



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

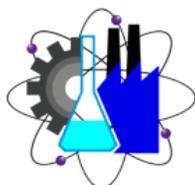
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

**ESTUDIO Y APROVECHAMIENTO DE DESECHOS NATURALES  
PARA PRODUCCIÓN DE BIOPOLÍMEROS CON POSIBLES  
APLICACIONES ANTICORROSIVAS Y DE ENERGÍA**

**TESIS PROFESIONAL  
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
P R E S E N T A:  
CITLALI GUADALUPE GARCIA RAMIREZ**

**DIRECTOR: Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos  
CODIRECTOR: Dr. César Augusto García Pérez**

CUERNAVACA, MORELOS A 18 DE ABRIL DE 2024



Facultad de Ciencias  
Químicas e Ingeniería



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA  
Y CIENCIAS APLICADAS

## AGRADECIMIENTOS

A mi **mamá, abuelita y hermanos** que estuvieron conmigo durante todo este proyecto, quien fue mi apoyo incondicional para seguir adelante, por sus consejos, regaños y por siempre creer en mí.

A la **Facultad de ciencias químicas e ingeniería** (FCQel) por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios, así como a todos los profesores que contribuyeron a mi formación académica.

Al **Centro de investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas** (CIICAp) por abrirme sus puertas y brindarme la oportunidad de realizar mi tesis en sus instalaciones.

A la **Dra. Carmina Menchaca**, mi asesora, por su invaluable orientación y conocimientos compartidos durante el desarrollo de esta investigación.

Al **Dr. César García**, mi profundo agradecimiento por su constante apoyo, por su paciencia y por las enseñanzas fundamentales para la realización de este proyecto, porque sin su valiosa colaboración esto no podría ser posible.

Asimismo, agradezco al **Dr. Uruchurtu** por su apoyo, consejos y valiosas contribuciones a esta investigación.

A mis compañeros y amigos de laboratorio, en especial a **Arantza, Cesar, Daniel y German**, gracias por su apoyo incondicional, por esas conversaciones, las risas compartidas y momentos que pasamos juntos.

A **Laura**, mi mejor amiga, le agradezco profundamente por acompañarme desde el inicio de esta aventura, por su apoyo incondicional, por ser mi confidente y por creer en mí.

A **Carlos**, mi mejor amigo le agradezco por su constante compañía, las risas compartidas y su apoyo incondicional en todo momento.

A cada persona que de alguna manera contribuyó a este proyecto, les expreso mi más sincero agradecimiento.

Por último, pero no menos importante, agradezco a mí mismo por no rendirme y completar este proyecto. A pesar de los desafíos y obstáculos, cada altibajo fue una oportunidad para aprender y crecer.

## CONTENIDO

<b>AGRADECIMIENTOS.....</b>	<b>2</b>
<b>CONTENIDO .....</b>	<b>4</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>7</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>15</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>16</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>17</b>
<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>19</b>
1.1 Justificación.....	19
1.2 Objetivo general .....	19
1.3 Objetivos específicos.....	20
1.4 Hipótesis.....	20
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>21</b>
2.1 Antecedentes.....	21
2.2 Marco Teórico .....	24
2.2.1 Polímero .....	24
2.2.2 Biopolímero .....	25
2.2.3 Quitina .....	26
2.2.4 Quitosano .....	27
2.2.5 Películas reforzadas con plastificantes .....	30
2.2.6 Películas reforzadas con nanopartículas metálicas.....	30

2.2.7 Nylon 6,6 .....	31
2.2.8 Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	33
2.2.9 Hibiscus rosa-sinensis .....	37
2.2.10 Síntesis verde de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> usando extractos de plantas .....	39
2.2.11 Síntesis verde .....	39
2.2.12 Electrohilado .....	40
2.2.13 Inmersión.....	43
2.2.14 Acero al carbono 1018 .....	43
2.2.15 Corrosión .....	45
2.2.16 Tipos de corrosión.....	45
2.2.17 Inhibidor de corrosión .....	47
2.2.18 Recubrimiento anticorrosivo.....	48
2.2.19 Capacitores electroquímicos.....	49
2.2.20 Técnicas de caracterización electroquímicas .....	50
2.2.21 Celdas electroquímicas.....	51
2.2.22 Espectroscopia de impedancia electroquímica .....	53
2.2.23 Curva de polarización .....	57
2.2.24 Método de extrapolación de Tafel .....	58
2.2.25 Técnicas de caracterización de los materiales .....	60
2.2.26 Difracción de Rayos X (DRX).....	60
2.2.27 Espectroscopia infrarroja (IR) .....	61

<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>64</b>
3.1 Reactivos.....	64
3.2 Metodología.....	65
3.2.1 Obtención de quitosano: Método 1 .....	65
3.2.2 Obtención de quitosano: Método 2 .....	67
3.2.3 Obtención de quitosano: Método 3 .....	69
3.2.4 Síntesis verde de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	70
3.2.5 Preparación de electrodo de trabajo .....	71
3.2.6 Preparación de solución polimérica .....	73
3.2.7 Método de electrohilado.....	75
3.2.8 Método de inmersión .....	76
3.2.9 Pruebas electroquímicas .....	77
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>80</b>
4.1 Resultados .....	80
4.1.2 Caracterización FTIR.....	80
4.1.3 Rayos X (XDR) .....	94
4.1.4 Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIS).....	107
4.1.5 Curvas de polarización electroquímica .....	116
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>128</b>
5.1 Conclusiones.....	128
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>130</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Clasificación de los biopolímeros. Adaptado de Biopolímeros: avances y perspectivas (Valero. V et al., 2013). .....	26
<b>Figura 2.</b> Unidad repetitiva de la quitina. De Fuente Láres Vásquez (2003). .....	27
<b>Figura 3.</b> Unidad repetitiva del quitosano. ....	29
<b>Figura 4.</b> Estructura nylon 6,6. De Polymer Science Learning Center, <a href="https://pslc.ws/macrog/nylon.htm">https://pslc.ws/macrog/nylon.htm</a> . .....	32
<b>Figura 5.</b> Estructuras a granel del rutilo y la anatasa. La celda unitaria tetragonal del rutilo tiene las dimensiones, $a = b = 4.587 \text{ \AA}$ , $c = 2.953 \text{ \AA}$ , y la de la anatasa $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ , $c = 9.502 \text{ \AA}$ . y a la derecha se muestra el apilamiento de los octaedros en ambas estructuras. Del artículo "The surface science of titanium dioxide" (Diebold U. , 2003).....	34
<b>Figura 6. (a)</b> Modelo de bola y palo de la estructura cristalina del rutilo <b>(b)</b> El cristal se "corta" a lo largo de la línea A. Se rompe el mismo número de enlaces $\text{Ti} \rightarrow \text{O}$ y $\text{O} \rightarrow \text{Ti}$ y la superficie se autocompensa. Del artículo "The surface science of titanium dioxide" (Diebold U. , 2003).....	35
<b>Figura 7.</b> Hibiscus Rosa-Sinensis imágenes tomadas de plantslive. ....	38
<b>Figura 8.</b> Ensamble del sistema de electrohilado. De Electrospinning: La era de las nanofibras (Duque et al., 2012). .....	42
<b>Figura 9.</b> Diversos ensambles de la técnica de electrospinning. De Electrospinning: La era de las nanofibras (Duque et al., 2012). .....	42
<b>Figura 10.</b> Representacion esquemática de las morfologías de la corrosión. De corrosion of metallic biomaterials y adaptada para su traducción (Hiromoto, 2010). .....	47
<b>Figura 11.</b> Ejemplos de celdas electroquímicas (A) Celda galvánica. (B) Celda electrolítica. De Biblioteca de ciencias 39. Técnicas de análisis y caracterización de materiales (Faraldos y Goberna, 2011). .....	51

<b>Figura 12.</b> Electrodo de referencia, de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), con diafragma cerámico, 0-100 °C. HACH. De la página web Scharlab, the lab sourcing group.....	52
<b>Figura 13.</b> Circuito eléctrico equivalente de la interfase del metal en disolución. ( $R_s$ =Resistencia de disolución, $R_{ct}$ =Resistencia de polarización (resistencia de transferencia de carga), $C_{dl}$ =Capacitancia de la doble capa eléctrica. De corrosion of metallic biomaterials (Hiromoto, 2010). .....	55
<b>Figura 14.</b> Gráfico de Nyquist. De Rodríguez Ruis, (1999), Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y $Ti_6Al_4V$ y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas.....	56
<b>Figura 15.</b> Gráfico de Bode, De Rodríguez Ruis, (1999), obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y $Ti_6Al_4V$ y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. ....	57
<b>Figura 16.</b> Esquema eléctrico de un ensayo de polarización. De Rodríguez Ruis, (1999), obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y $Ti_6Al_4V$ y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. ....	58
<b>Figura 17.</b> Esquema del ensayo de polarización lineal ( $R_p$ = Resistencia de polarización, $E_{corr}$ = Potencial de corrosión, $\eta$ = Sobrepotencial, $I$ = Densidad de corriente. De Hiromoto, (2010), corrosion of metallic biomaterials. ....	59
<b>Figura 18.</b> Pendientes de Tafel. De: Análisis electroquímico del proceso de corrosión de la corrosión TiC-Ni en agua de mar sintética (Durán Olvera, 2017). ....	59
<b>Figura 19.</b> Esquema de la difracción de rayos X en sólidos cristalinos. De Rodríguez Tobías, (2009), análisis de métodos y técnicas de caracterización de materiales nanoestructurados....	60
<b>Figura 20.</b> Espectro de radiación para distintas energías (30 kV, 50 kV) para un tubo con ánodo de tungsteno. De el haz de radiación. Espectro de Rayos X, 2009, CIEMAT.....	61

- Figura 21.** Tipos básicos de interacción de radiación electromagnética en una muestra. De Mondragón Cortez, 2020, los principios de la espectroscopia de infrarrojo. En principios y aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas, CIATEJ.62
- Figura 22.** Espectro Infrarrojo (IR) del 1-hexano. De national institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1999. ....63
- Figura 23.** Proceso de extracción de quitosano, **a)** limpieza del exoesqueleto del camarón, **b)** exoesqueleto limpio y despigmentado, **c)** quitina, **d)** quitosano. ....66
- Figura 24.** Diagrama de método uno de obtención de quitosano.....67
- Figura 25.** Proceso de obtención del quitosano. **a)** lavado con agua, **b)** exoesqueleto limpio, **c)** despigmentación, **d)** exoesqueleto seco, **e)** desproteización, **f)** desmineralización, **g)** desacetilación, **h)** quitosano.....68
- Figura 26** Diagrama del método dos para la obtención del quitosano. ....69
- Figura 27.** Diagrama del método tres para la obtención del quitosano eliminando el proceso de secado entre la despigmentación, desproteización y desmineralización. ....70
- Figura 28.** Proceso para obtener nanopartículas de  $TiO_2$  mediante síntesis verde. **a)** flores recolectadas en proceso de secado, **b)** pétalos en proceso de secado, **c)** elaboración de extracto, **d)** extractos obtenidos en dos diferentes variables (extracto con pétalos de Hibiscus rosa-sinensis rojo y amarillo), **e)** y **f)**, extracto con la adición del isopropóxido de titanio, **g)** partículas secadas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , **h)** partículas con tratamiento térmico a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .....71
- Figura 29** Proceso de elaboración de probetas con acero al carbono. **a)** taladro de banco, **b)** acero 1018 con alambre de cobre, **c)** molde con probeta para encapsular, **d)** probeta encapsulada. ....72
- Figura 30.** Proceso de electrohilado, **a)** electrodo de trabajo pulido, **b)** y **c)** montaje del sistema de electrohilado, con colector de electrodo de trabajo de acero al carbono 1018 y una base de aluminio, **d)** electrodo de trabajo con recubrimiento de polímero mediante el sistema de electrohilado. ....75

<b>Figura 31.</b> Proceso de recubrimiento por inmersión, <b>a)</b> biopolímero, <b>b)</b> probeta lijada, <b>c)</b> probeta con recubrimiento, <b>c)</b> electrodo de trabajo con recubrimiento seco.....	77
<b>Figura 32.</b> Esquema de celda electroquímica.....	79
<b>Figura 33.</b> Espectro FTIR para el nylon 6,6 a un número de onda de 4000 a 500 $\text{cm}^{-1}$ . ....	80
<b>Figura 34.</b> Espectro FTIR para el quitosano sintetizado a partir de cáscaras de camarón, a un número de onda de 4000 a 500 $\text{cm}^{-1}$ .....	82
<b>Figura 35.</b> Espectros de FTIR para el $\text{TiO}_2$ con sus diferentes condiciones de síntesis (RC, RS, AC, y AS). ....	84
<b>Figura 36.</b> Espectro FTIR para la mezcla nylon-quitosano a diferentes concentraciones, nylon-quitosano <b>a)</b> 90:10 % y <b>b)</b> 80:20 %. ....	86
<b>Figura 37.</b> Espectros FTIR para nylon-quitosano- $\text{TiO}_2$ (89:10:1 %) a diferentes condiciones de síntesis de $\text{TiO}_2$ , <b>a)</b> nylon:quitosano: $\text{TiO}_2$ _RC, <b>b)</b> nylon:quitosano: $\text{TiO}_2$ _RS, <b>c)</b> nylon:quitosano: $\text{TiO}_2$ _AC y <b>d)</b> nylon:quitosano: $\text{TiO}_2$ _AS. ....	88
<b>Figura 38.</b> Espectros FTIR para nylon-quitosano- $\text{TiO}_2$ (79:20:1 %) a diferentes condiciones de síntesis de $\text{TiO}_2$ , <b>a)</b> nylon:quitosano: $\text{TiO}_2$ _RC, <b>b)</b> nylon:quitosano: $\text{TiO}_2$ _RS, <b>c)</b> nylon:quitosano: $\text{TiO}_2$ _AC y <b>d)</b> nylon:quitosano: $\text{TiO}_2$ _AS. ....	90
<b>Figura 39.</b> Planteamiento de la estructura molecular del biopolímero nylon-quitosano- $\text{TiO}_2$ por puentes de hidrógeno. ....	91
<b>Figura 40.</b> Espectros FTIR para el nylon 99 %: $\text{TiO}_2$ 1 % a diferentes condiciones de síntesis de $\text{TiO}_2$ , <b>a)</b> nylon: $\text{TiO}_2$ _RC, <b>b)</b> nylon: $\text{TiO}_2$ _RS, <b>c)</b> nylon: $\text{TiO}_2$ _AC y <b>d)</b> nylon: $\text{TiO}_2$ _AS. ....	93
<b>Figura 41.</b> Patrón de difracción de rayos X para el polímero nylon 6,6. ....	94
<b>Figura 42.</b> Estructura cristalina del nylon 6,6 en la forma $\alpha$ (triclínica). Las líneas discontinuas representan los puentes de hidrógeno (Bunn y Garner, 1947). ....	95
<b>Figura 43.</b> Patrón de difracción de rayos X del quitosano, sintetizado a partir de cáscaras de camarón.....	96

<b>Figura 44.</b> Estructura cristalina de la $\alpha$ -quitina (ortorrómbica) propuesta por Minke and Blackwel, 1978. Proyección en los planos (bc) y (ab). .....	96
<b>Figura 45.</b> XRD del $TiO_2$ en sus diferentes condiciones de síntesis, <b>a)</b> $TiO_2$ -RC, <b>b)</b> $TiO_2$ -RS, <b>c)</b> $TiO_2$ -AC y <b>d)</b> $TiO_2$ -AS. ....	98
<b>Figura 46.</b> Celda unitaria de la anatasa (Diebold U. , 2003). Estructura obtenida de la síntesis de $TiO_2$ para TI_RC y TI_AC. ....	98
<b>Figura 47.</b> XRD para nylon 6,6 (99 %)- $TiO_2$ (1 %), <b>a)</b> $TiO_2$ sintetizado con pétalos rojos con tratamiento térmico, <b>b)</b> $TiO_2$ sintetizados con pétalos rojos sin tratamiento térmico, <b>c)</b> $TiO_2$ sintetizado con pétalos amarillos con tratamiento térmico, <b>d)</b> $TiO_2$ sintetizados con pétalos amarillos sin tratamiento térmico. ....	101
<b>Figura 48.</b> XRD para el biopolímero nylon-quitosano (90:10 y 80:20) y sus blancos. ....	102
<b>Figura 49.</b> XRD para el biopolímero nylon 6,6-quitosano- $TiO_2$ (89:10:1 y 79:20:1), en sus diferentes condiciones de síntesis <b>a)</b> NY:QS:TI_RC, <b>b)</b> NY:QS:TI_RS, <b>c)</b> NY:QS:TI_AC y <b>d)</b> NY:QS:TI_AS. ....	103
<b>Figura 50.</b> EIS representado por a) diagramas de Nyquist y b) diagramas de Bode para la evaluación del acero recubierto de nylon 6,6, en medio ácido (pH 3). ....	108
<b>Figura 51.</b> EIS representado por a) diagramas de Nyquist y b) diagramas de Bode para la evaluación del acero recubierto de 99 % nylon, $TiO_2$ 1 % en medio ácido (pH 3). ....	109
<b>Figura 52.</b> EIS representado por a) diagramas de Nyquist y b) diagramas de Bode para la evaluación del acero recubierto de nylon 6,6 (79 %), quitosano (10 %) y $TiO_2$ (1 %) en medio ácido (pH 3). ....	112
<b>Figura 53.</b> EIS representado por a) diagramas de Nyquist y b) diagramas de Bode para la evaluación del acero recubierto de nylon 6,6 (79 %), quitosano (20 %) y $TiO_2$ (1 %) en medio ácido (pH 3). ....	113

<b>Figura 54.</b> Gráfico resumen de la impedancia total obtenida de los diagramas de Bode, para todas las pruebas de EIS.....	115
<b>Figura 55.</b> Curvas de polarización correspondientes al acero y acero/nylon 6,6, aplicando recubrimientos por el método de electrohilado e inmersión.....	116
<b>Figura 56.</b> Diagrama de Pourbaix para acero al carbono 1018 en solución acuosa a 25 °C, (Carrasco López, 2020). .....	118
<b>Figura 57.</b> Curvas de polarización correspondientes al sistema nylon 99 %, TiO <sub>2</sub> 1 %, evaluadas en una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M. ....	119
<b>Figura 58.</b> Diagrama de Pourbaix para titanio, diagrama de equilibrio para el sistema titanio-agua, a 25 °C (Pourbaix , 1974).....	120
<b>Figura 59.</b> Curvas de polarización correspondiente al sistema formado por nylon 89 %, quitosano 10 %, TiO <sub>2</sub> 1 %, evaluadas en una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M. ....	121
<b>Figura 60.</b> Micrografía de SEM del biomaterial nylon/quitosano/hidroxiapatita/TiO <sub>2</sub> . De Martínez, M. (2024). Síntesis y caracterización de biomateriales híbridos para su aplicación en prótesis. ....	123
<b>Figura 61.</b> Curvas de polarización correspondiente a las pruebas con una evaluación de biopolímero al 79 % nylon 6,6; quitosano 20 %; TiO <sub>2</sub> 1 %, en una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M.....	124

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Antecedentes del descubrimiento de la quitina y quitosano.....	22
<b>Tabla 2.</b> Antecedentes del descubrimiento y uso del $TiO_2$ .....	23
<b>Tabla 3.</b> Composición química del acero al carbono 1018, adaptado de: AISI. ....	44
<b>Tabla 4.</b> Propiedades físicas del acero al carbono 1018, adaptado de AISI. ....	44
<b>Tabla 5.</b> Reactivos utilizados. ....	64
<b>Tabla 6.</b> Equipo utilizado.....	64
<b>Tabla 7.</b> Matriz de soluciones para la mezcla de solución polimérica nylon 6,6-quitosano- $TiO_2$ . .....	74
<b>Tabla 8.</b> Matriz de soluciones para nylon 6,6- $TiO_2$ .....	74
<b>Tabla 9.</b> Parámetros utilizados para electrohilar.....	76
<b>Tabla 10.</b> Frecuencias de absorción infrarroja y las asignaciones vibratorias tentativas para el nylon 6,6.....	81
<b>Tabla 11.</b> Frecuencias de absorción infrarroja y las asignaciones vibratorias tentativas para el quitosano sintetizado. ....	82
<b>Tabla 12.</b> Frecuencias de absorción infrarroja y asignaciones vibratorias tentativas para el $TiO_2$ sintetizado con flores rojas y amarillas con tratamiento térmico (TI_RC y TI_RS).....	83
<b>Tabla 13.</b> Frecuencias de absorción infrarroja y asignaciones vibratorias tentativas para el $TiO_2$ sintetizado con flores rojas con tratamiento térmico (TI_RC y TI_RS).....	85
<b>Tabla 14.</b> Frecuencias de absorción infrarroja y asignaciones vibratorias tentativas para los espectros con la mezcla nylon, quitosano, $TiO_2$ (90:10 y 80:20). ....	87
<b>Tabla 15.</b> Frecuencias de absorción infrarroja y asignaciones vibratorias tentativas para los espectros con la mezcla de biopolímero híbrido nylon:quitosano: $TiO_2$ (89:10:1).....	89
<b>Tabla 16.</b> Frecuencias de absorción infrarroja y asignaciones vibratorias tentativas para los espectros con la mezcla de biopolímero híbrido nylon:quitosano: $TiO_2$ (79:20:1).....	92

<b>Tabla 17.</b> Tamaño de cristalito calculado para los espectros de R-X que presentaron estructura cristalina ( $TiO_2_{RC}$ y $TiO_2_{AC}$ ), por el método de Debye-Scherrer. ....	99
<b>Tabla 18.</b> Grado de cristalinidad para los diferentes materiales. ....	105
<b>Tabla 19.</b> Valores de la EIS, determinados de los diagramas de Bode para los diferentes sistemas (recubrimientos). ....	111
<b>Tabla 20.</b> Valores obtenidos de las curvas de polarización mediante la extrapolación de Tafel. ....	117
<b>Tabla 21.</b> Valores obtenidos de las curvas de polarización mediante la extrapolación de Tafel, para las pruebas con un sistema 99 % nylon, 1 % $TiO_2$ . ....	121
<b>Tabla 22.</b> Valores obtenidos de las curvas de polarización mediante la extrapolación de Tafel, para las pruebas con un sistema 89 % nylon, 10 % quitosano y 1 % $TiO_2$ . ....	123
<b>Tabla 23.</b> Valores obtenidos de las curvas de polarización mediante la extrapolación de Tafel, para las pruebas con un sistema 79 % nylon, 20 % quitosano y 1 % $TiO_2$ . ....	125
<b>Tabla 24.</b> Resumen de velocidades de corrosión para $TiO_2_{RC}$ y AS. ....	126

## LISTA DE ABREVIATURAS

**NP:** Nanopartículas

**WE:** Electrodo de trabajo

**CE:** Contraelectrodo

**RE:** Electrodo de referencia

**EIS:** Espectroscopia de impedancia electroquímica

**CA:** Corriente alterna

**FFT:** Transformadas de Fourier

**QS:** Quitosano

**TiO<sub>2</sub>:** Óxido de titanio

**NY:** Nylon 6,6

**AC:** Amarillo con tratamiento

**AS:** Amarillo sin tratamiento

**RS:** Rojo sin tratamiento

**RC:** Rojo con tratamiento

**CSIC:** Consejo Superior de Investigaciones Científicas

**IN:** Método de inmersión

**E:** Método de electrohilado

**UPS:** Sistemas de alimentación Interrumpida

**CD:** Corriente Directa

**I:** Corriente

**TA:** Análisis térmico

## RESUMEN

Esta investigación se enfoca en explorar el proceso de síntesis de biopolímeros híbridos a partir de desechos restauranteros de camarón (quitosano) y síntesis verde de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  utilizando flores de tulipán (*Hibiscus Rosa-sinensis*), en una matriz de nylon 6,6, analizando su viabilidad, propiedades y aplicaciones en los campos de la protección anticorrosiva y en el área de la energía como capacitor. Se busca demostrar cómo esta alternativa verde puede desempeñar un papel crucial en la transformación hacia una industria más sostenible y un futuro más respetuoso con el medio ambiente.

El presente trabajo se centra en la necesidad de encontrar alternativas respetuosas con el medio ambiente para la síntesis de biopolímeros híbridos (nylon 6,6, quitosano y  $\text{TiO}_2$ ), así como la caracterización detallada de sus propiedades electroquímicas y estructurales para su aplicación en tecnologías de recubrimientos y de energía. Se propuso evaluar el comportamiento de estas películas híbridas sobre un sustrato de acero al carbono 1018 mediante técnicas de caracterización espectroscópicas y electroquímicas como infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR), rayos X (XDR), Espectroscopia por impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización, con el fin de determinar su viabilidad para aplicaciones como recubrimiento anticorrosivo y en aplicaciones energéticas.

Los resultados obtenidos fueron alentadores para ambas aplicaciones. Por un lado, se logró la síntesis exitosa de biopolímeros híbridos mediante métodos de síntesis verde, lo que resalta su potencial para reducir el impacto ambiental en la producción de materiales. Además, las pruebas de caracterización demostraron propiedades electroquímicas favorables, lo que las hace adecuadas tanto para aplicaciones como recubrimiento anticorrosivo en un medio ácido como en aplicaciones relacionadas con tecnologías en energía alternativa.

## INTRODUCCIÓN

En un mundo cada vez más consciente de los desafíos medioambientales y la necesidad de adoptar prácticas sostenibles en diversas industrias, la búsqueda de alternativas ecológicas y respetuosas con el entorno se ha convertido en un requisito indispensable. En este contexto, la utilización de desechos como materia prima para la creación de biopolímeros representa una perspectiva innovadora que ha cobrado relevancia en los últimos años. Esta investigación enmarca el concepto de “síntesis verde”, que promueve la producción de materiales y productos respetuosos con el medio ambiente, con un enfoque en la sostenibilidad y reducción de residuos.

El proceso de síntesis de este biopolímero se basa en la combinación de tres componentes fundamentales: nylon, titanio y quitosano. El titanio se obtiene de una síntesis verde utilizando flores de tulipán mexicano (*Hibiscus rosa-sinensis*), aprovechando los principios de sostenibilidad ambiental. El quitosano, a su vez, se extrae de desechos restauranteros, demostrando una aplicación innovadora en la gestión de residuos y obtención de recursos valiosos a partir de sectores generadores de residuos.

En la industria de la protección contra la corrosión, los biopolímeros muestran un potencial para reemplazar a menudo a los materiales convencionales, como los polímeros derivados del petróleo, que conlleva un impacto ambiental considerable. Los biopolímeros derivados de fuentes naturales, como los desechos de camarón y síntesis verde para producir el titanio, pueden actuar como recubrimientos efectivos para prevenir la corrosión del acero al carbono 1018, al mismo tiempo que reducen la huella de carbono y la generación de residuos peligrosos. Así mismo abre nuevas perspectivas en el almacenamiento de energía sostenible, con la posibilidad de utilizarlo como supercondensadores o supercapacitores que es fundamental en la industria energética moderna.

Este trabajo se enfoca en dos métodos para la elaboración de películas con este biopolímero: inmersión y electrohilado. Cada método se analiza desde una perspectiva técnica y ambiental,

con el objetivo de determinar cuál de los dos ofrece ventajas superiores en términos de rendimiento y sostenibilidad.

Las pruebas de difracción de rayos X y espectroscopia FTIR son metodologías convencionales y esenciales en la caracterización de materiales. La difracción de rayos X se emplea para el análisis de las transformaciones estructurales de los materiales, permitiendo la determinación precisa de su estructura cristalina. Por otro lado, la espectroscopia FTIR se aplica para la identificación de los grupos funcionales que existen en los materiales, lo que resulta fundamental para evaluar su idoneidad en diversas aplicaciones.

Las pruebas electroquímicas, como las curvas de polarización e impedancia, son fundamentales para comprender el comportamiento resistivo, o en su caso capacitivo, de los recubrimientos. Estas técnicas permiten medir la resistencia de los materiales a la corrosión en diversos entornos y condiciones, brindando información crucial sobre su eficiencia y durabilidad. El estudio de estas pruebas proporciona una base sólida para la evaluación de idoneidad de los recubrimientos verdes en aplicaciones anticorrosivas y en energía.

## CAPÍTULO 1

### 1.1 Justificación

La presente tesis tiene como objetivo principal desarrollar una película de biomateriales híbridos con aplicaciones tecnológicas en recubrimientos anticorrosivos o como capacitores en energías alternativas, utilizando quitosano y  $\text{TiO}_2$  sobre un sustrato de poliamida 66, mediante un enfoque de síntesis verde, es decir, utilizando métodos y materiales que minimicen el impacto ambiental. Además, al utilizar extractos vegetales en la síntesis de nanopartículas, se promueve una producción más sostenible y respetuosa con el medio ambiente, reduciendo la dependencia de compuestos químicos tóxicos y disminuyendo la generación de residuos.

El desarrollo de biomateriales híbridos ofrece la posibilidad de combinar propiedades deseables de varios componentes, como polímeros, nanomateriales y biomoléculas, para lograr un rendimiento óptimo en las aplicaciones de recubrimientos anticorrosivos y supercapacitores.

El nylon es un polímero ampliamente utilizado debido a su excelente resistencia mecánica y térmica, pero su aplicación como recubrimiento anticorrosivo ha sido limitada. Por otro lado, el quitosano, obtenido a partir de la quitina presente en los exoesqueletos de crustáceos, es un biopolímero que ha demostrado tener propiedades anticorrosivas debido a su capacidad para formar películas protectoras sobre sustratos metálicos. El  $\text{TiO}_2$ , por su parte, es un compuesto inorgánico con propiedades fotocatalíticas y de barrera, que pueden mejorar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos (Aravind, Amalanathan, y Mary, HSH, 2021; Diebold U, 2003; Lian, Zhang, y Zhao, 2016; Castellar Ortega, Cely Bautista, Muñoz Mizuno, Quesada Tatis, y Tristancho Reyes, 2020).

### 1.2 Objetivo general

Diseñar y evaluar biomateriales híbridos a base de nylon-quitosano- $\text{TiO}_2$ , mediante la síntesis verde de sus componentes y su caracterización para aplicaciones tecnológicas, en recubrimientos anticorrosivos o como capacitores en energías alternativas.

### 1.3 Objetivos específicos

- Buscar las mejores condiciones de síntesis para la obtención de quitosano a partir de desechos de camarón y su disolución en vinagre blanco (ácido acético 5 %).
- Obtener nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  mediante síntesis verde con flores de tulipán (*Hibiscus rosa-sinensis*) a partir de isopropóxido de titanio y determinar la influencia de su color (rojo, amarillo) en la síntesis.
- Producir y caracterizar biomateriales híbridos, nylon-quitosano, nylon- $\text{TiO}_2$  y nylon-quitosano- $\text{TiO}_2$ .
- Fabricar películas del sistema híbrido por los métodos de electrohilado e inmersión sobre un sustrato de acero al carbono 1018.
- Evaluar el comportamiento electroquímico de las biopelículas depositadas en acero 1018 para proponer una posible aplicación.

### 1.4 Hipótesis

La síntesis verde y el aprovechamiento de desechos de camarón para la producción de películas a base de nylon, quitosano y  $\text{TiO}_2$  resulta en un recubrimiento con propiedades mejoradas, de protección contra la corrosión o con aplicaciones dirigidas a energías alternativas.

## CAPÍTULO 2

### 2.1 Antecedentes

Los primeros **recubrimientos anticorrosivos** fueron bastante simples y se basaron principalmente en el uso de materiales naturales disponibles. Los primeros revestimientos fueron hechos con tierra. Estos consistían en una sencilla mezcla de arcilla, arena y paja que no necesita fraguar y simplemente se seca con el sol. La misma mezcla se empleaba para hacer ladrillos en moldes. Los revestimientos de calcio, ya sea a base de cal o yeso fueron descubiertos durante la reproducción de alfarería (Webb, 2014).

Los recubrimientos anticorrosivos tienen una larga historia que se han desarrollado a lo largo de los siglos a medida que los seres humanos han buscado formas de proteger los metales de la corrosión. Algunos de los primeros materiales utilizados como recubrimientos son el aceite y la grasa vegetal o animal, cera y betún, revestimiento de plomo, inmersión en aceite caliente, etc.

La laca china se conoce hace mil años, se observó que una resina (secreción orgánica que producen algunas plantas) de los árboles, aplicada sobre una superficie se endurecía con el tiempo, protegiendo la madera y otros objetos; fue el primer polímero natural que se descubrió. Con el paso de los años se fueron encontrando nuevos productos que daban gran resistencia a la madera como fueron la nitrocelulosa; Christian Schönbein en 1845 la sintetizó por primera vez y en 1920 se utilizó como pintura protectora para coches y finalmente los lasures que aparecieron en los años 60 (Traquisina, 2018).

Hace unos 2500 años, Plinio el Grande produjo posiblemente unos de los primeros pigmentos sintéticos, era el plomo blanco, que se obtuvo haciendo reaccionar vinagre con plomo. Cuando empezó verdaderamente la revolución de los recubrimientos, fue a mitad del siglo XIX, con la aparición de las resinas sintéticas. Con la entrada del siglo XX, la industria de las pinturas, como cualquier otra industria manufacturera, experimentó cambios drásticos. Nuevos pigmentos y colorantes fueron sintetizados para mejorar su resistencia, brillantez y durabilidad. Hubo

disponibilidad de nuevos aceites como el de pescado, perilla, madera de china, soya, entre otros (Recubrimientos de superficie, 2016).

Por ejemplo, en la antigüedad, se descubrió que aplicar aceite o gasa en las superficies metálicas ayudaba a proteger de la corrosión. Esto se utilizaba, por ejemplo, en la lubricación de armas y herramientas de metal. Durante la edad media, se desarrollaron pinturas a base de aceite que se aplicaban sobre superficies metálicas para protegerlas de la corrosión. Estas pinturas ayudaban a prevenir la oxidación del hierro y se usaban en la industria y en la construcción. A finales del siglo XIX y principios del siglo XX, se comenzó a utilizar alquitrán como un recubrimiento protector contra la corrosión en aplicaciones marinas y de construcción.

La **quitina** y **quitosano** combinan propiedades fisicoquímicas, como la capacidad de formar hidrogeles, micro y nano partículas, con propiedades biológicas como la bio y muco-adhesividad que en su conjunto los hacen particularmente atractivos en la ingeniería y diseños de materiales. En la tabla 1, se puede observar algunos descubrimientos importantes de la quitina y quitosano.

**Tabla 1.** Antecedentes del descubrimiento de la quitina y quitosano.

<b>Año</b>	<b>Autor</b>	<b>Centro de estudio</b>	<b>Término adoptado</b>
1811	Henri Braconott	El químico francés extrajo una sustancia del hongo <i>Agaricus Volvaceus</i> , insoluble en medio alcalino, a la que llamo "Fungina".	Fungina
1823	Oldder	Descubrió una sustancia similar en la cutícula de un insecto (escarabajo) a la cual nombró por primera vez "Quitina".	Quitina
1859	Stadler	Describió como un carbohidrato a la quitina.	Quitina como carbohidrato
1859	Rougt	Realizó un tratamiento a la quitina, con una solución de hidróxido de potasio (KOH), a diferencia de la quitina inicial, era soluble en ácidos orgánicos, la llamó quitina modificada.	Quitina modificada

1876	Ledderhose	Describió a la quitina como una glucosamida.	Glucosamida
1894	Hoppe-Seyler	Nombró a la quitina modificada como quitosano.	Quitosano
1901	Fräenkel y Kelly	Identificaron que la quitina está constituida por unidades monoméricas de glucosamida aceitada enlazadas. Propusieron por primera vez que la quitina se trataba de un polisacárido lineal.	Polisacárido lineal
1909	Berlese	Se centró en el estudio de su estructura.	Estructura química.
1916	Morguis	Debatieron sobre la complejidad de la molécula y su contenido de nitrógeno, propusieron una estructura química.	Primera estructura química
1935	Meyer y Pankiw	Estructura química confirmada y aceptada, empleando la técnica de difracción RX, para explicar la molécula que denominaron $\alpha$ -Quitina.	$\alpha$ -Quitina
1950	Lotmar y Piken	Compararon este estudio con el isómero $\beta$ -Quitina, empleando difracción de RX.	$\beta$ -Quitina

Nota: Adaptado de “Estado del arte: Quitosano, un biomaterial versátil. Estado del Arte desde su obtención a sus múltiples aplicaciones”, (Romero y Pereira, 2020) pág. 118-135 y del proyecto de grado “Obtención de quitosano a partir de desechos de exoesqueletos de camarón titi (*xipHopenaeus riveti*) para el desarrollo de películas poliméricas plastificadas con glicerina”, (López Calvache, 2014).

**El titanio** es un elemento químico metálico de transición, es el noveno elemento más abundante de la naturaleza y está presente en distintos materiales, como en rocas ígneas y en organismos animales y vegetales.

Desde el año 1930 el uso de titanio para la fabricación de implantes ha sido reconocido, así como el caso del acero inoxidable. En la tabla 2 se resumen los principales acontecimientos y usos que se le dio al titanio.

**Tabla 2.** Antecedentes del descubrimiento y uso del  $TiO_2$ .

Año	Autor	Centro de estudio	Aplicaciones
1791	William Gregor	Descubierto por el clérigo y aficionado a la geología, en una mina de Cornualles, al sur de Inglaterra.	Descubrimiento

1795	Martin Klaproth	El químico alemán lo aisló por primera vez. Este autor nombró a este metal “titanio” en honor a los titanes griegos.	Término titanio
Siglo XIX	Industria	A lo largo del siglo XIX, se comenzó a utilizar el $TiO_2$ en la fabricación de pinturas y pigmentos. Su capacidad para proporcionar un blanco brillante y opaco lo convirtió en un componente para la industria de la pintura.	Pinturas y pigmentos
1950-1960	Unión Soviética	La unión soviética promovió el empleo de titanio en usos militares y submarinos (Clase Alfa y Clase Miguel) como parte de sus programas militares relacionado con la guerra fría.	Usos militares
1970	(Romero G., 2023)	El titanio comenzó a utilizarse en la industria marina para componentes expuestos al agua de mar, como tuberías, válvulas y equipos de tratamiento de agua.	Industria marina
1997	Apolo. M.	El titanio es un elemento metálico que es utilizado para conjugarse con otros elementos y formar aleaciones en ciertos casos.	Industria Marina
1999-2005	Koguere; Zhu	El óxido de titanio presenta diferentes fases a condiciones distintas, la más común de este óxido es la fase rutilo y la otra es la fase anatasa, que es la que presenta mayor actividad fotocatalítica.	Fase rutilo y anatasa

Nota: Adaptado de “Historia y descubrimientos del titanio” (Romero y Pereira, 2020), “La historia del titanio y los dispositivos médicos” (Internacionales, 2020), de “fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del  $TiO_2$ ” (Nevárez, Espinoza, Quiroz, y Ohtani, 2017) y de “Materiales  $TiO_2/SiO_2$  sintetizados mediante sol-gel” (Regaldo, 2010).

## 2.2 Marco Teórico

### 2.2.1 Polímero

La mayoría de los materiales poliméricos consisten en largas cadenas de moléculas o redes orgánicas (carbonáceas). Estructuralmente, la mayoría de los materiales poliméricos son amorfos, aunque algunos contienen una mezcla de regiones cristalinas y amorfas. La resistencia y ductilidad de los materiales poliméricos varían ampliamente. Debido a la naturaleza de su

estructura interna, la mayoría de los materiales poliméricos son malos conductores de la electricidad. Algunos de estos materiales son buenos aislantes, por lo que se utilizan como aislantes eléctricos (Smith y Hashemi, 2004).

Los polímeros son moléculas grandes compuestas de subunidades repetidas llamadas monómeros. Estos monómeros están unidos entre sí mediante enlaces covalentes formando largas cadenas o redes. Los polímeros pueden ser naturales o sintéticos y se utilizan en una variedad de aplicaciones como plásticos, fibras, adhesivos, revestimientos y compuestos (Lundy et al., 2020). Algunas de las propiedades importantes de los polímeros incluyen su flexibilidad, resistencia, peso ligero, aislamiento eléctrico, capacidad de moldeo y resistencia a la corrosión, como por ejemplo algunos polímeros que incluyen polietileno, policloruro de vinilo y poliestireno (Manas et al., 2018).

Autores como Lundy et al. (2020), fabricaron películas coherentes de Titania ( $\text{TiO}_2$ ) con un control preciso del espesor, para ello es fundamental generar una monocapa de cepillo de polímero (polymer brush monolayer) completa para ampliar aún más el uso de polímeros reactivos y no reactivos para campos que incluyen la deposición selectiva de área, las capas absorbentes de celdas solares y recubrimientos de superficies antimicrobianos.

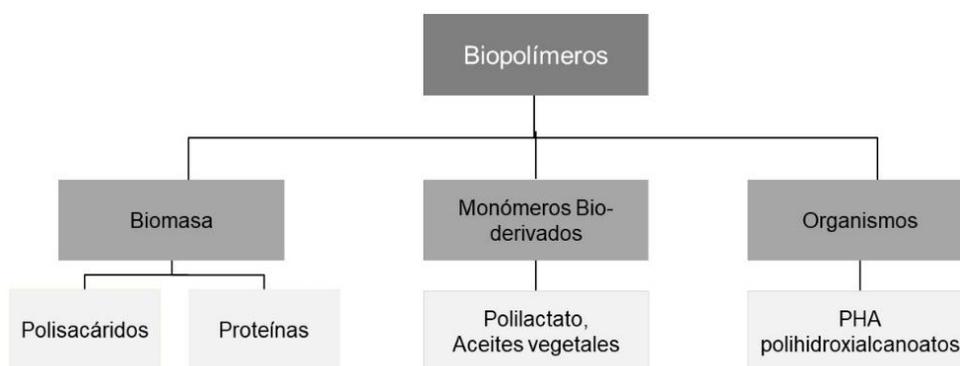
### **2.2.2 Biopolímero**

Los polímeros naturales o biopolímeros son compuestos químicos sintetizados por organismos vivos que realizan funciones biológicas (como en proteínas, ácidos nucleicos, etc.), estructura (polisacáridos) y defensa o mantenimiento de la actividad del agua (biopelículas). Las fuentes naturales de biopolímeros incluyen varios grupos biológicos (algas, plantas, animales, bacterias y hongos). Los biopolímeros ahora se pueden combinar con moléculas sintéticas, afectando su elasticidad y flexibilidad (Rodríguez G. et al., 2020).

