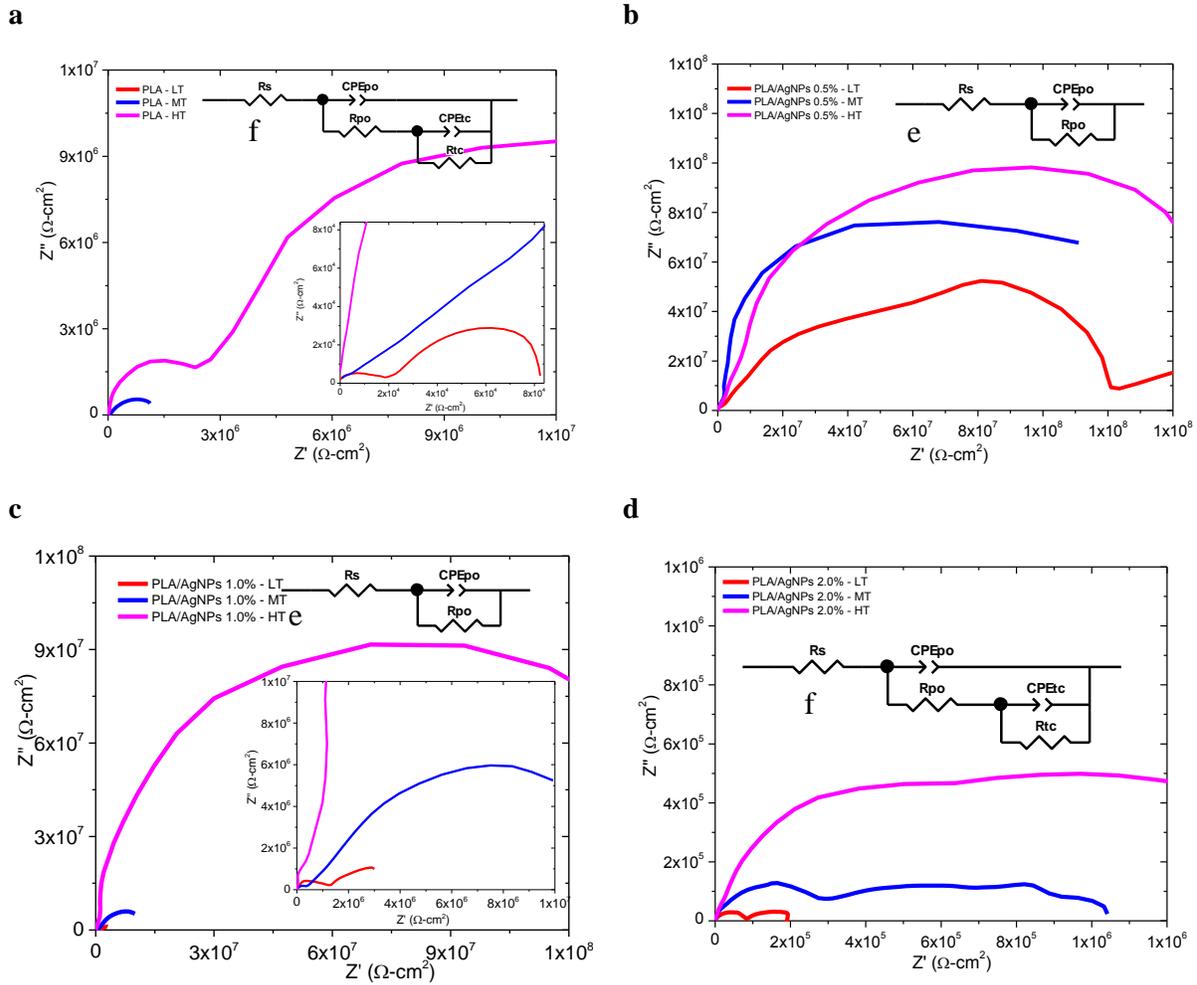
En la figura 36a-d se muestran los diagramas de Nyquist y Bode para los sistemas PLA/AgNPs 0.5%, 1% y 2% con espesores bajo, medio y alto (LT, MT y HT respectivamente), en acero al carbón.



