



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

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

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

**Quitosano como protector contra la corrosión en
elementos metálicos de refuerzo en la industria de
la construcción**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

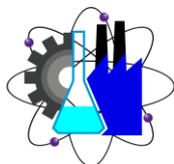
EMANUEL GARCÍA VELÁZQUEZ

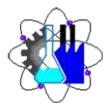
DIRECTOR DE TESIS:

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS

CUERNAVACA, MORELOS.

DICIEMBRE, 2021





Cuernavaca, Mor., a 17 de junio de 2021

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN
DR. RENÉ GUARDIÁN TAPIA
DR. ROY LÓPEZ SESENES
DRA. CARMEN HENEFF GARCÍA ESCOBAR

P R E S E N T E

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

Titulado:

**Quitosano como protector contra la corrosión en elementos metálicos de refuerzo
en la industria de la construcción**

Que presenta (el) o (la) **C. EMANUEL GARCÍA VELÁZQUEZ**, del programa educativo de: **INGENIERÍA
QUÍMICA**

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

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA

Se anexa firma electrónica

D I C T A M E N

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQeI
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:

VOTO	NOMBRE	FIRMA
	DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS	
	DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	
	DR. RENÉ GUARDIÁN TAPIA	
	DR. ROY LÓPEZ SESENES	
	DRA. CARMEN HENEFF GARCÍA ESCOBAR	

El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas

VALH/fmg

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

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2021-06-17 22:00:19 | Firmante

KHNXTPAcs/STZU6fbC3sFvBT81XU+nrEZ98JrwV729MRVmo2uryWXgY2JtDQLYRyCebzn/mTGtyuH3Eywx7fywgCeHRosO8nOYKJ8aHvxXDAaXf7OzpjWkoTqZ+y63b6L/w+hqpZ4Cf7v5Ciwqdkd7UWgWyLxNWR0oUDBNW6lPbQiGfVjx/i3P4+dvKbY2xktp2hrfCKRaJlOHNBx3yY4SwCiaRCJNbbgsphMJP5NCKi/+aitXztJAnpQfslUdYn5EheLmh79UrlNi39gbKeq4qhe1ynG07cWJrEIDf/LB3D1Yo/MbaJ+3KuU5fgrPXXNsTx0bcMullz1f5ynRFQwg==

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



CBwR7W

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/0JpQtPvQ5G15b8dd6P1dDbEdfKgargxe>



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

JORGE URUCHURTU CHAVARIN | Fecha:2021-07-09 11:44:12 | Firmante

JnHvrmnH/pfX60Zr7mtvFMcbh6GtVdB6UZ5tKu9uWG4a+ueVmq28cXVHjox9bZwe4CwODdFH4LSasDRIfSu9+uvrC1GrDe9gN2nylBckMHjMPby3aFEO/OZ2zOc0P290JkqQgr6E
GO5h6/tb11KJnAj7H8BCspYJ41bzgCYXwlv9VqnpA9PD8V8ITzWVeN8H26vV8DcgfyhXUcxBFoewUHAttZVIEHdyYGYMmp/T47MhgLTYJL+VGP0NijYx1lWggMFjD5ncO8co07uG
RShsWS/Sz3ui1rY0G4YZsExs0lP6PdWK++O4r5q8xwu4KjVqv8BGkuhwNUGdJV3rVlrjA==

ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS | Fecha:2021-07-09 16:49:01 | Firmante

Qy9oFW92ZLN69msjld7DXEjImE92nJsNvhs9200SEZ/G9s7hQ39tALtIKWE4l0ALCkCk+uhZxp4zY6XLZSI8VTJ8PC6hg31gaUWBSUNECso0w6b+oWs3w+h4Nibtq43CIAeMJTX
xcNYaosp2nDR//JQSVDBbkCqePFRcFy0HJ5sTTUCQqV66Wxvoa4dsmcETofUluVzT6Zk7hgzfzS+cBTleNI1xD+NhSGLa6O6SEXAZPV8jA6sibpZXWAT1Z94nKdrxekpiEjCS7sOK
bCXA5MX9MiP3i3nV6nsrlJ7BL826bFvFXuq3LR9A4FZVkyUoLO7R/OEt964qEEnSQ4Xw==