Los biopolímeros son una alternativa más sostenible y respetuosa con el medio ambiente en comparación a los polímeros sintéticos, ya que estos son biodegradables y renovables (Ferreira,

2021). Los biopolímeros basados en recursos renovables son de creciente interés no solo en la industria del plástico, sino también en la sociedad en general. Los biopolímeros son de gran importancia en biología, medicina, industria alimentaria y otras industrias. Además, son un foco importante en la búsqueda de alternativas sostenibles a los polímeros sintéticos en aplicaciones como envases de alimentos y materiales biodegradables (Valero. V et al., 2013).

Los biopolímeros se pueden clasificar según su fuente (figura 1), de las cuales se analizarán los biopolímeros más importantes del mercado, divididos en tres subgrupos: Polímeros basados en recursos renovables (almidón y celulosa), polímeros biodegradables basados en monómeros bioderivados (aceites vegetales y ácido láctico) y biopolímeros sintetizados por microorganismos (polihidroxicanoatos (PHA)) (Valero. V et al., 2013).

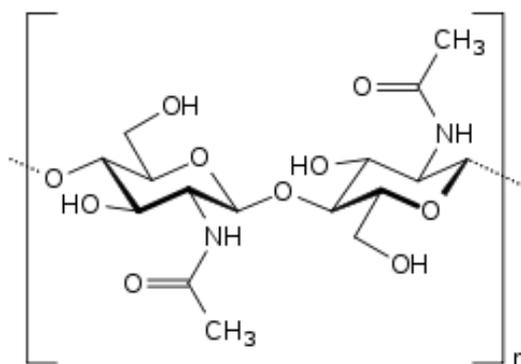


**Figura 1.** Clasificación de los biopolímeros. Adaptado de Biopolímeros: avances y perspectivas (Valero. V et al., 2013).

### 2.2.3 Quitina

La quitina se encuentra en la naturaleza como microfibrillas cristalinas ordenadas que forman componentes estructurales en el exoesqueleto de artrópodos o en las paredes celulares de hongos y levaduras. También es producido por otros organismos vivos en los reinos inferiores (plantas y animales). A pesar de la presencia generalizada de quitina, hasta ahora las principales fuentes comerciales de quitina han sido el cangrejo y cáscaras del camarón (Cusihuamán Noa, 2017).

El nombre sistemático de la quitina es  $\beta(1-4)-2\text{-acetamido}-2\text{-desoxi}-D\text{-glucosa}$ . La quitina es completamente insoluble en agua y medios ácidos. En la figura 2 se muestra su estructura química (Lárez Vásquez, 2003).



**Figura 2.** Unidad repetitiva de la quitina. De Fuente Láres Vásquez (2003).

#### 2.2.4 Quitosano

El quitosano es un mucopolisacárido lineal catiónico formado por desacetilación de quitina. El quitosano no es de origen animal, pero se obtiene fácilmente del exoesqueleto de crustáceos como camarones, cangrejos y langostinos mediante desacetilación alcalina de la quitina. La eliminación del grupo acetilo de la cadena molecular de quitina deja un grupo amino en la cadena, especialmente el carbono C-2 del anillo de glucopiranososa durante el proceso de desacetilación de la quitina. Sin embargo, ni la quitina ni el quitosano están 100 % acetilados o 100 % desacetilados y ambos existen como copolímeros. Por tanto, la diferencia entre quitina y quitosano es el contenido de acetilo del copolímero. El grado de acetilación se refiere al número de unidades de N-acetil-D-glucosamina, y cuando el grado de acetilación supera el 50 %, el copolímero se denomina quitina. Cuando predomina la D-glucosamina (grupos amino) (>5 %), el copolímero se denomina quitosano (Cusihuamán Noa, 2017).

##### 2.2.4.1 Propiedades físicas y químicas

Este polímero natural es el único polisacárido alcalino presente en la naturaleza ya que otros son de naturaleza, neutro o ácida. Este material es inocuo, no tóxico y tiene dentro de sus

características más sobresalientes su alta biodegradabilidad por el hecho de que se descompone en productos inofensivos como azúcares que son absorbidos por el cuerpo, las propiedades físicas y químicas de este biopolímero depende de factores como el pH, peso molecular, grado de ionización y solubilidad.

Una de las propiedades más notorias de la quitina y su quitosano derivado, es que son biomateriales tan naturales que pueden satisfacer una variedad de necesidades en los campos biomédicos, porque sus propiedades biológicas, físicas y químicas pueden controlarse y diseñarse en condiciones de procesamiento incluso leves, como temperaturas moderadas, presión atmosférica (Cusihuamán Noa, 2017; Chung y Chen, 2008).

Una desventaja que presenta este material es su incapacidad de disolverse en agua, en soluciones básicas o solventes orgánicos, la baja solubilidad a pH mayor a 7, se debe a que el grupo amino no se encuentra protonado en este medio, por otro lado, efecto contrario sucede cuando se adiciona a algunos ácidos como el ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido láctico y principalmente ácido acético. La biodegradabilidad y actividad antimicrobiana hacen a este material ideal para la elaboración de películas utilizadas en la industria alimenticia y biomédica (Espinoza et al., 2020).

#### **2.2.4.2 El grado de acetilación**

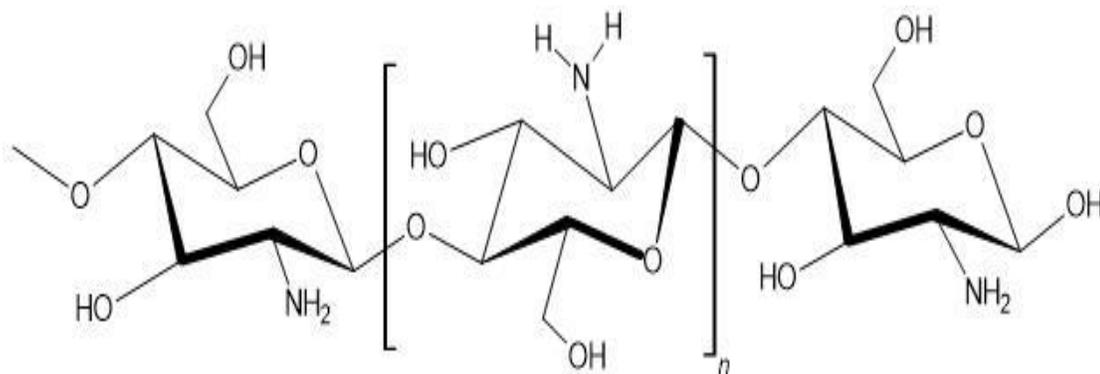
El grado de acetilación se refiere al número de unidades de N-acetil-D-glucosamina y cuando es superior al 50 %, el copolímero se denomina quitina. Cuando la D-glucosamina (grupos amino) son predominantes (>50 %), el copolímero se denomina quitosano (Ambalangodage y Mauch, 2011; Chung y Chen, 2008). El grado de desacetilación es importante al momento de realizar la caracterización a este polímero, debido a que influye en la biodegradabilidad, solubilidad en soluciones ácidas, hinchamiento en agua, actividad inmunológica, bioactividad y biocompatibilidad (López Calvache, 2014).

### 2.2.4.3 Aplicaciones generales

El quitosano es un biopolímero que tiene múltiples aplicaciones en la ciencia de los alimentos por ejemplo es utilizado por sus propiedades antioxidantes y nutracéuticos, emulsionantes, espesantes y estabilizantes, membranas de envasado e inmovilización de enzimas, se utiliza en el tratamiento de aguas residuales ya que actúa como floculante en la remoción de partículas coloidales y aceites capturando los metales pesados y otros componentes químicos como los pesticidas, en la agricultura se utiliza como biopesticida (controlador de plagas), así mismo regula el crecimiento de las plantas mejorando la disposición de nutrientes, suele ser utilizado como recubrimiento de semillas para su conservación y almacenamiento. De la misma manera, tiene una amplia gama de usos en el campo y aplicaciones médicas, biomédicas y farmacéuticas como anticoagulantes, fabricación de vendajes, sistemas de administración de fármacos y terapia génica, se usa dentro de la fabricación de sensores para la detección de glucosa en la sangre humana (Espinoza C y et al., 2020; Khayria y et al., 2017).

### 2.2.4.4 Estructura del quitosano

El quitosano, un derivado desacetilado de la quitina, es un prometedor compuesto no tóxico, biodegradable y biocompatible compuesto de unidades de N – acetil – D – glucosamina y D – glucosamina unidas por enlaces  $\beta - (1 - 4)$  (figura 3) (Khayria et al., 2017) .



**Figura 3.** Unidad repetitiva del quitosano.

### **2.2.5 Películas reforzadas con plastificantes**

Las películas de quitosano reforzadas con plastificantes han traído gran interés en el mercado, puesto que estos materiales generalmente mejoran la flexibilidad y las propiedades mecánicas de las películas, algunas de sus funciones son para recubrir, retardar la pérdida de humedad, disminuir el crecimiento microbiano en la superficie y evitar su oxidación, se ocupan diversos polioles como el glicerol, xilitol, sorbitol y maltitol, así como monosacáridos, líquidos y sus derivados se usan como plastificantes de este biopolímero (López Calvache, 2014; Espinoza C et al., 2020).

### **2.2.6 Películas reforzadas con nanopartículas metálicas**

Además de los plastificantes, existen estudios recientes que hablan sobre la incorporación de nanopartículas metálicas en compuestos a base de quitosano, por ejemplo: La incorporación de NP de Ag (Lin et al., 2015),  $TiO_2$  (Lian et al., 2016), ZnO (Flores Hernández et al., 2020), estas nanopartículas han sido de gran estudio en los últimos años gracias a que mejoran considerablemente las propiedades del material al cual se incorporen, se han estudiado ampliamente como refuerzo en matrices poliméricas para obtener materiales compuestos (Espinoza C et al., 2020; Lian et al., 2016).

Existen tres métodos de obtención de nanopartículas, los métodos físicos como las tecnologías en aerosol, ablación láser, campos ultrasónicos, etc. Los métodos químicos, que se basan en el uso de disolventes orgánicos, agentes reductores y pasivamente para producir NP. Finalmente, se encuentran los métodos biológicos, donde se emplean microorganismos o extractos de plantas para la obtención de nanopartículas, siendo considerado como un método alternativo y sustentable para la síntesis de estos materiales (Espinoza et al., 2020).

Chung, Y.-C. y Chen, C.-Y. (2008), estudiaron las características antibacterianas y actividad del quitosano soluble en ácido, utilizando ácido acético, mientras que Poverenov et al. (2014), estudiaron las películas compuestas de gelatina y quitosano y recubrimientos comestibles para

mejorar la calidad de los productos alimentarios por medio de formulaciones capa a capa. Jovanović, Klaus, y Nikšić (2016), por su parte, estudiaron la actividad antibacteriana de recubrimientos de quitosano preparados con ácido acético o láctico, así como películas compuestas de quitosano-gelatina preparadas con aceites esenciales, evaluadas en muestras de rábano negro, como resultado el recubrimiento de quitosano preparado con ácido acético mostró la actividad antibacteriana más eficaz. Cusihamán Noa (2017), sintetizó quitosano a base de exoesqueletos de camarón para obtener O – Carboximetilquitosano (O – CMQ).

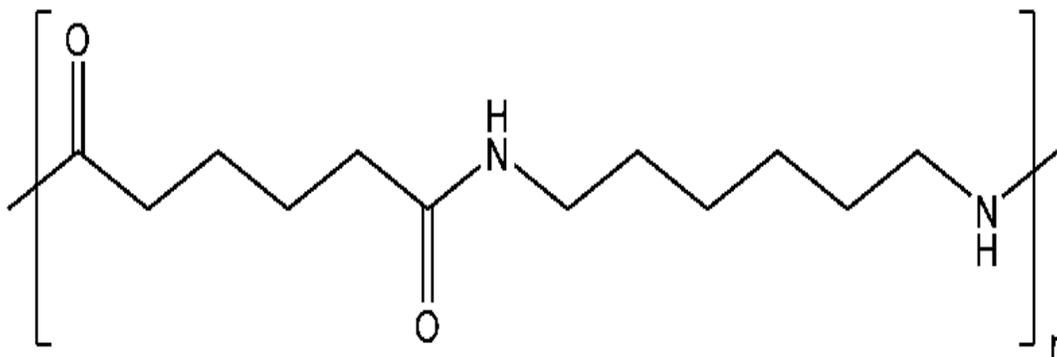
Algunos autores como (Abdel-Gawad et al., 2016), investigaron la producción de quitosano a partir de hongos, recuperaron quitosano de la biomasa de *Aspergillus niger* utilizando diferentes condiciones de desproteización alcalina y evaluaron el diseño experimental. Además, demostraron buenas capacidades estabilizadoras de emulsiones con diferentes aceites vegetales. Los resultados sugieren que los micelios fúngicos pueden usarse como una fuente prometedora de quitosano con importantes propiedades fisicoquímicas adecuadas para diversas aplicaciones, como las industrias alimentaria, farmacéutica y cosmética.

### **2.2.7 Nylon 6,6**

El nylon 6,6 es una poliamida alifática semicristalina, cuyas ventajas son un bajo coeficiente de fricción, una alta resistencia a la fatiga y una alta resistencia a una amplia gama de productos químicos, aceites y combustibles. Es un polímero de ingeniería importante, utilizado en un amplio espectro de aplicaciones, por ejemplo, en la industria automotriz, de la construcción, del transporte y otras industrias (Manas et al., 2018).

El nylon 6,6 (figura 4) es una poliamida sintetizada por la reacción del ácido adípico y la hexametilendiamina. Tiene una estructura lineal con unidades repetidas de  $-\text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} -$ . El nylon 6,6 tiene una alta resistencia a la tracción, a la abrasión y a los productos químicos, lo que lo hace adecuado para una amplia gama de aplicaciones como textiles, piezas de automóviles y componentes eléctricos. También se utiliza para fabricar

nanofibras y compuestos con otros materiales como el óxido de grafeno y el óxido de zinc (Dawelbeit y Yu, 2021).



**Figura 4.** Estructura nylon 6,6. De Polymer Science Learning Center, <https://pslc.ws/macrog/nylon.htm>.

Los estudios realizados por Alikhani, Sharifzadeh, y Khoramishad (2020), probaron el efecto de la hibridación de compuestos poliméricos reforzados con fibra de vidrio en nylon 6, mejorando las propiedades físicas y mecánicas de los compuestos. Empleando el método de curado ultravioleta y pultrusión térmica para fabricar el polímero reforzado con materiales como fibra de vidrio y varillas compuestas híbridas hechas con diferentes porcentajes en volumen de fibras de nylon 6,6 a distintas temperaturas.

De la misma manera Subodh et al. (2021) utiliza la síntesis de nanofibras ultrafinas de ZnO, nanofibras de nylon 6,6 y nanofibras de carbono mediante el método de electrohilado, para sus posibles aplicaciones en la industria aeroespacial, debido a sus propiedades para mejorar la resistencia mecánica, por su estabilidad química y al calor.

### 2.2.7.1 Propiedades físicas y químicas del nylon 6,6

El nylon 6,6 tiene múltiples propiedades físicas y químicas que lo hacen adecuado para una variedad de aplicaciones. Sus propiedades físicas incluyen alta resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión y resistencia química. El nylon 6,6 también es conocido por su estabilidad térmica y estabilidad dimensional. Sus propiedades químicas incluyen resistencia a

álcalis, ácidos y disolventes orgánicos, su alta resistencia mecánica, lo hace un material versátil con usos en muchas industrias (Doles,2018; Subodh et al., 2021).

### **2.2.7.2 Aplicaciones**

Algunos componentes eléctricos y electrónicos son de nylon debido a sus propiedades aislantes eléctricas, se utiliza en la fabricación de conectores, interruptores y aisladores, en componentes industriales se emplea en la producción de engranajes y otros componentes mecánicos también se utiliza en componentes automotrices como líneas de combustible, cubiertas de motores, engranajes, etc.

### **2.2.8 Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)**

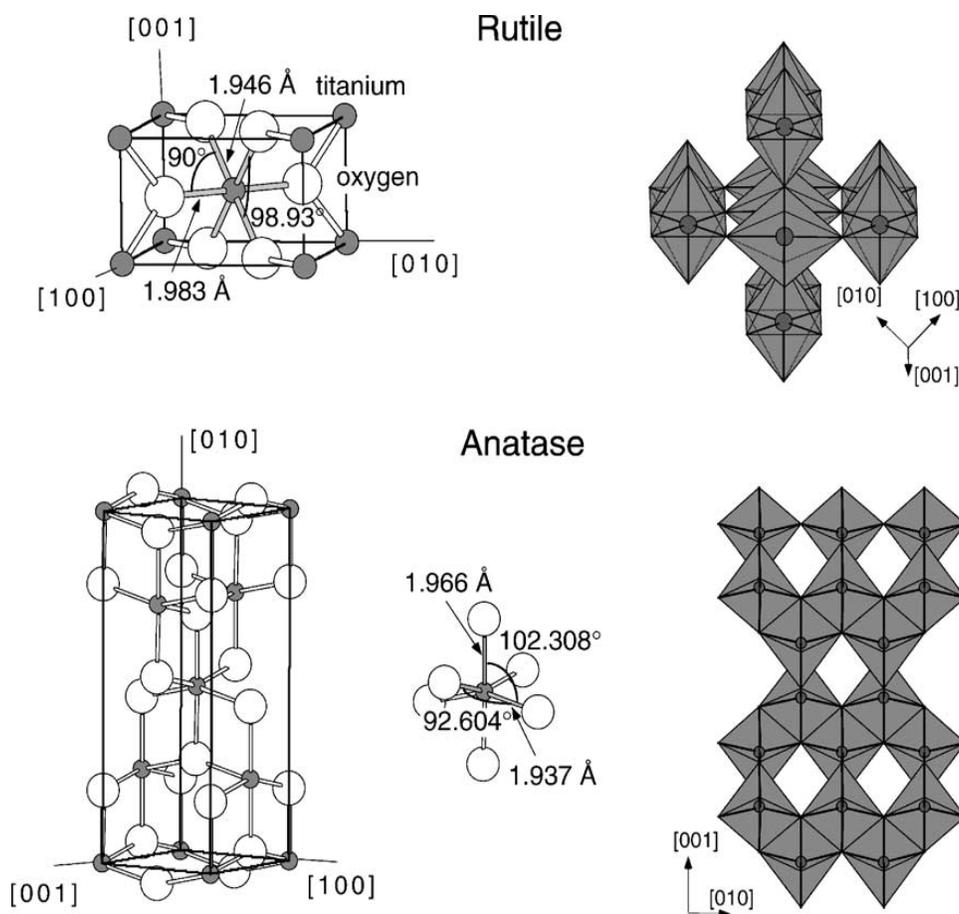
El titanio es un metal altamente reactivo cuando es expuesto a la atmósfera y presenta una fuerte afinidad con el oxígeno formando una capa de óxido, siendo el primer óxido en formarse el monóxido de titanio y pasando después por Ti<sub>6</sub>O, Ti<sub>3</sub>O, Ti<sub>2</sub>O, TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, hasta el dióxido de titanio TiO<sub>2</sub>, el cual se adhiere fuertemente a la superficie del sustrato de titanio (Castellar Ortega et al., 2020).

#### **2.2.8.1 Las tres estructuras cristalinas del TiO<sub>2</sub> (morfología)**

El dióxido de titanio cristaliza en 3 estructuras principales como son: Rutilo, anatasa como estructuras tetragonales y brookita como estructura romboédrica; la fase anatasa y brookita son metaestables, mientras que el rutilo es la fase más estable y con mayor dureza, debido a sus propiedades particulares la fase anatasa podría considerarse para aplicaciones tecnológicas, como recubrimientos duros (Pacheco et al., 2014).

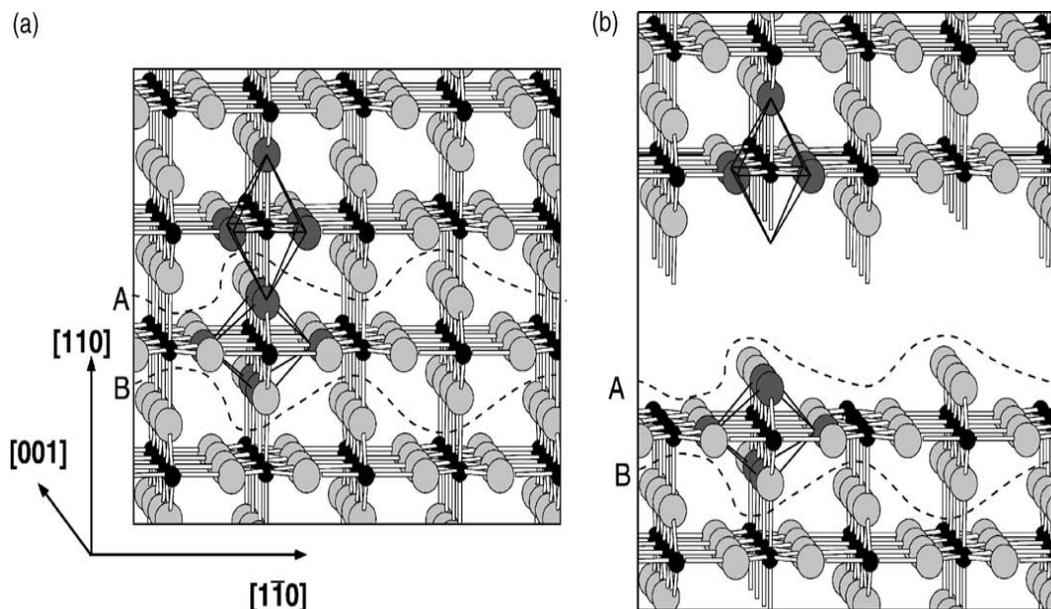
La fase anatasa es la fase más activa para aplicaciones fotocatalíticas, mientras que la fase rutilo es más estable y tiene un índice de refracción más alto. La fase de brookita es menos común y tiene una densidad mayor que las otras dos fases. La fase cristalina del TiO<sub>2</sub> se puede determinar mediante diversas técnicas, como la difracción de rayos X (DRX) y la espectroscopia Raman (Rufai et al., 2020).

En las estructuras rutilo y anatasa del  $\text{TiO}_2$ , se puede observar su bloque de construcción básico, consiste en un átomo de titanio rodeado por seis átomos de oxígeno en una configuración octaédrica más o menos distorsionada. En cada estructura, los enlaces entre el titanio y los átomos de oxígeno en las aspas del octaedro son ligeramente más largos. En la anatasa se observa una desviación considerable del ángulo de enlace de  $90^\circ$ . En el rutilo, los octaedros vecinos comparten una esquina a lo largo de las direcciones de tipo  $[1\ 1\ 0]$  y se apilan con sus ejes largos alternados en  $90^\circ$  (véase la figura 5 y 6). En la anatasa los octaedros que comparten una esquina forman planos  $[0\ 0\ 1]$ . Están conectados por sus aristas con el plano de octaedros situado por debajo. En las tres estructuras de  $\text{TiO}_2$ , el apilamiento de los octaedros da lugar a átomos de oxígeno triplemente coordinados (Diebold U. , 2003) (Castellar Ortega et al., 2020).



**Figura 5.** Estructuras a granel del rutilo y la anatasa. La celda unitaria tetragonal del rutilo tiene las dimensiones,  $a = b = 4.587 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.953 \text{ \AA}$ , y la de la anatasa  $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.502 \text{ \AA}$ .

y a la derecha se muestra el apilamiento de los octaedros en ambas estructuras. Del artículo “The surface science of titanium dioxide” (Diebold U. , 2003).



**Figura 6.** (a) Modelo de bola y palo de la estructura cristalina del rutilo (b) El cristal se “corta” a lo largo de la línea A. Se rompe el mismo número de enlaces  $Ti \rightarrow O$  y  $O \rightarrow Ti$  y la superficie se autocompensa. Del artículo “The surface science of titanium dioxide” (Diebold U. , 2003).

### 2.2.8.2 Propiedades químicas del $TiO_2$

El titanio presenta un alto punto de fusión, lo mismo que el punto de ebullición, 1668 °C y 3660 °C respectivamente. Se auto pasiva (es decir genera una película protectora de manera natural) y es altamente resistente a la corrosión, especialmente ácidos minerales y orgánicos, al agua de mar, al ácido clorhídrico, al ácido sulfúrico diluido y a las soluciones de cloro, pero con una alta reactividad química a altas temperatura. No obstante, el titanio muestra una alta reactividad con elementos como el oxígeno, el nitrógeno, hidrógeno y el carbono (Castellar Ortega et al., 2020). Una de sus propiedades químicas que lo hacen útil para diferentes aplicaciones es su actividad fotocatalítica, es decir, el  $TiO_2$  es un fotocatalizador popular debido a sus propiedades ópticas y electrónicas únicas (Rufai et al., 2020), además que posee tres estructuras cristalinas, anatasa,

rutilo y brookita, las cuales se pueden determinar con diversas técnicas como difracción de rayos X, y la espectroscopia Raman (Mlu y Dinischiout, 2021). Una de sus propiedades que es utilizada es su comportamiento óptico, que se puede investigar utilizando técnicas como la espectroscopia de reflectancia UV-Vis (Aravind et al., 2021).

### **2.2.8.3 Propiedades físicas del dióxido de titanio**

Una de sus propiedades físicas importantes es su alta constante dieléctrica, lo que significa que se adhiere fuertemente a otras sustancias, como titanio, debido a las fuerzas de van der Waals, generando una buena resistencia al ataque químico (Castellar Ortega et al., 2020).

El óxido de titanio proporciona resistencia a la corrosión, a las altas temperaturas y propiedades mecánicas. Se usa como biomaterial debido a su alta resistencia a la corrosión por la formación de una capa de óxido.

### **2.2.8.4 Aplicaciones del $\text{TiO}_2$**

El dióxido de titanio se utiliza en catálisis heterogénea, como fotocatalizador, en celdas solares, para la producción de hidrógeno y energía eléctrica, como sensor de gas, pigmento blanco (por ejemplo, en pinturas y productos cosméticos), recubrimiento protector contra la corrosión, en cerámica, dispositivos eléctricos como varistores, en la salud, en los implantes de huesos y en aplicaciones en baterías de Litio (Castellar Ortega et al., 2020), es importante en ciencias de la tierra, como material espaciador en sistemas magnéticos, además de aplicaciones en nanoestructura de Li en baterías y dispositivos electrónicos (Diebold D. , 2003).

El titanio y sus aleaciones han sido ampliamente utilizados, en el área aeroespacial, química, en el campo energético, en la industria biomédica entre otros, principalmente por sus características de resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, alto grado de biocompatibilidad entre otros aspectos. Por lo tanto, el titanio se usa como biomaterial debido a su alta resistencia a la corrosión por la formación de una capa de óxido, como es el caso del dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$  (Castellar Ortega et al., 2020).

El pigmento de  $\text{TiO}_2$  se utiliza prácticamente en todo tipo de pinturas debido a su alto índice de refracción. Las propiedades del  $\text{TiO}_2$  desempeñan aplicaciones como, la degradación fotocatalítica del aglutinante en las pinturas que resulta un problema importante para la industria de la pintura. El  $\text{TiO}_2$  no es tóxico, es seguro y puede dispersarse fácilmente. En estado puro, también se utiliza como aditivo alimentario, en productos farmacéuticos y en productos cosméticos.

Por desgracia, el  $\text{TiO}_2$  tiene un bajo rendimiento cuántico para la conversión fotoquímica de la energía solar. Se ha demostrado que el uso de suspensiones coloidales con la adición de moléculas de colorante mejora la eficiencia de las celdas solares y ha llevado a los convertidores fotoelectroquímicos basados en  $\text{TiO}_2$  al terreno de la competitividad económica (Diebold D, 2003). Del mismo modo, las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  encuentran aplicaciones en el ámbito medioambiental, como la depuración del aire y el tratamiento de agua residuales (Castellar Ortega et al., 2020).

### **2.2.9 Hibiscus rosa-sinensis**

*Hibiscus rosa-sinensis* es una especie vegetal que se ha utilizado ampliamente en la medicina tradicional debido a su alta concentración de fitoquímicos (figura 7). Todas sus partes contienen numerosos compuestos químicos, como flavonoides, taninos, terpenoides, antocianinas, saponinas, alcaloides ciclopeptídicos y vitaminas. Más interesante aún, las raíces de esta planta contienen glucósidos, taninos, fitoesteroles, aceites fijos, grasas, flavonoides, saponinas, gomas y mucílagos. Las hojas contienen alcaloides, glucósidos, azúcares reductores, grasas, resinas y esteroides. El tallo contiene otros compuestos químicos, como  $\beta$  – sitosterol, acetato de teraxerilo, ácidos estercúlico cíclico y malválico. Finalmente, las flores contienen riboflavina, tiamina, apigenidina, ácido oxálico, ácido cítrico, quercetina, niacina, pelargonidina y ácido ascórbico. Esta especie tiene una amplia variedad de aplicaciones farmacológicas, como antimicrobiana, antioxidante, antidiabética, antiinflamatoria, antihipertensiva, antifertilidad, antifúngica,

anticancerígena, promotora del crecimiento del cabello, antihiperlipidémica, reproductiva, neuroconductual, antidepresiva, y actividades antipiréticas (Amtaghri et al., 2023).

Por ejemplo, Jian-Min (2009), estudió los caracteres espectrales y propiedades fisicoquímicas, los resultados mostraron que el componente clave del pigmento en las flores de *Hibiscus rosa-sinensis* es la antocianina. El pigmento de las flores de *Hibiscus rosa-sinensis* es soluble en agua, su estabilidad se ve muy afectada por los diferentes pH, el pigmento es sensible a la luz del día y posee una buena estabilidad al calor.



**Figura 7.** Hibiscus Rosa-Sinensis imágenes tomadas de plantslive.

Otra de sus características importantes es su tolerancia a la salinidad del suelo. Nofal, Khalafallah, Shahin, y Montasser (2021), estudiaron el papel de la magnetita en la producción de los efectos nocivos de la mezcla de sales  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$  que afectan el crecimiento y la calidad de los trasplantes de hibisco chino, sus resultados mostraron que, una mayor concentración de magnetita en el suelo salino mejora el crecimiento de los trasplantes de *Hibiscus rosa-sinensis*. Además, una de las características sobresalientes y usos esenciales de las flores *Hibiscus rosa-sinensis* se basa en su potencial como fuente de energía, pues las flores suelen contener generalmente saponinas, flavonoides y también un alto contenido en biopolímeros a modo de polisacáridos en forma de mucílago. Estos ingredientes se pueden formular con el agente espesante Carbopol-940 para procesarlos en combustible de gel de esterno (Kartika et al., 2021).

### **2.2.10 Síntesis verde de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> usando extractos de plantas**

Utilizando extractos de plantas. Las biomoléculas presentes en los extractos (antioxidantes, terpenoides, flavonoides, ácidos fenólicos, glucósidos, proteínas y vitaminas) actúan como tensoactivos y agentes reductores, aumentando la estabilidad de las nanopartículas resultantes. La síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se realiza mediante varios métodos químicos, como la coprecipitación el método sol-gel, los métodos hidrotermales, spray-pirolisis, microemulsiones, reducción química, métodos químicos y electroquímicos, etc., sin embargo, estos métodos presentan algunas desventajas, requieren técnicas e instrumentación sofisticadas, además utilizan reductores tóxicos que pueden resultar peligrosos para la salud y el medio ambiente (Hernández, 2022).

Anteriormente, la síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> utilizando plantas como camelia sinensis (té verde) fueron reportadas por Hernández (2022); mientras que Paskalis Sahaya, Arul y Thiyagarajan (2014), utilizaron Hibiscus-rosa-sinensis. Otros autores que trabajaron con síntesis verde de TiO<sub>2</sub> a partir de extractos naturales fueron: Senthamara et al. (2020) quienes prepararon nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> mediante una ruta verde utilizando extractos de frutas derivados de piña, naranja y uvas como agentes reductores. La fase anatasa de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> preparadas lo confirmaron mediante el patrón de difracción de rayos X y el análisis Raman, respectivamente.

Además, Ashwini, Sabari y Anchana (2021), sintetizaron nanopartículas de TiO<sub>2</sub> a partir del extracto de la flor de Hibiscus-rosa-sinensis utilizando el método de síntesis verde. Las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> obtenidas se caracterizaron mediante difractómetro de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), EDAX y FTIR respectivamente.

### **2.2.11 Síntesis verde**

La "síntesis verde" se refiere a un enfoque de la química y la ingeniería química que busca desarrollar procesos y productos químicos de manera sostenible y respetuosa con el medio

ambiente, utilizando compuestos obtenidos de fuentes naturales, uno de sus beneficios es la extracción de compuestos activos y bioactivos (antioxidantes o antimicrobianos), este último obtenido de las plantas y otros organismos naturales. El objetivo principal de la síntesis verde es reducir o eliminar la generación de sustancias tóxicas, residuos peligrosos y emisiones nocivas durante la síntesis de productos químicos y materiales.

La síntesis verde actualmente muestra una alternativa amigable, no tóxica y de bajo costo. Así mismo, ha resultado de gran interés sintetizar nanopartículas con polímeros como estabilizador, ya que sus propiedades pueden ser modificadas o mejoradas por la presencia de estos agentes estabilizadores, influyendo el control del tamaño y la forma de los nanomateriales (Hernández, 2022).

Algunos autores que han trabajado con síntesis verde de nanopartículas utilizando extractos de plantas fueron Rufai, Chandren, y Basar (2020), quienes utilizaron extractos de hojas de *Deinbollia pinnata*: Las nanopartículas de  $TiO_2$  se prepararon utilizando extractos de hojas de *Deinbollia pinnata* obtenidos con diferentes disolventes (n-hexano, acetato de etilo y etanol) con diferentes polaridades. Los extractos actuaron como agente reductor, mientras que el isopropóxido de titanio como precursor y el agua como disolvente. El  $TiO_2$  sintetizado consistió en una fase anatasa de alta pureza, con un tamaño de cristalito promedio en el rango de 19 a 21 nm.

### **2.2.12 Electrohilado**

El electrohilado se utiliza ampliamente para elaborar nanofibras ultrafinas a partir de polímeros como nylon-6,6, polivinilpirrolidona, poliacrilonitrilo, etc. Se han realizado aplicaciones basadas en dichas fibras, específicamente su uso como refuerzo en el desarrollo de nanocompuestos (Huang et al., 2003).

El proceso de electrohilado permite obtener fibras por medio de estiramiento coaxial de una solución viscoelástica estas fibras poseen diámetros que van de las submicras a los nanómetros,

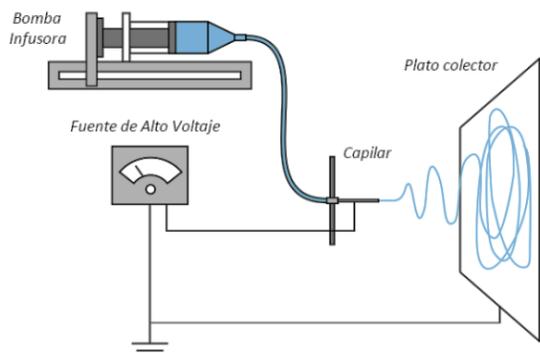
rangos en los que es posible encontrar características únicas, entre las que se encuentran: área superficial muy grande en relación con el volumen (en el caso de las nanofibras, esta relación puede ser un aproximado de 10<sup>3</sup> veces más que una microfibras), flexibilidad en la superficie, alta porosidad, poros interconectados y un rendimiento mecánico superior comparado con otras formas ya conocidas del material, estas características hacen de las nanofibras, óptimos candidatos para una variedad de aplicaciones, entre ellas: ingeniería de tejidos, textiles, elementos para cubrir heridas, medios de filtración, membranas especiales y diversas aplicaciones médicas tales como reemplazo de huesos, implantes dentales, sistemas de liberación de fármacos, injertos vasculares, vasos sanguíneos artificiales entre otros (Duque et al., 2012).

El estirado es un proceso similar al hilado en seco en la industria de la fibra, que puede producir una por una nanofibras individuales muy largas. Sin embargo, sólo un material viscoelástico que pueda sufrir fuertes deformaciones y al mismo tiempo sea lo suficientemente cohesivo como para soportar las tensiones desarrolladas durante la tracción puede convertirse en nanofibras mediante estirado. El proceso lleva un período de tiempo relativamente largo para transferir el polímero sólido al colector. Es una estrategia relativamente simple y de bajo costo producir nanofibras continuas a partir de soluciones o masas fundidas de polímeros (Duque et al., 2012; Inagaki y Kang, 2014).

#### **2.2.12.1 Montaje**

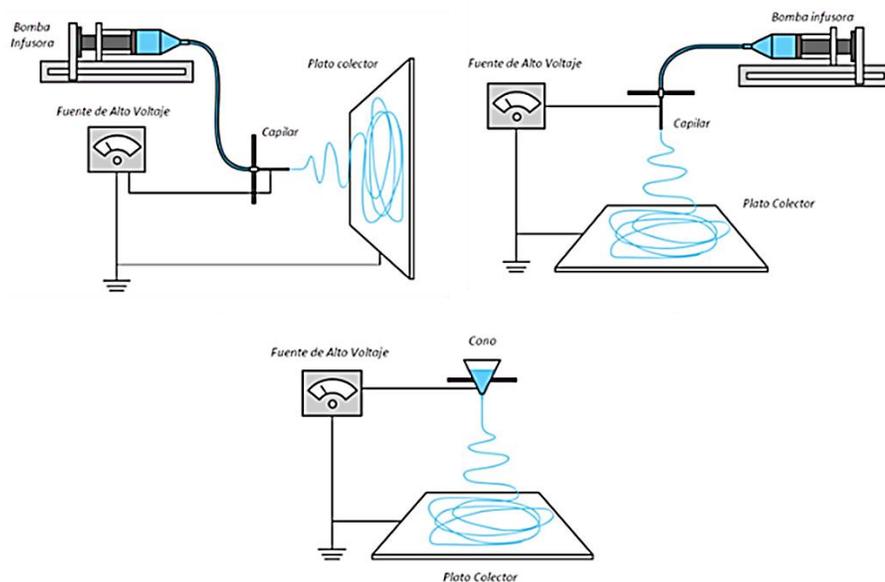
El sistema de electrohilado consta de un capilar de pequeño diámetro a través del cual debe ser expulsada la solución polimérica (aguja, cono, etc.), una pantalla colectora metálica y una fuente de alto voltaje (para crear un haz de solución polimérica o fundido cargado eléctricamente), esta última compuesta por dos electrodos; los cuales deben conectarse uno en el lugar de salida de la solución (aguja metálica) y otro directamente al plato colector (lámina de metal conductor, sistema rotativo, etc.) donde se depositaran las fibras. Antes de llegar a la rejilla colectora el haz

de solución se evapora o solidifica, y se recoge como una red interconectada de pequeñas fibras, como se muestra en la figura 8 (Duque et al., 2012; Huang et al., 2003).



**Figura 8.** Ensamble del sistema de electrohilado. De Electrospinning: La era de las nanofibras (Duque et al., 2012).

La técnica puede ser desarrollada de forma horizontal o vertical según se desee (figura 9).



**Figura 9.** Diversos ensambles de la técnica de electrospinning. De Electrospinning: La era de las nanofibras (Duque et al., 2012).

El principal inconveniente al trabajar en posición vertical es la posible salida de gotas de solución desde el capilar hacia el plato colector, las cuales pueden caer sobre las fibras depositadas

haciendo defectuosa la superficie de estas e interrumpiendo el proceso. Para impulsar la solución a través del capilar puede utilizarse una bomba de infusión; si se trabaja de forma horizontal con cono como capilar, la salida de la solución puede estar determinada por la fuerza de gravedad ligada a la viscosidad de la solución (Duque et al., 2012).

### **2.2.13 Inmersión**

El método de inmersión o Dip-Coating es utilizado para la obtención de monocapas o multicapas delgadas. Es un método que permite la formación de películas delgadas para diferentes espesores sobre un sustrato. El método involucra la inmersión de un sustrato en un reservorio de solución durante un corto periodo de tiempo, de manera que se asegure que el sustrato se moje totalmente y luego sea retirado de la solución. Después de que el solvente se haya evaporado, queda una película uniforme depositada sobre la superficie del sustrato (Leal et al., 2011).

El recubrimiento por inmersión es un proceso simple para depositar una fina película de solución sobre un plato, cilindro o superficie irregular (objeto con forma). El hecho de que la geometría de los sustratos puede variar ampliamente es una característica distintiva del recubrimiento por la técnica de inmersión (Yimsiri y Mackley, 2006).

### **2.2.14 Acero al carbono 1018**

El Instituto Americano del Hierro y el Acero o “AISI” por sus siglas en inglés, describen al acero al carbono 1018, como “una aleación de carbono con alto contenido de manganeso que ofrece una mejor maquinabilidad que otros aceros con bajo contenido de carbono” contiene un bajo porcentaje de carbono, la composición química estándar del acero al carbono está especificada en la tabla 3 (AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE (AISI), 2023), y sus propiedades se presentan en la tabla 4.

**Tabla 3.** Composición química del acero al carbono 1018, adaptado de: AISI.

Elemento	Contenido (%)
Carbono (C)	0.14 – 0.20
Hierro (Fe)	98.81 – 99.26
Manganeso (Mn)	0.60 – 0.90
Fósforo (P)	≤ 0.040 %
Azufre (S)	≤ 0.050 %

**Tabla 4.** Propiedades físicas del acero al carbono 1018, adaptado de AISI.

Propiedad	Valor	
Densidad	7.87 g/cm <sup>3</sup>	
Resistencia eléctrica	0 °C (32 °F)	0.0000159 Ω – cm
	100 °C (121 °F)	0.0000 Ω – cm
	200 °C (392 °F)	0.0000293 Ω – cm

El acero al carbono 1018 es un tipo de acero de bajo contenido de carbón que se utiliza comúnmente en la fabricación de piezas de maquinaria, herramientas y equipos. Algunas de sus principales características generales que los hacen adecuados para su uso en la industria son su gran resistencia mecánica, lo que se usa en aplicaciones que requieren alta resistencia y dureza, buena soldabilidad pues los aceros al carbón son fáciles de soldar y pueden unir diferentes procesos de soldadura. Además, poseen baja resistencia a la corrosión, lo que los hace inadecuados para su uso en ambientes corrosivos. En tales casos, se requiere un tratamiento de superficie adicional para proteger el acero contra la corrosión.