**Figura 35. Diagrama de a) Nyquist y b) Bode del acero al carbón sin recubrimiento.**

En los diagramas de Nyquist de la figura 46a, se tiene la formación de semicírculos cada vez mayores para los recubrimientos HT (magenta) y MT (azul) en comparación con el recubrimiento LT (rojo) de PLA, lo que representa una mayor resistencia a la transferencia de carga y por ende menor velocidad de corrosión como resultado del aumento del espesor de las películas de PLA sobre el acero al carbón. Este comportamiento sugiere que los productos de corrosión formados sobre la superficie intervinieron en la lectura de la técnica por EIS al formarse y adherirse en la superficie metálica.

En el caso de los diagramas de Nyquist de la figura 36b, se puede observar claramente como la respuesta en impedancia presenta un solo semicírculo en el diagrama de Nyquist, es decir la respuesta es prácticamente la misma para todas las muestras evaluadas, sin importar el espesor del recubrimiento, presentando valores de impedancia alrededor de  $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Sin embargo, en el caso específico de la muestra PLA/AgNPs 0.5%-LT, presenta a bajas frecuencias un comportamiento poco detectable de fenómenos en la doble capa electroquímica (por la presencia de un pequeño semicírculo) asociado con la superficie del acero, lo que implica que el recubrimiento permitió el paso de los iones agresivos o el agua hacia la superficie del sustrato, perdiendo sus propiedades protectoras. No obstante, la impedancia de los 3 sistemas es superior a los que presentó el PLA puro y los sistemas PLA/AgNPs 1% y 2%, presentaron un comportamiento similar al observado tanto en curvas de polarización como en RP y OCP.



**Figura 36. Diagramas de Nyquist: a) PLA, b) PLA/AgNPs 0.5%, c) PLA/AgNPs 1.0%, d) PLA/AgNPs 2.0%; circuito equivalente: e) recubrimiento intacto y f) recubrimiento con defecto.**

Finalmente, los diagramas de Nyquist de la figura 36d, tienen comportamientos muy similares entre sí. En general, los tres recubrimientos tienden a presentar dos semicírculos consecutivos donde a bajas frecuencias se tiene un comportamiento que puede ser asociado con difusión de especies en los recubrimientos. Mientras que a frecuencias intermedias y altas se tiene un comportamiento detectable de fenómenos en la doble capa electroquímica (por la presencia de un pequeño semicírculo). Estos semicírculos se muestran achatados, comportamiento característico de posibles imperfecciones en la superficie del recubrimiento, sin embargo, dados los resultados de SEM este efecto se podría descartar, ya que la distribución de los poros en el recubrimiento es muy baja, aunque sí se puede decir que es debido a la presencia de mayor concentración de las nanopartículas en el polímero, promoviendo la formación de

defectos, lo que favorece el incremento de la velocidad de corrosión. Para el recubrimiento LT se tiene un comportamiento casi idéntico al acero sin recubrir, con la presencia de posibles efectos inductivos asociados a corrosión en frecuencias bajas y la formación de la doble capa electroquímica.

El proceso de degradación del acero recubierto se produce como resultado de la penetración de iones y agua a través del recubrimiento. Este proceso es seguido por la doble capa eléctrica en la interfase metal-recubrimiento. Posteriormente se lleva a cabo la delaminación del recubrimiento que se termina separando del sustrato metálico. Aunque no se observó físicamente la separación del recubrimiento, si el recubrimiento presenta defectos como poros (*pin holes*) o grietas (*crevice*) de tamaños considerables, estas áreas actúan como sitios para la reacción anódica y aceleran la formación de ampollamientos catódicos.

La estabilidad frente a la corrosión de la interfase metal-polímero depende de tres factores: la velocidad de transferencia de electrones (concentración y dispersión de las nanopartículas de plata en el PLA), las propiedades de los productos de corrosión (óxidos que resultan del contacto electrolito-acero) y la estabilidad química en la intercara metal-recubrimiento (como resultado de la formación de una capa pasiva, entre otros). Es debido a lo anterior que la EIS puede ser utilizada para el análisis de recubrimientos incluyendo recubrimientos orgánicos es los que puede llegar a ser difícil aplicar las técnicas de corriente directa debido a que la mayoría presenta una alta resistencia óhmica.

Comparando los resultados de OCP y RP el recubrimiento de PLA/AgNPs 0.5 % sigue teniendo el mejor efecto protector en el acero al carbón.