ROY LOPEZ SESENES | Fecha:2021-07-14 15:32:03 | Firmante

egfdCqQ36VpDrl2BTCGfR7yK7XWZnAwA+jmXARvh0ZEFgwnDsaoOcdmgPGeTNgQMPv1I7y6bLMYH1K7J1Bw7l0MN5ivyztSEIDhQmupqBsWJtVO47yEMo7U7obFDjew6n+
Acys3dwQxrUDohkQGudJcHUegBVbtek2bo8BNb2FqFij/zkcv91I964+cT5hUHgvGOOXeBK4s9t4c6kFR8belRakLooMdcioZXzavpe+MOBpN0hfgK5yVsNmui2Z6jF9k6XZx9zNFL
REk0ErkLVx62sQKgbPot8kkTivL5BFYgK/ZM/B/WUUiq2oKGRGPIIn4oAij2YHeX8enGab8MmQ==

RENE GUARDIAN TAPIA | Fecha:2021-07-25 18:06:28 | Firmante

JOdllo1FTa1a6/unkyYcKIJFBD789gebVO1sU0+s8EpUm3OpmJkLAs0rM113OGdVnnWaqEzJcO4r1cDvILGuYf88DgRAN3b8QY5isBDJX1o8syOYCN890CGBQCBNMhWyXUg
bPLfJt6FJL/WH7idfQsa+s0zrGQocE9oxLQW53t/pUT9D071Stf1/1kc8IZOfnNphmwv9oZ9rzsJgKUPXJQwKgnetbhtIEeZUB9Bi01jvFA3jcAe+ET03r5aCEcTWh9GvqvrWtF8x/Zu/8
Nc2eqGhrpO5XttoXhIrTaW6pX8zhx4LkckC1dROq6Ymj60J8WAojksEScRY8ZjPnbag==

CARMEN HENEFF GARCIA ESCOBAR | Fecha:2021-08-15 22:05:39 | Firmante

bn9y520hhWNmOWx2NwUjUENxpOXu+tUVTnxd7gXR0AjQPzIzgo8o9A44MR/JeYvaA073h2OU5j5wKdAvmOI+S5wYUbaiXAn5zEuc00+2RTw0BwR5AICT//G/32eMu4d+KW/J
wI9T+SEjvFa7fQxlrrtEcA7PWCrKdjOC06JfKQiyYkpk9zoBo+qnZSrrf2zgo+OvFXAtQYfUj7JRLs6H1E9Gt6AhCAy3bF0XoCYFjwTBVwlerJBXIRy1sHZtnONwTght7JaLkg+Cjfk/1
W79Dwes8vNV//GpeDr3u/wWOKp11lpi4dyIHhbKyg+XEol6Yv41H8c47MJHhks5HqQ==

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



aYzBMD

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/UGuusO79Ez8WxuObTInczJqbjwtQf0j>



PENSAMIENTO

“El futuro tiene muchos nombres. Para los débiles es lo inalcanzable. Para los temerosos, lo desconocido. Para los valientes es la oportunidad.”

Víctor Hugo



AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios por haber bendecido mi vida y guiado cada uno de mis pasos en esta trayectoria.

Mi más sincero agradecimiento a todas y cada una de las personas e instituciones que durante este tiempo me han proporcionado su ayuda y apoyo incondicional, en especial:

Agradezco a la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería y al Centro de Investigación e Ingeniería y Ciencias Aplicadas por abrirme sus puertas y brindarme el apoyo que ha permitido mi desarrollo profesional al ampliar mis conocimientos y prepararme para la vida laboral.

A la Dra. Elsa Carmina Menchaca y al Dr. Jorge Uruchurtu Chavarin por haber puesto su paciencia, tiempo y conocimiento a mi disposición al ser los guías en esta meta tan importante, ya que sin su apoyo no hubiese sido posible este trabajo.

Al Restaurante Bar Waikiki de Temixco, Morelos y al personal por su apoyo significativo al proporcionar la materia prima para la realización del trabajo.

De manera especial agradezco a mi compañero y amigo Josué Lara por su incondicional estímulo y apoyo.

¡GRACIAS!

DEDICATORIA

Quisiera dedicar este trabajo de manera especial a todos y cada uno de los integrantes de mi familia, a mis abuelos **Margarito Velázquez Benigno** y **María Díaz Reynoso** por darme su amor y sabiduría, a mis padres **Gregorio García de la Rosa** y **Minerva Velázquez Díaz** por mostrarme el camino hacia la superación y ser el pilar fundamental en todo lo que soy, a mis hermanas **Jaqueline** y **Mayte** por brindarme un hombro donde descansar, pero sobre todo por su apoyo, a mi hermano **Isaac** por tomar mi cansancio y volverlo fortaleza. Gracias por lo que hemos logrado.