Algunos autores como Marín Velásquez y Arriojas Tucuyo (2020), han estudiado el efecto de la mezcla de aceites Anacardium occidentale y Cocos nucifera en gasoil sobre la velocidad de corrosión de acero al carbono en solución salina.

Mientras que la evaluación de cúrcuma como inhibidor de la corrosión del acero al carbono 1018 realizada por Jiménez et al. (2022), estudió la afectación del ambiente sobre la corrosión del acero al bajo carbón en una región tropical de la zona central de Costa Rica, con el objetivo de establecer la variación de la velocidad de corrosión en función del ángulo de exposición (Jiménez Salas et al., 2022). Los estudios anteriores sugieren que la corrosión en acero al carbono puede ser inhibida mediante diferentes tratamientos, como mezclas de aceites, extractos de plantas y otros inhibidores. La corrosión en acero al carbono puede verse afectada por factores ambientales como la humedad y la presencia de contaminantes atmosféricos.

### **2.2.15 Corrosión**

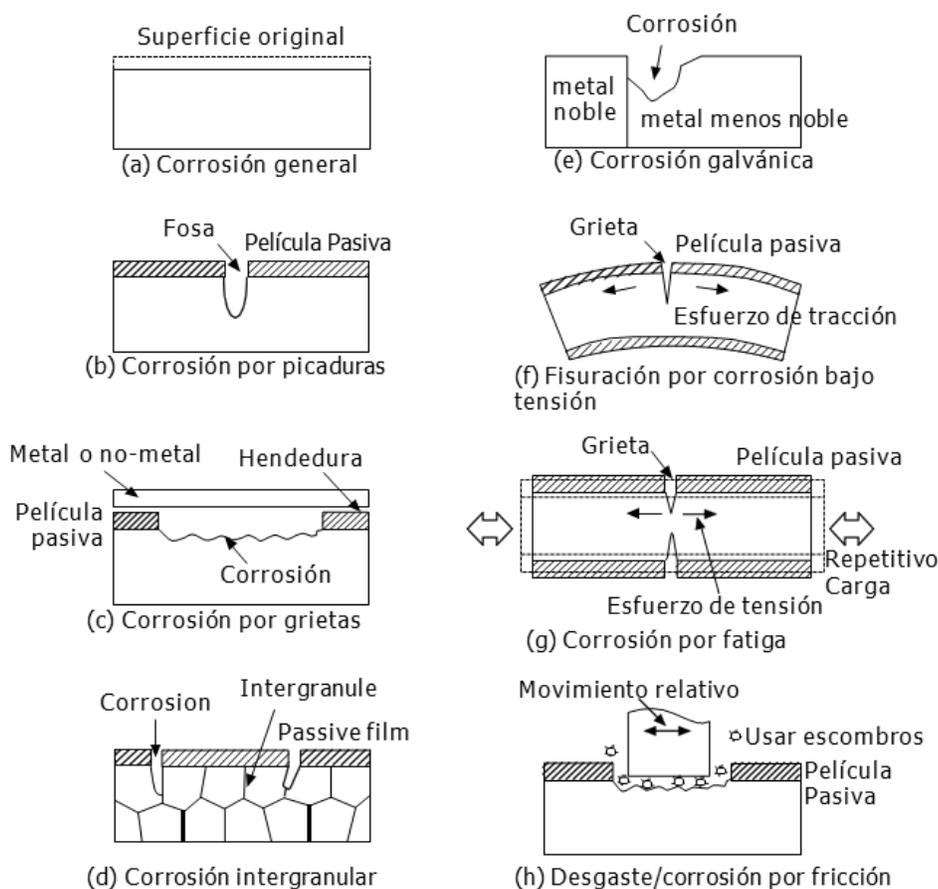
En un medio acuoso la corrosión es de naturaleza electroquímica; este fenómeno denota la existencia de una zona anódica, una zona catódica y un electrolito, por lo que resulta necesario la presencia de estos tres elementos para que el proceso pueda presentarse (Maldonado Rivas et al., 2022). Los metales puros y las aleaciones reaccionan química/electroquímicamente con un medio corrosivo para formar un compuesto estable, en el que se produce la pérdida de metal. El compuesto así formado se denomina producto de corrosión y la superficie del metal se corroe. La corrosión implica el movimiento de iones metálicos hacia la solución en áreas activas (ánodo), el paso de electrones del metal a un aceptor en áreas menos activas (cátodo), una corriente iónica en la solución y una corriente electrónica en el metal. El proceso catódico requiere la presencia de un aceptor de electrones como oxígeno o agentes oxidantes o iones de hidrógeno (Raja y Sethuraman, 2008).

### **2.2.16 Tipos de corrosión**

La corrosión es un proceso natural que afecta a los materiales metálicos y puede causar daños significativos a lo largo del tiempo. Existen varios tipos de corrosión, cada uno de los cuales se produce en diferentes condiciones y se manifiesta de diferentes maneras; Hiromoto (2010) en su libro *Corrosion of metallic biomaterials*, capítulo 4, menciona 7 tipos de corrosión.

1. **Corrosión uniforme:** También conocida como corrosión generalizada, ocurre de manera homogénea en toda la superficie del metal (figura 10a). Es el tipo de corrosión más perjudicial y puede provocar un deterioro casi total del material.
2. **La corrosión local (localizada):** Forma agujeros en la superficie de los metales. Los agujeros de corrosión pueden iniciar grietas y acelerar la fractura de los metales.
3. **La corrosión por picaduras:** La corrosión por picaduras es una forma de corrosión localizada que se produce en áreas muy limitadas incluso aunque la superficie pasivada esté prácticamente intacta. La fosa (picadura) se puede reconocer por la forma del agujero, que a menudo es más profundo que el diámetro (figura 10b). La corrosión por picaduras es común en aleaciones pasivas en presencia de especies halógenas como cloruro, bromuro, iones yoduro y fluoruro de hidrógeno.
4. **Corrosión por grietas:** Es un tipo de corrosión localizada que se produce dentro de las grietas metal-metal y metal-no metal (figura 10c). Dentro de la grieta, la difusión en masa está restringida, el oxígeno disuelto y el pH se reducen y los iones cloruro se enriquecen. Tales cambios en el ambiente químico dentro de la grieta causan la pasivación de la superficie del metal dentro de la grieta.
5. **La corrosión intergranular:** Es un tipo de corrosión que progresa selectiva y profundamente en los límites de los granos dejando intacto el interior del grano (figura 10d).
6. **Corrosión galvánica:** Ocurre cuando dos metales tienen diferentes potenciales de corrosión y están en contacto eléctrico entre sí en un electrolito, como se muestra en la figura 10e, la corrosión galvánica tiene lugar en el metal con un potencial menos noble, mientras que la protección catódica tiene lugar en el otro metal con un potencial más noble.
7. **Corrosión bajo carga mecánica.** Como se muestra en las figuras 10f a figura 10h, las cargas mecánicas como la tensión estática de tracción o compresión, la tensión de fatiga

y el desgaste/fricción deforman la superficie de los materiales metálicos, formando una película pasiva que se rompe local y repetidamente. El resultado es una exposición ambiental repetida de la superficie del metal desnudo, que puede corroerse rápidamente.



**Figura 10.** Representación esquemática de las morfologías de la corrosión. De corrosion of metallic biomaterials y adaptada para su traducción (Hiromoto, 2010).

### 2.2.17 Inhibidor de corrosión

Los inhibidores de corrosión son sustancias que, cuando se agregan en pequeñas concentraciones a medios corrosivos, disminuyen o previenen la reacción del metal con los medios (Raja y Sethuraman, 2008).

Los inhibidores de la corrosión suelen controlar la corrosión mediante la formación de diversos tipos de películas que modifican la corrosividad del entorno en la superficie del metal. Los

inhibidores forman películas de varias maneras: Por adsorción, formación de precipitados voluminosos y/o formación de una capa pasiva en la superficie del metal. Algunos inhibidores retardan la corrosión por adsorción, formando una película fina e invisible de unas pocas moléculas de espesor. Otros forman precipitados voluminosos que recubren el metal y lo protegen de los ataques. Un tercer mecanismo consiste en provocar la corrosión del metal de forma que una combinación de adsorción y producto de corrosión forme una capa pasiva (Ibrahim y Abou Zour, 2011).

La mayoría de los inhibidores sintéticos son tóxicos por naturaleza, esto ha llevado a la exploración y al aumento de la demanda del uso de productos de origen natural que tendrían más posibilidades de ser respetuosos con el medio ambiente e inoocuos. Algunos autores como Ibrahim y Abou Zour (2011), han estudiado la inhibición de la corrosión con extractos de hojas de higuera en solución de ácido clorhídrico, utilizando semillas de *Piscida Picipula* (Jabín), Maldonado Rivas et al. (2022), estudiaron los aceites como inhibidores de la corrosión en medios agresivos, Abdullah Dar (2011), hace una revisión de la literatura de los extractos y aceites de plantas como inhibidores de corrosión eficaces y su uso a nivel industrial. En general estos extractos han demostrado sus propiedades anticorrosivas, reduciendo significativamente la velocidad de corrosión.

### **2.2.18 Recubrimiento anticorrosivo**

Los recubrimientos anticorrosivos se utilizan para proteger las superficies metálicas de la corrosión causada por factores ambientales como la humedad, la sal y los productos químicos. Se encuentran disponibles varios tipos de recubrimientos anticorrosivos, incluidos recubrimientos inorgánicos ricos en zinc, recubrimientos por pulverización térmica de zinc, recubrimientos epoxi, recubrimientos de óxido de grafeno y recubrimientos de lignina (Ni et al., 2022).

Las grandes estructuras de acero, como las plataformas petrolíferas marinas, los cascos de barcos y de las centrales nucleares, suelen tener una vida útil de 70 a 110 años. Debido a su

exposición prolongada a ambientes altamente corrosivos como atmósferas marinas e industriales, deben protegerse de la corrosión mediante sistemas de recubrimiento. Actualmente, el período de protección contra la corrosión de los sistemas de revestimiento es de unos 20 a 30 años. Teniendo en cuenta otros factores como el ciclo de vida del producto, los costos de fabricación y los costos de mantenimiento, la protección del recubrimiento a largo plazo es la mejor solución en la actualidad.

Algunos autores como Colin y Hall (2019), investigaron diferentes tecnologías de protección de superficies en una caldera de lecho fluidizado alimentada con madera residual, donde se probó un revestimiento de nanoacero revestido con láser. Después de la exposición, el tubo se extrajo de la caldera y se evaluaron las incrustaciones de corrosión y las pérdidas de material en comparación con el material del tubo desprotegido.

### **2.2.19 Capacitores electroquímicos**

Los capacitores electroquímicos son dispositivos de almacenamiento de energía que utilizan reacciones electroquímicas para almacenar y liberar cargas eléctricas. Estos capacitores se basan en electrodos en contacto con el electrolito. Existen muchos tipos diferentes de capacitores electroquímicos, por ejemplo, los capacitores eléctricos de doble capa, almacenamiento de energía redox, híbridos y de iones de litio.

Los capacitores electroquímicos tienen una amplia variedad de aplicaciones, incluidos sistemas de almacenamiento de energía para electrónica de consumo, vehículos eléctricos, energías renovables, y sistemas de alimentación ininterrumpida (UPS) (Heredia, 2017).

Los capacitores electroquímicos tienen una capacitancia mucho mayor que los condensadores electrolíticos tradicionales y pueden alcanzar capacitancias del orden de unos pocos faradios. Esto les permite almacenar grandes cantidades de energía en comparación con otros dispositivos de almacenamiento de energía como las baterías.

Los capacitores electroquímicos están clasificados en dos, según sea su mecanismo de almacenamiento de energía.

1. **Supercapacitores de doble capa:** Los supercapacitores eléctricos de doble capa almacenan energía a través de un mecanismo electrostático basado en la acumulación de cargas opuestas entre la superficie del electrodo y los iones del electrolito. Un equilibrio electrostático se establece, dando una "doble capa" como resultado de cargas negativas y positivas en la interfaz.
2. **Supercapacitores de pseudocapacitancia:** En un pseudocapacitor, la energía se almacena químicamente mediante reacciones reversibles de transferencia de electrones (reacciones redox) que ocurren en la superficie de los electrodos. Los iones del electrolito neutralizan la carga de las especies redox que emergen de los electrodos. En ambos mecanismos, la energía se almacena en la superficie y no en todo el volumen de los electrodos como en las baterías (Zuñiga Martínez, 2018).

En resumen, un capacitor electroquímico es un dispositivo de almacenamiento de energía que utiliza reacciones electroquímicas para almacenar y liberar energía eléctrica. Su capacidad para almacenar grandes cantidades de energía y liberarla rápidamente los hace útiles en una amplia gama de aplicaciones.

### **2.2.20 Técnicas de caracterización electroquímicas**

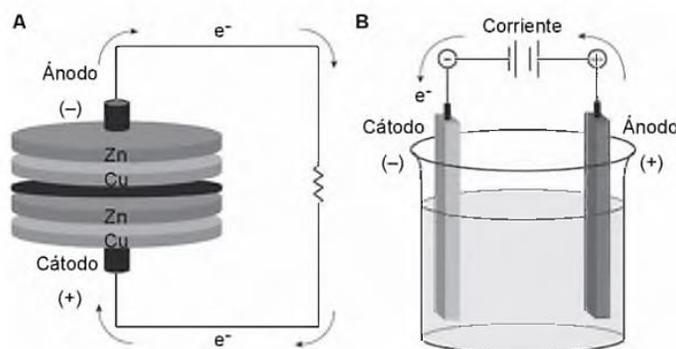
Las técnicas electroquímicas estudian las propiedades eléctricas de una disolución en la llamada "celda electroquímica". Estas técnicas se caracterizan por una alta sensibilidad, su gran selectividad y elevada precisión.

Las técnicas electroquímicas, como la espectroscopia de impedancia electroquímica y las curvas de polarización, son herramientas utilizadas para la caracterización de materiales y la evaluación de su comportamiento en diferentes ambientes. La espectroscopia de impedancia electroquímica se utiliza para la determinación de fallas e imperfecciones en recubrimientos internos de tuberías,

mientras que las curvas de polarización se utilizan para conocer la velocidad de corrosión en diferentes materiales, como aceros inoxidable (Cevallos Morillo, 2021; Aperador Chaparro y Humberto Castiblanco, 2022; Pita Martínez y López Lacey, 2011).

### 2.2.21 Celdas electroquímicas

Existen dos tipos de celdas electroquímicas, las galvánicas y las electrolíticas. La celda galvánica está constituida por dos electrodos (conductores metálicos), unidos externamente por un hilo conductor y sumergidos en distintas soluciones electrolíticas. Las soluciones están separadas físicamente, pero pueden intercambiar iones a través del puente salino ( $\Delta G < 0$ ) (figura 11A), mientras que las celdas electrolíticas requieren la aplicación de un sobrepotencial para provocar un proceso electroquímico no espontáneo ( $\Delta G > 0$ ) (figura 11B) (Faraldos y Goberna, 2011; Gómez Biedma y M. Vivó, 2002).



**Figura 11.** Ejemplos de celdas electroquímicas (A) Celda galvánica. (B) Celda electrolítica. De Biblioteca de ciencias 39. Técnicas de análisis y caracterización de materiales (Faraldos y Goberna, 2011).

En resumen, dos electrodos sumergidos en una solución electrolítica y conectados externamente mediante un conductor metálico forman lo que se conoce como celda electroquímica. Una celda se llama celda galvánica si ocurre una reacción química dentro de la celda y fluye corriente. En cambio, si una corriente eléctrica externa provoca una reacción química, se denomina celda electrolítica.

### 2.2.21.1 Diseño de una celda electroquímica

El diseño de la celda depende de muchos factores entre los más importantes: El número de electrodos de su configuración, la escala de trabajo y la cantidad de muestra disponible, si la cantidad de muestra es limitada se puede medir con unos pocos ml de disolución (entre 20-50 ml) (Pita Martínez y López Lacey, 2011).

### 2.2.21.2 Electroodos de referencia

Los electrodos de referencia (RE) deben tener un potencial constante e invariable durante el experimento para la regulación controlada del potencial aplicado al electrodo de trabajo (WE). Idealmente los RE no deben polarizarse nunca, esto es, que su potencial sea independiente del flujo de corriente que pase a través suyo. Su función principal es proporcionar un punto de referencia estable para medir el potencial eléctrico del electrodo de trabajo y, por lo tanto, facilitar el estudio de las reacciones electroquímicas que ocurren en la celda (Pita Martínez y López Lacey, 2011).

Estos electrodos se deben colocar en una solución con una concentración conocida de iones, se utilizan para establecer una escala de potencial estándar y para medir la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, por ejemplo, los electrodos de plata/cloruro de plata consisten en un electrodo de plata recubierto de cloruro de plata (AgCl) sumergido en una disolución de KCl (3-3.5 M) y AgCl saturada (figura 12). Mientras que los electrodos de calomelanos son electrodos de mercurio sumergidos en una disolución saturada de cloruro mercurio ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), llamada también sal de calomelanos y de KCl de concentración conocida (0.1 M; 3.5 M o a saturación) (Gómez Biedma y M. Vivó., 2002; Button V., 2015).



**Figura 12.** Electrodo de referencia, de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), con diafragma cerámico, 0-100 °C. HACH. De la página web Scharlab, the lab sourcing group.

### **2.2.21.3 Electrodo de trabajo**

Para que un material funcione como electrodo de trabajo (WE) debe tener varias características: Conductividad eléctrica, estabilidad química y electroquímica en un amplio intervalo de condiciones, transferencia de electrones rápida para una amplia variedad de sistemas redox y propiedades eléctricas. Un electrodo de trabajo realiza la oxidación o reducción del componente activo durante la electrólisis.

Los WE más habituales son metales nobles, carbón, metales líquidos (mercurio y sus amalgamas) y semiconductores (óxido de indio y estaño, silicio). El carbono es uno de los materiales más comunes para usarse como electrodo (grafito, carbón vítreo, fibra de carbono, nanotubos, polvos amorfos y diamante) (Pita Martínez y López Lacey, 2011; Button V. L., 2015; Kenney y Hwang, 2009).

### **2.2.21.4 Electrodo auxiliares o contraelectrodos**

Los contraelectrodos (CE) tienen que ser inertes en las condiciones de la reacción electroquímica, por lo tanto, se usan generalmente metales nobles, como el platino y el oro. El contraelectrodo es el electrodo que se utiliza para completar el circuito eléctrico en la celda electroquímica (Button V., 2015).

### **2.2.22 Espectroscopia de impedancia electroquímica**

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, la cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) determinando la respuesta correspondiente. Es una técnica no destructiva que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo-electrolito (Mendoza Flores et al., 2002; Castellar Ortega et al., 2020).

Al igual que para circuitos eléctricos convencionales, la impedancia de la celda electroquímica ( $Z_{\text{cell}}$ ) se define como:

$$Z_{\text{cell}} = \frac{E_{\text{cell}}}{i_{\text{cell}}} \quad [1]$$

Donde  $E_{\text{cell}}$  es el voltaje a lo largo de la celda e  $i_{\text{cell}}$  la corriente por celda. Los experimentos de impedancia electroquímica siguen un procedimiento donde se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de ohm.

$$E = IR \quad [2]$$

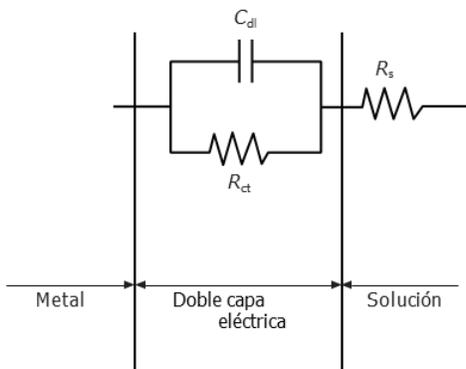
En donde E es volts, I en amperes y R en ohms. En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente.

$$E = IZ \quad [3]$$

La ecuación [2], Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que, a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ). (Mendoza Flores et al., 2002; Pita Martínez y López Lacey, 2011).

La espectroscopia de impedancias es una técnica electroquímica muy versátil, y adecuada para el estudio de los materiales de uso habitual como biomateriales. La técnica consiste en la aplicación de un potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y en la medición en el campo complejo de la intensidad resultante. A partir de las mediciones de amplitud de la corriente resultante, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado, en forma de número complejo, del cual pueden ser separadas las componentes real e imaginaria mediante un análisis matemático apropiado.

A partir de un esquema eléctrico dado, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de espectroscopia de impedancias. Por ejemplo, en la figura 13 se representa un sencillo circuito, utilizado para modelar una interfaz metal–solución conductora, del cual se han representado sus características eléctricas (Hiromoto, 2010; Aperador Chaparro y Humberto Castiblanco, 2022).



**Figura 13.** Circuito eléctrico equivalente de la interfase del metal en disolución. ( $R_s$  =Resistencia de disolución,  $R_{ct}$ =Resistencia de polarización (resistencia de transferencia de carga),  $C_{dl}$ =Capacitancia de la doble capa eléctrica. De corrosion of metallic biomaterials (Hiromoto, 2010).

### 2.2.22.1 Representación de datos EIS

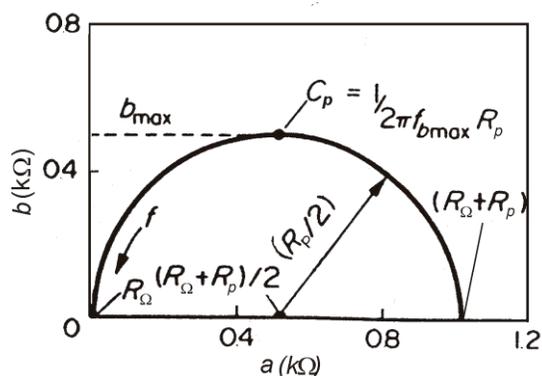
Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica son reportados por los equipos comerciales de dos formas:

- Módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) y ángulo de fase ( $f$ ).
- Componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) y componente imaginaria de la impedancia total ( $Z''$ ).

### 2.2.22.2 Gráfico de Nyquist

El gráfico de Nyquist (figura 14) permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de espectroscopia de impedancias; por ejemplo, se pueden obtener  $R_p$  (la resistencia de transferencia de cargas del material estudiado),  $C$  (capacidad de interfaz estudiada) y  $R_\Omega$

(resistencia eléctrica del medio de trabajo). A partir de dichos parámetros, se puede obtener el comportamiento del material en el estudio frente a la corrosión (Rodríguez Ruis, 1999).

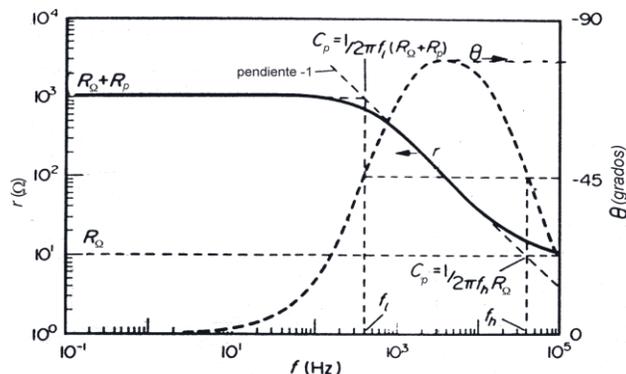


**Figura 14.** Gráfico de Nyquist. De Rodríguez Ruis, (1999), Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y  $Ti_6Al_4V$  y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas.

Este tipo de gráfico también conocido como grafico en plano complejo corresponde a graficar  $-Z''$  contra  $Z'$  (Mendoza Flores et al., 2002).

### 2.2.22.3 Gráfico de Bode

Otra representación gráfica, el diagrama de Bode (figura 15), permite conocer la impedancia de transferencia tanto del material como del medio de trabajo. Para lograr buenos resultados es necesario trabajar con un rango de frecuencias muy dinámico, de un mínimo de 7 décadas, con un límite inferior sumamente bajo, de al menos 1 mHz ( $10^{-3}$  Hz). Esto obliga a ensayos de larga duración, incluso mediante manipulación matemática por transformadas rápidas de Fourier (FFT) de una superposición de frecuencias para reducir el tiempo de ensayo necesario. Algunos procesos industriales, usan esta técnica para el control de calidad de metales recubiertos con capas de pintura o dieléctricos, y su comportamiento en medios corrosivos (Rodríguez Ruis, 1999).



**Figura 15.** Gráfico de Bode, De Rodríguez Ruis, (1999), obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas.

Los gráficos de bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes.

Los gráficos de Bode más comunes son:

- Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).
- Ángulo de fase  $\phi$  contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).

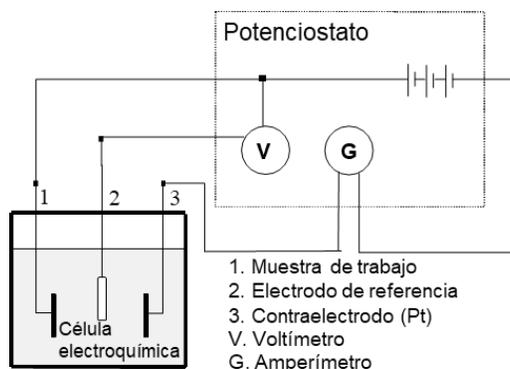
A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente (Mendoza Flores et al., 2002).

### 2.2.23 Curva de polarización

Utilizando el metal como electrodo en una disolución que contenga el oxidante que causa la corrosión, se puede estudiar la cinética del proceso mediante curvas de polarización, es decir, midiendo la intensidad de corriente en función del potencial aplicado en el metal (Faraldos y Goberna, 2011).

Estos ensayos permiten determinar el potencial y la intensidad de corrosión, mediante extrapolación de las pendientes de Tafel a partir de las curvas obtenidas. También permiten

determinar el potencial de picadura, si existe, y la estabilidad de la capa de pasivación. También se pueden obtener las curvas de polarización lineal, obtenido con los datos medidos alrededor del valor  $E$  ( $I = 0$  A), a partir de los cuales se calcularon las resistencias de polarización ( $R_p$ ) (Rodríguez Ruis, 1999). En la figura 16 se observa el sistema estándar ASTM G5 de medida utilizada para realizar las curvas de polarización.

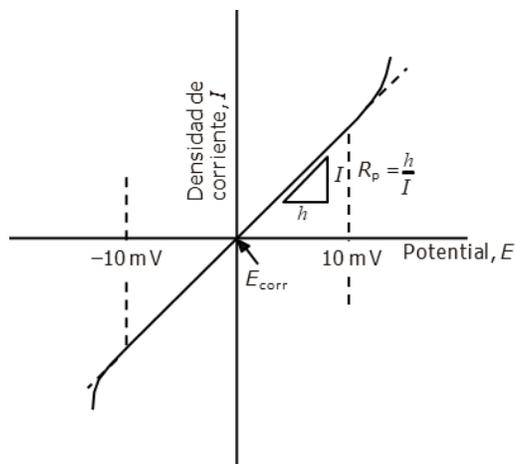


**Figura 16.** Esquema eléctrico de un ensayo de polarización. De Rodríguez Ruis, (1999), obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y  $Ti_6Al_4V$  y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas.

#### 2.2.24 Método de extrapolación de Tafel

A partir de la representación de Tafel se puede determinar el potencial de corrosión, es decir, el potencial en el cual la corriente neta del sistema es nula, y la corriente de intercambio a ese potencial, como una medida de la velocidad del proceso de corrosión, el cual puede obtenerse por el método de extrapolación de Tafel (Faraldos y Goberna, 2011).

El análisis clásico de Tafel se lleva a cabo mediante la extrapolación de la porción lineal de la curva de polarización ( $\log i$  vs  $E$ ), anódica y catódica, al valor del potencial de corrosión, como se muestra en la figura 17. El valor tanto de la corriente anódica como de la catódica en la intersección, es decir, la correspondiente al  $E_{corr}$ , es  $I$  (Genesá, 2001).

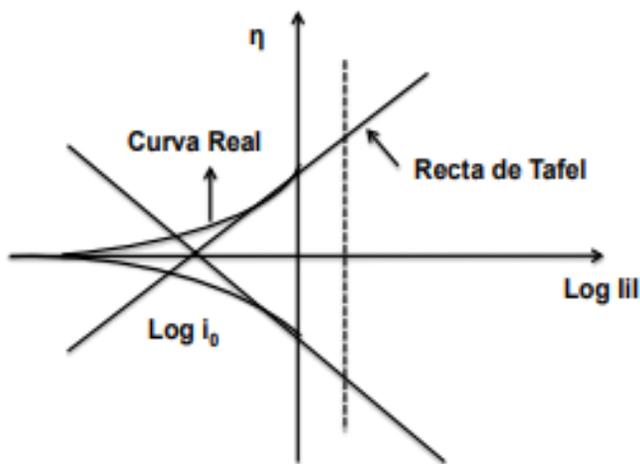


**Figura 17.** Esquema del ensayo de polarización lineal ( $R_p$  = Resistencia de polarización,  $E_{corr}$  = Potencial de corrosión,  $\eta$  = Sobrepotencial,  $I$  = Densidad de corriente. De Hiromoto, (2010), corrosion of metallic biomaterials.

Suficientemente alejada del potencial de corrosión en  $\pm 50$  mV, la densidad de corriente ( $I$ ) aumenta con el incremento del sobrepotencial, que se describe mediante la ecuación de Tafel (Ecuación 4) derivada de la ecuación de Butler-Volmer (Hiromoto, 2010).

$$\eta = a + b \log I \quad [4]$$

En coordenadas semilogarítmicas, estas relaciones se representan por las rectas de la figura 18.



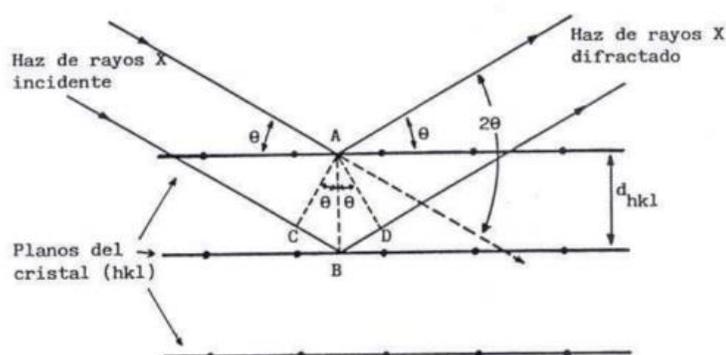
**Figura 18.** Pendientes de Tafel. De: Análisis electroquímico del proceso de corrosión de la corrosión TiC-Ni en agua de mar sintética (Durán Olvera, 2017).

### 2.2.25 Técnicas de caracterización de los materiales

Primero se debe definir que es la caracterización, El Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 2011, lo define como “la determinación de los atributos particulares de un material, de modo que permita distinguirlos de los demás”.

### 2.2.26 Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tiene elevada energía y corta longitud de onda, de orden de los espacios interatómicos de los sólidos (Callister, Jr, 2007), caracterizada por una longitud de onda entre 0.5 y 2.5 Å. Debido a esto, cuando los rayos X interaccionan con estructuras cristalinas se puede producir el fenómeno de difracción (Martínez Goyeneche, 2018), que permite determinar la estructura química (Rodríguez Tobías, 2009). En la figura 19 se muestra el esquema de la difracción de rayos X en sólidos cristalinos.



**Figura 19.** Esquema de la difracción de rayos X en sólidos cristalinos. De Rodríguez Tobías, (2009), análisis de métodos y técnicas de caracterización de materiales nanoestructurados.

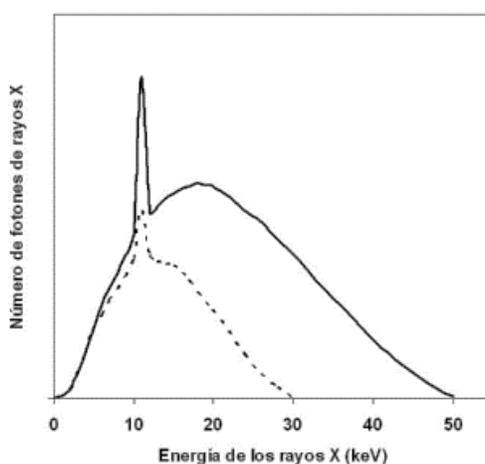
Cuando un haz de rayos X o neutrones interactúa con un material cristalino ocurren reflexiones. Un pico de difracción está caracterizado por tres conjuntos de parámetros: Forma, intensidad y posición del pico (Rodríguez Tobías, 2009).

#### 2.2.26.1 Espectro de rayos X

El espectro de rayos X consiste en dos partes, el espectro continuo o blanco, donde los fotones de rayos X emitidos tendrán energías entre 0 y 90 KeV, y el espectro o radiación característicos

de los átomos presentes, representada en forma de picos de gran intensidad que superponen a la primera parte, su posición dentro del espectro depende del material del ánodo, y más concretamente de su número atómico (número de protones de cada átomo). (CIEMAT, 2009; CSIC, 2011).

La representación gráfica es la distribución por energías de los fotones que constituyen el haz, la figura 20, muestra un ejemplo de un espectro para diferentes valores de tensión aplicados al tubo de rayos X.



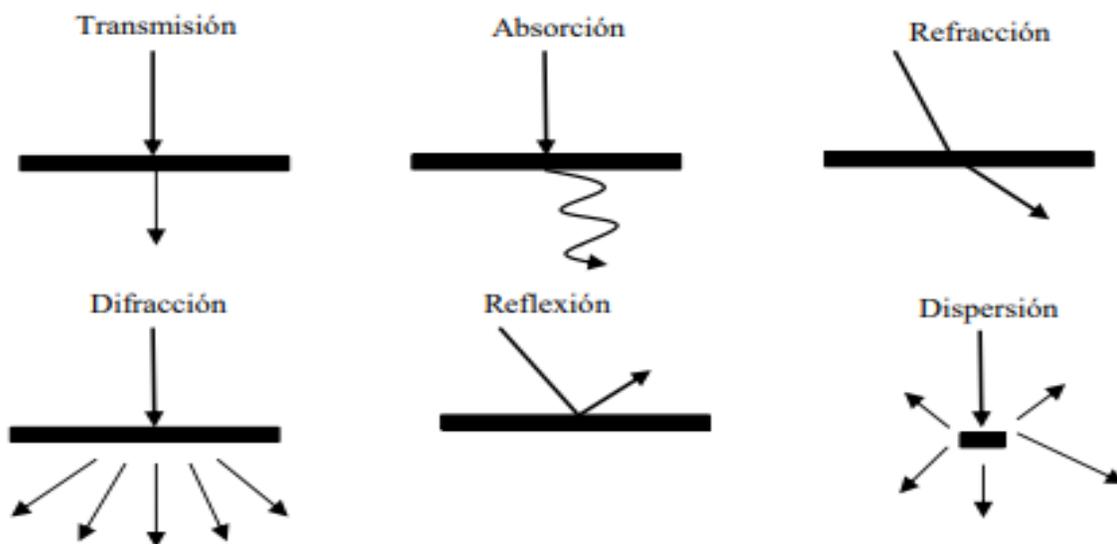
**Figura 20.** Espectro de radiación para distintas energías (30 kV, 50 kV) para un tubo con ánodo de tungsteno. De el haz de radiación. Espectro de Rayos X, 2009, CIEMAT.

### 2.2.27 Espectroscopia infrarroja (IR)

La espectroscopia Infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y radiación infrarroja, correspondiente a la región del espectro electromagnético, entre las longitudes de onda 0.7 y 1000  $\mu\text{m}$ . También esta región se subdivide en tres, infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR), correspondientes a las longitudes de onda, 0.7 – 2.5  $\mu\text{m}$ , 2.5 – 25  $\mu\text{m}$ , y 25 – 1000  $\mu\text{m}$  o bien, expresado en número de ondas 4000 – 14300  $\text{cm}^{-1}$ , 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  y 10 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (CSIC, 2011).

La espectroscopia estudia la interacción de la radiación electromagnética con una sustancia y tiene como base que la radiación incidente sobre la materia es diferente a la radiación saliente.

Esta diferencia energética entre la radiación entrante y la saliente se le conoce como energía de interacción o de absorción, cuando la energía interactúa con la muestra provoca un cambio a nivel molecular. La radiación puede interactuar de maneras diferentes con la muestra, como lo ilustra la figura 21 (Mondragón Cortez, 2020).



**Figura 21.** Tipos básicos de interacción de radiación electromagnética en una muestra. De Mondragón Cortez, 2020, los principios de la espectroscopia de infrarrojo. En principios y aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas, CIATEJ.

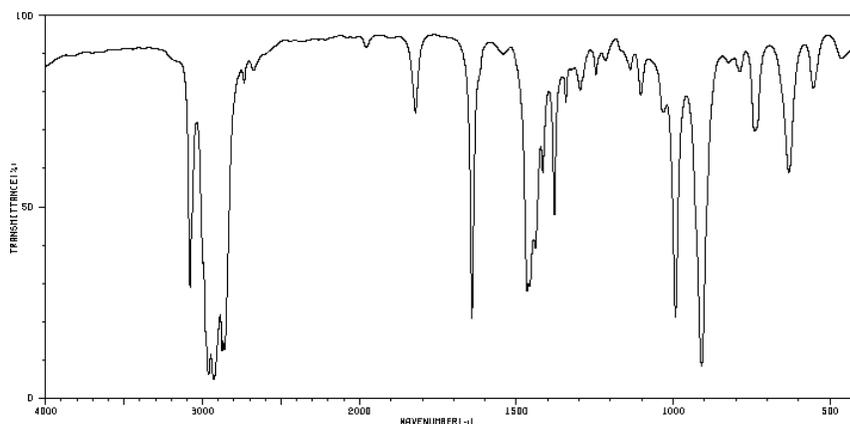
La espectroscopia IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con unas propiedades químicas comunes, la característica principal de la espectroscopia infrarroja (IR) permite identificar especies químicas y su concentración a través de la determinación de las frecuencias (número de onda) e intensidad a la que distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR (Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 2011).

Cuando se irradia una molécula con irradiación electromagnética, la energía se absorbe si la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia de vibración, cada frecuencia absorbida por una molécula corresponde a un movimiento molecular específico, se puede encontrar qué tipos

de movimientos tiene una molécula midiendo su espectro en el IR. Al interponer estos movimientos, se puede encontrar qué tipos de enlaces (grupos funcionales) están presentes en la molécula (McMurry, 2016).

### 2.2.27.1 Espectro infrarrojo

El espectro infrarrojo consiste en una representación gráfica de la intensidad de radiación infrarroja medida en función del número de onda (Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 2011), en la figura 22, se muestra el espectro IR del 1-hexano.



**Figura 22.** Espectro Infrarrojo (IR) del 1-hexano. De national institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1999.

El eje de las abscisas se representa por el número de onda o longitudes de onda, y en el eje de ordenadas se representa, generalmente, absorbancia o transmitancia, la lectura del espectro infrarrojo es de izquierda a derecha, es decir, de mayor a menor energía de radiación infrarroja. La transmitancia (T) se define como la relación entre la intensidad de radiación de una determinada longitud de onda que emerge de la muestra (Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 2011).

## CAPÍTULO 3

### Materiales y métodos

#### 3.1 Reactivos

En la tabla 5 se pueden observar los reactivos utilizados en las síntesis para este proyecto.

**Tabla 5.** Reactivos utilizados.

Reactivo	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Marca
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.08	Meyer
Alcohol etílico	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.068	Meyer
Alcohol metílico	CH <sub>4</sub> O	32.04	Fermont
Hidróxido de sodio	NaOH	39.997	Meyer
Ácido clorhídrico	HCl	36.46	Fermont
Isopropóxido de titanio	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti	284.2153	Aldrich
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.079	Fermont
Ácido fórmico	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46.03	Meyer
Hexametilendiamina	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	116.21	Sigma Aldrich
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	119.38	Fermor
Cloruro de adipoílo	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	183.03	Meyer

En la tabla 6 se muestran los equipos utilizados en este proyecto, desde la síntesis hasta la caracterización de los materiales.

**Tabla 6.** Equipo utilizado.

Equipo	Marca
Horno para secado	Red by brinder
Horno de calcinación (mufla)	Felisa, CAT FE-340
Fuente de poder	Glassman High Voltage power source
Bomba de flujo	Srynge Pump Model NE300, 11 VDC Volts/Hert

Centrifuga	Allegra" X-22R Centrifuge
Potenciostato para pruebas electroquímicas	Interfase 1010E Potentiostat EIS Gamry
FTIR	PerkinElmer Frontier FTIR con ATR
Rayos X	Bruker D2 PHASER radiación Cu Ka, ( $\lambda=1.58 \text{ \AA}$ )

### 3.2 Metodología

#### 3.2.1 Obtención de quitosano: Método 1

##### Limpieza y lavado

Se utilizó una muestra de exoesqueletos de camarón secos, en trozos y sin residuos de carne, patas, ojos, antenas; se procedió con la despigmentación (figura 23a).

##### Despigmentación

El exoesqueleto se colocó en acetona en relación 1:10 (p/v), con agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. La acetona, tiene afinidad con los pigmentos astaceno, astaxantinas,  $\beta$  – caroteno, etc. A lo largo de este proceso los residuos fueron de una tonalidad naranja (López Calvache, 2014). Una vez transcurrido el tiempo se le realizaron lavados con agua destilada con la ayuda de un embudo Baucher al vacío con la finalidad de retirar la acetona restante. Después, fue sometido a un proceso de secado en horno durante 4 horas a 60 °C, en una charola de aluminio (figura 23b).