## 4 Conclusiones

El método *in situ* de la reducción de nitrato de plata en una mezcla polimérica es un método de un solo paso además rápido si se compara con otros métodos de preparación de nanopartículas, en los cuales primero se sintetizan las nanopartículas y después se agregan al polímero para finalmente obtener el composito correspondiente.

Por la caracterización IR se confirmó la preparación correcta de los compositos de PLA/AgNPs, ya que no se determinó la presencia de picos de absorción característicos de los grupos funcionales del DCM, DMF y agua.

El composito de PLA/AgNPs es un material estable, ya que la modificación del PLA con las nanopartículas solo afecta en las transiciones de fase por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero, mostrando los compositos un comportamiento visco-elástico similar al polímero sin modificar.

El método de aspersion del composito mediante pistola de aire es óptimo ya que las superficies de los recubrimientos mostraron porosidades con un tamaño casi uniforme y pequeño además de una distancia mayor entre poro y poro, dando una superficie casi lisa.

Aunque el análisis elemental mostró la presencia de impurezas derivadas del método de síntesis de PLA/AgNPs, del extrusor de PLA, etc., éstas se manifestaron en muy pequeñas cantidades y en algunos casos su presencia solo detectable pero no medible. En síntesis se demostró la presencia de nanopartículas de plata en la matriz de PLA.

El mapeo correspondiente a las muestras de baja y alta concentración de nanopartículas reveló una adecuada dispersión de las nanopartículas, aunque en el caso de alta concentración se tiene aglomerados de tamaño mayor comparados con la menor concentración.

En el tiempo de la prueba de OCP en los recibimientos, se tienen valores de potencial de corrosión tendientes a estabilizarse, aunque teóricamente no debería detectarse un potencial de corrosión, ningún recubrimiento es 100 % protector, aun así los potenciales de corrosión fueron del acero recubierto en general fueron mayores que el acero sin recubrir, dando una idea del efecto de los recubrimientos en la protección anticorrosiva al acero.

La presencia de nanopartículas de plata en mayor concentración tiene efectos negativos en la protección anticorrosiva del recubrimiento, ya que se promueve una oxidación prematura del acero, acelerando la velocidad de corrosión. Sin embargo, una menor concentración de nanopartículas favorece un efecto protector dada la protección por sí sola del polímero al metal y a la poca distribución de las AgNPs en la matriz polimérica.

Los compositos de PLA/AgNPs con una concentración de 0.5 % presentan el mejor desempeño como recubrimiento aislante debido al potencial (OCP) menos negativo y sus valores altos de impedancia ( $> 10^8$ ), además de no tener constantes de tiempo.

La velocidad de corrosión, medida a través de LPR y las curvas de polarización, del acero recubierto con PLA/AgNPs 0.5 % es menor a los demás recubrimientos.

Los resultados muestran que el composito PLA modificado con nanopartículas de plata es un material estable, que puede tener aplicaciones más allá del uso que actualmente tiene el PLA (implantes médicos, bolsas, botellas de envase, etc.).

## Bibliografía

1. Lim, L. T., Auras, R. y Rubino, M., *Progress in polymer Science*, 2008, Vol. 33, págs. 820-852.
2. Raquez, Jean-Marie, y col., *Progress in Polymer Science*, 2013, Vol. 38, págs. 1504-1542.
3. Tran, Quang Huy, Nguyen, Van Quy y Le, Anh-Tuan, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, Vol. 4, pág. 20.
4. Association, World Steel. [Citado el: 20 de Diciembre de 2014.] <http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/bookshop/World-Steel-in-Figures-2014/document/World%20Steel%20in%20Figures%202014%20Final.pdf>.
5. ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. ASM International, 1993. págs. 233-241. Vol. 1.
6. Losada Alfaro, Ana María. *Envase y embalaje, Historia, tecnología y ecología*, ed. Designio. págs. 13-91.
7. Robertson, Gordon L. *Food Packaging, Principles and Practice*, 3 ed. CRC Press, 2013. págs. 1-8.
8. Fellows, P. *Food Processing Technology: Principles and Practice*. 2 ed., CRC Press, 2000. págs. 474-475.
9. Brennan, James G. *Food Processing Handbook*, Wiley-VCH, 2006. págs. 291-350.
10. Revie, R. Winston. *Uhlig's Corrosión Handbook*, Electrochemical Society Series, 2011. 978-0-470-87286-4.
11. Raichev, Raicho, Veleve, Lucien y Valdez, Benjamin. *Corrosión de metales y degradación de materiales: Principios y Prácticas de Laboratorio*. CINVESTAV, 2009. págs. 37-44.