RESUMEN

Debido a la alarmante generación de fallas estructurales en obras civiles a causa del deterioro ocasionado por la corrosión del acero de refuerzo embebido en el concreto, se ha dado a la investigación de nuevos métodos capaces de disminuir la corrosión en elementos metálicos de refuerzo e implementarlos en la industria de la construcción; En el presente trabajo se estudió el comportamiento del quitosano, extraído a partir del exoesqueleto de camarón blanco (*Litopenaeus vannamei*), procedente de desechos restauranteros, como recubrimiento protector contra la corrosión del acero de refuerzo en el concreto.

El desarrollo de esta investigación se enfocó primeramente en la extracción de la quitina y el quitosano del exoesqueleto de camarón por medio de métodos termoquímicos, el cual se caracterizó por medio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), difracción de rayos X (XRD), valoración potenciométrica (VP) y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS), con la finalidad de conocer el grado de desacetilación (DA%).

Posteriormente, se procedió a la elaboración de las soluciones de quitosano para elaborar los recubrimientos anticorrosivos, tomando en cuenta diversos factores, entre ellos: forma de aplicación, tipo de disolvente, concentración de quitosano y número de capas del recubrimiento.

Se fabricaron 7 electrodos de trabajo de varilla de acero al carbón de 3/8", un blanco y 6 electrodos para muestras con recubrimiento sobre la superficie expuesta de la varilla, con la siguiente matriz de experimentos: 0.1, 0.2 y 0.3g de quitosano disuelto en vinagre blanco, vinagre de manzana y una solución de ácido acético al 5 %, con 1, 2 y 3 capas; cabe

añadir que cada muestra se realizó y evaluó electroquímicamente por duplicado.

Preliminarmente, los recubrimientos fueron aplicados sobre la superficie de la varilla mediante pincel e inmersión y evaluados por medio de distintas técnicas electroquímicas, con el objetivo de determinar, a partir de los resultados la velocidad y resistencia a la corrosión del acero de refuerzo con recubrimiento después de 24 horas en una solución de NaCl al 3%. La técnica de aplicación que ofrece los mejores resultados; en este caso, fue la técnica por inmersión.

Las técnicas electroquímicas utilizadas para el estudio de la corrosión fueron: potenciales de corrosión (E_{corr}), ruido electroquímico (potencial y corrosión), resistencia a la polarización (R_p).

Los resultados para las muestras con recubrimiento aplicado mediante inmersión fueron exitosos. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando una solución de 0.2 gramos de quitosano en cualquier disolvente con 1 capa, ya que se obtienen los mayores valores de resistencia contra la corrosión con una R_n de 3×10^5 Ohms.cm². Por otro lado, con 0.2 gramos de quitosano en cualquier disolvente con 3 capas se obtienen altos valores de resistencia a la polarización (R_p), con una densidad de corriente de 1.8×10^{-3} mA/cm², menor que la del blanco de 1.7×10^{-4} mA/cm², lo cual representa una disminución en la velocidad de corrosión.

ABSTRACT

The research of new methods capable of reducing the corrosion in metallic reinforcing elements implemented in the construction industry has gained importance due to the alarming generation of structural failures in civil works owing to the deterioration by corrosion of reinforcing steel embedded in concrete. In the present research work was studied the protective behavior against corrosion of chitosan extracted from the exoskeleton of white shrimp (*Litopenaeus vannamei*), from restaurant waste as a protective coating against the corrosion of reinforcing steel in concrete.

The development of this research was primarily focused on the extraction of chitin and chitosan from the shrimp exoskeleton by means of thermochemical methods. Then, the chitosan was characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), emission scanning electron microscopy. (FESEM), X-ray diffraction (XRD), potentiometric evaluation (VP) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS). with the purpose of know the grade of deacetylation (DA%).

Subsequently, the chitosan solutions were elaborated to make the anticorrosive coatings, considering several factors, among them: method of application, type of solvent, concentration of chitosan and the number of layers of the coating.

Seven working electrodes of (3/8") mild steel rods were manufactured for electrochemical proves, a white and six electrodes for samples coated on the exposed rod surface, with the following experiment matrix: 0.1, 0.2 and 0.3g of chitosan dissolved in white vinegar, apple vinegar and a 5% solution of acetic acid, with 1, 2 and 3 layers; It should be added that each sample was performed and electrochemically evaluated in duplicate.