##### Desmineralización

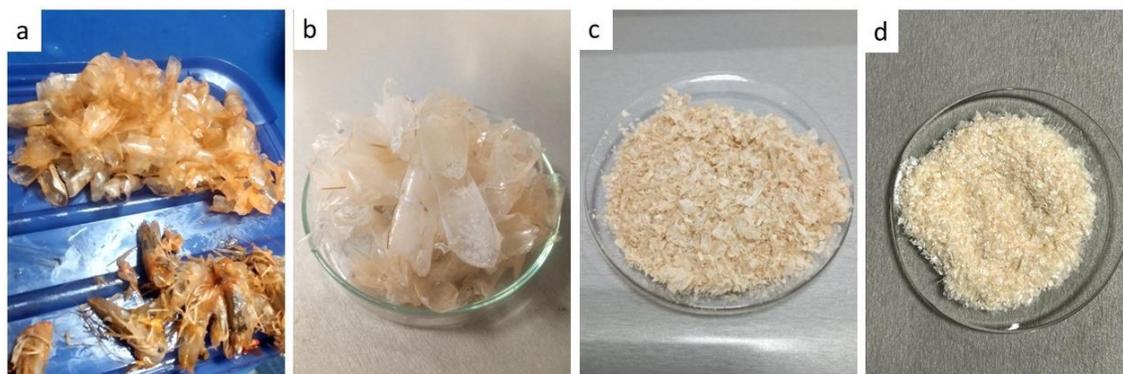
Se utilizó HCl 2 N, en relación 1:15 (p/v), con agitación constante durante 2 horas a temperatura ambiente, después se hicieron lavados con agua destilada con ayuda de un embudo Baucher al vacío, hasta un pH neutro. Este ácido diluido se utilizó para remover el carbonato de calcio presente en forma significativa en la composición de los exoesqueletos, con el fin de evitar la hidrólisis de la quitina (López Calvache, 2014). El exoesqueleto se secó en horno, a 60 °C, en una charola de aluminio durante 6 horas.

### Desproteinización

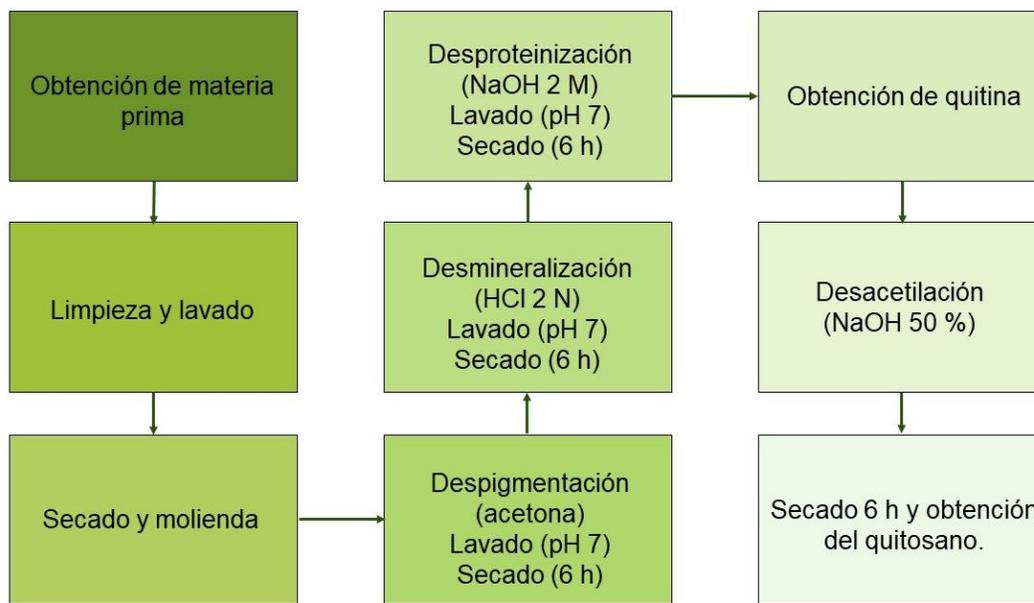
Para la obtención de la quitina se utilizó hidróxido de sodio 2 M en relación 1:10 (p/v), con agitación constante, durante 3 horas, a una temperatura de 90 °C (en solución). Se utilizó NaOH, ya que tiene la capacidad de romper los enlaces de hidrógeno que mantienen unidas a las moléculas de las proteínas. Como resultado, estas moléculas se separan y dispersan en la solución (López Calvache, 2014). Posteriormente, se realizaron lavados con agua destilada hasta lograr un pH neutro; con ayuda de una bomba de vacío para retirar un poco de humedad, después se secó a 60 °C, durante 6 horas, en el horno de secado (figura 23c).

### Desacetilación

Para la obtención de quitosano a partir de la quitina; se usó hidróxido de sodio al 50 %. Para este proceso se utilizó una concentración mayor de NaOH que tiene como objetivo la eliminación de los grupos acetilo; la solución se preparó en relación 1:15 (p/v). Se mantuvo en agitación constante durante 3 horas, a una temperatura de 90-100 °C (en la solución), posteriormente se lavó el quitosano obtenido con agua destilada hasta llegar a un pH neutro, finalmente con ayuda de una charola de aluminio fue sometido a un proceso de secado a una temperatura de 60 °C, durante 6 horas, en el horno de secado (figura 23d). El proceso se puede resumir en el diagrama de flujo representado en la figura 24.



**Figura 23.** Proceso de extracción de quitosano, **a)** limpieza del exoesqueleto del camarón, **b)** exoesqueleto limpio y despigmentado, **c)** quitina, **d)** quitosano.



**Figura 24.** Diagrama de método uno de obtención de quitosano.

### 3.2.2 Obtención de quitosano: Método 2

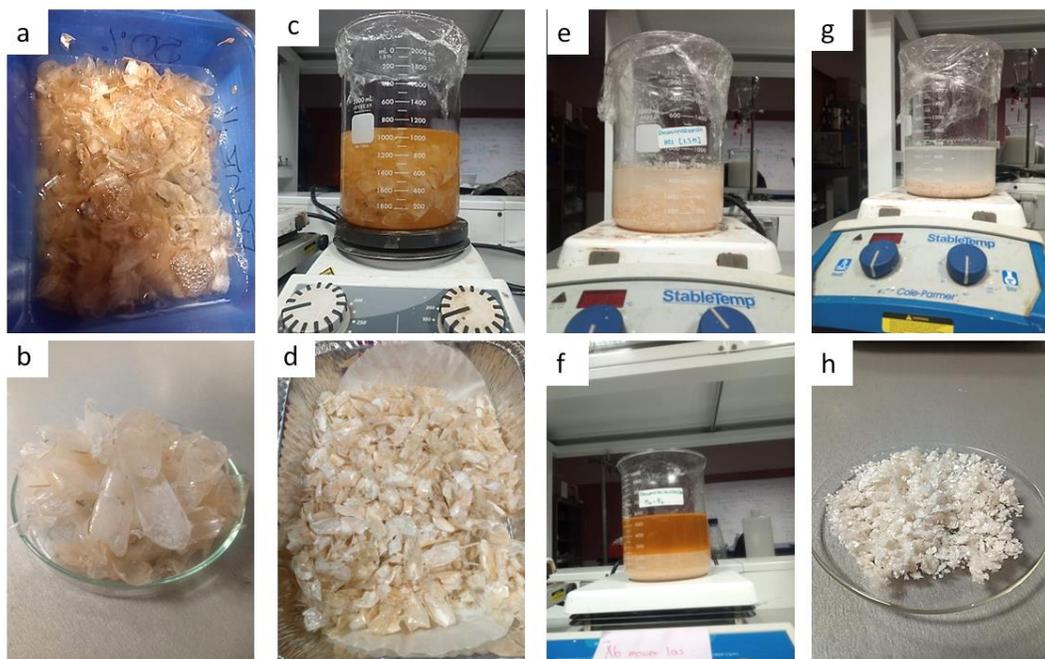
#### Limpieza y lavado

Los exoesqueletos de camarón naturales fueron recolectados de desechos de restaurantes del municipio de Cuernavaca. Una vez obtenido el camarón (exoesqueletos), se retiraron las patas, cabeza, antenas y restos de carne que pudieran tener. Seguido de una limpieza inicial, los exoesqueletos fueron sometidos a múltiples enjuagues con agua corriente hasta que adquirieron una apariencia transparente, (figura 25a y 25b). Con el fin de obtener una limpieza más minuciosa, se utilizó un cepillo de dientes.

#### Despigmentación

El exoesqueleto se coloca en una solución etanol-agua al 85 %, con agitación constante durante 4 horas, en relación 1:20 (p/v), posteriormente se llevaron a cabo enjuagues con agua destilada para retirar cualquier residuo de etanol, (figura 25c). Luego, se procedió a secar los exoesqueletos en una charola de aluminio a una temperatura de 65 °C durante un periodo de 6 horas. Una vez que el exoesqueleto estuvo completamente seco, se trituroó utilizando una licuadora, asegurándose de que el exoesqueleto fuera de un tamaño de muestra lo

suficientemente pequeño como para mejorar las reacciones (1-3 mm), pero evitando convertirlo en polvo.



**Figura 25.** Proceso de obtención del quitosano. **a)** lavado con agua, **b)** exoesqueleto limpio, **c)** despigmentación, **d)** exoesqueleto seco, **e)** desproteización, **f)** desmineralización, **g)** desacetilación, **h)** quitosano.

### Desproteización

Se empleó NaOH 1 M en relación 1:10 (p/v). El proceso se llevó a cabo con agitación constante durante dos horas a una temperatura de 80 °C. Posteriormente, se realizaron lavados con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro, utilizando una bomba de vacío para eliminar parte de la humedad (figura 25f). Finalmente, se procedió al secado a una temperatura de 65 °C, durante un periodo de 6 horas, en un horno de secado.

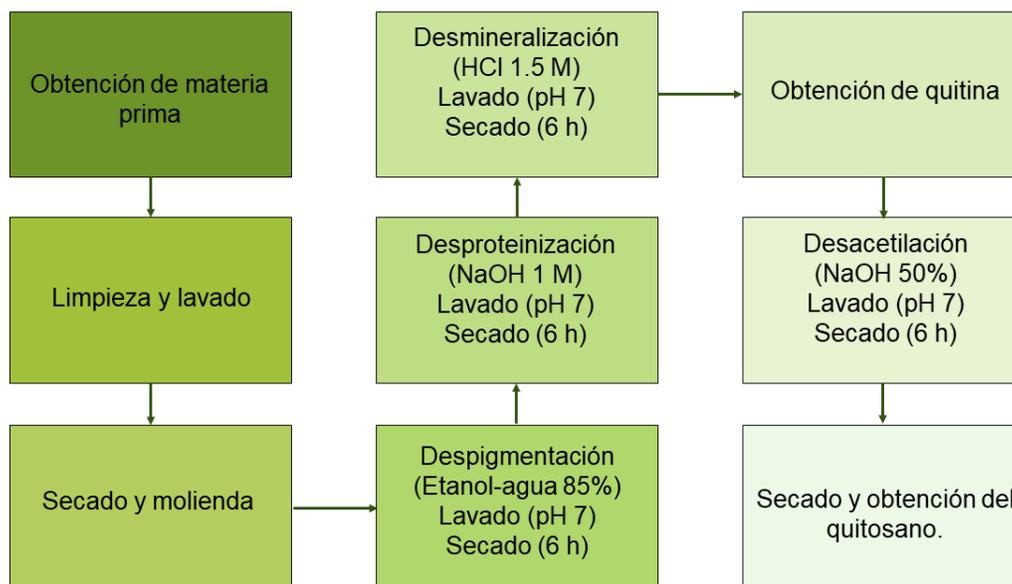
### Desmineralización

Para la desmineralización se empleó HCl, a una concentración de 1.5 M, en proporción 1:15 (p/v) durante 2 horas, el proceso se llevó a cabo con agitación constante a temperatura ambiente. Posteriormente, se realizaron lavados con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro (figura

25e). El exoesqueleto se secó a 65 °C durante 6 horas en un horno de secado, utilizando una charola de aluminio.

### Desacetilación

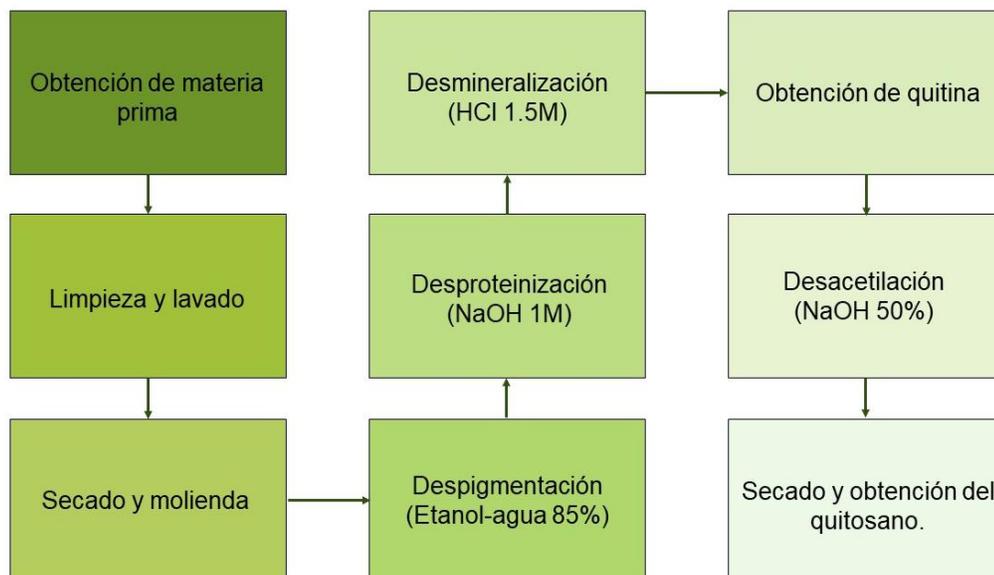
Para la obtención de quitosano se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) al 50 % en una relación 1:20 (p/v). El proceso se realizó con agitación constante a una temperatura de 100 °C, durante 2 horas, Posteriormente, el exoesqueleto fue lavado con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Finalmente, se llevó a cabo el secado a una temperatura de 65 °C durante un período de 6 horas, en un horno (figura 25h). El proceso se puede resumir en el diagrama de flujo representado en la figura 26.



**Figura 26** Diagrama del método dos para la obtención del quitosano.

### 3.2.3 Obtención de quitosano: Método 3

En este proceso se siguieron las mismas condiciones del método 2, pero eliminando la etapa de secado después de cada proceso: despigmentación, desproteinización desmineralización, con la finalidad de reducir el tiempo requerido para obtener quitosano, es decir, un ahorro de 18 horas. El proceso de obtención de quitosano se resume en la figura 27.



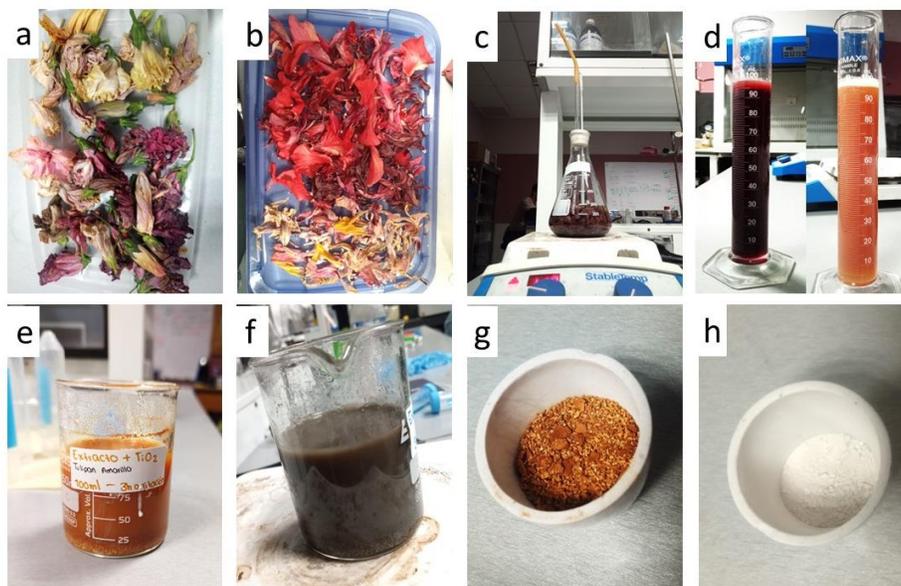
**Figura 27.** Diagrama del método tres para la obtención del quitosano eliminando el proceso de secado entre la despigmentación, desproteínización y desmineralización.

### 3.2.4 Síntesis verde de nanopartículas de $\text{TiO}_2$

Los pétalos de *Hibiscus rosa-sinensis* (rosa china), fueron sometidos a un proceso de secado al aire durante 2 días, protegidos de la luz solar directa. Para obtener el extracto se ocuparon 10 g de pétalos secos (figura 28a y 28b). Para ello, se añadieron 200 ml de agua tridestilada en un matraz Erlenmeyer, y se calentaron en una parrilla, a una temperatura de 90 °C durante dos horas (figura 28c). El extracto obtenido fue filtrado al vacío utilizando papel filtro y un embudo Büchner conectado al sistema de vacío. La solución final se afora a 200 ml con agua tridestilada. Los extractos fueron hechos con dos colores de pétalos diferentes, rojo y amarillo (figura 28d). Posteriormente, para preparar las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , se agregan gota a gota 7.5 ml de isopropóxido de titanio en 100 ml del extracto, manteniendo la agitación constante durante 3 horas (figura 28e y 28f).

Después, para el proceso de separación de las nanopartículas se utilizó la centrifuga a 9000 rpm, durante 40 minutos. Posteriormente, se realizó un lavado con agua tridestilada para eliminar

cualquier subproducto y se repitió el proceso de centrifugación. Finalmente, las muestras fueron secadas durante toda la noche a una temperatura de 100 °C, a continuación, las nanopartículas se sometieron a un proceso de calcinación a 400 °C durante 4 horas (figura 28g y 28h), con la finalidad de eliminar los compuestos orgánicos presentes en los pétalos de Hibiscus-Rosa sinensis y obtener la fase cristalina anatasa.



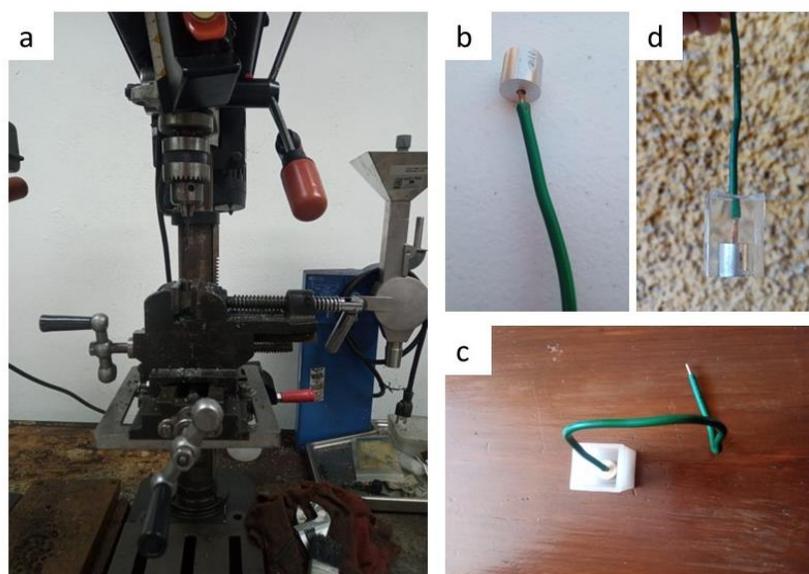
**Figura 28.** Proceso para obtener nanopartículas de  $TiO_2$  mediante síntesis verde. **a)** flores recolectadas en proceso de secado, **b)** pétalos en proceso de secado, **c)** elaboración de extracto, **d)** extractos obtenidos en dos diferentes variables (extracto con pétalos de Hibiscus rosa-sinensis rojo y amarillo), **e)** y **f)**, extracto con la adición del isopropóxido de titanio, **g)** partículas secadas a 100 °C, **h)** partículas con tratamiento térmico a 400 °C.

### 3.2.5 Preparación de electrodo de trabajo

Para la elaboración de las probetas se utilizó una barra de acero al carbono 1018 con diámetro de 1 cm, cortada en secciones de 1 cm de largo, también se utilizó alambre de cobre de calibre 12 y para el encapsulado se utilizó resina epoxi cristal.

La varilla de acero de 1 cm de diámetro se aseguró en un tornillo de banco para mantenerla sujeta. Utilizando un clavo, se hizo una marca en el centro de la varilla de acero. Luego, se utilizó una broca con un diámetro igual o mayor al del cable para taladrar un agujero en la varilla, se perforó hasta alcanzar una profundidad suficiente para que el alambre de cobre tenga contacto con el acero y pueda establecer continuidad eléctrica. En caso de que el agujero sea de mayor diámetro que el del alambre, se puede aplanar ligeramente la punta del alambre con la ayuda de un martillo.

Una vez lista la probeta, se prepara la resina epoxi para encapsularla utilizando un molde de silicona. La resina se vierte cuidadosamente en el molde, siguiendo las instrucciones del fabricante en cuanto al tiempo de secado y preparación. Una vez que la resina ha endurecido, se procede a desmoldar la probeta, el proceso se ejemplifica en la figura 29.



**Figura 29** Proceso de elaboración de probetas con acero al carbono. **a)** taladro de banco, **b)** acero 1018 con alambre de cobre, **c)** molde con probeta para encapsular, **d)** probeta encapsulada.

Posteriormente, se utiliza una lija con un número de grano de 80 a 240 para lijar la superficie de la probeta encapsulada. Este proceso tiene como objetivo dejar expuesta la superficie del acero

en caso de que la resina la haya cubierto, así como retirar la capa de óxido que se forma naturalmente sobre la superficie del metal y obtener una superficie rugosa que permita una mejor adherencia del biopolímero.

Una vez pulida la probeta, se procede a lavarla con agua destilada y metanol para eliminar cualquier residuo o contaminante. Después del lavado, se seca adecuadamente y se revisa la continuidad eléctrica con ayuda de un multímetro.

Para conseguir condiciones experimentales aceptables y reproducibles es fundamental que la superficie del electrodo de trabajo este limpia y presente una microestructura equivalente cada vez que se usa. Es muy frecuente que las superficies electroactivas sufran cambios tras haber sido modificadas anteriormente, que estén sucias y tengan materia adsorbida, la cual disminuye el área electroactiva e incluso puede llegar a producir falsas señales que enmascaren la señal analítica. Para evitar estos efectos indeseables, cada WE (electrodo de trabajo) es sometido a un proceso de limpieza y pulido antes de ser utilizado o modificado.

### **3.2.6 Preparación de solución polimérica**

Con los compuestos sintetizados (nylon 6,6, quitosano y nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ) y utilizando como disolvente ácido fórmico se prepararon varias mezclas del compuesto.

Para la primera solución se utilizó como base el nylon 6,6 disuelto en ácido fórmico a concentración de 10 %, para la segunda mezcla de polímeros se utilizó, nylon 6,6 y quitosano en una concentración del 3 % para electrohilar y del 10 % para las películas por el método de inmersión, para la tercera mezcla de solución polimérica se utilizó, nylon 6,6, quitosano y  $\text{TiO}_2$ , finalmente la mezcla de nylon 6,6 y  $\text{TiO}_2$ . Ejemplificados en las tablas 7 y 8.

El proceso de disolución para la mezcla de polímeros que contenía  $\text{TiO}_2$  partió de la disolución de dióxido de titanio en ácido fórmico durante dos horas de agitación a temperatura ambiente, seguido se le agregó el nylon 6,6 con agitación constante durante una hora y finalmente se

agregó el quitosano con una agitación suave durante una hora evitando así la formación de burbujas.

**Tabla 7.** Matriz de soluciones para la mezcla de solución polimérica nylon 6,6-quitosano  $TiO_2$ .

Matriz de soluciones para nylon 6,6- quitosano- $TiO_2$						
	Concentración	Polímero (%)	Variables de $TiO_2$ (%)			
Experimento	10 % con respecto al ácido fórmico.	Nylon/QS	$TiO_2$ (RC)	$TiO_2$ (RS)	$TiO_2$ (AC)	$TiO_2$ (AS)
1		90-10	-	-	-	-
2		80-20	-	-	-	-
3		79-20	1	-	-	-
4		79-20	-	1	-	-
5		79-20	-	-	1	-
6		79-20	-	-	-	1
7		89-10	1	-	-	-
8		89-10	-	1	-	-
9		89-10	-	-	1	-
10	89-10	-	-	-	1	

**QS** (quitosano), síntesis de  $TiO_2$ : **RC** (flor roja con tratamiento térmico). **RS** (flor roja sin tratamiento térmico), **AC** (flor amarilla con tratamiento térmico), **AS** (flor amarilla sin tratamiento térmico).

**Tabla 8.** Matriz de soluciones para nylon 6,6-  $TiO_2$ .

Matriz de soluciones para nylon 6,6- $TiO_2$						
	Concentración	Polímero (%)	Variables de $TiO_2$ (%)			
Experimento	10 % con respecto al ácido fórmico	Nylon	$TiO_2$ (RC)	$TiO_2$ (RS)	$TiO_2$ (AC)	$TiO_2$ (AS)
1		99	1	-	-	-
2		99	-	1	-	-
3		99	-	-	1	-
4		99	-	-	-	1

Síntesis de  $TiO_2$ : **RC** (flor roja con tratamiento térmico). **RS** (flor roja sin tratamiento térmico), **AC** (flor amarilla con tratamiento térmico), **AS** (flor amarilla sin tratamiento térmico).

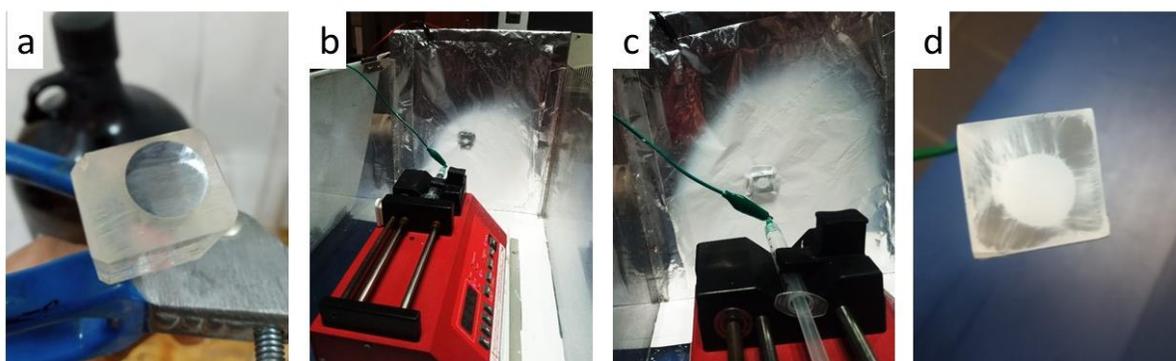
Cabe mencionar que las mezclas de nylon-quitosano- $TiO_2$  se realizaron a una concentración del 10 % con respecto al ácido fórmico y dentro de ese 10 % la mezcla tuvo una concentración de:

79 % nylon, 20 % quitosano y 1 % de  $\text{TiO}_2$  este último evaluado en sus 4 diferentes formas (sintetizado con flores (*Hibiscus rosa-sinensis*) amarillas, rojas con y sin tratamiento térmico) y 89 % nylon 6,6, 10 % quitosano y 1 %  $\text{TiO}_2$ , con las mismas consideraciones que el anterior modelo. Se puede observar esta distribución en la matriz representada en la tabla 7.

### 3.2.7 Método de electrohilado

Para llevar a cabo el recubrimiento por método de electrohilado la probeta de acero al carbono 1018 fue sometida a un proceso de limpieza y pulido (figura 30a). La solución polimérica se colocó en una jeringa de 3 ml. La punta de la aguja fue cortada hasta un largo de 1-1.5 cm y finalmente se lijó para que no tuviera imperfecciones y modifique la salida del polímero.

El equipo utilizado consta de tres partes principales; una fuente de poder que suministra un alto voltaje para crear un campo electrostático, de sus dos electrodos uno debe conectarse a la salida de la solución polimérica que estará impulsada por una bomba infusora que genera presión a la jeringa con aguja metálica y el otro electrodo deber ir conectado directamente al colector (probeta), donde se depositaran las fibras. (figura 30b y 30c).



**Figura 30.** Proceso de electrohilado, **a)** electrodo de trabajo pulido, **b)** y **c)** montaje del sistema de electrohilado, con colector de electrodo de trabajo de acero al carbono 1018 y una base de aluminio, **d)** electrodo de trabajo con recubrimiento de polímero mediante el sistema de electrohilado.

La jeringa con el biomaterial se colocó en la bomba de flujo en dirección al colector (electrodo de trabajo de acero al carbono 1018), y se ajustó el flujo, voltaje y la distancia del capilar al colector para que la solución pueda ser expulsada y depositada en forma de fibras sobre el colector, una vez terminado el tiempo de electrohilado (figura 30d), se desconecta el equipo y se desmonta el electrodo de trabajo (probeta). El proceso se puede observar en la figura 30.

Algunos de los parámetros que se deben considerar para electrohilar son aquellos de la solución, los cuales están íntimamente relacionados con las propiedades y características de las fibras obtenidas, la concentración de la solución es un parámetro determinante del tamaño y la morfología de las fibras. La concentración de polímero en la solución influye tanto en la viscosidad como en la tensión superficial; ambas relacionadas con el enredo de cadenas poliméricas. En la tabla 9 se pueden observar algunos de los parámetros utilizados, para las diferentes mezclas.

**Tabla 9.** Parámetros utilizados para electrohilar.

Compuesto	Nylon 6,6	Nylon 6,6- Qitosano	Nylon 6,6- Qitosano-TiO <sub>2</sub>
Concentración del polímero (%)	10	3	3
Tiempo (h)	6	43	24.6
Distancia aguja/colector (cm)	15	15	15
Voltaje	13	15	16
Velocidad de flujo (ml/h)	0.195	0.09	0.09
Solución final adicionada (ml)	1.7	1.7	1.7

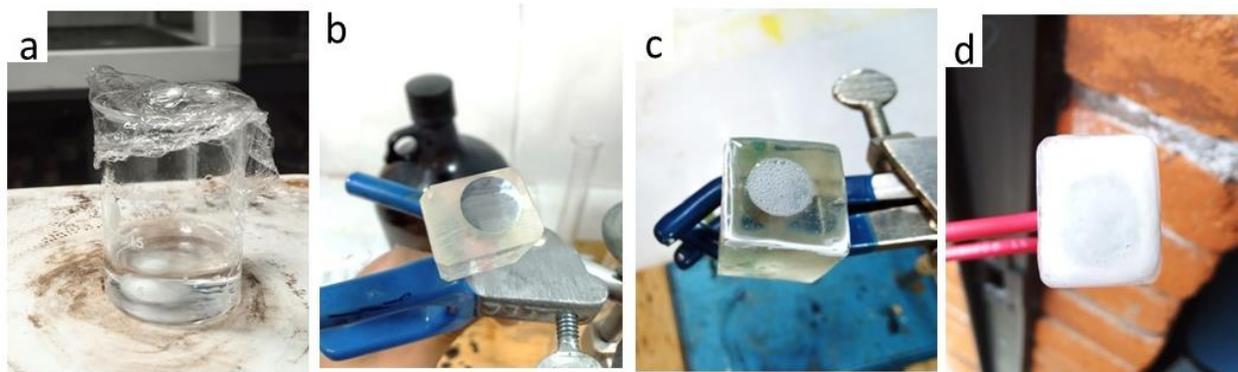
### 3.2.8 Método de inmersión

El método de recubrimiento por inmersión consiste en una superficie sumergida completamente en un material en específico, generalmente un líquido, para lograr un revestimiento uniforme y protector. Algunas de sus aplicaciones suelen ser para mejorar las propiedades de los objetos o protegerlos de daños, corrosión, desgaste, etc.

Con la preparación de la solución polimérica y el electrodo de trabajo previamente lijado hasta un grado de 240 y limpia con alcohol metílico, se procedió a sumergir la probeta en una solución de nylon 6,6 en ácido fórmico durante 5 segundos, trascurrido el tiempo se retiró de la solución polimérica, dejando secar 1 hora a temperatura ambiente, el proceso se puede observar en la figura 31. Con el proceso de lijado se busca obtener una superficie rugosa de la probeta de trabajo, con la finalidad de lograr una mayor adherencia del recubrimiento a la superficie del electrodo.

Ese mismo procedimiento se repitió con todas las variantes de mezclas de polímeros, mostradas anteriormente en la matriz de pruebas (tabla 7 y 8) las mezclas poliméricas se realizaron a una concentración del 10 %.

Finalmente, con las películas secas se realizaron las pruebas electroquímicas, es decir, pruebas de impedancia y curvas de polarización.



**Figura 31.** Proceso de recubrimiento por inmersión, **a)** biopolímero, **b)** probeta lijada, **c)** probeta con recubrimiento, **c)** electrodo de trabajo con recubrimiento seco.

### 3.2.9 Pruebas electroquímicas

Se montó una celda electroquímica para llevar a cabo pruebas en un potenciostato, empleando un electrodo de trabajo de acero al carbono 1018 como probeta, un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata y un contraelectrodo de grafito utilizado para cerrar el circuito. Como electrolito se utilizó una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M. En esta celda electroquímica, el ácido sulfúrico

es utilizado como electrolito para permitir el flujo de iones entre los electrodos, es un electrolito fuerte, lo que significa que se disocia completamente en iones  $H^+$  y  $SO_4^{2-}$  en solución. Esto proporciona alta conductividad eléctrica, facilitando la transferencia de cargas eléctricas en el sistema. Además, el ácido sulfúrico crea un entorno ácido en la solución y muchos procesos de corrosión ocurren más rápidamente en medios ácidos, su uso en pruebas de corrosión ayuda a simular condiciones más agresivas que podrían afectar a los metales.

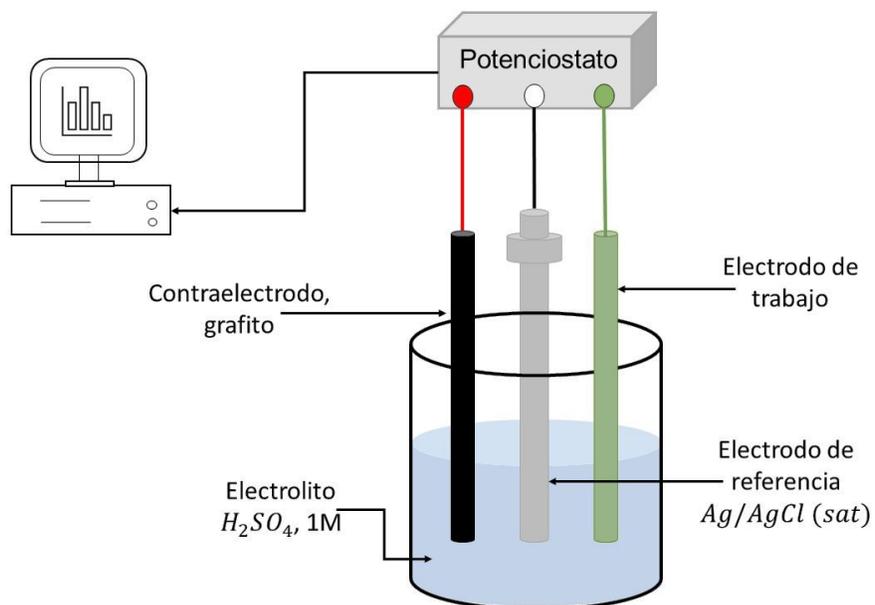
Ambos electrodos y contraelectrodo se deben colocar a una misma altura y distancia para todas las pruebas, la representación gráfica se puede observar en la figura 32. Teniendo como consideración que la punta del capilar del electrodo de referencia debe colocarse lo suficientemente cerca de la superficie del electrodo de trabajo (WE), para que permita compensar la caída óhmica de la solución y que no altere la distribución de corriente uniforme.

La celda electroquímica se montó en un vaso de precipitado de 250 ml, después de colocar los tres electrodos, se adicionó el electrolito en la celda, se dejó estabilizar durante 10 minutos, en seguida, se hizo la conexión de los electrodos con el potencióstato, una vez encendido el equipo y colocados los parámetros correspondientes, la celda no se puede mover hasta la terminación de las pruebas, debido a que es posible que señales eléctricas externas pueden alterar los resultados del sistema. Lo anterior hace necesario un aislamiento, cuidando tanto los componentes eléctricos usados como todas las conexiones eléctricas (Mendoza Flores et al., 2002).

En conjunto, esta configuración de celda electroquímica permite realizar pruebas y mediciones electroquímicas, como la EIS y las curvas potencióstáticas para estudiar la cinética de las reacciones, caracterizar materiales, evaluar la corrosión, entre otros propósitos.

Los parámetros utilizados para la EIS fueron: Frecuencia de 0.01 a 100000 Hz a una amplitud de 10 mV y en el caso de la curva de polarización se corrió la prueba a un rango de potencial inicial

de -1000 mV a un potencial final de 1000 mV, a una velocidad de barrido de 1 mV/s y un área de trabajo de 1 cm<sup>2</sup>.



**Figura 32.** Esquema de celda electroquímica.

## CAPÍTULO 4

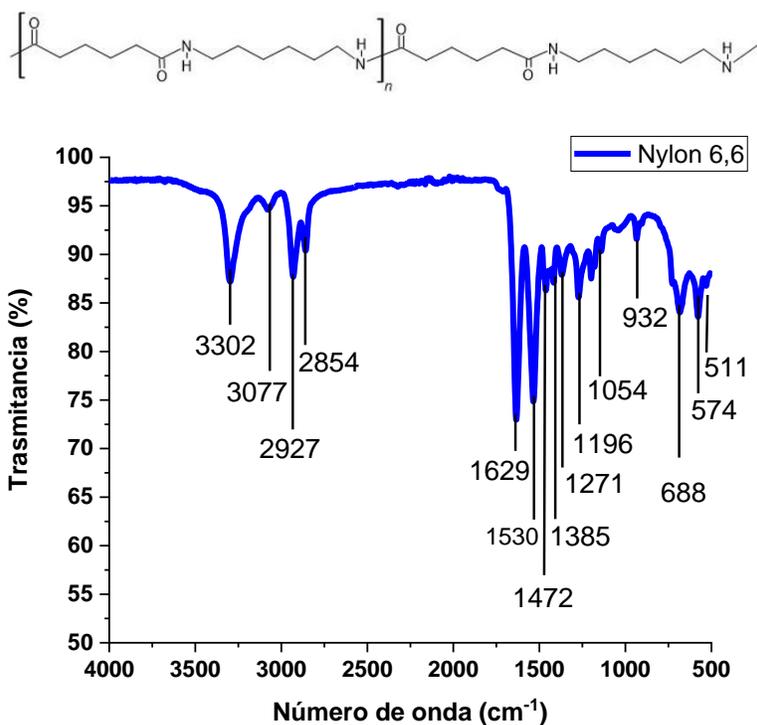
### 4.1 Resultados

#### 4.1.2 Caracterización FTIR

Para el análisis de los espectros de FTIR realizados, se tomaron como referencia las tablas de espectros de infrarrojo por Pretsch et al. (1998) y la tabla "IR: absorciones infrarrojas características de los grupos funcionales" del libro de química orgánica, 7ª edición, de L.G. Wade, (2012).

#### Espectro FTIR para el nylon 6,6

El espectro FTIR del nylon 6,6 (figura 33) muestra bandas de absorción entre  $3302$  y  $3077\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a grupos amida (NH), las bandas a  $2927$  y  $2854\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al  $\text{CH}_2$  y al estiramiento de este.



**Figura 33.** Espectro FTIR para el nylon 6,6 a un número de onda de  $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ .

El estiramiento, deformación asimétrica y movimientos del grupo amida son observados a  $1629$ ,  $1530$  y  $1385\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, de igual forma, se observan bandas de absorción a  $938$  hasta

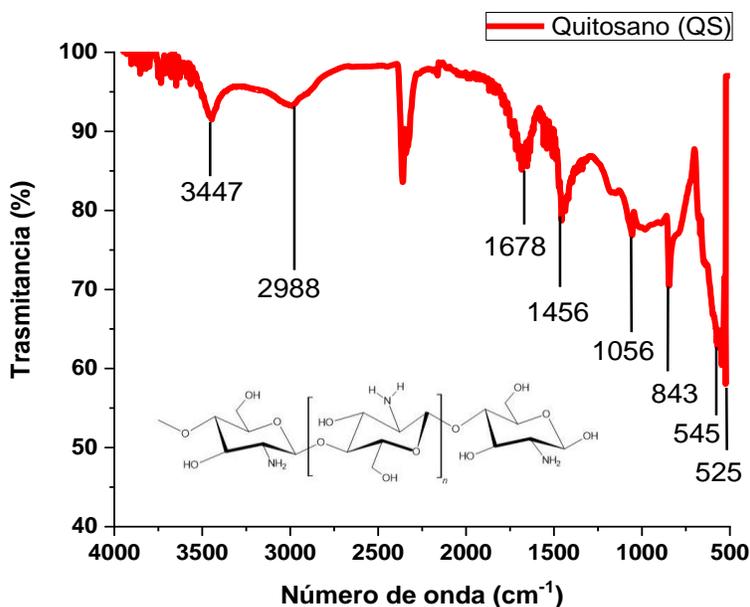
688  $\text{cm}^{-1}$  pertenecientes a las deformaciones asimétricas del enlace  $\text{CH}_2$  de tipo tijera y finalmente la región comprendida entre 574 a 511  $\text{cm}^{-1}$ , donde se aprecian bandas de absorción asociadas con el estiramiento y vibración del enlace C-C (tabla 10). Se utilizaron como referencia los espectros de los artículos de Luo y Rodríguez (Luo et al., 2013; Rodríguez et al., 2021) además del espectro ATR-FT-IR de la poliamida (nylon 6) a un número de onda de 4000-225  $\text{cm}^{-1}$ , obtenida de la base de datos citada del artículo de Vahur (Vahur et al., 2016).