12. Coles, Richard, McDowell, Derek y Kirkwan, Mark J. *Food Packaging Technology*, CRC Press, 2003. págs. 120-151.
13. Ávila, Javier y Genescá, Joan. *Más allá de la herrumbe*. 1, Fondo de Cultura Económica, 1995. Vol. 1.
14. Norma Oficial Mexicana. NOM-130-SSA1-1995, 21 de Agosto de 1995.
15. Adeosun, Samson O., y col., *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2012, Vol. 11, págs. 385-416.
16. Pankaj, S. K., y col., *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 2014, Vol. 21, págs. 107-113.
17. Mohanty, Amar K., Misra, Manjusri y Drzal, Lawrence T. *Natural Fiber, Biopolymers, and Biocomposites*, CRC Press, 2005.
18. Platt, David K. *Biodegradable Polymers: Market Report*. s.l. : Smithers Rappra Limited, 2006.
19. Serna, Liliana, Rodríguez, Aída y Albán , Fred., *Ingeniería y Competitividad*, 2003, Vol. 5, págs. 16-26. 2027-8284.
20. Södergard, Anders y Stolt, Mikael., *Progress in Polymer Science*, Vol. 27, 2002, págs. 1123-1163. 0079-6700.
21. Södegard, Anders., *The Food Biopack Conference*, 2000, págs. 19-22. 87-90504-09-7.
22. Henton, David E., y col. *Polylactic Acid Technology, Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, 2005, 16, págs. 527-578.
23. Lim, L. T., Auras, R. y Rubino, M., *Progress in Polymer Science*, 2008, Vol. 33, págs. 820-852.
24. Xiao, Lin, y otros., *Biomedical Science, Engineering and Technology*, 2012, 11.
25. Ajayan, Pulickel M., Schadler, Linda S. y Braun, Paul V. *Nanocomposite Science and Technology*. s.l. : Wiley-VCH, 2003.

26. Ledwith, Deirdre M., Aherne, Damian y Kelly, John M., *Metallic Nanomaterials*. 2009, 3, págs. 99-139.
27. Slistan-Grijalva, A., y col., *Materials Research Bulletin*, 2008, Vol. 41, págs. 90-96.
28. Shameli, Kamyar, y col., *International Journal of Molecular Sciences*, 2012, Vol. 13, págs. 6639-6650.
29. Nam, Sunghyum, y col., *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, Vol. 13, págs. 3755-3764.
30. Torres Heredia, Victor Elías. *Silver Nanoparticles: Chemical Synthesis of colloids and composites nanoparticles, plasmon resonance properties and silver nanoparticles monolayer films by spin-coating*. Universidad Politécnica de Catalunya. 2011. Doctoral Thesis.
31. Pastoriza-Santos, Isabel y Liz-Marzán, Luis M., *Pure Applied Chemistry*, 2000, Vol. 72, págs. 83-90.
32. Monge Orozco, Miguel., *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 2009, págs. 33-41.
33. Sharma, Virender K., Yngard, Ria A. y Lin, Yekaterina., *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, Vol. 145, págs. 83-96.
34. Asharani, P. V., y col., *Nanotechnology*, 2008 Vol. 19, págs. 1-8.
35. Oberdörster, Günter, Oberdörster, Eva y Oberdörster, Jan., *Environmental Health Perspectives*, 2005, Vol. 113, pags. 823-839.
36. Monge Orozco, Miguel., *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 2009, págs. 33-41.
37. Ge, Liangpeng, y col., *International Journal of Nanomedicine*, 2014, Vol. 9, págs. 2399-2407.
38. Elechiguerra, José Luis, y col., *Journal of Nanobiotechnology*, 2005, Vol. 3.