Preliminarily, the coatings were applied on the rod surface by brush and immersion. Then they were evaluated by means of different electrochemical techniques, with the objective of determining, from the results, the corrosion rate and resistance to corrosion of the coated reinforcing steel after 24 hours in a 3% NaCl solution. The application technique that gave the best results in this case was immersion.

The electrochemical techniques used to study corrosion were: Corrosion potentials (E_{corr}), electrochemical noise (potential and corrosion), polarization resistance (R_p).

The results for the dip-coated samples were successful. The best results were obtained using a solution of 0.2 grams of chitosan in any solvent with 1 layer, since the highest values of resistance against corrosion are obtained with an R_n of $3 \times 10^5 \text{ Ohms.cm}^2$. On the other hand, with 0.2 grams of chitosan in any solvent with 3 layers, high values of resistance to polarization (R_p) are obtained, with a current density of $1.8 \text{E-}3 \text{ mA/cm}^2$, lower than that of the target of $1.7 \text{E-}4 \text{ mA/cm}^2$, which represents a decrease in the corrosion rate.

ÍNDICE DE CONTENIDO

PENSAMIENTO	i
AGRADECIMIENTOS	ii
DEDICATORIA	iii
RESUMEN	iv
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABLAS	xvii
CAPÍTULO I - DIRECTRICES DE LA INVESTIGACIÓN	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 ANTECEDENTES	4
1.3 JUSTIFICACIÓN	6
1.4 OBJETIVOS	7
1.4.1 GENERAL	7
1.4.2 ESPECÍFICOS	7
1.5 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	8
1.6 HIPÓTESIS	8
1.7 ALCANCES	8
CAPÍTULO II – MARCO TEORICO	9
2.1 Exoesqueleto de camarón	9
2.2 Quitina	11
2.2.1 Fuentes de obtención de la quitina	11
2.2.2 Propiedades fisicoquímicas de la quitina	12
2.3 Quitosano.	13
2.3.1 Fuentes de obtención de quitosano	14
2.3.2 Propiedades fisicoquímicas del quitosano	14
2.4 Aplicaciones de quitina y quitosano	15
2.5 Métodos de extracción de quitina y quitosano	16

2.5.1	Proceso enzimático de obtención.....	17
2.5.2	Proceso químico de obtención	18
2.6	Corrosión	18
2.6.1	Tipos de corrosión.....	18
2.6.1.1	Corrosión uniforme/generalizada.....	19
2.6.1.2	Corrosión localizada	19
I.	Corrosión por picadura.....	19
II.	Corrosión en hendiduras	19
III.	Corrosión bajo tensión	19
2.6.1.3	Corrosión galvánica/electroquímica.....	19
I.	Ánodo y Cátodo.....	20
II.	Electrolito.....	20
2.6.2	Corrosión en concreto	21
2.6.2.1	Corrosión del acero de refuerzo embebido en el concreto	21
2.6.2.2	Prevención de la corrosión en estructuras civiles	22
2.6.2.2.1	Quitosano como recubrimiento anticorrosivo.....	22
2.6.3	Técnicas electroquímicas para la evaluación de la corrosión.	23
2.6.3.1	Electrodo de Referencia	24
2.6.3.2	Potencial de corrosión (E_{corr})	24
2.6.3.3	Resistencia a la polarización (R_p)	25
2.6.3.4	Ruido electroquímico (Potencial y corriente)	26
CAPÍTULO III – MODELO EXPERIMENTAL		27
3.1	Etapas del proceso de obtención de la quitina y el quitosano .	27
3.1.1	Pretratamiento de la materia prima	27
3.1.2	Obtención de quitina	27

3.1.3	Obtención de quitosano	28
3.2	Técnicas de caracterización	28
3.2.1	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).	29
3.2.2	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	29
3.2.3	Difracción de rayos X (XRD).	30
3.2.4	Valoración potenciométrica (VP).	31
3.2.5	Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS).	31
3.3	Diseño experimental	32
3.3.1	Extracción química de la quitina y el quitosano.....	33
3.3.2	Caracterización	34
3.3.2.1	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	34
3.3.2.2	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	34
3.3.2.3	Difracción de rayos X (XRD).....	35
3.3.2.4	Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS).....	36
3.3.2.5	Valoración potenciométrica (VP).	36
3.3.3	Materiales utilizados para recubrimiento	38
3.3.4	Pruebas electroquímicas.....	41
3.3.4.1	Clasificación de probetas de trabajo.....	44
3.3.5	Técnicas Electroquímicas	47
3.3.5.1	Potencial de corrosión (E_{corr})	47
3.3.5.2	Resistencia a la polarización	48
3.3.5.3	Ruido electroquímico (Potencial y corriente)	50
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSION		52
4.1	Pruebas de caracterización	52