**Tabla 10.** Frecuencias de absorción infrarroja y las asignaciones vibratorias tentativas para el nylon 6,6.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional
3302	NH
3077	NH
2927	$\text{CH}_2$
2854	$\text{CH}_2$ estiramiento
1629	Amida estiramiento
1530	Amida deformación
1385	Movimiento del grupo amida
938	$\text{CH}_2$ deformaciones asimétricas tipo tijera
688	$\text{CH}_2$
574	C-C estiramiento
511	C-C vibración

### Espectro FTIR para el quitosano

En la figura 34, se muestra el espectro FTIR para el quitosano sintetizado a partir de cáscaras de camarón, el cual muestra una región comprendida entre 3447 a 2998  $\text{cm}^{-1}$ , donde se aprecian dos bandas de absorción correspondientes a los grupos OH y al estiramiento de una amina secundaria de intensidad variable, de igual forma, en la zona de 1678  $\text{cm}^{-1}$  se muestra una banda de absorción de intensidad moderada, correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo C=O (amida primaria).



**Figura 34.** Espectro FTIR para el quitosano sintetizado a partir de cáscaras de camarón, a un número de onda de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Las bandas a un número de onda de 1456 y 843  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al enlace NH y a su banda de flexión respectivamente (tabla 11), por otro lado, a 1056  $\text{cm}^{-1}$  se muestra el grupo C-O-C de intensidad fuerte y finalmente la zona de 843 a 525  $\text{cm}^{-1}$ , donde se aprecian bandas de absorción del grupo NH (Rivas Marquina y Velásquez, 2014; Cusihamán Noa, 2017). Estos resultados nos confirman la obtención exitosa del quitosano a partir de desechos de camarón.

**Tabla 11.** Frecuencias de absorción infrarroja y las asignaciones vibratorias tentativas para el quitosano sintetizado.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional
3447	-OH intensidad variable
2998	Estiramiento de amina secundaria (intensidad variable)
1678	C=O grupo carbonilo de intensidad moderada
1456	NH
843	NH banda de flexión
1056	C-O-C (intensidad fuerte)
843	Grupo amina (NH)
525	NH

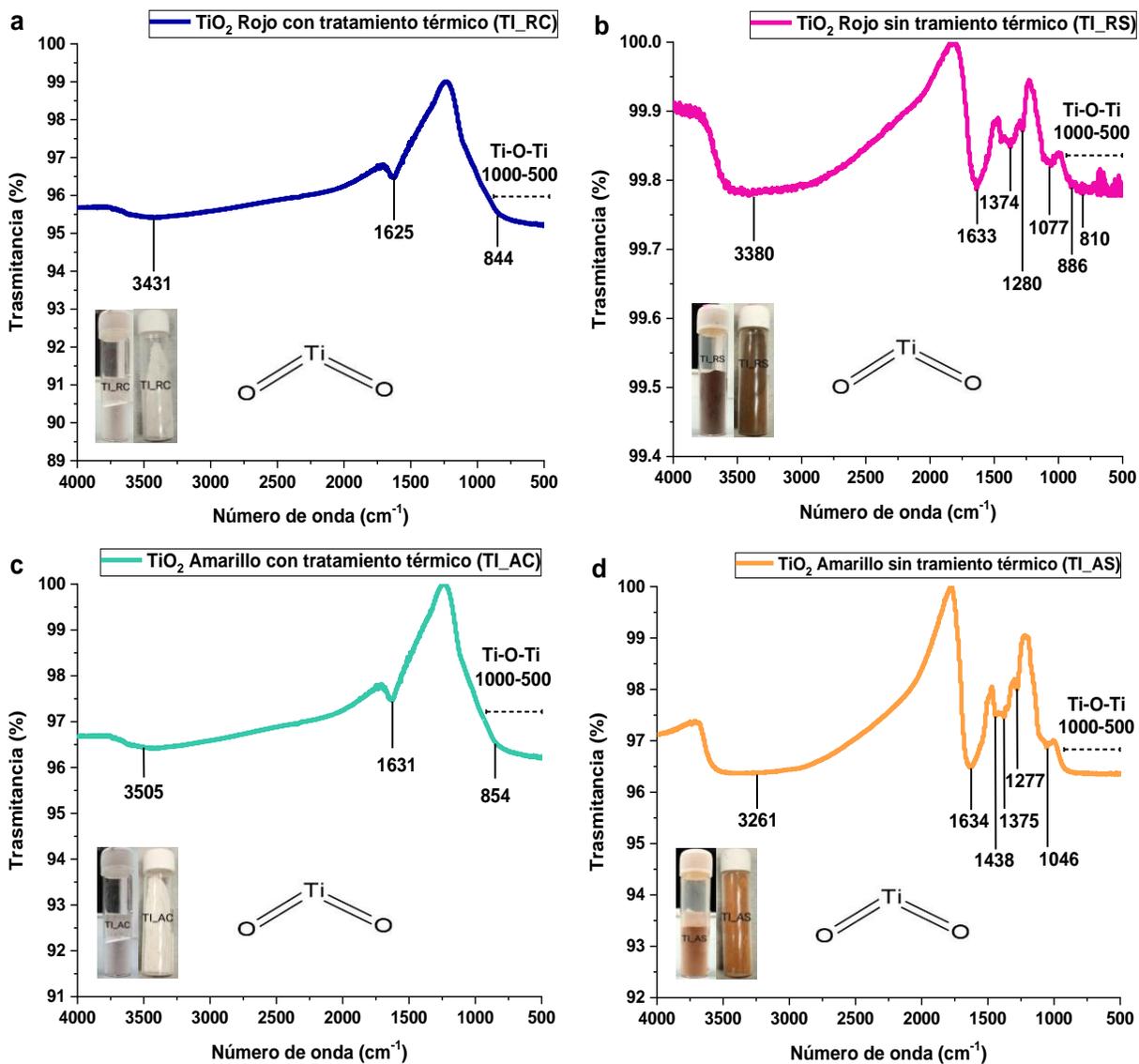
### Espectros FTIR del TiO<sub>2</sub> para sus diferentes condiciones de síntesis

Los espectros mostrados en la figura 35 corresponden al TiO<sub>2</sub> en sus cuatro diferentes condiciones de síntesis: con pétalos rojos y amarillos de Hibiscus rosa-sinensis, con y sin tratamiento térmico, en los cuales, los espectros de TiO<sub>2</sub> muestran un comportamiento similar en aquellas muestras donde se llevó a cabo un tratamiento térmico, es decir, los espectros TI\_RC y TI\_AC tienen un comportamiento muy parecido, al igual que las muestras TI\_RS y TI\_AS sin tratamiento térmico, con pequeñas diferencias en sus bandas de absorción (tabla 12).

**Tabla 12.** Frecuencias de absorción infrarroja y asignaciones vibratorias tentativas para el TiO<sub>2</sub> sintetizado con flores rojas y amarillas con tratamiento térmico (TI\_RC y TI\_RS).

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional
3431	Estiramiento del grupo hidroxilo
3505	Deformación del grupo hidroxilo
1625	Flexión del grupo -OH
1631	Vibración del grupo -OH
1000 a 500	Modos de estiramiento del Ti-O y puentes Ti-O-Ti

En la figura 35a y 35c se muestran los espectros del TiO<sub>2</sub> sintetizados con pétalos rojos y amarillos con tratamiento térmico (TI\_RC, TI\_AC), los cuales presentan una banda de absorción ancha entre los 3431 y 3505 cm<sup>-1</sup>, relacionadas con las vibraciones de estiramiento y deformación del grupo hidroxilo (Ti-OH) (Wei et al., 2008), la banda de absorción observada a 1625 y 1631 cm<sup>-1</sup> podría indicar la vibración y flexión del grupo -OH, por otro lado, se presenta una amplia banda de absorción en la región de los 1000 a 500 cm<sup>-1</sup> que se atribuye a los modos de estiramiento del Ti-O y a los puentes que se generan como el Ti-O-Ti (Lu et al., 2012). Por otra parte, se observa en las figuras 35b y 35d los espectros FTIR del TiO<sub>2</sub> sintetizados con pétalos rojos y amarillos sin un tratamiento térmico (TI\_RS y TI\_AS), estos espectros comparten bandas de absorción entre ellos, teniendo una diferencia poco significativa en los picos encontrados.



**Figura 35.** Espectros de FTIR para el  $\text{TiO}_2$  con sus diferentes condiciones de síntesis (RC, RS, AC, y AS).

La peculiaridad de la forma de los espectros sin tratamiento térmico está asociada al número de moléculas diferentes presentes en las flores *Hibiscus rosa-sinensis* (antioxidantes, terpenoides, flavonoides, ácidos fenólicos, glucósidos, proteínas y vitaminas), utilizadas durante el proceso de síntesis de  $\text{TiO}_2$ . Este fenómeno podría estar relacionado con las diferentes estructuras moleculares debido a su absorción de energía en diferentes frecuencias de vibración, esta absorción de energía da lugar a picos de intensidad variable en la región de infrarrojo del espectro

electromagnético, además, también podría estar relacionado con un momento dipolar más grande, por ende, tener picos de absorción más intensos y anchos (Bakry et al., 2007; Gallego et al., 2009).

La banda de absorción poco intensa y ancha comprendida entre la zona de 3380 y 3261  $\text{cm}^{-1}$  se podría asociar a la vibración y estiramiento de un grupo -OH, de igual forma, es observado un pico de absorción a 1633  $\text{cm}^{-1}$  producto de la vibración de flexión del grupo -OH, además presenta un rango comprendido entre 1634 y 1046  $\text{cm}^{-1}$  asociada al conjunto de moléculas presentes en las flores Hibiscus rosa-sinensis, entre las que destacan los terpenos y los flavonoides, los cuales, comienzan a descomponerse térmicamente a temperaturas mayores a 180 °C, obteniendo un espectro de  $\text{TiO}_2$  más puro ajustado a lo observado en la literatura (Vahur et al., 2016). Finalmente, el rango comprendido en la región de los 1000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye a los modos de estiramiento del Ti-O y a los puentes que se generan como el Ti-O-Ti (tabla 13). La diferencia entre las pruebas sin y con tratamiento térmico es la obtención de un espectro correspondiente al  $\text{TiO}_2$  más puro en aquella donde se realizó un tratamiento térmico (400 °C), producto de la descomposición de estructuras orgánicas presentes en las flores Hibiscus rosa-sinensis antes mencionadas.

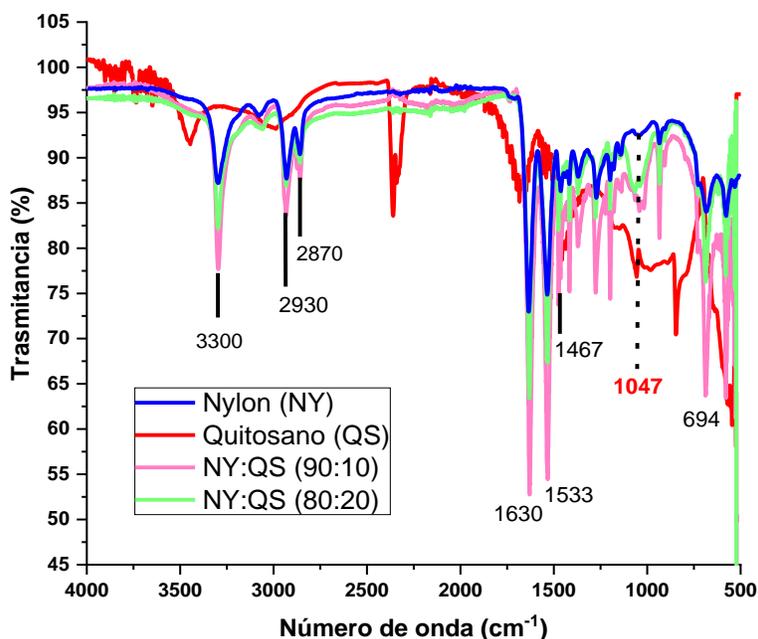
**Tabla 13.** Frecuencias de absorción infrarroja y asignaciones vibratorias tentativas para el  $\text{TiO}_2$  sintetizado con flores rojas con tratamiento térmico (TI\_RC y TI\_RS).

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional
3380	Vibración del grupo -OH
3261	Estiramiento del grupo -OH
1633	vibración de flexión del grupo -OH
1634 a 1046	Moléculas presentes en las flores Hibiscus rosa-sinensis
1000-500	Ti-O-Ti

### Espectros FTIR del nylon-quitosano (90:10 y 80:20)

La figura 36 muestra los espectros correspondientes de la mezcla nylon-quitosano a diferentes concentraciones 90:10 y 80:20 %, junto a los espectros nylon y quitosano, los cuales sirven de referencia para identificar su presencia en el copolímero.

Los resultados de la espectroscopía no muestran diferencias significativas para los dos copolímeros, respecto con las bandas de estiramiento de absorción del nylon, mostrando las mismas bandas de absorción a  $3330\text{ cm}^{-1}$  y las correspondientes a  $1467$  y  $694\text{ cm}^{-1}$ , las cuales pueden ser asignadas al estiramiento, deformación y movimiento de las vibraciones de los enlaces NH. Los espectros de los copolímeros presentan bandas más definidas e intensas con respecto a los polímeros que los conforman, el caso más evidente es la banda asociada a un número de onda de  $1047\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la flexión del enlace C-O, atribuida al estiramiento asimétrico del puente C-O-C, debido a la estructura esquelética del quitosano (tabla 14).



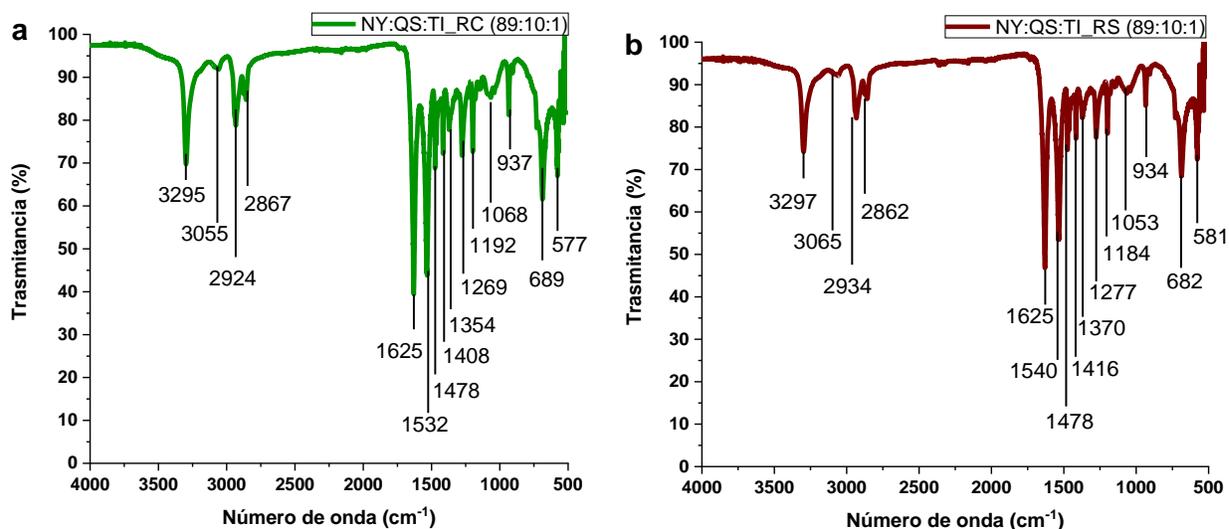
**Figura 36.** Espectro FTIR para la mezcla nylon-quitosano a diferentes concentraciones, nylon-quitosano **a)** 90:10 % y **b)** 80:20 %.

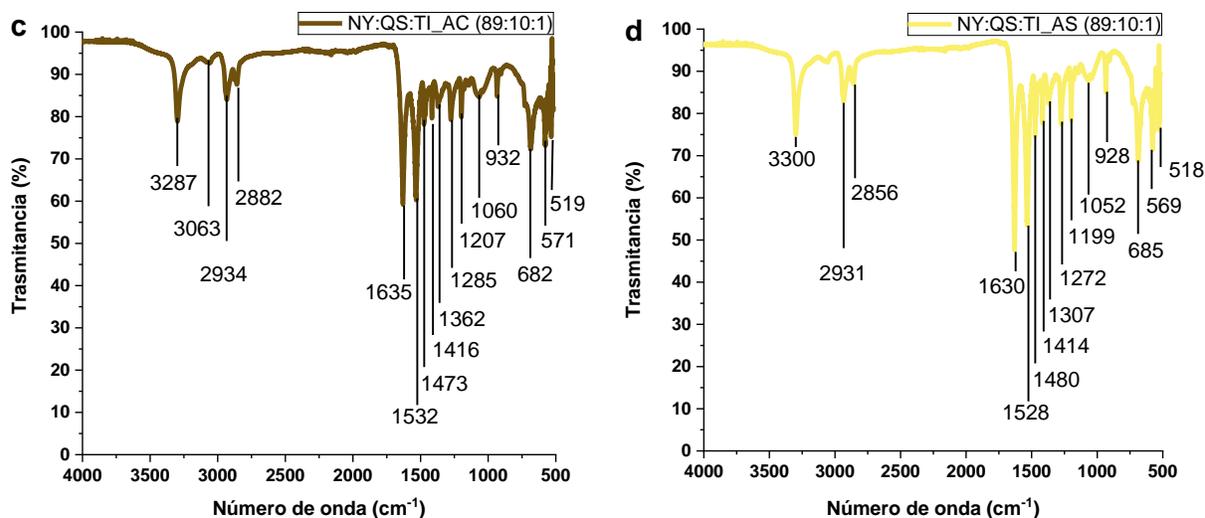
**Tabla 14.** Bandas de absorción infrarroja y asignaciones vibratorias tentativas para los espectros con la mezcla nylon, quitosano,  $\text{TiO}_2$  (90:10 y 80:20).

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional
3330	NH estiramiento
1467	NH deformación
694	NH vibración
1047	C-O-C flexión

### Espectros FTIR para nylon-quitosano- $\text{TiO}_2$ (89:10:1 %)

La figura 37 muestra los espectros FTIR correspondientes al biopolímero 89 % nylon, 10 % quitosano y 1 %  $\text{TiO}_2$ , para estas pruebas las bandas de absorción no muestran una gran diferencia respecto a los picos de cada sistema, es decir, estas bandas de absorción muestran una pequeña diferencia con respecto al valor del número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), la poca diferencia radica en la magnitud de la intensidad de los picos observados, posiblemente debido a la baja concentración del quitosano. Especificando esto analizamos el espectro que corresponde a la prueba NY:QS:TI\_AS (89:10:1).





**Figura 37.** Espectros FTIR para nylon-quitosano- $\text{TiO}_2$  (89:10:1 %) a diferentes condiciones de síntesis de  $\text{TiO}_2$ , **a)** nylon:quitosano: $\text{TiO}_2$ \_RC, **b)** nylon:quitosano: $\text{TiO}_2$ \_RS, **c)** nylon:quitosano: $\text{TiO}_2$ \_AC y **d)** nylon:quitosano: $\text{TiO}_2$ \_AS.

La figura 37d muestra el espectro correspondiente para el sistema NY:QS:TI\_AS (89:10:1), donde se observa una banda de absorción a los  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a una amida disustituida de intensidad media, se presenta una flexión de la amida primaria a los  $2931 \text{ cm}^{-1}$ , seguida del estiramiento de una NH en el rango de  $1625\text{-}1635 \text{ cm}^{-1}$ , así como, los picos a un número de onda de  $1528\text{-}1540$  y  $1307\text{-}1370 \text{ cm}^{-1}$  asociados a la deformación asimétrica y al movimiento del grupo amida respectivamente, mientras que las bandas de absorción correspondientes a  $1307$  y  $1272 \text{ cm}^{-1}$  se relacionan al grupo -OH asimétrico, seguido de una flexión y extensión del mismo, en el rango de  $1199$  a  $928 \text{ cm}^{-1}$  se presenta un grupo y extensión del enlace C-O-C. Finalmente, se observan bandas de absorción a los  $685 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes al enlace C-H, además de la movilidad de los grupos NH y  $\text{CH}_2$  a  $569$  y  $518 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente (tabla 15).

Las bandas de absorción que presentan los espectros de la figura 37 corresponden al nylon 6,6, debido a que la base de la película polimérica en su mayoría es nylon 6,6, sin embargo, permanecen picos que son característicos del quitosano y el  $\text{TiO}_2$  en cada sistema, con una

intensidad variable en la mayoría de las bandas de absorción. Este efecto es más evidente en los espectros del biopolímero donde se usó una mayor concentración de quitosano (figura 38 nylon-quitosano-TiO<sub>2</sub> 80:20:1).

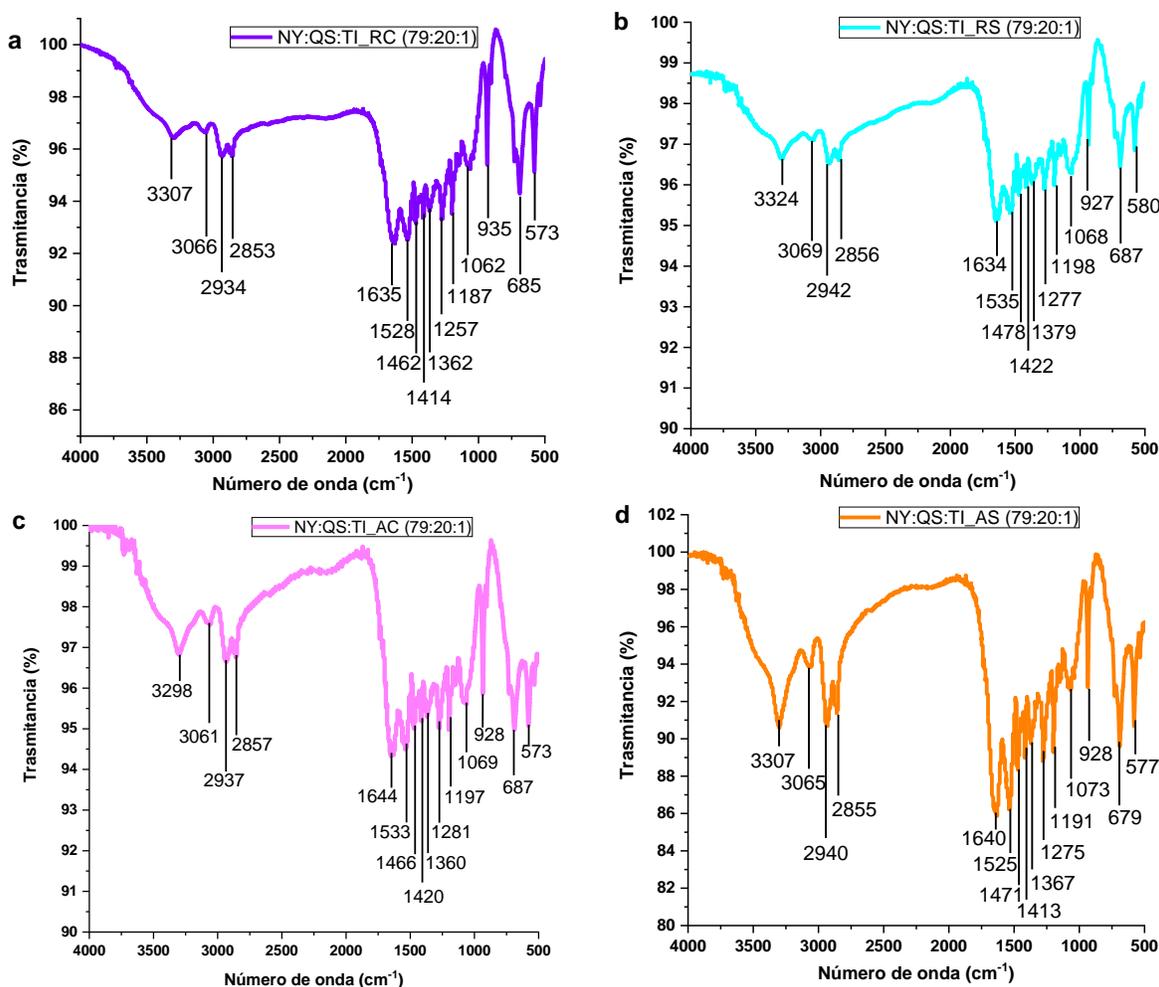
**Tabla 15.** Frecuencias de absorción infrarroja y asignaciones vibratorias tentativas para los espectros con la mezcla de biopolímero híbrido nylon:quitosano TiO<sub>2</sub>: (89:10:1).

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional
3300	Amida disustituida (intensidad media)
2931	Flexión de amida
1635-1625	NH estiramiento
1528-1540	Deformación asimétrica del grupo amida
1307-1370	Movimiento del grupo amida
1307-1272	-OH y flexión
1199	C-O-C
928	Extensión del C-O-C
685	C-H
569	Movilidad del grupo NH
518	Movilidad del grupo CH <sub>2</sub>

#### Espectros FTIR nylon-quitosano-TiO<sub>2</sub> (79:20:1 %)

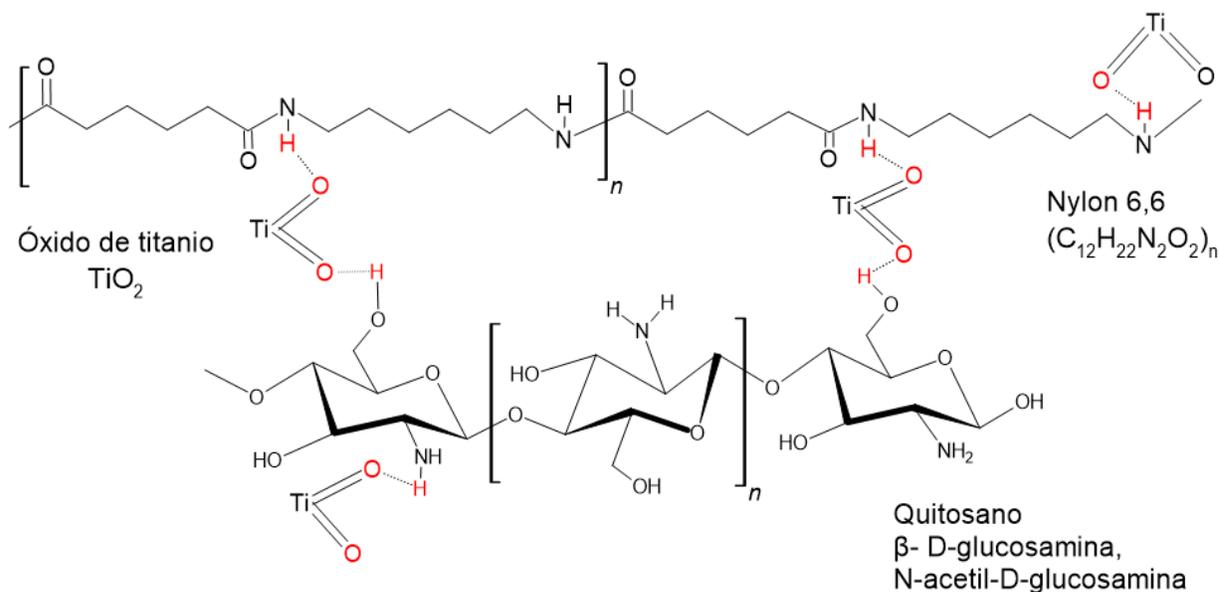
La figura 38 muestra los espectros para el biopolímero 79 % nylon, 20 % quitosano y 1 % TiO<sub>2</sub> en sus diferentes tipos de síntesis. Al analizar los espectros en esta sección de pruebas, se pueden observar algunas características que destacan en comparación a los sistemas nylon-quitosano (90:10 y 80:20) y nylon-quitosano-TiO<sub>2</sub> (89:10:1), como lo son: el aumento en la banda ancha de absorción del grupo OH en un intervalo de número de onda de 3500-3000 cm<sup>-1</sup>, grupo funcional presente en la estructura del quitosano, el cual, es más evidente al aumentar la concentración de este material a un 20 %; por otro lado, se presenta el aumento de la banda de absorción a 1062-1073 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la flexión del enlace C-O, atribuida al estiramiento asimétrico del puente C-O-C, debido a la estructura esquelética del quitosano; finalizando con la

evidente disminución de las bandas de absorción a  $1634\text{-}1644\text{ cm}^{-1}$  y  $1525\text{-}1535\text{ cm}^{-1}$  relacionado con el estiramiento y deformación asimétrica del grupo amida respectivamente. Estas características nos permiten asociar a los puentes de hidrógeno con las interacciones que hay entre los materiales que conforman el biomaterial, principalmente entre uno de los hidrógenos del grupo  $\text{NH}_2$  del quitosano y el oxígeno del grupo amida ( $-\text{CO-NH}_2$ ) que pertenece a la cadena del nylon 6,6 o a uno de los oxígenos del  $\text{TiO}_2$ , del mismo modo, el hidrógeno del grupo OH del quitosano interacciona mediante puentes de hidrógeno con el oxígeno del grupo amida del nylon, tal y como se observa en la figura 39.



**Figura 38.** Espectros FTIR para nylon-quitosano- $\text{TiO}_2$  (79:20:1 %) a diferentes condiciones de síntesis de  $\text{TiO}_2$ , **a)** nylon:quitosano: $\text{TiO}_2$ \_RC, **b)** nylon:quitosano: $\text{TiO}_2$ \_RS, **c)** nylon:quitosano: $\text{TiO}_2$ \_AC y **d)** nylon:quitosano: $\text{TiO}_2$ \_AS.

Dejando de lado las tres diferencias antes mencionadas en los espectros para el biopolímero 79 % nylon, 20 % quitosano y 1 %  $TiO_2$ , se observa que las bandas de absorción para las diferentes condiciones de síntesis de  $TiO_2$  no muestran una diferencia significativa en el número de onda de los picos presentes en cada espectro, independientemente del tipo de síntesis utilizado, por ello se analizó solo el espectro correspondiente a la prueba NY:QS:TI\_RS (79:20:1).



**Figura 39.** Planteamiento de la estructura molecular del biopolímero nylon-quitosano- $TiO_2$  por puentes de hidrógeno.

La figura 38b muestra el espectro correspondiente al sistema NY:QS:TI\_RS (79:20:1), donde se observan bandas de absorción a  $3324$  y  $2942\text{ cm}^{-1}$ , y las correspondientes a  $1478$  y  $687\text{ cm}^{-1}$ , las cuales pueden ser asignadas al estiramiento, deformación y movimiento de las vibraciones de los enlaces NH. Las bandas a  $2942$  y  $2856\text{ cm}^{-1}$  son asociadas a la vibración del enlace  $CH_2$ , el pico localizado a  $1198$  puede ser atribuido a la simetría del grupo CO-CH, combinada con la vibración del enlace  $CH_2$ , por último, las bandas a  $927$  y  $687\text{ cm}^{-1}$  están ligadas con el estiramiento y vibración del enlace C-C (tabla 16). Considerando las bandas de absorción observadas en esta sección de pruebas, las tres peculiaridades que presentan los espectros antes mencionados y las estructuras características de los materiales que conforman el

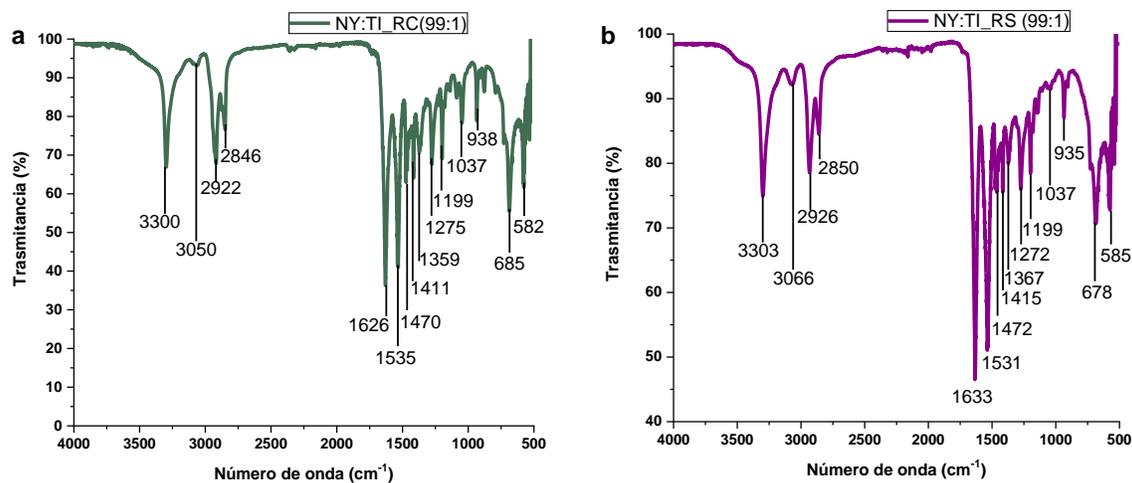
biopolímero, se puede establecer la conexión entre ellos mediante interacciones moleculares, como lo son los puentes de hidrógeno, tal y como se muestra en la figura 39.

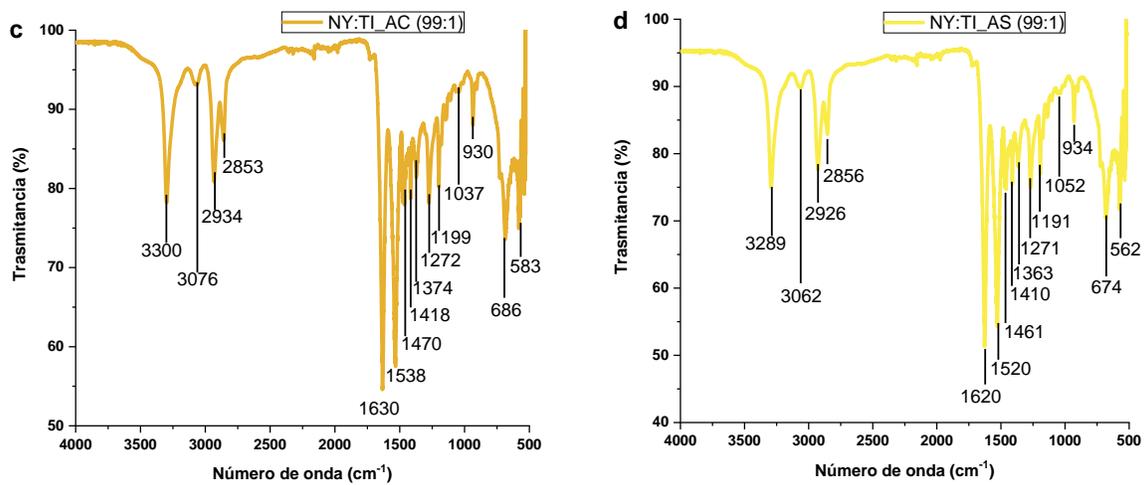
**Tabla 16.** Frecuencias de absorción infrarroja y asignaciones vibratorias tentativas para los espectros con la mezcla de biopolímero híbrido nylon:quitosano:TiO<sub>2</sub> (79:20:1).

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional
3500-3000	-OH
1062-1073	C-O
1634-1644	Estiramiento del grupo amida
1525-1535	Deformación del grupo amida

### Espectros FTIR 99 % nylon 1 % TiO<sub>2</sub>

Los espectros correspondientes a la mezcla 99 % nylon, 1 % TiO<sub>2</sub> en sus diferentes formas de síntesis (figura 40), no presentan cambios evidentes comparado con el espectro del nylon (figura 33), producto de la baja concentración de TiO<sub>2</sub>, sin embargo, nos sirve como referencia para identificar los cambios, en aquellos sistemas donde la concentración de los materiales que conforman el biopolímero es mayor. Para identificar la presencia de los materiales que forman parte del biopolímero será esencial la técnica de difracción de rayos X, con la cual, se podrá identificar fácilmente el TiO<sub>2</sub>, su estructura y cristalinidad.



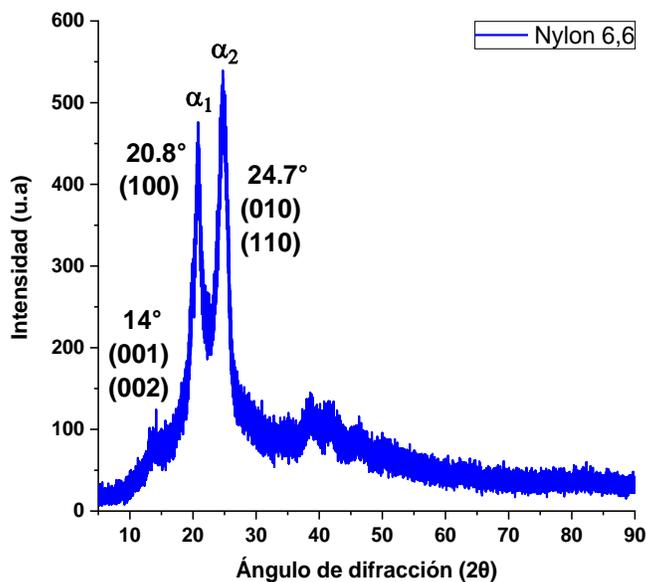


**Figura 40.** Espectros FTIR para el nylon 99 %: TiO<sub>2</sub> 1 % a diferentes condiciones de síntesis de TiO<sub>2</sub>, **a)** nylon:TiO<sub>2</sub>\_RC, **b)** nylon:TiO<sub>2</sub>\_RS, **c)** nylon:TiO<sub>2</sub>\_AC y **d)** nylon:TiO<sub>2</sub>\_AS.

### 4.1.3 Rayos X (XDR)

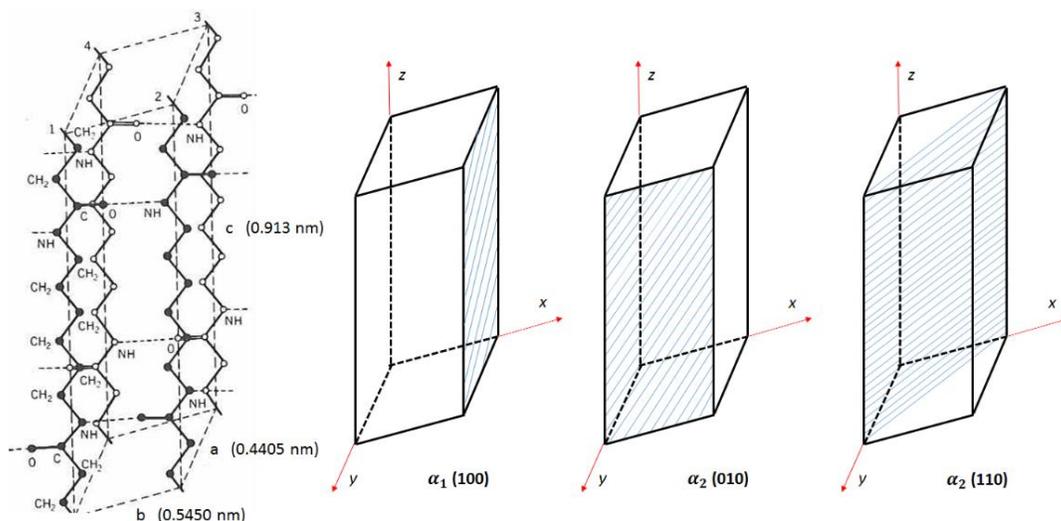
#### Espectro XRD del nylon 6,6

La figura 41 muestra el patrón de difracción y los picos más representativos del nylon 6,6. Como se puede observar, el carácter cristalino está definido por los picos que sobresalen a un ángulo de difracción  $2\theta$  de  $20.8^\circ$  ( $\alpha_1$ ,  $d = 4.328 \text{ \AA}$ ) y  $24.7^\circ$  ( $\alpha_2$ ,  $d = 3,818 \text{ \AA}$ ) e indican la presencia de la fase  $\alpha$  cristalina. El primer pico corresponde a la difracción del plano cristalino (100) y el segundo resulta de la difracción de dos planos (010 y 110), estos planos nos indican la orientación de los cristales en la celda triclinica del nylon 6,6 (figura 41) predominantes de un material semicristalino. El hombro que aparece a un ángulo  $2\theta$  de  $14^\circ$  es producto de la difracción en la red desordenada de los planos (001) y (002) de la fase cristalina  $\alpha$  (Bunn y Garner, 1947).



**Figura 41.** Patrón de difracción de rayos X para el polímero nylon 6,6.

La celda triclinica del nylon 6,6 presenta dos fases cristalinas  $\alpha$ , la primera ( $\alpha_1$ ) corresponde a la distancia entre las cadenas adyacentes del nylon, que interactúan a través de puentes de hidrógeno, mientras que la segunda fase ( $\alpha_2$ ) se atribuye a la distancia entre las láminas del polímero (figura 42).

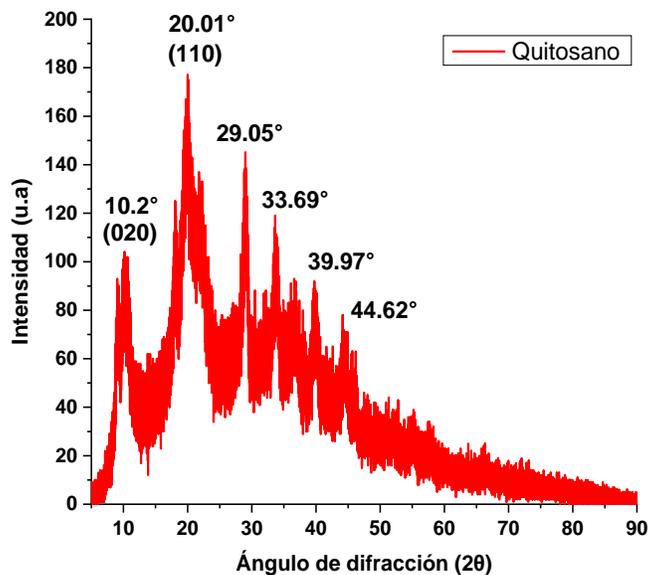


**Figura 42.** Estructura cristalina del nylon 6,6 en la forma  $\alpha$  (triclínica). Las líneas discontinuas representan los puentes de hidrógeno (Bunn y Garner, 1947).