39. Shameli, Kamyar, y col., *International Journal of Nanomedicine*, 2010, Vol. 5, págs. 573-579.
40. Smith, Brian C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 2 ed., CRC Press, 2011.
41. Kaszuba, Micahel, y col., *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, Vol. 10, págs. 823-829.
42. Egerton, Ray F. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM and AEM.*, Springer, 1 ed., 2005.
43. Wunderlich, Bernhard. *Thermal Analysis of Polimeric Materials*, Springer, 2005.
44. Genescá Llongueras, Juan . *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*. s.l. : Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, 2002.
45. Hernández Gallegos, Miguel Ángel. *Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de una aleación Al-Zn-In en función de la concentración de NaCl*. Facultad de Química, División de Estudios de Posgrado, Universidad Nacional Autónoma de México. 2001. Tesis de Maestría.
46. De León Almazán, Claudia María. *Desarrollo de materiales compuestos PANi/SBR como recubrimiento anticorrosivo en sustratos de acero al cabón*. División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. 2014. Tesis de Maestría.
47. Camargo, A., y col., *Revista Colombiana de Física*, 2009, Vol. 41, págs. 261-263.
48. Hernández Arrieta, Juan Andrés. *Software para estimar velocidad de corrosión basado en la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), para la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC)*. Escuela de Ingenierías Eléctrica, Electrónica y de Telecomunicaciones, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga : s.n., 2009. Tesis de Ingeniería.
49. Kemala, Tetty, Budianto, Emil y Soegiyono, Bambang, *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, Vol. 5, págs. 103-108.
50. Mohamad Haafiz, M. K., y col., *Carbohydrate Polymers*, 2013, Vol. 98, págs. 139-145.

51. Castonguay, Annie y Kakkar, Ashok K., *Advances in Collid and Interface Science*, 2010, Vol. 160, págs. 76-87.
52. Holmberg, Krister. *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. Wiley, 1 ed., 2001. Vol. 1.
53. Christy, A. Jegatha y Umadevi, M., *Advances in Natural Sciences and Nanotechnology*, 2012, Vol. 3, págs. 1-4.
54. Cruz, Daniel A., y col., *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2012 Vol. 3, págs. 67-78.
55. Groover, Mikell P. *Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, procesos y sistemas.*, ed. Prentice-Hall Hispanoamericana, 1997.
56. Nelson, J. Keith. *Dielectric Polymer Nanocomposites*, Springer, 2010.
57. Liu, Mingxian, Zhang, Yun y Zhou, Changren., *Applied Clay Science*, 2013, Vols. 75-76, págs. 52-59.
58. Bhattacharya, Sati N., Gupta, Rahul K. y Kamal, Musa R. *Polimeric Nanocomposites: Theory and Practice*. Munich : Carl Hanser Verlag, 2008.
59. Gallardo, J., Durán, A. y de Damborenea, J. J., *Corrosion Science*, 2004, Vol. 46, págs. 795-806.
60. Raquez, Jean-Marie, y otros., *Progress in Polymer Science.*, 2013, Vol. 38, págs. 1504-1542.
61. Vidales Giovannetti, María Dolores. *El envase en el tiempo*, ed. Trillas, 1999. págs. 16-18, 230-232.
62. Tecnología, ambiente y sociedad. *Universidad Nacional del Centro de la provincia de Buenos Aires*. [En línea] 12 de Abril de 2012. [Citado el: 2 de Agosto de 2014.] <http://www.exa.unicen.edu.ar/catedras/tecnoambiente/Matlec.htm>.
63. L. Robertson, Gordon. *Food Packaging, Principles and Practice*, CRC Press, 3 ed., 2013. págs. 1-8.

64. Revie, R. Winton y Ulich, Herbert H. *Corrosion and Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., 2008. págs. 1-6.
65. E. Henton, David, y col., *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites.*, CRC Press, 2005, 16, págs. 527-578.
66. Pastoriza-Santos, Isabel y Liz-Marzán, Luis M. 1, *Pure and Applied Chemistry*, 2000, Vol. 72, págs. 83-90.
67. Sharma, Virender K., Yngard, Ria A. y Lin, Yekaterina., *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, Vol. 145, págs. 83-96.
68. Rodríguez Gómez, Francisco Javier., *Laboratorio de Corrosión*. [En línea] [Citado el: 16 de Mayo de 2014.] <http://www.labcorr.net/libro/LPR.PDF>.
69. Hernández Gallegos, Miguel Ángel . *Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión de una aleación Al-Zn-In en función de la concentración de NaCl*. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional Autónoma de México. México : Facultad de Química, 2001. Tesis de Maestría.