4.1.1	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	52
4.1.1.1	Espectros IR de los disolventes	54
4.1.2	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	55
4.1.3	Difracción de rayos X (XRD)	56
4.1.4	Valoración potenciométrica	57
4.1.5	Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)	60
4.2	Pruebas electroquímicas preliminares	61
4.2.1	Potencial de corrosión	61
4.2.2	Ruido electroquímico (potencial y corriente)	62
4.2.3	Resistencia a la polarización (Rp)	63
4.3	Pruebas electroquímicas del quitosano aplicado por inmersión como recubrimiento anticorrosivo	65
4.3.1	Potencial de corrosión	65
4.3.2	Ruido electroquímico	67
4.3.3	Resistencia a la polarización (Rp)	73
CAPÍTULO V CONCLUSIONES GENERALES		79
RECOMENDACIONES		81
REFERENCIAS		82

LISTA DE FIGURAS

Capítulo II

Figura. 2.1 Composición química de las cascarras de camarón	9
Figura. 2.2 Anatomía general del camarón blanco	10
Figura.2.3 Estructura de la Quitina.	11
Figura.2.4 Estructura del Quitosano	13
Figura. 2.5 Extracción de quitina y quitosano	17

Capítulo III

Figura. 3.1 Microscopio electrónico de barrido	30
Figura. 3.2 Esquema general de trabajo	33
Figura. 3.2 Esquema general de trabajo	33
Figura. 3.3 Diagrama de bloques para la obtención de quitina y quitosano	33
Figura 3.4 Espectrofotómetro infrarrojo	34
Figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo emisión de campo.....	35
Figura 3.6 Difractómetro de rayos X	36
Figura 3.7 Espectrofotómetro UV-Visible	36
Figura 3.8 pHmetro Hanna Instrument.....	37
Figura 3.9 Titulación potenciométrica	37
Figura 3.10 Tipos de disolventes	39
Figura 3.11 Matriz experimental.....	40
Figura 3.12 Piezas de varilla de acero de 3/8"	41
Figura 3.13 Varillas de acero de 3/8" encapsuladas.....	41

Figura 3.15 Secado de recubrimientos	43
Figura 3.16 Tonalidad del recubrimiento seco aplicado por inmersión en la superficie expuesta de la varilla.	43
Figura 3.17 Electrodo de Referencia Ag/AgCl.	47
Figura 3.18 Celda electroquímica utilizada.	48
Figura 3.19 Multímetro.	48
Figura 3.20 Celda utilizada para pruebas de resistencia a la polarización.	49
Figura 3.21 Potenciostato/Galvanostato resistencia a la polarización. .	49
Figura 3.22 Celda utilizada para pruebas de ruido.	50
Figura 3.23 Potenciostato/Galvanostato ruido electroquímico.	51

Capítulo IV

Figura 4.1 Caracterización FTIR	52
Figura 4.2 Espectro IR de los disolventes	54
Figura 4.3 Espectro IR de las disoluciones de quitosano	55
Figura 4.4 Micrografías del quitosano	56
Figura 4.5 Difractograma del quitosano.	57
Figura 4.6 Valores graficados de la titulación química del quitosano....	59
Figura 4.7 Valores obtenidos de la primera derivada.....	59
Figura 4.8 Espectro UV-VIS del quitosano.....	61
Figura 4.9 Variación de la resistencia de ruido (R_n) en el tiempo de las muestras preliminares con recubrimiento base quitosano en vinagre blanco aplicado mediante pincel (PC) e inmersión (IN), en una solución de NaCl al 3%.	63