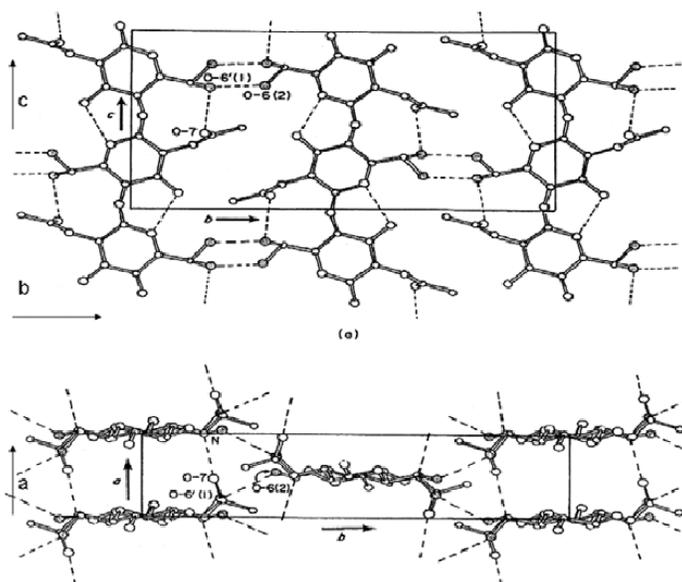
### Espectro XRD para el quitosano

La figura 43 muestra el espectro de difracción de rayos X para el quitosano sintetizado a partir de cáscaras de camarón, el espectro presenta dos picos anchos característicos del material a un ángulo de difracción  $2\theta$  de  $10^\circ$  y  $20^\circ$ , siendo este último el pico de difracción más intenso, que coincide con lo reportado en la literatura (De la Paz et al., 2012; Kumar y Koh, 2012), de igual forma presenta picos intensos inesperados en el rango  $2\theta$  de  $29^\circ$  a  $44^\circ$ , los cuales podrían estar asociados a residuos presentes en el exoesqueleto del camarón, como carbonato de calcio en su mayoría y microelementos (sales metálicas) entre los que destacan por su porcentaje el Mg, Ca, Na, Zn, Cu, etc. El quitosano es un sólido que presenta una estructura amorfa y cristalina, esta última aportada por la quitina remanente en la estructura del quitosano, la cual se mantiene unida por una gran cantidad de puentes de hidrógeno como se observa en la figura 44. Al igual que la quitina, las moléculas del quitosano en estado sólido están organizadas en regiones cristalinas, y coexisten con regiones amorfas, por lo que se demuestra la estabilidad de la estructura del biopolímero como resultado del tratamiento de desacetilación (Prashanth et al., 2006). Los dos picos de mayor intensidad, que aparecen alrededor de los  $10^\circ$  y  $20^\circ$ ,

corresponden a los planos de difracción (020) y (110) de la red cristalina que caracteriza a los patrones de XRD de la quitina y quitosano (Zhang et al., 2005; Kumirska et al., 2010).



**Figura 43.** Patrón de difracción de rayos X del quitosano, sintetizado a partir de cáscaras de camarón.



**Figura 44.** Estructura cristalina de la  $\alpha$ -quitina (ortorrómbica) propuesta por Minke and Blackwel, 1978. Proyección en los planos (bc) y (ab).

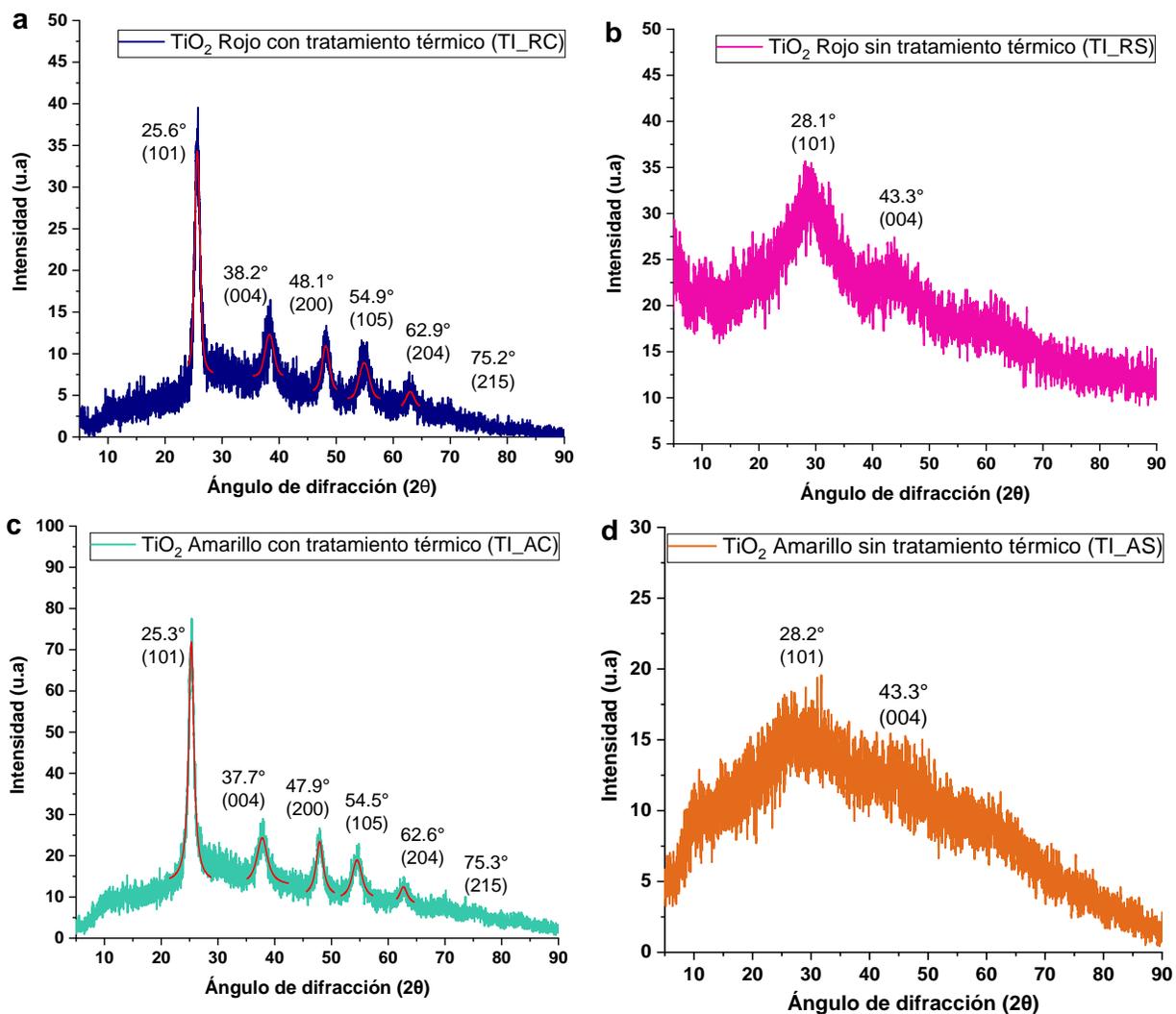
### Espectros XRD del TiO<sub>2</sub> en sus diferentes condiciones de síntesis

Los espectros del TiO<sub>2</sub> estudiado, se presentan en la figura 45 en sus cuatro diferentes condiciones de síntesis, es decir, sintetizados con flores de Hibiscus rosa-sinensis (pétalos rojos y amarillos) y sometidos o no a un tratamiento térmico (RC, AC, RS, AS), de los cuales, los espectros de TiO<sub>2</sub> con un tratamiento térmico (RC, AC) presentan como principal fase cristalina la anatasa (figura 45, estructura tetragonal), verificada con investigaciones de Wenjuan Li (Li et al., 2014), mientras que el TiO<sub>2</sub> que no obtuvo ningún tratamiento térmico posterior (RS, AS) presenta una estructura amorfa, debido a la ausencia de picos en sus espectros XRD.

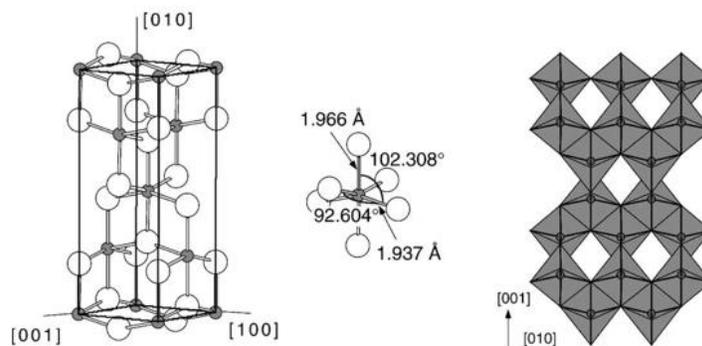
El tratamiento térmico a 400 °C permite la obtención de un TiO<sub>2</sub> puro y cristalino para los sistemas TI\_RC y TI\_AC (figura 45a y 45c), con picos de difracción 2θ a 25.6°, 38.2°, 48.1°, 54.9°, 62.9° y 75.2° que pueden atribuirse claramente a los picos característicos del TiO<sub>2</sub> y relacionarse con su fase anatasa (tarjeta JCPDS-ICDD:21-1272), estos picos de difracción corresponden a la orientación de los planos (101), (004), (200), (105), (204) y (215) respectivamente, que coincide con lo reportado por Li et al., (2014). Por otro lado, las muestras que no fueron calcinadas (figura 45b y 45d) presentan dos picos con muy baja intensidad a un ángulo de difracción 2θ de 28.1° y 43.3° concerniente a los planos (101) y (004) respectivamente, característicos de la estructura amorfa del TiO<sub>2</sub>, con presencia de elementos orgánicos derivados de los pétalos de Hibiscus rosa-sinensis.

El tamaño medio de los cristallitos (L) se calculó para aquellos espectros de difracción que mostraron una estructura cristalina (TI\_AC y TI\_RC) (tabla 17), a partir de la función de Voigt (FWHM), usando la ecuación de Debye-Scherrer [5] que utiliza el ángulo de difracción 2θ y el ancho medio de pico:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad [5]$$



**Figura 45.** XRD del  $\text{TiO}_2$  en sus diferentes condiciones de síntesis, **a)**  $\text{TiO}_2$ -RC, **b)**  $\text{TiO}_2$ -RS, **c)**  $\text{TiO}_2$ -AC y **d)**  $\text{TiO}_2$ -AS.



**Figura 46.** Celda unitaria de la anatasa (Diebold U. , 2003). Estructura obtenida de la síntesis de  $\text{TiO}_2$  para TI\_RC y TI\_AC.

Donde L es el tamaño de cristal dado en nanómetros (nm), K la constante de Scherrer ( $\pm 0.9$ ),  $\lambda$  la longitud de onda de R-X en Ångstrom (Å), FWHM ancho medio de pico ( $\beta$ ), a partir de la función Voigt y  $\theta$  posición angular de pico, mitad de  $2\theta$ .

**Tabla 17.** Tamaño de cristalito calculado para los espectros de R-X que presentaron estructura cristalina (TI\_RC y TI\_AC), por el método de Debye-Scherrer.

Parámetros							
K	$\lambda$ (Å)	Pico	Posición $2\theta$ (°)	FWHM medido $\beta$ (°)	$\theta$ (rad)	L (nm)	
0.9	1.5406	TiO <sub>2</sub> _AC	1	25.3056	1.111314093	0.22083302	7.32647529
			2	37.79155	2.238297715	0.329793488	3.75142181
			3	47.92149	1.523594649	0.418193891	5.70588586
			4	54.51192	2.069829871	0.475706243	4.31751167
			5	62.67725	1.674775127	0.546962189	5.55373988
		TiO <sub>2</sub> _RC	1	25.6625	1.089902795	0.22394756	7.47566816
			2	38.29832	1.808101385	0.334215891	4.65107283
			3	48.17387	1.559128779	0.420396322	5.58131932
			4	54.91846	2.059934391	0.479253974	4.34622286
			5	62.96231	1.61274	0.549449807	5.77613572

L (tamaño de cristal), FWHM (ancho medio de pico),  $\theta$  (posición angular de pico),  $\lambda$  (longitud de onda de R-X(1.5406 Å) radiación Ka Cu), K (constante de Scherrer).

Para los dos espectros de absorción (TI\_AC y TI\_RC) se tomó en cuenta el pico con mayor intensidad, a un rango de difracción  $2\theta$  de 25-26°. Los resultados muestran un tamaño de cristal de 7.32 y 7.47 nm para el TI\_AC y TI\_RC respectivamente. Un tamaño de cristalito más pequeño podría dar lugar a una mayor superficie, mejorando posibles propiedades capacitivas del biomaterial. La estimación de los tamaños de cristalitos para todos los picos se da en la tabla 17.

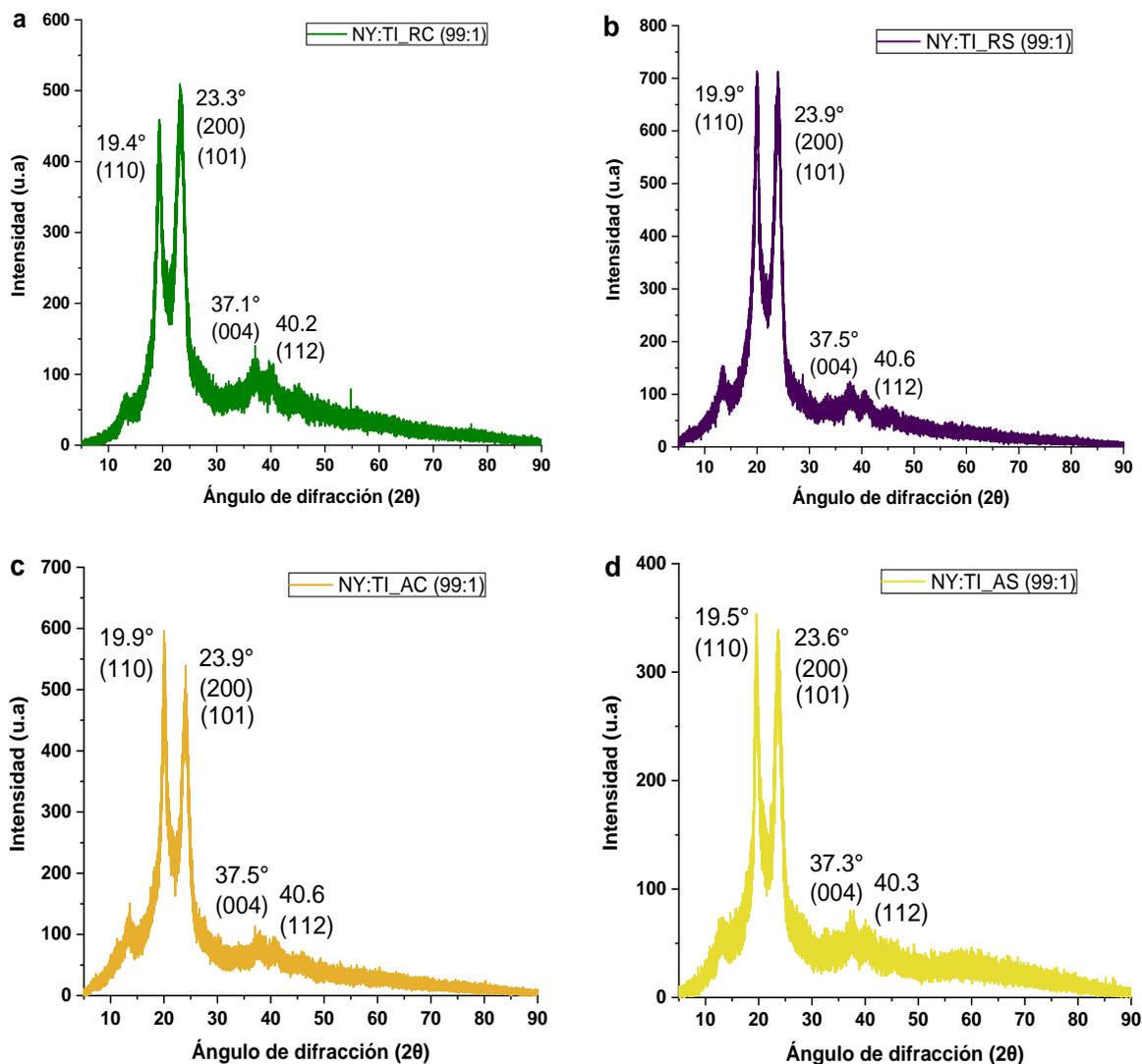
La obtención de esta fase cristalina (anatasa) en el TiO<sub>2</sub> para los materiales TI\_RC y TI\_AC (figura 45a y 45c), implica una mayor eficiencia del biomaterial para posibles aplicaciones anticorrosivas, debido a su alta estabilidad química y resistencia a la corrosión reportada en

artículos de investigación (Lara Nava, 2014). Esta fase cristalina es ideal para la formación de recubrimientos protectores en entornos agresivos, como en pinturas especiales y recubrimientos anticorrosivos. Su estructura ordenada contribuye a su eficacia como barrera protectora contra la corrosión, lo que la convierte en un material versátil y efectivo en la protección de superficies metálicas (Escobar Alarcón y Solís Casados, 2021). De igual forma, la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  se utiliza en aplicaciones de baterías y celdas solares debido a sus propiedades semiconductoras (Ysiwata Rivera, 2018) (Galicia Toralva et al., 2016).

### **Espectros XRD del material híbrido nylon 6,6- $\text{TiO}_2$ (99:1)**

La figura 47 muestra los espectros de rayos X para la mezcla nylon 6,6- $\text{TiO}_2$  (99:1), en donde se pueden observar 4 espectros correspondientes a las diferentes condiciones de síntesis de  $\text{TiO}_2$  (RC, RS, AC, AS). Los picos más prominentes corresponden al espectro de absorción del nylon 6,6, este fenómeno podría explicarse debido a la concentración de este en la mezcla, pues está presente en un 99 %, mientras que el  $\text{TiO}_2$  está agregado en un 1 %. Los cuatro espectros de difracción presentan una estructura semicristalina, su grado de cristalinidad se muestra en la tabla 18, donde se puede apreciar que los menores índices de cristalinidad corresponden a las pruebas que contienen  $\text{TiO}_2$  sin tratamiento térmico, en comparación con las que, si presentan un tratamiento térmico, independientemente del color de pétalos utilizados.

En la figura 47 se observan los picos cristalinos característicos del nylon 6,6, para el compuesto híbrido nylon- $\text{TiO}_2$  entre los ángulos de difracción  $2\theta$  de  $19.4^\circ$  y los  $23.9^\circ$ , comparado con los picos más intensos del nylon 6,6 estos presentan un corrimiento de ángulo de difracción de  $1.4^\circ$  y  $0.7^\circ$ , atribuido a la mezcla del polímero con el material de refuerzo ( $\text{TiO}_2$ ). Estos dos picos de difracción corresponden a la orientación de los planos (110) y (200), sin embargo, el pico cristalino a  $24^\circ$  también es asociado al  $\text{TiO}_2$  correspondiente al plano (101), el cual, podría estar presente como una superposición de picos de la combinación de ambos materiales.



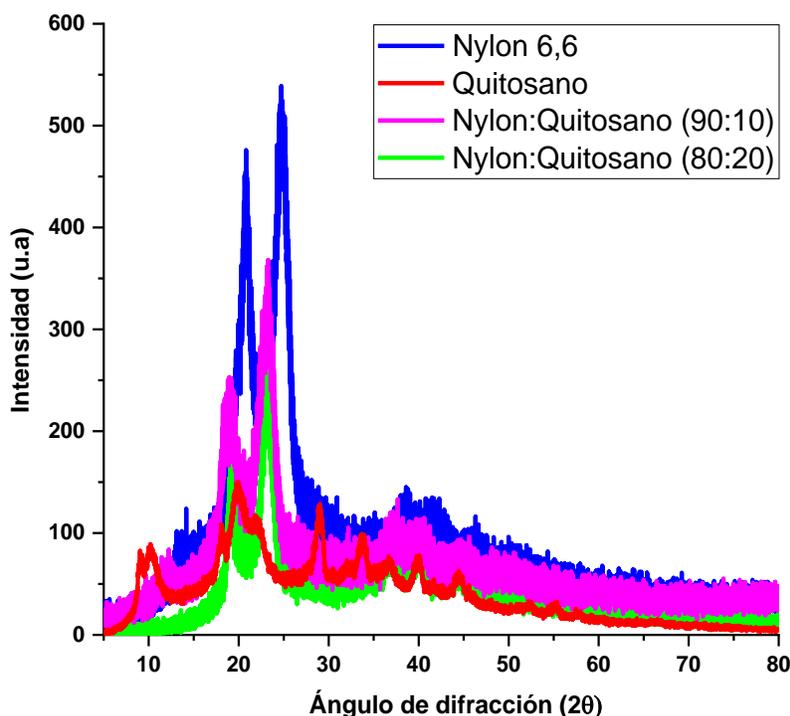
**Figura 47.** XRD para nylon 6,6 (99 %)-TiO<sub>2</sub> (1 %), **a)** TiO<sub>2</sub> sintetizado con pétalos rojos con tratamiento térmico, **b)** TiO<sub>2</sub> sintetizados con pétalos rojos sin tratamiento térmico, **c)** TiO<sub>2</sub> sintetizado con pétalos amarillos con tratamiento térmico, **d)** TiO<sub>2</sub> sintetizados con pétalos amarillos sin tratamiento térmico.

La presencia de múltiples componentes cristalinos con estructuras de red similares o picos de difracción cercanos en el patrón de difracción de rayos X puede generar superposición. Adicionalmente, se observa un pico cristalino a 37° correspondiente al plano 004 para el TiO<sub>2</sub> en fase anatasa (JCPDS carta número 21-1272). Los patrones de difracción mencionados

anteriormente indican la aparente inclusión del  $\text{TiO}_2$  en la estructura del nylon 6, 6, provocando cierto nivel de interacción entre ellos.

### Espectros XRD del biopolímero nylon 6,6-quitosano (90:10 y 80:20)

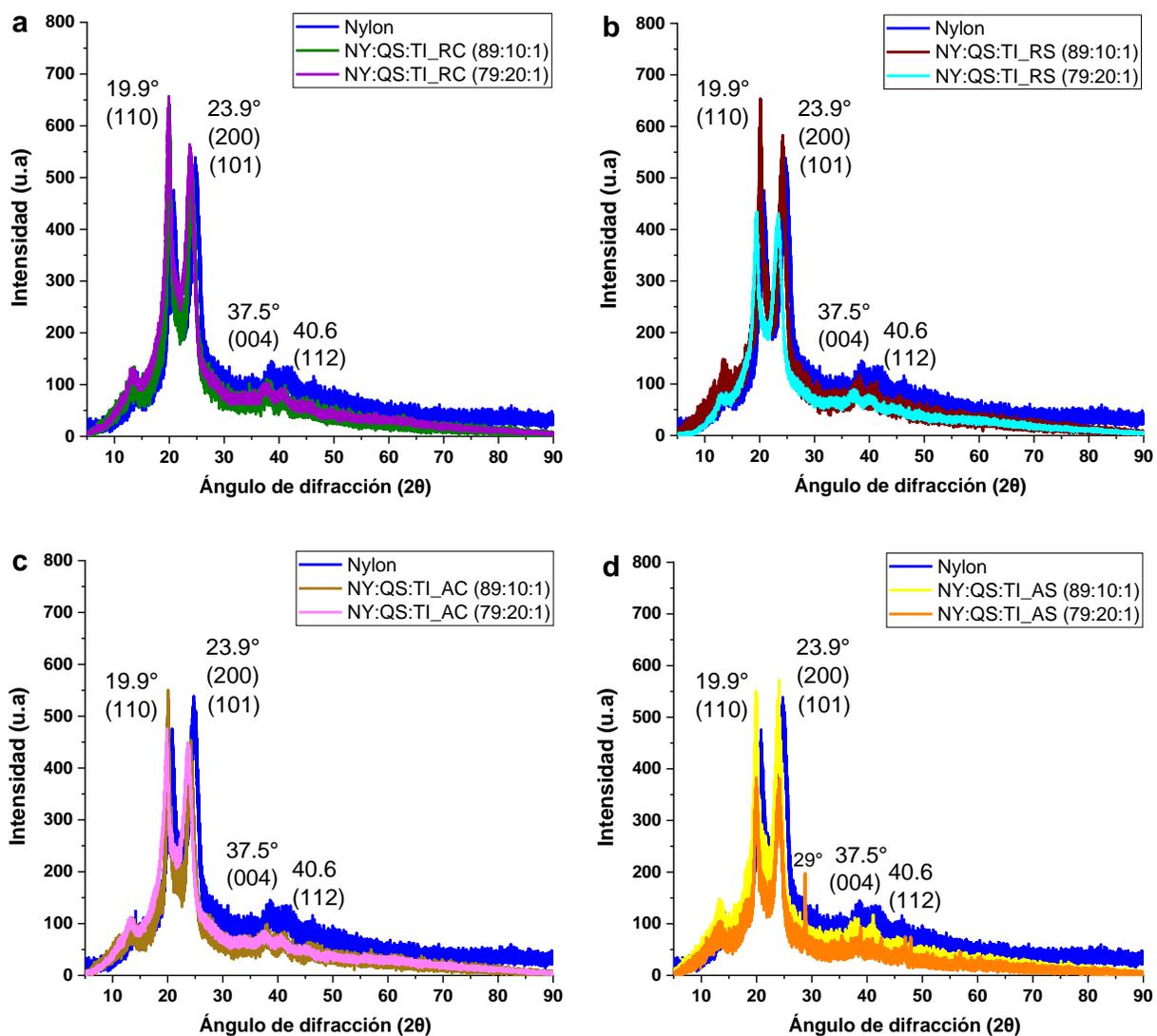
Los espectros de difracción de rayos X de la figura 48 muestran la comparación de los espectros nylon-quitosano 90:10 y 80:20, junto con sus respectivos blancos nylon 6,6 y quitosano. En esta comparación se puede observar un desplazamiento en los dos principales picos de absorción para el biopolímero nylon-quitosano con respecto a los picos del nylon 6,6, este fenómeno podría atribuirse a la interacción entre los dos polímeros, tal y como se presentó en la caracterización FTIR. De igual forma, se observa una disminución en la intensidad de sus bandas para el biopolímero nylon-quitosano (80:20), lo que nos indica una ligera disminución en su índice de cristalinidad (tabla 18).



**Figura 48.** XRD para el biopolímero nylon-quitosano (90:10 y 80:20) y sus blancos: nylon 6,6 y quitosano.

### Espectros XRD del biopolímero nylon 6,6-quitosano-TiO<sub>2</sub> (89:10:1 y 79:20:1)

En la figura 49 se pueden observar los espectros de difracción de rayos X para el biopolímero nylon 6,6-quitosano-TiO<sub>2</sub> en sus dos diferentes concentraciones (89:10:1) (79:20:1), los espectros se agruparon de acuerdo con la forma de síntesis de TiO<sub>2</sub> (RC, RS, AC y AS), utilizando como referencia el espectro del nylon 6, 6, por ser el material con mayor concentración.



**Figura 49.** XRD para el biopolímero nylon 6,6-quitosano-TiO<sub>2</sub> (89:10:1 y 79:20:1), en sus diferentes condiciones de síntesis **a)** NY:QS:TI\_RC, **b)** NY:QS:TI\_RS, **c)** NY:QS:TI\_AC y **d)** NY:QS:TI\_AS.

Dentro de las características generales de los espectros, se puede observar una ligera modificación de los dos picos principales, a un ángulo de difracción  $2\theta$  de  $19.9$  y  $23.9^\circ$  con respecto a los dos picos principales del nylon 6, 6 a  $20.8$  y  $24.7^\circ$ , lo que se podría atribuir a la integración de los materiales que conforman el biopolímero, por otro lado, se analiza que a pesar de la incorporación de un material con estructura amorfa como el quitosano ( $10$  y  $20\%$ ), la intensidad de sus picos principales no se ve modificada considerablemente con respecto a la del nylon 6, 6, lo que hace que no se modifique considerablemente el índice de cristalinidad de los biopolímeros (tabla 18). Es importante notar para todos los casos la disminución de la parte amorfa del espectro, con relación a la del nylon 6, 6, ubicada en la base de los picos de difracción, asociada de igual forma a la integración del quitosano y  $TiO_2$ .

El espectro de difracción de rayos X para el biopolímero nylon-quitosano- $TiO_2$ \_AS (79:20:1) muestra claramente la incorporación del  $TiO_2$ , con un pico de difracción  $2\theta$  de  $29$  y  $37.5^\circ$  asociados a este material.

### **Grado de cristalinidad**

El grado de cristalinidad en los espectros de rayos X se interpreta mediante la intensidad de los picos de difracción (tabla 18). En un material cristalino, la presencia de una estructura ordenada conlleva una mayor intensidad y agudeza en los picos de difracción, lo que indica una mayor cristalinidad, tal y como lo mostraron los espectros de difracción del  $TiO_2$  (RC y AC) con tratamiento térmico y el espectro del nylon 6, 6, siendo este último un material semicristalino con una parte amorfa y una cristalina. Por el contrario, en materiales amorfos o desordenados, la difracción de rayos X presenta picos menos intensos y más anchos, lo que refleja una menor cristalinidad, como se observa en los espectros del  $TiO_2$  (RS y AS) sin tratamiento térmico y el espectro de difracción del quitosano.

El grado de cristalinidad se obtuvo a partir del análisis de picos mediante el software Origin, los resultados se muestran en la tabla 18 para los materiales: nylon 6,6, quitosano, TiO<sub>2</sub> en sus diferentes condiciones de síntesis, para el copolímero nylon-quitosano, el material híbrido nylon-TiO<sub>2</sub> (99:1 %) y finalmente para el biopolímero nylon-quitosano-TiO<sub>2</sub> en sus dos diferentes concentraciones (89:10:1 y 79:20:1 %).

**Tabla 18.** Grado de cristalinidad para los diferentes materiales.

Prueba	Grado de cristalinidad (%)
Nylon 6,6	23.8
Quitosano	19.8
TiO <sub>2</sub> Rojo con tratamiento térmico (TI_RC)	25.8
TiO <sub>2</sub> Amarillo con tratamiento térmico (TI_AC)	25.5
TiO <sub>2</sub> Rojo sin tratamiento térmico (TI_RS)	---
TiO <sub>2</sub> Amarillo sin tratamiento térmico (TI_AS)	---
NY:QS (90:10)	21.5
NY:QS (80:20)	20.8
NY:TI_RS (99:1)	32.0
NY:TI_AS (99:1)	25.4
NY:TI_RC (99:1)	33.5
NY:TI_AC (99:1)	27.6
NY:QS:TI_RS (89:10:1)	27.2
NY:QS:TI_AS (89:10:1)	28.5
NY:QS:TI_RC (89:10:1)	25.8
NY:QS:TI_AC (89:10:1)	27.8
NY:QS:TI_RS (79:20:1)	28.0
NY:QS:TI_AS (79:20:1)	27.1
NY:QS:TI_RC (79:20:1)	27.9
NY:QS:TI_AC (79:20:1)	26.0

**NY** (nylon 6,6), **QS** (quitosano), síntesis de TiO<sub>2</sub>: **RC** (flor roja con tratamiento térmico). **RS** (flor roja sin tratamiento térmico), **AC** (flor amarilla con tratamiento térmico), **AS** (flor amarilla sin tratamiento térmico).

Los materiales base como nylon, quitosano y  $\text{TiO}_2$  con tratamiento térmico mostraron un grado de cristalinidad de 23.8, 19.8 y 25.5 % respectivamente. En el caso del  $\text{TiO}_2$  se observa un ligero aumento del grado de cristalinidad para el material sintetizado con flores rojas (TI\_RC) (25.8 %), con respecto al sintetizado con flores amarillas (25.5 %), los  $\text{TiO}_2$  sin tratamiento térmico no cuentan con un valor, debido a que el espectro resultante mostró la presencia de un material amorfo.

El análisis comparativo del grado de cristalinidad para el copolímero nylon-quitosano 90:10 y 80:20 para ambos casos, muestra una disminución de la cristalinidad, con valores de 21.5 % y 20.8 % respectivamente, comparados con el nylon 6,6 (23.8 %), producto de la incorporación de un material amorfo como el quitosano.

Para el caso de los compuestos híbridos nylon- $\text{TiO}_2$  en sus diferentes formas de síntesis, se observan valores de cristalinidad mayores a la del nylon (23.8 %) y la de  $\text{TiO}_2$  (25.5 %), en especial en aquellas donde se usaron flores rojas durante la síntesis de  $\text{TiO}_2$ , con valores de 33.5 y 32 %, con y sin tratamiento térmico. Por otro lado, tanto las pruebas NY:QS:TI (89:10:1) como NY:QS:TI (79:20:1) mostraron niveles de cristalinidad muy similares entre sí, en el rango de 25-28 %.

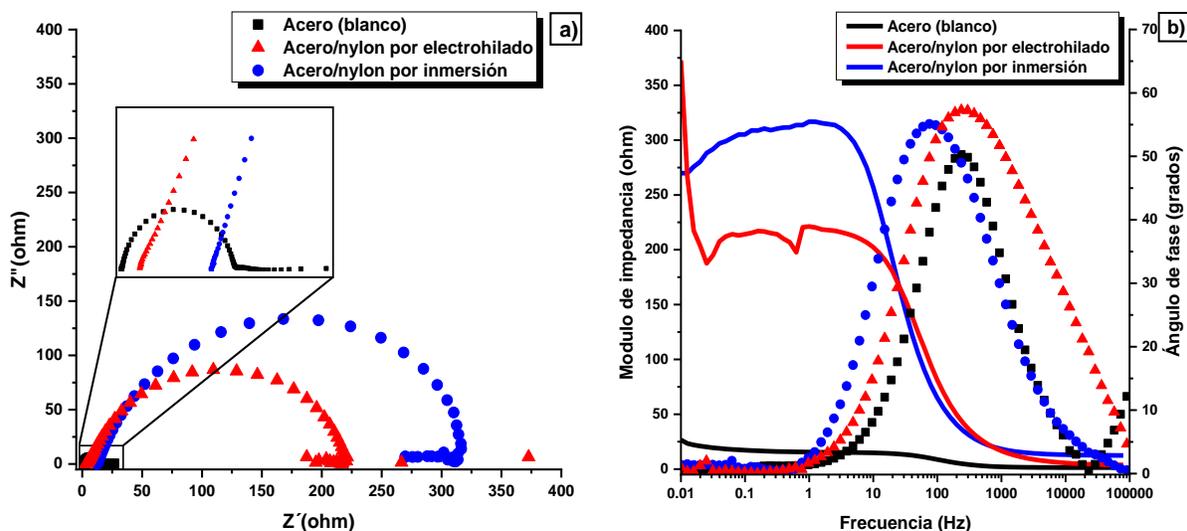
Con estos resultados se infiere que la presencia de  $\text{TiO}_2$  contribuye a aumentar el grado de cristalinidad en el compuesto híbrido nylon- $\text{TiO}_2$  y el biomaterial nylon-quitosano- $\text{TiO}_2$ , con respecto al material base (nylon 6,6), el cual, se encuentra en mayor proporción en los compuestos. Esta observación indica que las muestras NY:TI (99:1) podrían tener propiedades físicas y químicas distintivas, especialmente en términos de estabilidad y resistencia, en comparación con las pruebas NY:QS:TI (89:10:1 y 79:20:1) que contienen quitosano en distintos porcentajes.

#### 4.1.4 Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIS)

La figura 50a muestra los espectros de EIS para el acero sin recubrimiento (blanco) y el acero recubierto con nylon 6,6 por dos métodos: inmersión y electrohilado, representados mediante diagramas de Nyquist, las pruebas se llevaron a cabo en una solución de ácido sulfúrico 1 M en un intervalo de frecuencia de 0.01 a 100000 Hz.

En el diagrama se observa que el acero sin recubrimiento posee la menor amplitud del semicírculo con una  $Z$  real de  $25.161 \Omega$  lo que sugiere una transferencia de carga rápida y una resistencia mínima a la corrosión en este entorno ácido, para el caso de la prueba de electrohilado, se observa una amplitud mayor de  $369.048 \Omega$  en comparación con la prueba del acero sin recubrimiento, que podría indicar una resistencia adicional a la transferencia de carga, además, sugiere la influencia del recubrimiento sobre la superficie del material base en el entorno ácido, finalmente, la prueba del acero/nylon por método de inmersión muestra el semicírculo de mayor amplitud entre las tres pruebas con una  $Z$  real de  $393.266 \Omega$ , esta amplitud más grande del semicírculo en la prueba por inmersión sugiere una resistencia significativa y una respuesta electroquímica más lenta, por consiguiente una mayor resistencia a condiciones corrosivas, producto de la barrera que forma el recubrimiento a los agentes corrosivos. En referencia a este análisis, la prueba de inmersión se consideraría como el método más viable para la elaboración de las películas, sustentando el análisis previo.

En la figura 50b se muestran los resultados de la evaluación de EIS representados mediante diagramas de Bode para las pruebas de acero sin recubrimiento y para el acero recubierto con nylon 6,6 con dos métodos, electrohilado e inmersión, estas muestran una variación del módulo de impedancia en la región de bajas frecuencias correspondiente a la impedancia total, es decir a la suma de las resistencias totales del sistema como podrían ser resistencia a la solución, resistencia de algún recubrimiento, resistencia a productos de corrosión y resistencia de la transferencia de carga a la doble capa, representadas en el gráfico por modificaciones en las curvas denominadas constantes de tiempo.

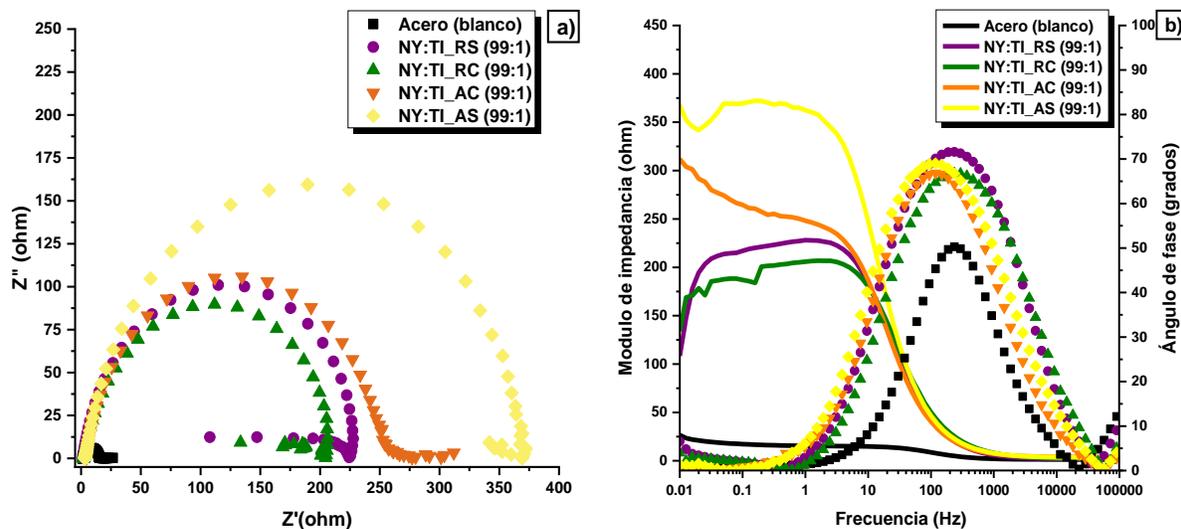


**Figura 50.** EIS representado por a) diagramas de Nyquist y b) diagramas de Bode para la evaluación del acero recubierto de nylon 6,6, en medio ácido (pH 3).

Para estas pruebas, el acero sin recubrimiento posee el menor módulo de impedancia manifestada en el gráfico por una constante de tiempo, la cual representa la resistencia a la transferencia de carga de la doble capa, seguido del acero/nylon por método de electrohilado que si bien al inicio la amplitud es mayor, esta baja hasta ser menor que la prueba de acero/nylon por método de inmersión que mantiene una impedancia total mayor, este aumento en la impedancia podría sugerir una mejora en la resistencia a la corrosión y mayor capacidad del recubrimiento para proteger la superficie del acero. Para estos dos casos los cambios en los diagramas de bode son más evidentes que en los de Nyquist, mostrando claramente la presencia de dos constantes de tiempo a frecuencias aproximadas de 1 Hz, lo que se comprueba en el ensanchamiento de la curva del ángulo de fase con respecto al blanco, los cuales corresponden a la resistencia del recubrimiento y la transferencia de carga de la doble capa.

En la figura 51a se presentan los diagramas de Nyquist de la evaluación por EIS, para los sistemas con recubrimiento por método de inmersión nylon 99 % -  $\text{TiO}_2$  1 % para las diferentes condiciones de síntesis de  $\text{TiO}_2$  (AS, AC, RS, RC), en comparación con la prueba de acero sin

recubrimiento. Las pruebas se llevaron a cabo en una solución de ácido sulfúrico 1 M en un intervalo de frecuencia de 0.1 a 100000 Hz.



**Figura 51.** EIS representado por a) diagramas de Nyquist y b) diagramas de Bode para la evaluación del acero recubierto de 99 % nylon, TiO<sub>2</sub> 1 % en medio ácido (pH 3).

La Z real para todas las pruebas con recubrimiento nylon-TiO<sub>2</sub> (figura 51a) es mayor en comparación con la del acero sin recubrimiento (25.161 Ω), considerando la suma de las resistencias de cada uno de los sistemas mostrados en la tabla 19 para las pruebas con recubrimiento, los valores oscilan entre los 106.635 Ω para la prueba NY:TI\_RS hasta la prueba NY:TI\_AS con 364.216 Ω, sugiriendo una mayor resistencia a la corrosión en el medio ácido, que se podría deber a la película de nylon (99 %) TiO<sub>2</sub> (1 %) formando una barrera protectora en el material base, siendo hasta 6 veces mayor que la del acero, los risos inductivos presentes en casi todas las pruebas a frecuencias bajas podrían atribuirse a procesos de absorción producto de poros o imperfecciones en la película protectora y procesos de adsorción resultado de la formación de producto de corrosión o bien a la rugosidad de la superficie (Magaña Zavala, 2006; Moreno Pérez, 2005).

El diagrama de Bode mostrado en la figura 51b, muestra las diferentes pruebas para el acero recubiertas con nylon 6,6/TiO<sub>2</sub> con diferentes condiciones de síntesis por método de inmersión. Las pruebas muestran una variación en el módulo de impedancia, observando que la prueba con la menor impedancia total es la del acero sin recubrimiento, mientras que el valor más alto es presentado por el sistema NY:TI\_AS (99:1), lo que sugiere una mayor protección del material a ser corroído.

En la representación de ángulo de fase se puede observar en todas las pruebas con recubrimiento, independientemente de las condiciones de síntesis del TiO<sub>2</sub>, un mayor ángulo de fase de aproximadamente 70°, en comparación con la prueba del acero sin recubrimiento, así como, un ensanchamiento de la curva característico de la presencia de dos constantes de tiempo a frecuencias intermedias, la primera producto de la resistencia que genera el recubrimiento depositado sobre la superficie del material y el segundo correspondiente a un proceso de transferencia de carga asociado con el efecto de la capacitancia de la doble capa iónica.

En la figura 52a el diagrama de Nyquist presenta las pruebas de acero al carbono recubiertas por el biopolímero nylon 6,6 (89 %), quitosano (10 %) y TiO<sub>2</sub> (1 %) en solución ácida (pH 3). Estos diagramas muestran procesos de transferencia de carga producto de la resistencia del recubrimiento, de la doble capa y de los productos de corrosión formados en la superficie, este último fenómeno observado a bajas frecuencias.

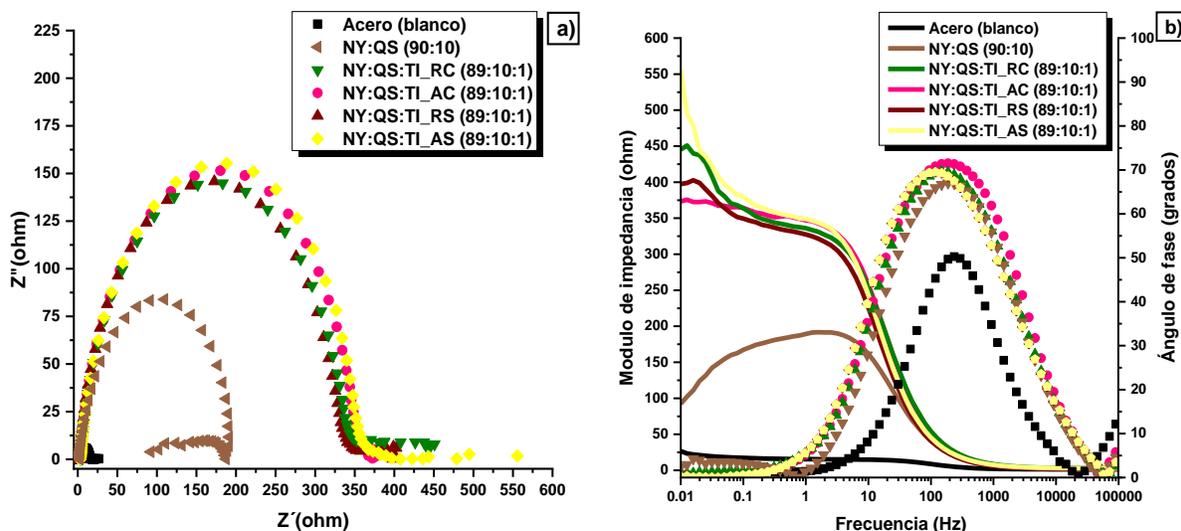
La prueba que mostró un valor mayor de resistencia ( $Z_{real}$ ) fue la del recubrimiento NY:QS:TI\_AS (89:10:1) con 555.526  $\Omega$ , menor a este valor encontramos los recubrimientos NY:QS:TI\_RC (89:10:1), NY:QS:TI\_RS (89:10:1) y NY:QS:TI\_AC (89:10:1) con valores de resistencia de 445.267  $\Omega$ , 243.472  $\Omega$  y 373.412  $\Omega$  respectivamente (tabla 19).

**Tabla 19.** Valores de la EIS, determinados de los diagramas de Bode para los diferentes sistemas (recubrimientos).

<b>Prueba</b>	<b>Impedancia total (<math>\Omega</math>)</b>	<b>Resistencia a la solución (<math>\Omega</math>)</b>	<b>Resistencia del sistema (<math>\Omega</math>)</b>
Acero (blanco)	26.562	1.400	25.161
Acero/nylon por electrohilado	372.722	3.672	369.049
Acero/nylon por inmersión	395.472	2.206	393.266
NY:TI_RS (99:1)	108.455	1.819	106.635
NY:TI_RC (99:1)	133.831	2.168	131.663
NY:TI_AC (99:1)	311.973	3.819	308.154
NY:TI_AS (99:1)	367.526	3.309	364.216
NY:QS (90:10)	92.373	2.443	89.929
NY:QS:TI_RS (89:10:1)	243.472	2.461	241.010
NY:QS:TI_AS (89:10:1)	555.526	2.722	552.804
NY:QS:TI_RC (89:10:1)	445.267	2.954	442.312
NY:QS:TI_AC (89:10:1)	373.412	2.308	371.104
NY:QS (80:20)	106.902	3.101	103.801
NY:QS:TI_RS (79:20:1)	445.666	2.406	443.260
NY:QS:TI_AS (79:20:1)	940.731	2.289	938.441
NY:QS:TI_RC (79: 20:1)	311.678	4.506	307.171
NY:QS:TI_AC (79: 20:1)	452.981	3.439	449.542

**NY** (nylon 6,6), **QS** (quitosano), síntesis de  $TiO_2$  (**TI**): **RC** (flor roja con tratamiento térmico). **RS** (flor roja sin tratamiento térmico), **AC** (flor amarilla con tratamiento térmico), **AS** (flor amarilla sin tratamiento térmico).

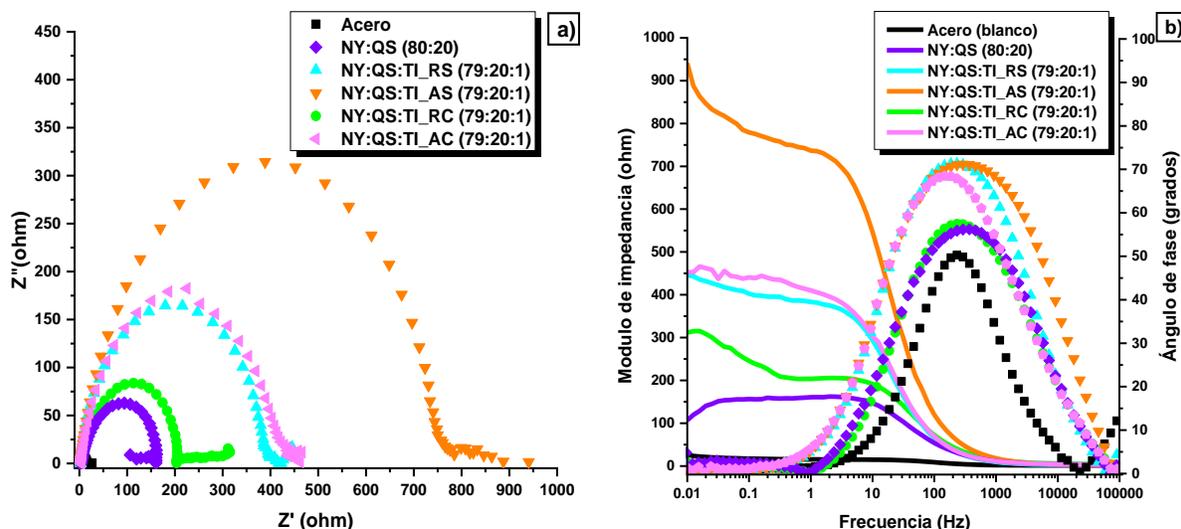
En el diagrama de Bode de la figura 52b se muestra un mayor valor en el módulo de impedancia para prueba de NY:QS:TI\_AS (89:10:1) seguido de la prueba NY:QS:TI\_RC (89:10:1), lo que indica una mayor protección a la disolución de material base con respecto a la prueba de acero sin recubrimiento. En el diagrama de ángulo de fase, todas las pruebas con recubrimiento del biopolímero nylon 6,6 (89 %), quitosano (10 %) y  $TiO_2$  (1 %) presentan un mayor valor de ángulo en comparación con el acero sin recubrimiento.



**Figura 52.** EIS representado por a) diagramas de Nyquist y b) diagramas de Bode para la evaluación del acero recubierto de nylon 6,6 (79 %), quitosano (10 %) y TiO<sub>2</sub> (1 %) en medio ácido (pH 3).

En la figura 53a se observa el diagrama de Nyquist para las pruebas de acero al carbono recubiertas por 79 % nylon, 20 % quitosano, 1 % TiO<sub>2</sub> en sus diferentes condiciones de síntesis, las pruebas se llevaron a cabo en una solución de ácido sulfúrico 1 M, utilizando un intervalo de frecuencia de 0.01 hasta 100000 Hz.

La suma de las resistencias ( $Z'$  real) de las pruebas con esta composición (figura 53a) muestran el valor más bajo para el acero sin recubrimiento (25.161  $\Omega$ ), mientras que la mayor resistencia la presenta la prueba NY:QS:TI\_AS (79:20:1) con 938.441  $\Omega$ , mostradas en la tabla 19. De igual forma, se puede observar que la amplitud de los semicírculos es mayor para todas las pruebas con recubrimiento. Esta mayor amplitud del semicírculo respecto al blanco se debe a la capa protectora del biopolímero. Es importante hacer notar a frecuencias menores el intento de formación de otro semicírculo, posiblemente relacionado con la formación de productos de corrosión que protegen la superficie del material, tal y como se observó durante el análisis de curvas de polarización.



**Figura 53.** EIS representado por a) diagramas de Nyquist y b) diagramas de Bode para la evaluación del acero recubierto de nylon 6,6 (79 %), quitosano (20 %) y TiO<sub>2</sub> (1 %) en medio ácido (pH 3).

En la figura 53b se presentan los resultados de la evaluación mediante EIS, los cuales se representan a través de diagramas de Bode para el sistema nylon 6,6 (79 %), quitosano (20 %) y TiO<sub>2</sub> (1 %), donde se incluyeron diversas condiciones de síntesis de TiO<sub>2</sub> identificadas como RS, AS, RC y AC. Estos diagramas muestran la variación de la impedancia total en función de la frecuencia, donde se identificó que las pruebas que en su composición tienen TiO<sub>2</sub> sin tratamiento térmico, presentan una mayor impedancia total a aquellas pruebas que contienen TiO<sub>2</sub> bajo las mismas condiciones de síntesis, pero con tratamiento térmico.

En los ángulos de fase para estos diagramas (figura 53b) se puede apreciar que el ángulo máximo corresponde a la prueba NY:QS:TI\_AS (79:20:1), mismo que podría estar relacionado con una mejor distribución del compuesto orgánico sobre la superficie del acero, detonando una mejor estabilidad de la capa formada por el recubrimiento y por consiguiente un incremento en la impedancia total, lo que se ve reflejado en un mayor y más ancho ángulo de fase (70°), mientras que el ángulo del acero sin recubrimiento es significativamente menor (48°).

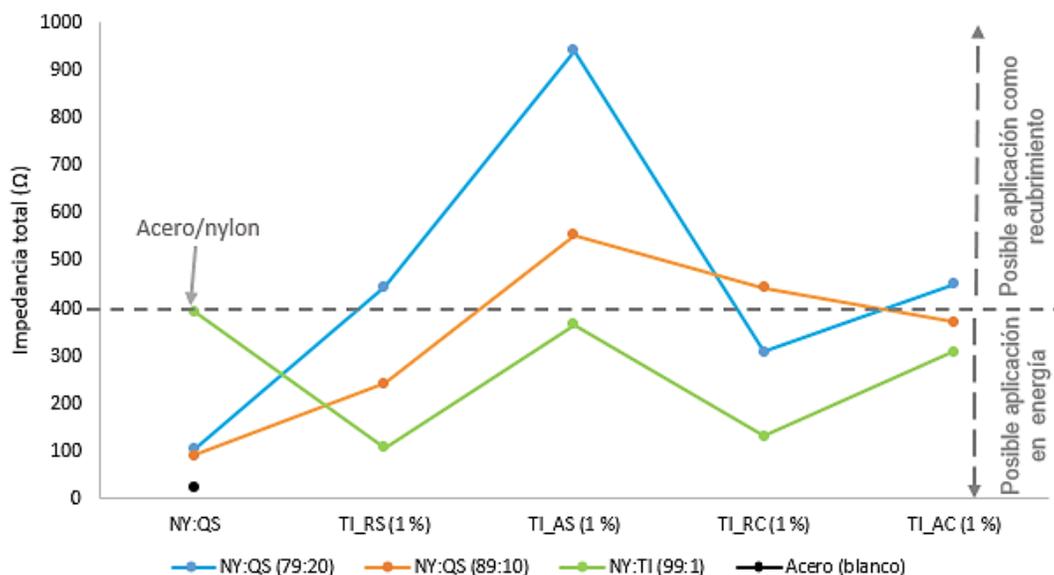
En resumen, el análisis de la influencia del color de los pétalos de *Hibiscus rosa-sinensis* en la síntesis del  $\text{TiO}_2$  para el comportamiento de los sistemas protectores, de acuerdo con los resultados de la EIS, muestra que las pruebas en cuya composición tiene  $\text{TiO}_2$  sintetizado con pétalos amarillos sin un tratamiento térmico presentan un mejor comportamiento anticorrosivo en comparación con las otras pruebas con recubrimiento, esta observación se mantiene constante, independiente de la concentración de otros componentes presentes en la película del biopolímero, por otro lado, aquellas pruebas que mostraron impedancias totales menores en cada sistema corresponden a aquellas en las cuales el  $\text{TiO}_2$  fue sintetizado con pétalos rojos de *Hibiscus rosa-sinensis* y sometido a un tratamiento térmico, mismo efecto que se observó en las curvas de polarización.

Finalmente, en la figura 54 muestra la impedancia total obtenida de los diagramas de Bode presentados anteriormente, muestra 3 líneas resumidas para el comportamiento de las pruebas a diferentes concentraciones con una mezcla de biopolímero compuesta por nylon, quitosano,  $\text{TiO}_2$  en concentraciones 79:20:1, 89:10:1, y nylon: $\text{TiO}_2$  99:1, cada punto refleja las variaciones en las condiciones de síntesis del  $\text{TiO}_2$  (RS, AS, RC, AC), con los recubrimientos depositados por método de inmersión.

En el gráfico se puede observar dos grandes secciones, representativas de las dos potenciales aplicaciones de la película polimérica, es decir, como recubrimiento anticorrosivo y con una posible aplicación energética, este criterio se tomó con base en la impedancia total que presenta la prueba recubierta con nylon 6,6, ya que se podría considerar que presenta una menor cantidad de poros, en comparación con los otros compuestos, debido a su naturaleza polimérica y a la ausencia de otros componentes que podrían generar imperfecciones en la película que recubre al metal.

En términos generales se puede decir que la mezcla de biopolímero nylon 6,6 (79 %), quitosano (20 %),  $\text{TiO}_2$  (1 %) presenta un mejor comportamiento para aplicaciones como recubrimiento

anticorrosivo, mientras que para la mezcla nylon 6,6 (89 %), quitosano (10 %),  $\text{TiO}_2$  (1 %), tiene en su mayoría un mejor comportamiento para aplicaciones dedicadas a la energía, sin embargo, es importante destacar que la mezcla más sobresaliente en todas sus pruebas (impedancia total) es nylon 6,6 (99 %),  $\text{TiO}_2$  (1 %), al mostrar impedancias totales por debajo del material base (acero/nylon).

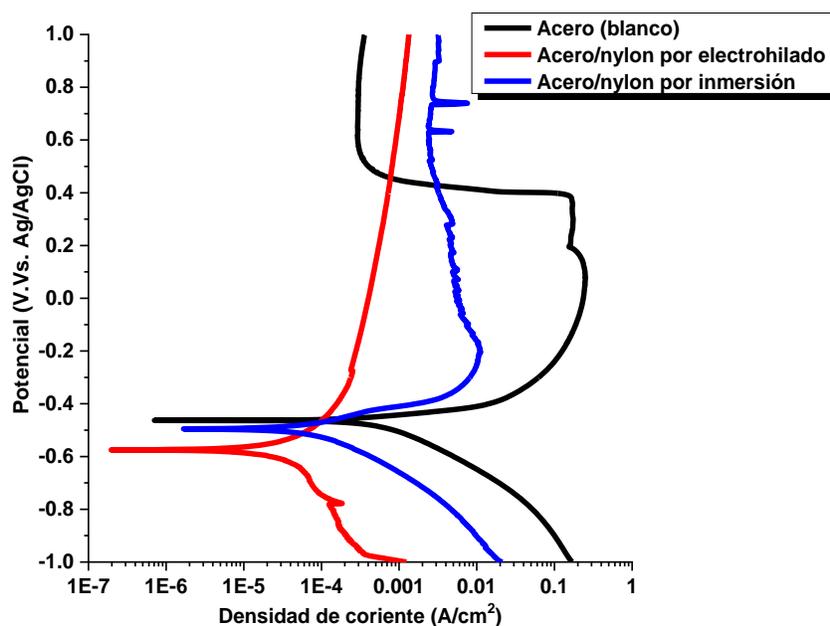


**NY** (nylon 6,6), **QS** (quitosano), síntesis de  $\text{TiO}_2$  (**TI**): **RC** (flor roja con tratamiento térmico). **RS** (flor roja sin tratamiento térmico), **AC** (flor amarilla con tratamiento térmico), **AS** (flor amarilla sin tratamiento térmico).

**Figura 54.** Gráfico resumen de la impedancia total obtenida de los diagramas de Bode, para todas las pruebas de EIS.

#### 4.1.5 Curvas de polarización electroquímica

La figura 55 representa las curvas de polarización de los aceros al carbón recubiertos por dos métodos, electrohilado e inmersión, evaluadas en una solución de  $H_2SO_4$  1 M. En el gráfico se muestra un potencial más activo tanto en la prueba de electrohilado (-0.575 V) como en la de inmersión (-0.493 V) con respecto a la prueba del acero al carbono sin recubrimiento (-0.462 V), con una diferencia de potencial con el blanco de 0.080 V y 0.113 V respectivamente. Estos eventos se podrían asociar al tiempo de fabricación de las películas (2 días aproximadamente), tiempo suficiente para que se generó de forma natural una película de óxido sobre la superficie del metal, responsable del cambio de potencial libre, a una zona más activa con respecto al blanco. Entre la prueba de electrohilado e inmersión el cambio de potencial libre podría atribuirse a la permeabilidad que presenta la película formada por electrohilado, producto del espaciamiento de las fibras y de la estructura tortuosa que se genera, dejando al metal (acero) más expuesto ante los agentes agresivos de la solución, bajo la comparación del método de inmersión, que presenta un recubrimiento menos poroso y tortuoso.



**Figura 55.** Curvas de polarización correspondientes al acero y acero/nylon 6,6, aplicando recubrimientos por el método de electrohilado e inmersión.

En caso de la densidad de corriente para los tres sistemas, se observa una menor corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) para la prueba recubierta por electrohilado ( $4.27\text{E-}5 \text{ A/cm}^2$ ) en comparación con la prueba del acero sin recubrimiento ( $1\text{E-}2 \text{ A/cm}^2$ ), de manera similar, la prueba por el método de inmersión presenta un  $i_{\text{corr}}$  de  $6\text{E-}4 \text{ A/cm}^2$  menor a la del blanco, gráficamente se observa el desplazamiento de las curvas hacia la izquierda entre dos y un orden de magnitud (décadas) respectivamente, es decir, hacia densidades de corriente menores, lo que sugiere una disminución en la velocidad de las reacciones catódicas y anódicas, en consecuencia, se ve modificada la cinética de la reacción, provocando una menor disolución en el material.

La protección que brinda el recubrimiento nylon 6,6 al acero para los dos diferentes métodos de deposición se comprueban con los cálculos obtenidos de las velocidades de corrosión (ecuación 6), que se presentan en la tabla 20, ambos métodos de deposición: electrohilado ( $0.496 \text{ mm/año}$ ) e inmersión ( $2.501 \text{ mm/año}$ ) presentan una velocidad de corrosión menor a la del acero ( $116.352 \text{ mm/año}$ ).

$$V_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}} \cdot \text{PM}}{2 \cdot F \cdot \rho} \quad [6]$$

$V_{\text{corr}}$ =Velocidad de corrosión,  $i_{\text{corr}}$ =Corriente de corrosión, PM=Peso molecular (acero), F=Constante de Faraday y  $\rho$ =Densidad (acero).

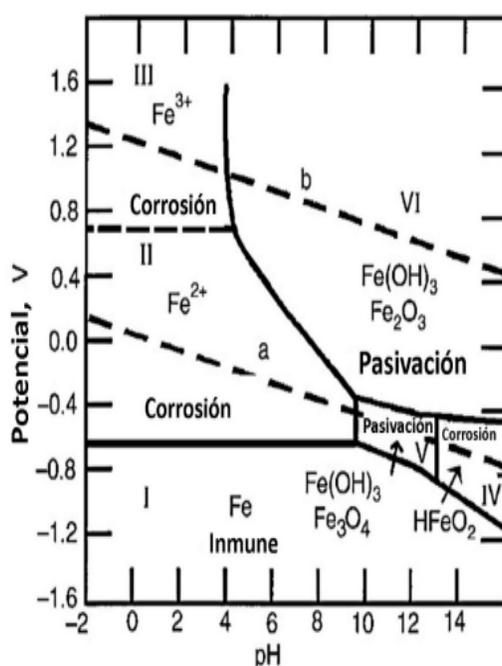
**Tabla 20.** Valores obtenidos de las curvas de polarización mediante la extrapolación de Tafel.

Prueba	$E_{\text{corr}}$ (V)	$i_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{corr}}$ (mm/año)	B	Rp
Acero (blanco)	-0.466	1E-2	116.352	0.855	85.24
Acero/nylon por inmersión	-0.493	2.1E-4	2.501	8.418	39024
Acero/nylon por electrohilado	-0.574	4.2E-5	0.496	808.581	18900912.41

$E_{\text{corr}}$  (potencial de corrosión),  $i_{\text{corr}}$  (corriente de corrosión),  $V_{\text{corr}}$  (velocidad de corrosión) **B** (constante de las pendientes de Tafel) y **Rp** (resistencia a la polarización).

En lo que respecta a la curva de polarización específica para el acero al carbono 1018 (blanco), representado en el gráfico en color negro, se observa en la rama anódica la generación de productos de corrosión, lo cual se aprecia como cambios en la densidad de corriente, formándose

una capa pasiva o protectora, representada por la tendencia a mantener el flujo de corriente a medida que incrementa el potencial, posiblemente relacionada a un óxido metálico formado por el ingreso del oxígeno de la atmósfera al sistema u otro compuesto que actúa como barrera entre el metal del medio que lo rodea, reduciendo la velocidad de corrosión. Esta formación se hace evidente porque la corriente deja de incrementar y se estabiliza en un valor constante. Estas observaciones se ven sustentadas mediante el diagrama de Pourbaix para el acero al carbono 1018 (figura 56), el cual indica las regiones de inmunidad, corrosión y pasividad del material a un pH y potencial determinados. El diagrama nos indica una zona de pasivación formada por una capa de óxidos  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  generalmente delgada que actúa como una barrera física, impidiendo la penetración de agentes agresivos a la subyacente superficie metálica, deteniendo el proceso de corrosión (Carrasco López, 2020).



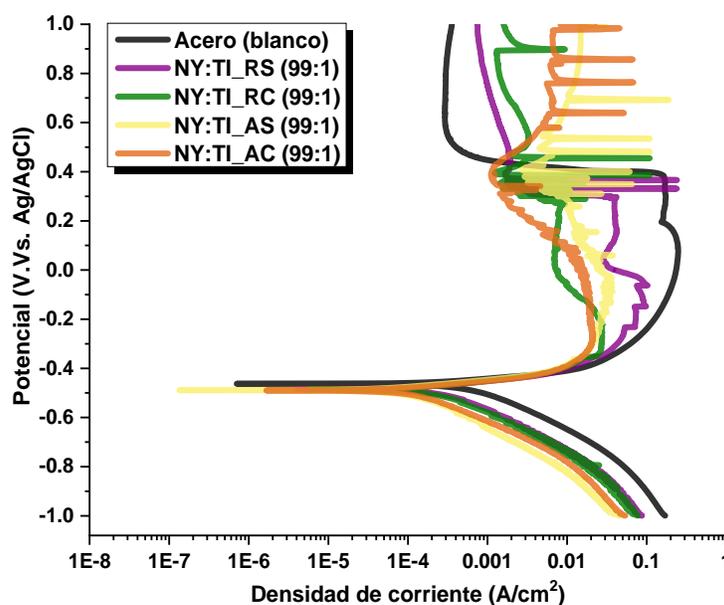
**Figura 56.** Diagrama de Pourbaix para acero al carbono 1018 en solución acuosa a 25 °C, (Carrasco López, 2020).

A pesar de que la prueba acero/nylon por electrohilado proporciona características de protección superiores por lo observado en las curvas de polarización, este método se vuelve inviable debido al tiempo de deposición del recubrimiento que va de una a dos horas iniciales para observar la

formación de fibras prolongándose hasta cuatro horas para observar una la película sobre la superficie del material, por este motivo el método de inmersión se posiciona como la opción más efectiva y eficiente en términos de consumo de energía y tiempo para crear las películas.

### Curvas de polarización para el sistema 99 % nylon, 1 % TiO<sub>2</sub>

La figura 57 representa las curvas de polarización del acero al carbono recubierto por el método de inmersión, mediante una solución polimérica formada por 99 % nylon 6,6 y 1 % TiO<sub>2</sub>, evaluadas en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M.

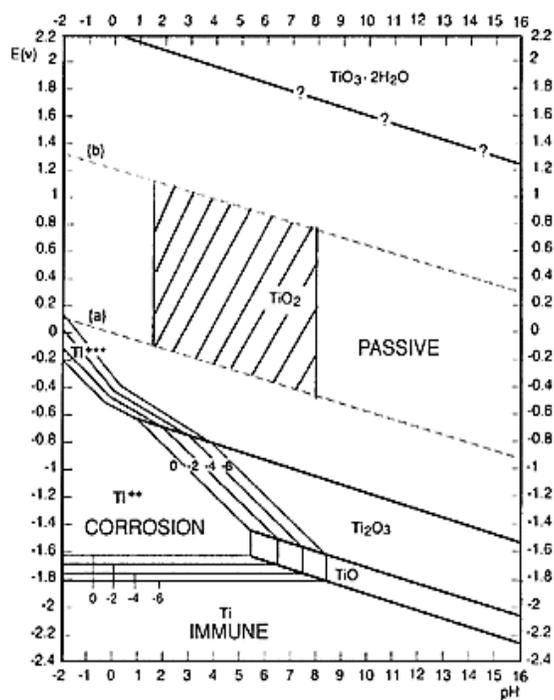


**RC** (flor roja con tratamiento térmico). **RS** (flor roja sin tratamiento térmico), **AC** (flor amarilla con tratamiento térmico), **AS** (flor amarilla sin tratamiento térmico).

**Figura 57.** Curvas de polarización correspondientes al sistema nylon 99 %, TiO<sub>2</sub> 1 %, evaluadas en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M.

En todas las pruebas con recubrimiento se pueden observar cambios en la rama catódica y anódica, desplazamientos de ambas ramas hacia densidades de corriente menores con respecto al blanco, lo que indica una aparente protección del material base producto de su revestimiento. El cambio más significativo se presenta en la rama anódica donde el acero sin recubrimiento presenta una prepasivación y pasivación a potenciales de 0.2 V y 0.5 V respectivamente, por

otro lado, los materiales con revestimiento exhiben la misma prepasivación, pero a potenciales más bajos como es el caso del NY:TI\_RS que presenta su prepasivación a un potencial de 0.02 V o los recubrimientos NY:TI\_AS y AC los cuales presentan un potencial de prepasivación de aproximadamente -0.3 V para ambos materiales, este fenómeno se ve acompañado del desplazamiento de la misma rama a densidades de corriente menores (medio orden de magnitud aproximadamente) con respecto al blanco, lo que beneficia la protección del material ante agentes corrosivos. La aparición de una prepasivación temprana con respecto al blanco en los materiales con recubrimiento se asocia al  $\text{TiO}_2$  el cual es un óxido protector que bajo condiciones ácidas y potenciales bajos podría formar una capa pasiva, si lo relacionamos con el diagrama de Pourbaix para el Ti mostrado en la figura 58, este fenómeno sumado al efecto barrera que presenta el nylon hacen que el material tenga una velocidad de corrosión menor a la del acero sin recubrimiento tal y como se presenta en la tabla 21, donde el revestimiento NY:TI\_AS (99:1) exhibe una velocidad de corrosión de 2.16 mm/año, el valor más pequeño para este sistema.



**Figura 58.** Diagrama de Pourbaix para titanio, diagrama de equilibrio para el sistema titanio-agua, a 25 °C (Pourbaix , 1974).

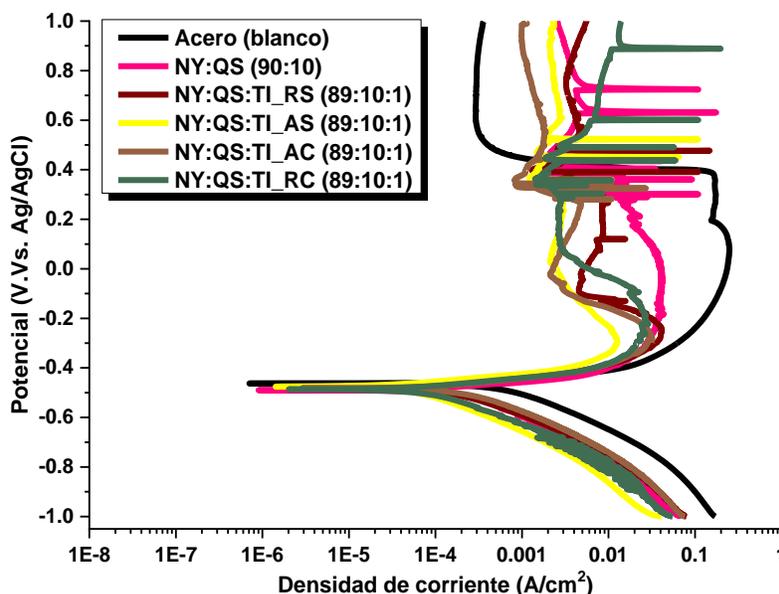
**Tabla 21.** Valores obtenidos de las curvas de polarización mediante la extrapolación de Tafel, para las pruebas con un sistema 99 % nylon, 1 % TiO<sub>2</sub>.

Prueba	E <sub>corr</sub> (V)	i <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (mm/año)	B	Rp
Acero (blanco)	-0.466	1.0E-2	116.352	0.855	85.245
NY:TI_RS (99:1)	-0.485	2.8E-3	32.910	-14.836	-5226.532
NY:TI_RC (99:1)	-0.483	3.0E-3	34.658	-4.175	-1396.704
NY:TI_AS (99:1)	-0.495	1.9E-4	2.168	4.048	21646.833
NY:TI_AC (99:1)	-0.490	9.4E-4	10.845	10.704	11442.241

E<sub>corr</sub> (potencial de corrosión), i<sub>corr</sub> (corriente de corrosión), V<sub>corr</sub> (velocidad de corrosión) **B** (constante de las pendientes de Tafel) y **Rp** (resistencia a la polarización), **QS** (quitosano), síntesis de TiO<sub>2</sub>: **RC** (flor roja con tratamiento térmico). **RS** (flor roja sin tratamiento térmico), **AC** (flor amarilla con tratamiento térmico), **AS** (flor amarilla sin tratamiento térmico).

### Curvas de polarización para el sistema 89 % nylon 6,6, 10 % quitosano, 1 % TiO<sub>2</sub>

La gráfica de la figura 59 representa las curvas de polarización para las pruebas revestidas por nylon 6,6 89 %, quitosano 10 %, TiO<sub>2</sub> 1 % en un ambiente ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M).



**RC** (flor roja con tratamiento térmico). **RS** (flor roja sin tratamiento térmico), **AC** (flor amarilla con tratamiento térmico), **AS** (flor amarilla sin tratamiento térmico).

**Figura 59.** Curvas de polarización correspondiente al sistema formado por nylon 89 %, quitosano 10 %, TiO<sub>2</sub> 1 %, evaluadas en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M.

Como resultado en el gráfico se observa un potencial libre de corrosión más activo para todas las pruebas de este recubrimiento, oscilando entre los -0.480 V para la prueba NY:QS (90:10) hasta el menor potencial libre de corrosión registrado para este sistema correspondiente a la prueba NY:QS:TI\_RC (89:10:1) con un potencial de -0.497 V, en comparación con el acero sin recubrimiento (-0.466 V), siendo esta diferencia de potenciales no tan representativa como para afectar la velocidad de corrosión, por otro lado, si evaluamos los datos que arrojan las curvas, calculados por extrapolación de las pendientes de Tafel, se observa una corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) menor para las cinco pruebas donde se utilizó un recubrimiento NY:QS:TI (89:10:1) en comparación con el blanco ( $1\text{E-}2 \text{ A/cm}^2$ ), en un rango de  $i_{\text{corr}}$  reportado en la tabla 22 de  $1.5\text{E-}3 \text{ A/cm}^2$  para la prueba con recubrimiento NY:QS\_TI\_AC hasta la prueba con una menor  $i_{\text{corr}}$  registrada de  $2.3\text{E-}4 \text{ A/cm}^2$  para el sistema NY:QS:TI\_AS, lo que se representa gráficamente con el desplazamiento de las ramas tanto catódica como anódica a densidades de corriente menores de aproximadamente medio orden de magnitud con respecto al blanco, viéndose modificada la cinética de la reacción, provocando una menor disolución del material, lo que se confirma con los cálculos obtenidos de las velocidades de corrosión ( $V_{\text{corr}}$ ) presentados en la tabla 22, observando que todas las pruebas tienen una menor  $V_{\text{corr}}$  en comparación con el acero sin recubrimiento ( $116.35 \text{ mm/año}$ ), el sistema que mostró una mayor protección contra la corrosión fue la que está revestida por NY:QS:TI\_AS (89:10:1) con una  $V_{\text{corr}}$  de  $2.705 \text{ mm/año}$ .

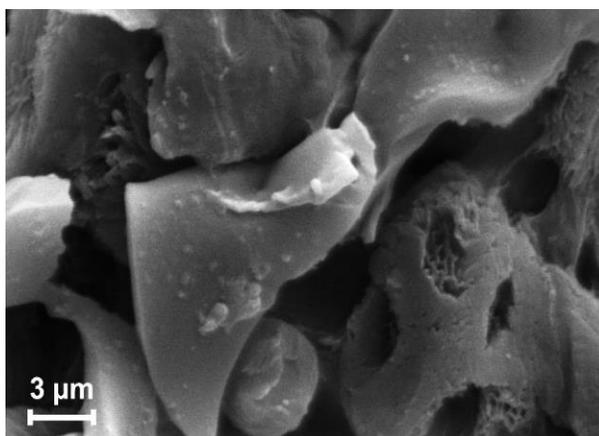
El comportamiento de la rama anódica para este sistema es muy consistente para los diferentes tipos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos y que se encuentran presentes en el recubrimiento, todas presentan una disminución en la prepasivación en un rango de -0.1 a 0.1 V en comparación con la prueba del acero sin recubrimiento que presenta este mismo fenómeno a 0.2 V, esta consistencia se atribuye a la adición de quitosano al sistema, el cual forma un copolímero de forma reticulada meso-macroporosa, debido a la forma, acomodamiento y unión entre sus cadenas (figura 60), lo que permite una mayor exposición de las partículas de  $\text{TiO}_2$ , las cuales podrían proteger al material

base ante la corrosión, formando una capa pasiva a menores potenciales. Este fenómeno estructural permite obtener velocidades de corrosión menores a 10 mm/año en algunas de las pruebas (tabla 22).

**Tabla 22.** Valores obtenidos de las curvas de polarización mediante la extrapolación de Tafel, para las pruebas con un sistema 89 % nylon, 10 % quitosano y TiO<sub>2</sub> 1 %.

Prueba	$E_{\text{corr}}$ (V)	$i_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{corr}}$ (mm/año)	<b>B</b>	<b>R<sub>p</sub></b>
Acero (blanco)	-0.466	1.E-2	116.352	0.855	85.245
NY:QS (90:10)	-0.480	4.2E-4	4.858	9.687	23115.787
NY:QS:TI_RS (89:10:1)	-0.482	5.9E-4	6.891	4.797	8070.600
NY:QS:TI_AS (89:10:1)	-0.476	2.3E-4	2.705	8.642	37033.588
NY:QS:TI_RC (89:10:1)	-0.489	3.4E-4	3.918	5.860	17336.586
NY:QS:TI_AC (89:10:1)	-0.497	1.5E-3	17.266	16.537	11104.067

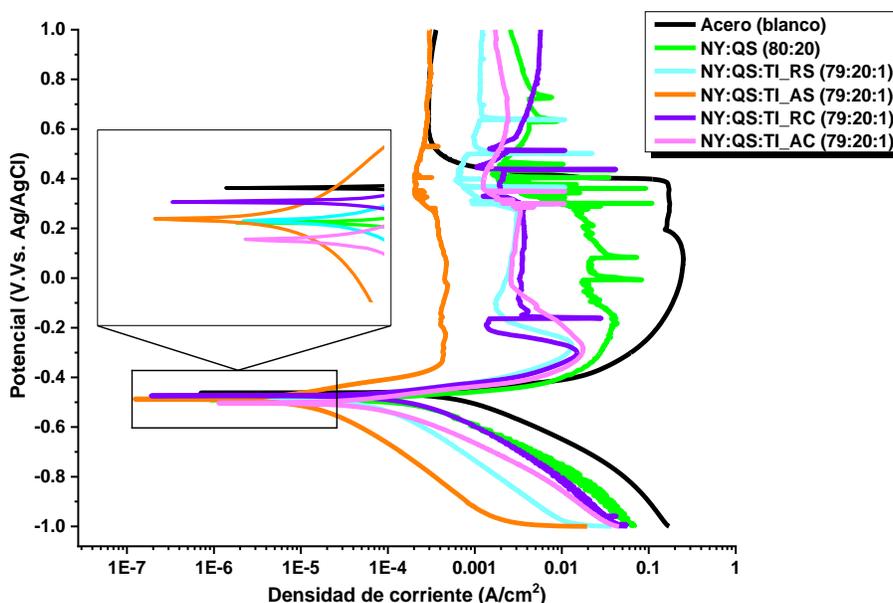
$E_{\text{corr}}$  (potencial de corrosión),  $i_{\text{corr}}$  (corriente de corrosión),  $V_{\text{corr}}$  (velocidad de corrosión) **B** (constante de las pendientes de Tafel) y **R<sub>p</sub>** (resistencia a la polarización), **QS** (quitosano), síntesis de TiO<sub>2</sub>: **RC** (flor roja con tratamiento térmico). **RS** (flor roja sin tratamiento térmico), **AC** (flor amarilla con tratamiento térmico), **AS** (flor amarilla sin tratamiento térmico).



**Figura 60.** Micrografía de SEM del biomaterial nylon/quitosano/hidroxiapatita/TiO<sub>2</sub>. De Martínez, M. (2024). Síntesis y caracterización de biomateriales híbridos para su aplicación en prótesis.

### Curvas de polarización para el sistema 79 % Nylon 6,6, 20 % quitosano, 1 % TiO<sub>2</sub>

La figura 61 representa las curvas de polarización para las pruebas con recubrimiento por el método de inmersión. Para las concentraciones con solución polimérica 79 % nylon 6,6, quitosano 20 %, 1 % TiO<sub>2</sub>, evaluadas en una solución H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, en el gráfico se puede observar que las curvas de polarización para las pruebas con recubrimiento exhiben potenciales libres de corrosión inferiores, oscilando desde 3E-3 V para la prueba NY:QS (80:20) hasta el potencial más bajo registrado en este sistema para la prueba NY:QS:TI\_AS (79:20:1) con un potencial libre de 2E-5 V en comparación con la prueba del acero sin recubrimiento que presenta un potencial libre de 1E-2 V. Este cambio de potencial libre observado en las pruebas con un recubrimiento podría atribuirse a la presencia de la película protectora que recubre al acero.



**RC** (flor roja con tratamiento térmico). **RS** (flor roja sin tratamiento térmico), **AC** (flor amarilla con tratamiento térmico), **AS** (flor amarilla sin tratamiento térmico).

**Figura 61.** Curvas de polarización correspondiente a las pruebas con una evaluación de biopolímero al 79 % nylon 6,6; quitosano 20 %; TiO<sub>2</sub> 1 %, en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M.

En el gráfico se observa la disminución de la corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) en todas las pruebas con recubrimiento en comparación con el acero sin protección (1E-2 A/cm<sup>2</sup>), tomando como referencia las  $i_{corr}$  reportadas en la tabla 23, donde los valores oscilan entre 3.5 E-4 A/cm<sup>2</sup> para

la prueba NY:QS:TI\_AC (79:20:1) hasta  $2E-5$  A/cm<sup>2</sup> para NY:QS:TI\_AS (79:20:1) correspondiente a la prueba con la  $i_{corr}$  más baja para este sistema. Del mismo modo, la densidad de corriente para todas las pruebas de este sistema se ven modificadas hacia densidades de corriente menores en comparación con la prueba del acero sin recubrimiento, gráficamente se observa el desplazamiento de las curvas hacia la izquierda hasta una orden de magnitud inferior. La modificación de la rama catódica sugiere un impacto en la reacción global al alterar la cinética de las reacciones (catódica y anódica). Todo esto da como resultado un proceso de corrosión más lento.

**Tabla 23.** Valores obtenidos de las curvas de polarización mediante la extrapolación de Tafel, para las pruebas con un sistema 79 % nylon, 20 % quitosano y 1 % TiO<sub>2</sub>.