Figura 4.10 Gráfica curva de polarización de las muestras preliminares con recubrimiento base quitosano en vinagre blanco aplicado mediante pincel (PC) e inmersión (IN), en una solución de NaCl al 3%.	64
Figura 4.11 Potenciales de corrosión para probetas de trabajo con recubrimiento aplicado por inmersión, en una solución de NaCl al 3%. 67	
Figura 4.12 Variación de la resistencia de ruido (R_n) en el tiempo de las probetas con recubrimiento base quitosano en vinagre blanco, a las 24 horas de inmersión en una solución de NaCl al 3%.	68
Figura 4.13 Variación de la resistencia de ruido (R_n) en el tiempo de las muestras con recubrimiento base quitosano en vinagre de manzana, a las 24 horas de inmersión en una solución de NaCl al 3%.	69
Figura 4.14 Variación de la resistencia de ruido (R_n) en el tiempo de las muestras con recubrimiento base quitosano en una solución de ácido acético al 5%, a las 24 horas de inmersión en una solución de NaCl al 3%.	69
Figura 4.15 Variación del promedio de las resistencias de ruido en escala lineal y logarítmica para muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en vinagre blanco.	70
Figura 4.16 Variación del promedio de las resistencias de ruido en escala lineal y logarítmica para muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en vinagre de manzana.	71
Figura 4.17 Variación del promedio de las resistencias de ruido en escala lineal y logarítmica para muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en una solución de ácido acético al 5%.	71
Figura 4.18 Variación del promedio por peso (rojo-blanco, azul-0.1g, amarillo-0.2g y verde-0.3g) de las resistencias de ruido para muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB),	

vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC).	72
Figura 4.19 Variación del promedio por número de capas (rojo-blanco, azul-1C, amarillo-2C y verde-3C) de las resistencias de ruido para muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC).	72
Figura 4.20 Variación del promedio por tipo de disolvente (rojo-blanco, azul-VB, amarillo-VM y verde-AC) de las resistencias de ruido para muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC).	73
Figura 4.21 Grafica curva de polarización de probetas con recubrimiento a base de quitosano con vinagre blanco, en una solución de cloruro de sodio al 3%	74
Figura 4.22 Grafica curva de polarización de probetas con recubrimiento a base de quitosano con vinagre de manzana, en una solución de cloruro de sodio al 3%	74
Figura 4.23 Grafica curva de polarización de probetas con recubrimiento a base de quitosano con ácido acético al 5%, en una solución de cloruro de sodio al 3%	75
Figura 4.24 Valores calculados de Rp en escala lineal y logarítmica para 0.1, 0.2 y 0.3g de quitosano disuelto en vinagre blanco con 1, 2 y 3 capas, en solución de cloruro de sodio al 3%.	75
Figura 4.25 Valores calculados de Rp en escala lineal y logarítmica para 0.1, 0.2 y 0.3g de quitosano disuelto en vinagre de manzana con 1, 2 y 3 capas, en solución de cloruro de sodio al 3%.	76

Figura 4.26 Valores calculados de R_p en escala lineal y logarítmica para 0.1, 0.2 y 0.3g de quitosano disuelto en una solución de ácido acético al 5% con 1, 2 y 3 capas, en solución de cloruro de sodio al 3%. 76

Figura 4.27 Valores de R_p representados por peso (rojo-blanco, azul-0.1g, amarillo-0.2g y verde-0.3g) para muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC). en solución de cloruro de sodio al 3%. 77

Figura 4.28 Valores de R_p representados por capas (rojo-blanco, azul-1C, amarillo-2C y verde-3C) de muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC). en solución de cloruro de sodio al 3%. 77

Figura 4.29 Valores de R_p representados por tipo de disolvente (rojo-blanco, azul-VB, amarillo-VM y verde-AC) de muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC). en solución de cloruro de sodio al 3%. 78

LISTA DE TABLAS

Capítulo II

Tabla 2.1 Propiedades fisicoquímicas de la quitina 12

Tabla 2.2 Propiedades fisicoquímicas del quitosano 14

Tabla 2.3 Aplicaciones de la quitina y el quitosano..... 15

Capítulo III

Tabla 3.1 Composición de vinagres comerciales 39

Tabla 3.2 Pruebas preliminares para recubrimiento de 0.1 g de quitosano disuelto en vinagre blanco 44

Tabla 3.3 Recubrimiento utilizando ácido acético 44

Tabla 3.4 Recubrimiento utilizando vinagre de manzana 45

Tabla 3.5 Recubrimiento utilizando vinagre blanco..... 46

Capítulo IV

Tabla 4.1 Valores obtenidos de espectros IR de quitina y quitosano.... 53

Tabla 4.2 Valores obtenidos de la titulación potenciométrica 58

Tabla 4.3. Resultados del análisis de la proporción de grupos amino en las muestras de quitosano, por titulación potenciométrica..... 60