Prueba	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mm/año)	B	Rp
Acero (blanco)	-0.466	1E-2	116.352	0.855	85.245
NY:QS: (80:20)	-0.480	3E-3	34.499	-22.755	-7647.218
NY:QS:TI_RS (79:20:1)	-497952181	1.5E-4	1.740	7.785	51870.374
NY:QS:TI_AS (79:20:1)	2.000	2E-5	0.230	138.083	6949392.644
NY:QS:TI_RC (79:20:1)	-0.478	7.2E-4	8.318	27.150	37841.465
NY:QS:TI_AC (79:20:1)	-0.512	3.5E-4	4.004	8.506	24626.234

$E_{corr}$  (potencial de corrosión),  $i_{corr}$  (corriente de corrosión),  $V_{corr}$  (velocidad de corrosión) **B** (constante de las pendientes de Tafel) y **Rp** (resistencia a la polarización), **QS** (quitosano), síntesis de TiO<sub>2</sub>: **RC** (flor roja con tratamiento térmico), **RS** (flor roja sin tratamiento térmico), **AC** (flor amarilla con tratamiento térmico), **AS** (flor amarilla sin tratamiento térmico).

Es importante hacer notar que las pruebas con recubrimiento de la figura 61 presentan un proceso de pasivación en todos los sistemas a un potencial inferior (-0.35 a -0.2 V) en comparación con la pasivación que ocurre con el acero a los +0.482 V. Este fenómeno se atribuye a la incorporación del TiO<sub>2</sub> al sistema, el cual es un óxido protector que se puede generar bajo ciertas condiciones de pH y potencial en el titanio de acuerdo con el diagrama de Pourbaix de la figura 58. Si se extrapolan las condiciones de nuestro sistema correspondientes al inicio de la

formación de la capa pasiva (pH 2, potencial 0.4 V) en el diagrama de Pourbaix, correspondería a la protección del material por la formación de óxidos protectores ( $\text{TiO}_2$ ), lo que justificaría el comportamiento de nuestro sistema en relación con la aparición de una capa pasiva a menor potencial comparado con el blanco.

La combinación de los tres materiales (nylon, quitosano,  $\text{TiO}_2$ ) son importantes en la formación de las biopelículas protectoras al presentar la propiedad de pasivación, así como, una barrera protectora ante agentes agresivos a la disolución del material, reduciendo la velocidad de corrosión para el mejor sistema NY:QS:TI\_AS (79:20:1) a 0.23 mm/año con respecto al blanco (116.3 mm/año) (tabla 24).

**Tabla 24.** Resumen de velocidades de corrosión para  $\text{TiO}_2$  RC y AS.

Prueba	$V_{\text{corr}}$ (mm/año)
Acero (Blanco)	116.352
NY:QS:TI_RC (79:20:1)	8.318
NY:QS:TI_RC (89:10:1)	3.918
NY:TI_RC (99:1)	34.658
NY:QS:TI_AS (79:20:1)	0.230
NY:QS:TI_AS (89:10:1)	2.705
NY:TI_AS (99:1)	2.168

$V_{\text{corr}}$  (velocidad de corrosión), **QS** (quitosano), síntesis de  $\text{TiO}_2$ : **RC** (flor roja con tratamiento térmico) y **AS** (flor amarilla sin tratamiento térmico).

En resumen, se puede observar que en las pruebas representadas en las figuras 57, 59, 61, que utilizan en su recubrimiento  $\text{TiO}_2$  sintetizado a partir de pétalos rojos de Hibiscus rosa-sinensis y sometido a un tratamiento térmico de 400 °C (RC) muestran en su mayoría una velocidad de corrosión mayor en comparación con los recubrimientos donde se usan otras condiciones de síntesis para el  $\text{TiO}_2$  (RS, AC, AS). Por el contrario, se observa que las pruebas que experimentan una modificación más significativa en la disminución de la densidad de corriente, y por lo tanto, una menor velocidad de corrosión son aquellas en las que el  $\text{TiO}_2$  fue sintetizado utilizando

pétalos amarillos de *Hibiscus rosa-sinensis* y sin un tratamiento térmico posterior (AS), este comportamiento se podría asociar a la presencia de los diferentes compuestos que contienen las flores como riboflavina (vitamina B2), tiamina (vitamina B1), apigenina (antioxidante hormonal), quercetina (antioxidante y antiinflamatorio), niacina (vitamina B3), pelargonidina (pigmento antioxidante), ácido ascórbico (vitamina c, antioxidante) (Amtaghri et al., 2023) presentes en el recubrimiento al no ser degradados con el tratamiento térmico, contribuyendo a disminuir la velocidad de corrosión, impidiendo el contacto de agentes oxidantes a la superficie del metal. Ejemplificando lo anterior, se presentan en la tabla 24 las velocidades de corrosión menos y más favorables de todos los sistemas analizados.

## CAPÍTULO 5

### 5.1 Conclusiones

- Se obtuvo quitosano satisfactoriamente a partir del aprovechamiento de desechos de cáscaras de camarón, utilizando el tren de síntesis “método 2”, además, se demostró su capacidad de disolución en vinagre blanco (ácido acético 5 %), lo que nos indica un grado de desacetilación  $\geq$  al 70 %.
- Se logró la síntesis verde de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , empleando pétalos de tulipán (*Hibiscus rosa sinensis*) como agente reductor y estabilizador durante el proceso de síntesis, así como, la utilización de isopropóxido de titanio como precursor, consiguiendo una estructura en fase anatasa. La influencia del color para aplicaciones anticorrosivas fue notoria, al obtener las mayores resistencias a la corrosión en biomateriales, donde se utilizó  $\text{TiO}_2$  sintetizado con flores amarillas y sin calcinar.
- Se fabricaron exitosamente películas de sistemas híbridos mediante dos métodos: electrohilado e inmersión, aplicados sobre un sustrato de acero al carbono 1018. El método de inmersión destaca como la mejor opción en términos de eficiencia tanto en tiempo como en consumo energético, superando al electrohilado. Este descubrimiento no solo ofrece una ruta efectiva para la producción de sistemas híbridos en sustratos metálicos, sino que también sugiere la importancia de considerar criterios económicos y ambientales al seleccionar el proceso de fabricación más adecuado.
- Se caracterizaron y evaluaron biomateriales híbridos, nylon-quitosano, nylon- $\text{TiO}_2$  y nylon-quitosano- $\text{TiO}_2$ , la caracterización mostró la integración de los materiales y la interacción entre ellos mediante puentes de hidrógeno, lo que permitió plantear la estructura molecular del biopolímero nylon-quitosano- $\text{TiO}_2$ .

- La evaluación electroquímica del material como biopelícula en acero 1018 por inmersión, exhibió propiedades anticorrosivas en especial para el biomaterial nylon-quitosano- $TiO_2$ \_flores amarillas sin tratamiento térmico (NY:QS:TI\_AS) (79:20:1), de igual forma, el compuesto híbrido nylon- $TiO_2$  (NY:TI) (99:1) presenta un comportamiento con posibles aplicaciones en energías alternativas como capacitores electroquímicos, al mostrar impedancias totales por debajo del material base. Estas dos aplicaciones son viables y favorables, dependiendo del tipo de biopolímero híbrido utilizado en la fabricación de películas.

**BIBLIOGRAFÍA**

- Abdel-Gawad, K., Hifney, A., Fawzy, A., & Gomaa, M. (2016). Technology optimization of chitosan production from *Aspergillus niger* biomass and its functional activities. *Food Hydrocolloid*, 63, 596-601. <https://doi.org/Khayria>
- Abdullah Dar, M. (2011). A review: plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media. *Lubricación Industrial y Tribología*, 63(4), 227-233. <https://doi.org/10.1108/00368791111140431>
- Alikhani, Sharifzadeh, F., & Khoramishad, H. (2020). The mechanical and physical properties of nylon 6/glass fiber-reinforced hybrid composites manufactured by thermal and ultraviolet-cured pultrusion methods. *Journal of Composite Materials*, 54(21), 2899-2912. <https://doi.org/DOI: 10.1177/0021998320906007>
- Ambalangodage, C., & Mauch, K. (2011). In vitro degradation behavior of chitosan based hybrid microparticles. *J. Biomedical Science and Engineering*, 4(5), 383-390 . <https://doi.org/doi:10.4236/jbise.2011.45048>
- AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE (AISI). (2023). American Iron and Steel Institute 1018. Retrieved 15 de Junio de 2023, from TSA Manufacturing Inc.: <https://www.tsamfg.com/1018/#:~:text=AISI%201018%20is%20a%20high,best%20steel%20for%20carburized%20parts>.
- Amtaghri, S., Qabouche, A., Eddouks, M., & Slaoui, M. (2023). A Comprehensive Overview of *Hibiscus rosa-sinensis* L.: Its Ethnobotanical Uses, Phytochemistry, Therapeutic Uses, Pharmacological Activities, and Toxicology. *Endocrine, metabolic & immune disorders drug targets*. <https://doi.org/10.2174/1871530323666230522113405>

- Aperador Chaparro, W., & Humberto Castiblanco, G. (2022). Espectroscopía de impedancia electroquímica, herramienta para la determinación de fallas e imperfecciones en recubrimientos internos de tuberías. *Investigación e Innovación en Ingenierías*, 10(1), 7-16. <https://doi.org/https://doi.org/10.17081/invinno.10.1.5668>
- Aperador, W., Vera, E., & Ipaz, L. (2011). Efecto de la densidad de corriente sobre la morfología y las propiedades electroquímicas en películas anódicas porosas, crecidas sobre AA 2024-T3. *EIA*, 8(15), 9-19. <https://doi.org/ISSN 1794-1237>
- Aravind, M., Amalanathan, M., & Mary, HSH. (2021). Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by chemical and green synthesis methods and their multifaceted properties. *SN Applied Sciences*(4). <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04281-5>
- Ashwini, E., Sabari, V., & Anchana, M. (2021). Green Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Pharmaceutical Applications. *International Journal of Advanced Research in Science, Communication and Technology*. <https://doi.org/DOI:10.48175/ijarsct-2345>
- Bakry, A., Sadr, A., Takahashi, H., & Tagami, J. (2007). Analysis of Er:YAG Lased Dentin Using Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared and X-ray Diffraction Techniques. *Dental materials journal*, 26(3), 422-428. <https://doi.org/10.4012/dmj.26.422>.
- Bala, R., Kaur, R., Kaur, B., & Kaur, P. (2022). Hibiscus Rosa Sinensis Linn.: A phytochemical and pharmacological review. *International Journal of Health Sciences*, 6(S3), 5165-5193. <https://doi.org/https://doi.org/10.53730/ijhs.v6nS3.7050>
- Bunn, C., & Garner, E. (1947). *Proc. R. Soc. Londres. Ser. A*, 189(39).
- Button, V. (2015). Chapter 2 - Electrodes for Biopotential Recording and Tissue Stimulation. En V. L. Button, *Principles of Measurement and Transduction of Biomedical Variables (B. Variables, Trad., Vol. 1, págs. 25-76)*. São Paulo, Brazil: Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800774-7.00002-7>

- Button, V. L. (2015). Chapter 3 - Electrodes for Measurement of Dissolved Gases and Ions Concentration in the Blood Plasma. En B. V. Nantes, Principles of Measurement and Transduction of Biomedical Variables (Vol. 1, págs. 77-99). São Paulo, Brazil: Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800774-7.00003-9>
- Callister, Jr, W. D. (2007). Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales (Vol. 1). Reverté.
- Carrasco López, S. (2020). Proceso de pavonado sobre acero AISI 1018 utilizando ácidos grasos de origen animal. (tesis de licenciatura). Universidad Autónoma de Puebla, Puebla.
- Castellar Ortega, G. C., Cely Bautista, M., Muñoz Mizuno, A. L., Quesada Tatis, F. J., & Trisancho Reyes, J. L. (2020). Ingeniería de materiales : Una mirada a los procesos de modificación superficial. Caso: Aleaciones de Titanio. Pereira, Colombia: Editorial UTP. <https://doi.org/DOI: 10.22517/9789587224771>
- Cevallos Morillo, C. (2021). Ajuste no lineal de técnicas electroquímicas. Revista escuela de ciencias químicas, 79-90. <https://doi.org/> <https://doi.org/10.26807/ia.vi.182>
- Chung, Y.-C., & Chen, C.-Y. (2008). Antibacterial characteristics and activity of acid-soluble chitosan. *Bioresource Technology*, 99(8), 2806-2814. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.044>
- Colin, D., & Hall, I. (2019). Evaluation of Advanced Weld Overlay, Thermal Spray, and Laser Clad Coatings in an Operating Waste-Wood Fired Biomass Boiler. *International Thermal Spray Conference*, 6, 109-114. <https://doi.org/https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2019p0109>
- Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). (2011). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. En C. Marquez Álvarez, A. López de Lacey, Instituto de Catálisis y Petroquímica (CSIC), M. Faraldos, & C. Goberna (Edits.), *Espectroscopia infrarroja (IR)* (2 ed.). Madrid: CSIC.

- Criado, M., Fajardo, S., Valdez, B., & Bastidas, J. (2013). Aspectos cinéticos de la corrosión y fenómenos de pasividad. En S. W. Valdez Salas, Corrosión y preservación de la infraestructura industrial (págs. 11-32). Barcelona, España: OmniaScience. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.3926/oms.14>
- Cuadrado Martínez, R., Del valle Alonso, M., & Aramendiz Quiroz, Y. D. (2003). Diseño y construcción de un equipo trazador de curvas potencioestáticas y potenciodinámicas para pruebas de laboratorio que determinan el comportamiento de materiales en medios corrosivos. (trabajo para obtener el título de ingenieros electrónicos). Facultad de Ingeniería eléctrica, electrónica y mecatrónica, Cartagena de indias.
- Cusihumán Noa, S. (2017). Derivatización del quitosano para la obtención del carboximetilquitosano (o-cmq) y su caracterización vía espectroscopía infrarroja (FTIR) y resonancia magnética nuclear (RMN). Tesis para obtener el título profesional de: Licenciada en química, Universidad Nacional De San Agustín, Arequipa - Perú.
- Dawelbeit, A., & Yu, M. (2021). Confinamiento transitorio de la sal de tetrafluoroborato de tetrametilamonio cuaternario en fibras de nailon 6,6: desarrollos estructurales para propiedades de alto rendimiento. *Materiales (Basilea)*, 14(11), 2938. <https://doi.org/10.3390/ma14112938>
- De la Paz, N., Fernández, M., López, O., Nogueira, A., García, C., Pérez, D., . . . Díaz, D. (2012). Optimización del proceso de obtención del quitosano derivada de la quitina de langosta. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13(3), 103-116.
- Diebold, D. (2003). The surface science of titanium dioxide. *surface science*, 48, 53-229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science reports*, 48, 53-229. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)

- Doles, P. (2018). A Proposed Process and Economic Analysis for a Manufacturing Facility for Nylon 6,6. Chemical Engineering Undergraduate Honors Theses Retrieved from <https://scholarworks.uark.edu/>.
- Duque, L. M., Rodriguez, L., & Marcos, L. (2012). Electrospinning: La Era De Las Nanofibras. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 14(1), 10-27.
- Durán Olvera, J. (2017). Análisis electroquímico del proceso de corrosión del composito TIC-NI en agua de mar sintetica. (Tesis maestria). Universidad Veracruzana, Boca del Rio.
- Escobar Alarcón, L., & Solís Casados, D. (2021). Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub> en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa. *Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 14(26). <https://doi.org/https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69646>
- Espinoza, K., Sáenz G, A., & Castañeda F, A. (2020). Películas de quitosano propiedades y aplicaciones. *Revista de Química Teórica y Aplicada de Ingeniería Química*, 77(591), 203-208. <https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/377418>.
- Faraldos, M., & Goberna, C. (2011). Técnicas de análisis y caracterización de materiales (Vol. 2). Madrid: Consejo Superior De Investigaciones Científicas.
- Ferreira, D. (2021). Sistemas de organización del conocimiento: propuesta de un modelo unificado de definición. <https://doi.org/10.24215/18539912e141>
- Flores Hernández, A., López Díaz de León, C., Chavarría, C., Martel Estrada, A., Hernández Paz, J., Olivas Armendáriz, I., & Rodríguez González, C. (2020). Elaboración de biopelículas de quitosano-almidón y nanopartículas de ZnO para empaques biomédicos. UACJ investigación.

- Galicia Toralva, M., Solís, J., & Gómez, M. (2016). Fabricación y caracterización de celdas solares sensibilizadas de TiO<sub>2</sub> modificado con nanopartículas de NiO. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 82(1), 87-99.
- Gallego, J., Riascos, H., Franco Arias, L., Perez Taborda, J., & Sánchez, C. (2009). AFM, Espectroscopia FTIR y RAMAN de Películas Delgadas de CN x Crecidas por PLD of CN x Thin Films grown by PLD. *Revista Colombiana de Fisica*, 41(3).
- Genesá, J. (2001). Técnica de extrapolación de Tafel o de intersección. En Y. Meas, Rodríguez, F.J., J. Genesá, J. Mendoza, R. Durán, . . . González J.G, & G. L. Juan (Ed.), *Técnicas electroquímicas de corriente directa para el estudio de la corrosión* (págs. 41-53). Queretaro, México: Primera jornada sobre técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión XVI Congreso Sociedad Mexicana Electroquímica.
- Gómez Biedma, S., & M. Vivó, S. (2002). Temas para residentes, Análisis electroquímico. *Revista de Diagnóstico Biológico*, 5(1), 18-27.  
[http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0034-79732002000100005&lng=es&tlng=es](http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-79732002000100005&lng=es&tlng=es).
- Heredia, I. (2017). Carbón activado nanoporoso preparado a partir de bagazo de agave (agave tequilana) utilizando KOH como agente activante y su potencial aplicación en capacitores electroquímicos. *Physics*.
- Hernández, C. d. (2022). Análisis de la síntesis química y verde de nanopartículas de óxidos metálicos: ventajas y desventajas. Maestría en Ciencias en la Especialidad de Electrónica. Maestría en Ciencias en la Especialidad de Electrónica. [tesis para obtener por el grado de maestría en ciencias en la especialidad de electrónica.]: Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE).

- Hiromoto, S. (2010). Corrosion of metallic biomaterials. National Institute for Materials Science, Japan, 99-121. <https://doi.org/10.1533/9781845699246.2.99>
- Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223-2253. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)
- Ibrahim, T., & Abou Zour, M. (2011). Corrosion Inhibition of Mild Steel using Fig Leaves Extract in Hydrochloric Acid Solution. *Int. J. Electrochem. Sci*, 6, 6442-6455. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)19692-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)19692-1)
- Inagaki, m., & Kang, F. (2014). *Ciencia de Materiales e Ingeniería del Carbono: Fundamentos*. En m. Inagaki, & F. Kang, *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals* (Vol. 2, págs. 17-217). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800858-4.00002-4>
- Internacionales, R. C. (2 de Julio de 2020). RGT Consultores Internacionales. <https://rgtconsultores.mx/blog/la-historia-del-titanio-y-los-dispositivos-medicos>
- Jian-Min, Q. (2009). He study on the spectral characters and physico-chemical properties of pigment in flowers of hibiscus rosa-sinensis. *Journal of Henan University of Technology*.
- Jiménez Salas, R., Brenes Brenes, R., Rodríguez Yañez, J., & Sanabria Chinchilla, J. (2022). Corrosión atmosférica del acero al bajo carbono, a diferentes ángulos de exposición, en un ambiente tropical. *Revista Tecnología en Marcha*, 36(1), 76-88. <https://doi.org/https://doi.org/10.18845/tm.v36i1.5845>
- Jovanović, G., Klaus, n., & Nikšić, M. (2016). Antimicrobial activity of chitosan coatings and films against *Listeria monocytogenes* on black radish. *Revista Argentina de Microbiología*, 48(2), 128-136. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ram.2016.02.003>

- Kartika, R., Muyassaroh, & jummy. (2021). Characteristics of sterno gel flower leaves (hibiscus rosa-sinensis l.) with an additional variation of carbopol – 940 as an alternative fuel. Atmosphere published monthly online by MDPI, 2(02), 22-32.
- Kenney, J., & Hwang, G. (2009). MATERIALS | Etching. (J. Garche, Ed.) Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 265-231. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00082-4>
- Khayria, M., Awatief F, H., Mustafa, A., Fawzy, & Mohamed , G. (2017). Technology optimization of chitosan production from Aspergillus niger biomass and its functional activities. Food Hydrocolloids, 63, 593-601. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.10.001>
- Kumar, S., & Koh, J. (2012). Physiochemical, Optical and Biological Activity of Chitosan-Chromone Derivative for Biomedical Applications. International Journal of Molecular Sciences, 13(5), 6102-6116. <https://doi.org/10.3390/ijms13056102>
- Kumirska, J., Czerwicka, M., Kaczyński, Z., Bychowska, A., Brzozowski, K., Thöming, J., & Stepnowski, P. (2010). Application of Spectroscopic Methods for Structural Analysis of Chitin and Chitosan. Marine drugs, 8(5), 1567-1637. <https://doi.org/10.3390/md8051567>
- Lara Nava, J. (2014). Evaluación de recubrimientos de dióxido de titanio sobre acero inoxidable 316L con aplicaciones biomédicas a partir de sol-gel. (tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.
- Lárez Vásquez, C. (2003). Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos. Revista Iberoamericana de Polímeros, 4(2), 91-109.
- Leal, D., García, L., Moronta, D., & MantiLLa, J. (2011). Diseño y construcción de un sistema automatizado para la elaboración de películas delgadas, por el método de inmersión. Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela, 26(1), 143-148.

[http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0798-40652011000100014&lng=es&tlng=es](http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0798-40652011000100014&lng=es&tlng=es)

- Li, W., Liang, R., Hu, A., Huang, Z.-H., & Zhou, Y. (2014). Generation of oxygen vacancies in visible light activated one-dimensional iodine TiO<sub>2</sub> photocatalysts. researchgate. <https://doi.org/4.10.1039/C4RA04768K>.
- Lian, Z., Zhang, Y., & Zhao, Y. (2016). Nano-TiO<sub>2</sub> particles and high hydrostatic pressure treatment for improving functionality of polyvinyl alcohol and chitosan composite films and nano-TiO<sub>2</sub> migration from film matrix in food simulants. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 33, 145-153. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ifset.2015.10.008>
- Lin, S., Chen, L., Huang, L., Cao, S., Luo, X., & Liu, K. (2015). Novel antimicrobial chitosan–cellulose composite films bioconjugated with silver nanoparticles. *Industrial Crops and Products* 70, 70, 395-403. <https://doi.org/DOI:10.1016/j.indcrop.2015.03.040>
- López Calvache, P. (2014). Obtención de quitosano a partir de desechos del exoesqueleto de camarón tití (*xiphopenaeus riveti*) para el desarrollo de películas poliméricas plastificadas con glicerina. Proyecto de grado presentado como requisito para optar por el título de Ingeniera de materiales, UNIVERSIDAD DE SAN BUENAVENTURA.
- Lu, H., Zhou, Y., Vongerhr, S., Tang, S. C., & Meng, X. (2012). Effects of hydrothermal temperature on formation and decoloration characteristics of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Technological Sciences*, 55(4), 894-902. <https://doi.org/10.1007/s11431-011-4706-4>
- Lundy, R., Yadav, P., Prochukhan, N., Giraud, E., O'Mahony, T., Selkirk, A., . . . Morris, M. (2020). Precise Definition of a "Monolayer Point" in Polymer Brush Films for Fabricating Highly Coherent TiO<sub>2</sub> Thin Films by Vapor-Phase Infiltration. *Langmuir*, 36(41), 12394-12402. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02512>

- Luo, K., Liu, J., Kieth, B., Mei, Y., Guo, X., Yunhe, S., . . . You, Z. (2013). The Relationships between the Structure and Properties of PA56 and PA66 and Their Fibers. *MDPI, Polymers of the Future*, 15(13), 2877. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/polym15132877>
- Magaña Zavala, C. (2006). Comportamiento de películas delgadas de níquel obtenidas por diferentes técnicas para la prevención de corrosión en medio amargo. (tesis de doctorado). Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico.
- Maldonado Rivas, P., García Ochoa, E., Corvo Pérez, F., DzibPérez, L., Pérez Lopez, T., & Chan Metelin, L. (2022). Evaluación del extracto etanólico de semillas de *Psicida piscipula* (jabón) como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en medio ácido. *South Florida Journal of Development*, Miami, 3(5), 6203-6208. <https://doi.org/10.46932/sfjdv3n5-055>
- Manas, D., Ovsik, M., Mizera, A., Manas, M., Hylova, L., Bednarik, M., & Stanek, M. (2018). The Effect of Irradiation on Mechanical and Thermal Properties of Selected Types of Polymers. *Polymers (Basel)*, 10(2), 158. <https://doi.org/10.3390/polym10020158>
- Marín Velásquez, T., & Arriojas Tucuyo, D. (2020). Efecto de la mezcla de aceites de *Anacardium occidentale* / *Cocos nucifera* en gasoil sobre la velocidad de corrosión de acero al carbono en solución salina. *Tecnología En Marcha*, 33(4), 37-46. <https://doi.org/10.18845/TM.V33I4.4484>
- Martínez Goyeneche, L. (2018). Determinación del tamaño de partícula mediante difracción de rayos X. (trabajo de fin de grado). Universidad de Cantabria.
- Martínez Rosas, M. (2024). Síntesis y caracterización de biomateriales híbridos para su aplicación en prótesis. (tesis de licenciatura). Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
- McMurry, J. (2016). *Química orgánica* (9 ed.). Ciudad de México: Cengage.

- Mendoza Flores, J., Durán Romero, R., & Genescá Llongueras, J. (2002). Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. En Y. Meas, F. Rodríguez, J. Genescá, j. Mendoza, R. Durán, J. Uruchurtu, . . . J. Gonzáles, & J. Genescá Llongueras (Ed.), Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión (págs. 54-80). Queretaro, México: Primera jornada sobre técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión XVI congreso sociedad mexicana de electroquímica.
- Mlu, B., & Dinischiout, A. (2021). Green synthesized titanium dioxide nanoparticles and their future applications in biomedicine, agriculture and industry. *Reviews in Biological and Biomedical Sciences*. <https://doi.org/DOI:10.31178/RBBS.2021.4.1.1>
- Molina Castellanos, J. (2015). Evaluación electroquímica de recubrimientos orgánicos en polvo sobre acero con distintos pre-tratamientos. (Tesis Doctoral). Universidad Jaume.
- Molina Castellanos, J. (2015). Evaluación electroquímica de recubrimientos orgánicos en polvo sobre acero con distintos pre-tratamientos. (tesis de doctorado). Universitat Jaume I, Castellón de la Plana.
- Mondragón Cortez, P. M. (2020). Los principios de la espectroscopia de infrarrojo. En Principios y aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas. Zapopan, Jalisco, México: CIATEJ.
- Nevárez, M., Espinoza, M., Quiroz, C., & Ohtani, B. (2017). Fotocatalisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>. *Avances en Química*, 12(2-3), 45-59.
- Ni, W., Li, P., Zhu, Y., Di, Z., Guo, L., & Liu, Y. (2022). Comparative Study of Anti-Corrosion Properties and Lifespan Prediction Model for Inorganic Zinc-Rich Coating and Thermal-Spray Zinc Coating. *Materials Science*, 12(4), 12-19. <https://doi.org/10.3390/recubrimientos12040505>

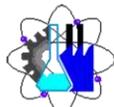
- Nofal, E., Khalafallah, M., Shahin, S., & Montasser, H. (2021). Usage of magnetic iron to raise tolerance of some ornamental trees and shrubs to soil salinity in case of china rose (hibiscus rosa-sinensis l.). *Applied Ecology and Environmental Research*, 19, 1191-1202.  
[https://doi.org/10.15666/AEER/1902\\_11911202](https://doi.org/10.15666/AEER/1902_11911202)
- Ochoa, Y., Ortegón, Y., & Rodriguez, J. E. (210). Síntesis de TiO<sub>2</sub> fase anatasa, por el método solgel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. (52), 29-40.
- Pacheco, D., Rico V, J., Díaz F, J., & Espittia R, M. (2014). Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. *Revista Colombiana de Materiales*, 5, 179-185.
- Paskalis Sahaya, M. K., Arul , P., & Thiyagarajan, D. (2014). Biosynthesized and Chemically Synthesized Titania Nanoparticles: Comparative Analysis of Antibacterial Activity. *J. Environ. Nanotechnol*, 3(3), 73-81.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.13074/jent.2014.09.143098>
- Pita Martinez, M., & Lopez Lacey, A. (2011). Métodos electro analíticos . En M. Pita Martinez, & A. Lopez Lacey, *Técnicas de analisis y caracterizacion de materiales* (Vol. 2, págs. 701-736). Madrid, España: Biblioteca de Ciencias 39.
- Pourbaix , M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution* (Vol. 2). Houston, Texas: National Association of Corrosion.
- Poverenov, E., Rutenberg, R., Danino, S., Horev, B., & Rodov, V. (2014). Gelatin-Chitosan Composite Films and Edible Coatings to Enhance the Quality of Food Products: Layer-by-Layer vs. Blended Formulations. *Food Bioprocess Technol*, 7, 3319-3327.  
<https://doi.org/DOI 10.1007/s11947-014-1333-7>

- Prashanth, H., KV, & Tharanathan. (2006). Crosslinked chitosan and preparation and characterization. Elsevier Ltd, 341(1), 169-173.  
<https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.10.016>
- Pretsch, Clerc, Seibl, & Simon. (1998). Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos (Tercera ed.). Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- Raja, P., & Sethuraman, M. G. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review. *Materials Letters*, 62(1), 113-116.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.079>.
- Recubrimientos de superficie. (22 de Noviembre de 2016). Historia de la pintura.
- Regaldo, R. (2010). Materiales  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  sintetizados mediante Sol-Gel. (Tesis de Maestría). Universidad Michoacana, Morelia, Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química, México.
- Regaldo, R. (2010). MATERIALES  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  SINTETIZADOS MEDIANTE SOL-GEL. (Tesis de Maestría). Universidad Michoacana, Morelia, Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química, México.
- Rodríguez G., D., López R., V., Alpizar. N, A., & Calixto. O, M. (2020). Biopolímeros: de principio a fin. México: ECORFAN. <https://doi.org/10.35429/H.2020.9.107.129>
- Rodríguez Ruis, D. (1999). Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y  $\text{Ti6Al4V}$  y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. (tesis doctoral). Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España.
- Rodríguez Tobías, J. H. (2009). Análisis de métodos y técnicas de caracterización de materiales nanoestructurados. (caso de estudio). Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Santillo, Coahuila.

- Rodríguez, M., Vázquez Vélez, E., Martínez, H., & Torres, Á. (2021). Superficial Surface Treatment using Atmospheric Plasma on Recycled Nylon 6,6. *Journal of Nuclear Physics, Material Sciences, Radiation and Applications*, 8, 191-196. <https://doi.org/10.15415/jnp.2021.82025>
- Romero, A., & Pereira, J. (2020). Estado del arte: Quitosano, un biomaterial versátil. Estado del Arte desde su obtención a sus múltiples aplicaciones. *Revista INGENIERÍA UC*, 27(2), 118-135. [https://www.redalyc.org/journal/707/70764230002/html/#redalyc\\_70764230002\\_ref3](https://www.redalyc.org/journal/707/70764230002/html/#redalyc_70764230002_ref3)
- Romero, G. (2023). Estudio del dispositivo para el tratamiento de aguas de lastre. *Titanio en Barcos*, 1(1), 05-31.
- Rufai, Y., Chandren, S., & Basar, N. (2020). Influence of Solvents' Polarity on the Physicochemical Properties and Photocatalytic Activity of Titania Synthesized Using *Deinbollia pinnata* Leaves. *Frontiers in chemistry*, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.597980>
- Salazar Jiménez, J. A. (30 de abril de 2015). Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (nota técnica). 28, 3, 127-136. Costa Rica: Tecnología en Marcha.
- Senthamara, R., Madurai Ramakrishnan, V., Palanisamy, B., & Kulandhaive, S. (2020). Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanostructures by green approach as photoanodes for dye-sensitized solar cells. *International Journal of Energy Research*, 3089-3096. <https://doi.org/DOI:10.1002/er.6002>
- Smith, W., & Hashemi, J. (2004). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales* (Vol. 3). (A. L. Pellejero, Trad.) Mc Graw Hill. <https://doi.org/ISBN-13: 9780470125373>
- Subodh, M., Piyush, M., Tushar, V., Nand, J., Gupta, E., Sachin, S., . . . Gyanendra, K. (2021). Synthesis of ultrathin ZnO, nylon-6,6 and carbon nanofibers using electrospinning method

- for novel applications. *Materials Today: Proceedings*, 47(11), 3186-3189.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.289>.
- Terradillos Garcés, P., Troconis de Bandala, O., Maldonado Bandala, E., Castro Borges, P., & Andrade Pedrix, C. (2020). Recomendaciones sobre velocidad de corrosión. Recomendación técnica, 3. (J. A. Briceño Mena, & P. Terradillos Garcés, Edits.) ALCONPAT International. <https://doi.org/DOI:https://doi.org/10.21041/AlconpatInternacional/RecTec/2020-03->
- Torres Rodríguez, L., Montes Rojas, A., Vázquez Rodríguez, G., & Pérez Díaz, E. (2019). Uso de curvas de polarización para entender el transporte de iones a través de una membrana de intercambio iónico. *Educación química*, 30(4), 6-15.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2019.4.67333>
- Traquisina. (7 de agosto de 2018). Traquisina Transformaciones Químico Industriales. Laca China: <https://www.traquisa.com/es/informacion/laca-china/>
- Vahur, S., Teearu, A., Peets, P., & Leito, I. (2016). ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm<sup>-1</sup>. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(13), 3373-3379. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00216-016-9411-5>
- Valero, V, M., Ortegón, F, Y., & Uscateguí, M, Y. (2013). Biopolímeros: avances y perspectivas. *Revistas electrónicas UN Dyna*, 171-180.
- Webb, P. (16 de Julio de 2014). real Finishes. La Historia de los Revestimientos: La Civilización Antigua y los Períodos Clásicos.
- Wei, J., Zhao, L., Peng, S., Shi, J., Liu, Z., & Wen, W. (2008). Wettability of urea-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their high electrorheological effects. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 47(3), 311-315. <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1787-z>

- Yimsiri, P., & Mackley, M. (2006). Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling. *Chemical Engineering Science*, 61(11), 3496-3505. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.12.018>
- Ysiwata Rivera, A. (2018). Desarrollo de recubrimientos anticorrosivos a base de una resina acrílica con grafeno, nitruro de boro y óxido de titanio para aplicaciones en ambientes marinos. (tesis de maestría). Centro de investigación en química aplicada, Saltillo, Coahuila.
- Zhang, Y., Xue, C., Xue, Y., Gao, R., & Zhang, X. (2005). Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. *Carbohydrate Research*, 340(11), 1914-1917. <https://doi.org/doi:10.1016/j.carres.2005.05.005>
- Zuñiga Martínez, J. (2018). Preparacion de microsupercapacitores asimétricos. (tesis de maestría). Universidad Autónoma de Nuevo Leon, Facultad de ingeniería y eléctrica.



**FORMA T4  
NOMBRAMIENTO COMITÉ REVISOR**

Cuernavaca, Mor., a 22 de abril de 2024

**Dr. René Guardían Tapia  
Dra. América María Ramírez Arteaga  
Dra. Carmina Menchaca Campos  
Dr. Roy López Sesenes  
Dr. César Augusto García Pérez  
P R E S E N T E**

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de TESIS titulada:

**ESTUDIO Y APROVECHAMIENTO DE DESECHOS NATURALES PARA PRODUCCIÓN DE BIOPOLÍMEROS CON POSIBLES APLICACIONES ANTICORROSIVAS Y DE ENERGÍA**

Que presenta la C. **CITLALI GUADALUPE GARCÍA RAMÍREZ**

Dirigido por: **DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS** y **DR. CÉSAR AUGUSTO GARCÍA PÉREZ**

Del programa educativo de: **INGENIERÍA QUÍMICA** de la **FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**. Para obtener el grado académico de: **LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA**.

**A T E N T A M E N T E**  
*Por una humanidad culta*

*Se anexa firma electrónica*  
**MTRA. ANGÉLICA GALINDO FLORES**  
DIRECTORA INTERINA DE LA FCQel

**D I C T A M E N**

**MTRA. ANGÉLICA GALINDO FLORES**  
DIRECTORA INTERINA DE LA FCQel  
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

<b>VOTO</b>	<b>NOMBRE</b>
APROBATORIO	<b>Dr. René Guardían Tapia</b>
APROBATORIO	<b>Dra. América María Ramírez Arteaga</b>
APROBATORIO	<b>Dra. Carmina Menchaca Campos</b>
APROBATORIO	<b>Dr. Roy López Sesenes</b>
APROBATORIO	<b>Dr. César Augusto García Pérez</b>

Se anexan firmas electrónicas de cada revisor, en las cuáles se incluye la fecha y hora que se ha emitido el voto aprobatorio.

AGF/fmg





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

### Sello electrónico

ANGELICA GALINDO FLORES | Fecha:2024-04-22 15:27:46 | FIRMANTE

knlhZN/iVbWyEqaZIKJf+sVZrOFWaRpM8kJ4W8PQ8RtUupzCV5RGZd1F4Q7A6Unr1TNwtg/xQu8fF7ddCzilM8qx9kXQWPm/8GixDpkWvvxS3/jeWFS/Wa+Zb6otQUL+RIZNjoh2RDmOyHTKmrde/UegtIF5xHZyXOTqgVMn+KpR1BdiFhxUOGebe4hvtZum4HVwo7vIVCTdkDk4hT7n5xValhFDRQzY0nFcw/A/LvkNyeMbd5VyVWipZ9knIKfLkKkRIMEP+IRZ7+/soh+oDH1HRnWWlvGnu+CrG2XJmqAwJ2XcM83bZAEJINzdxFbFyjr4i2G5PvjUgCEmGXLEg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



[FPd43Xuv6](#)

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/NhNsD2dlzkOIUvH59au8DwfiVpplhVqK>



UAEM  
RECTORÍA  
2023-2029



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

### Sello electrónico

**ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS | Fecha:2024-04-23 13:01:47 | FIRMANTE**

dBfYt4vDMXKkr/vnTZmW11dPjNPPpYIIYal2WSFhcrkndyOAYIRfoc86lysiGQ0G+sgboF+Ey05inIn+IgtGzfnmx1mN1MuB6gXwnf7b7M6Ykbt6Hr5sAmUdq6j0x335sg7kvMf7d7B9HYPEUPLQ/AGKDDNWSwSEEB5utPxySZcSs0RgZumdOnNkSJ9QQHtmm/odJqKPWEz82/VXJACmR+Qcta6rWNznD74E42VgSXRHXn98MjHftpgQ93aCs9rF1yXkbqrH/ccEfrIAvts1GoUE9NeBcrI0pGbBM77wuCwDm9lFk5gPHKqGC8sto6tKQqlO7OSnX2NLoK3r4QQQ==

**CESAR AUGUSTO GARCÍA PÉREZ | Fecha:2024-04-23 13:30:34 | FIRMANTE**

r2wViR/uiV9S2c+dXa46Q0HBH85xzuQO0YV1A7Pyl/1UjoOZ9fs6GYiaF0cV13Y8RsQVhCZ/SSEzpfEWQzPii7neeC2sXArAdfEehvaAoltHS0kQlakuaCAxT2Wb7fRrEm/GggtqVQY+WMMpEwEAnWxbpyDe0Gcn2mFGW88od+41883jMjqbabpYEBMFJHLjcbKfJXGkGvS73dzwnsbwp/BTmUOCCQ/j2etZwSofHW4817Vh22YO65Nmwe+rCgl4QD70zsTVZV0eFf hcuR20a3pwPhb3NZnb2pvh1EnjHl/vF1U9WOS3+r4Jr4OzGYChVcWut+pdX+/wg2bsQwYg==

**ROY LOPEZ SESENES | Fecha:2024-04-23 13:42:44 | FIRMANTE**

phQXZRa47L6KwrMW1oR+pwkeVOnzJ0MAAKXlvV6XtsxpqG+0lyN/EteWnmGaTU6Xvw6Ura1YY+GIf0X7OnpLPBZEIC/Vn/Vf61arLv9KDFX6V7TsjpgJL3+OpfQTEHMhmXOkLuclgaNLDcVQpsTw3urv1jRnDBQEUFKnl3Ootgp2JP9pn0gPW1dOfgoSRX8JW8EGQDIVGj3qSQRNFelpGa2kaPYzGjyR6pEheyZjkdKJiGq35b5Bx7c06Yg0ybB1JALVfv089cl2Yaxyck+aRmpqKeCgim9fTNNVZINOh62ktPlcucnTAjz8zpbY84w3mGy0yY7TT5Yn4HcXk+Q==

**RENE GUARDIAN TAPIA | Fecha:2024-04-23 19:13:42 | FIRMANTE**

NgKQEIBgtu7zdjhZ0Zji2CM29ZL52N/JC8SqdQujbK68caSjEoD1qVYZiv9vACJKwztG+BARGFmifLNz/zoeONj6pZRRrLLBNanr4UFxUiTGN7Lo68NKjeK3Kc8rNN/3eDPePa0HRrB/9tb77G+Fq0F0+OnQRvJ7nvSXTq9898HBQ1HTY2Txl6zGd87L5e1OkB6WXXUjHWO4lVx7/eXKwUwgys1mx+7Y2yoxdeEN/ofebc7pR3KFNi3a5IOPAR1cA6QShzjEiCKsiLavM oisR+WjB2NxBf6MI3/4+SuEjQPPwkBTsmKiov2dhKDI7YmMD5yKDEcQ/mU83pcWwPw==

**AMERICA MARIA RAMIREZ ARTEAGA | Fecha:2024-04-24 18:41:12 | FIRMANTE**

JC+uLY2QuI043WTC2b4/1lxZwCEKQ5JeV3iqxaos4KIGs3bEe+KIFVU7vpWTvYQAO8NEpMhrTbyPYdQmLapi0ZPRtDagiq64016uS77gPBNcgROXv+1GzqkSefP8nSVA2K01Tazlt9pnArOCgvQ20EiUvAM1dMbQfMwPKRly8qY9J61zyl/Ld8T8WemNMv5+Zi4p61iMje1Q+TnlkpgYlWo+1JhefaVWQhLlisyveiWdRXOkMisQRxi0zLehD/G98IOAS0tbxj8U7NUf BOwQuop6XuBmYpQZz6/tXch85mJVQ5U9GPzxQaVzejRAWSxl8SrsK2F2cCA2O5qJ0gOLBw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



T5vcLdj3l

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/TIVGdzF987pwkYCHmSrOUo7BBZhuu12G>



UAEM  
RECTORÍA  
2023-2029