Tabla 4.4 Potenciales de corrosión para pruebas preliminares con recubrimiento aplicado por pincel. 61

Tabla 4.5 Eficiencias obtenidas para pruebas preliminares con recubrimiento aplicado mediante pincel (PC) e inmersión(IN). 64

Tabla 4.6 Potenciales de corrosión para probetas de trabajo con recubrimiento aplicado por inmersión.	65
Tabla 4.7 Eficiencias obtenidas de valores de R_p de las muestras con recubrimiento aplicado por inmersión con diferentes cantidades de quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC).....	78

CAPÍTULO I - DIRECTRICES DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

A causa del exorbitante deterioro del medio ambiente, hoy en día combatir la problemática ambiental se ha convertido en el mayor de los desafíos a nivel mundial, puesto que durante el último siglo se ha producido un aumento espectacular de la contaminación, la cual ha afectado gran parte de los ecosistemas, trayendo como consecuencia su desgaste y con el paso del tiempo su destrucción. Esto a su vez, nos ha orillado a realizar estudios de nuevos materiales y procesos que permitan aminorar la contaminación de manera significativa.

Partiendo del impacto medioambiental, cada año millones de toneladas de residuos procedentes de la industria marisquera y restaurantera son desechados a vertederos o son tirados directamente al mar, generando un grave problema debido a que constituyen un residuo contaminante. El exoesqueleto de los crustáceos, particularmente el exoesqueleto del camarón contiene una alta concentración de quitina, la cual es el segundo biopolímero lineal más abundante en la tierra después de la celulosa (López et al. 2020), su principal derivado es el quitosano, sintetizado a partir de la desacetilación parcial de la misma. De acuerdo con algunos estudios, estos materiales se han convertido en los más implementados hoy en día, ya que son una pareja de polisacáridos biocompatibles, no tóxicos y biodegradables (Lárez 2008).

Según el Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP), para el año 2017, México se posicionó como el séptimo productor de camarones en el mundo debido a que la producción de este crustáceo pasó de 196,000 toneladas en 2008 a 222,000 toneladas para dicho año.

Sinaloa ha sido uno de los principales estados con mayor producción a nivel nacional, con 81,355 toneladas para el año 2017 (Escamilla 2018). Según estudios de la SAGARPA se estima que las cantidades de desperdicio de camarón asciendan a la mitad de lo producido (Rivera 2020).

En las procesadoras de camarón y en los restaurantes de comida marina, los desechos sólidos están conformados por las cabezas y los carapachos del crustáceo. Recientes estudios han hallado que la cantidad de residuo sólido generado del procesamiento de esta especie depende en parte del rendimiento cárnico, el cual oscila entre el 35 y el 40% (CONICET 2014).

En este trabajo, se presenta la metodología para la obtención química del quitosano a partir del exoesqueleto de camarón que proviene de los desechos de restaurantes de comida marina con el fin de obtener un material de alto valor agregado. El quitosano es uno de los biopolímeros más estudiados en la actualidad, ya que posee diversas propiedades tales como actividad bactericida, anticorrosiva, fungicida, antiviral, filmogénica, entre otras. Vislumbrando así nuevos desarrollos enfocados en su gran mayoría a los biomateriales.

Debido a que presenta interesantes propiedades fisicoquímicas, estructurales y funcionales, un considerable número de investigadores se ha referido a este material como un candidato prometedor para el desarrollo de recubrimientos anticorrosivos, especialmente por su carácter filmogénico y su capacidad para formar complejos.

Otro tema importante es la alarmante problemática del deterioro de las obras civiles por corrosión del acero embebido en el concreto, principalmente de aquellas obras que se encuentran en ambientes marinos y plantas químicas, ya que los costos de trabajos de

mantenimiento y fundamentalmente de reparación en las estructuras a nivel mundial han sido económicamente muy elevadas, sobre todo en países del primer mundo (Castañeda *et al.* 2014).

los iones cloruro son los principales responsables de la corrosión en medios marinos, los cuales al interactuar con el agua y el oxígeno del entorno atacan de manera puntual al acero de refuerzo en concreto reduciendo a su paso la sección de trabajo. Por otro lado, este ataque genera productos de corrosión (óxidos e hidróxidos de hierro) que generalmente se depositan en las hendiduras del concreto, justo alrededor del acero, generando tensiones expansivas que agrietan y astillan la cubierta, dando como resultado alguna falla estructural o derrumbe donde no solo puede haber pérdidas económicas, sino pérdidas de vidas humanas.

A pesar de que la corrosión aparenta ser un factor inevitable dadas las condiciones ambientales y las leyes fisicoquímicas, esta investigación pretende hacer uso de sistemas mejorados para la obtención de un recubrimiento anticorrosivo, económicamente accesible que permita la prevención de la corrosión del acero embebido en el concreto para construcciones de obras civiles.

1.2 ANTECEDENTES

El exoesqueleto es el principal producto sólido del camarón, el cual está constituido de proteínas, minerales, carotenos y quitina, siendo esta última uno de los principales componentes, que representa alrededor del 27% en peso del caparazón (Barriga 2016). La quitina fue reportada por primera vez en el año 1811 por el francés Henri Braconnot al estudiar la composición de hongos como *Agaricus volvaceus* con álcali, aislando una sustancia nitrogenada a la cual llamó "fungina" (Salas 2011).

El nombre quitina proviene del griego *xitwuv*, que significa cubierta o envoltura, se debe a Odier quien en 1823 la aisló a partir de escarabajos en soluciones alcalinas (Esmieu 2015). Sin embargo, la estructura de la quitina fue determinada en un principio por el químico intelectual suizo Albert Hofmann en el año 1929.

Después del descubrimiento de la quitina se dio el del quitosano el cual es el principal derivado N-desacetilado de la quitina, su historia se remonta al año 1859 con el trabajo del científico Rouget el cual lo descubrió mientras trabajaba con quitina. Por otro lado, el nombre de quitosano no fue introducido hasta el 1894 por el químico alemán Hoppe-Seyler (Crini 2019).

A partir del año 1920 el quitosano se convirtió en un material popular para proyectos de investigación. Muchos investigadores lo obtenían de cangrejos, conchas y setas (Rivera 2020).

Un factor clave que permite diferenciar el quitosano de la quitina y determina las propiedades químicas, físicas y biológicas del quitosano es el grado de desacetilación (DA%) siendo este mayor o igual al 50% para poder ser llamado quitosano.

Este biopolímero presenta grupos aminos y grupos hidroxilos dentro de su estructura que ofrecen la posibilidad de iones libres e interacciones

con una superficie metálica. cumpliendo así un criterio importante para funcionar como un recubrimiento anticorrosivo.

Los recubrimientos orgánicos son sustancias a base de polímeros, resistentes a la degradación, que se emplean para recubrir el material y proteger. Estos actúan mediante la formación de una barrera, que impide en gran medida la penetración de oxígeno y agua, o la inhibición del proceso de corrosión, al incrementar tanto la resistividad eléctrica como la iónica, cortando el ciclo de corrosión (Salazar 2015)

El quitosano ha sido reportado como un inhibidor verde contra la corrosión, con una eficiencia del 20 al 85% para acero al carbón en distintos medios (NaCl , $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ y H_2SO_4), donde la eficiencia reportada del recubrimiento aumenta en presencia de sulfatos y en medios ácidos (Waanders 2002). Por otro lado, hasta donde sabemos, no ha habido ningún otro informe sobre el efecto inhibidor de la corrosión del quitosano sin modificar para el acero al carbón en medio salino, aunque hay algunos otros informes por sus derivados.

Las estructuras a base de acero que se encuentran en medios marinos son las que tienen mayor número de incidentes debido a la corrosión. Esto a causa del deterioro de los materiales metálicos y aleaciones a consecuencia del ataque electroquímico del entorno.

El agua de mar se considera como el medio más corrosivo de los entornos naturales siendo los iones cloruro el constituyente más agresivo. Los fallos más abundantes ocurren por la corrosión por picaduras, corrosión galvánica, corrosión bajo tensión, corrosión por fatiga, ataque, por choque y corrosión localizada.

El principal impacto de la corrosión es económico por la continua degradación de las infraestructuras metálicas, lo que obliga a elevar los costos por mantenimiento correctivo y de protección a corto plazo, o por la reposición completa de los materiales metálicos expuestos a las

agresivas condiciones atmosféricas, principalmente en el litoral del Golfo de México (Ramírez et al. 2011).

La corrosión produce anualmente en todo el mundo pérdidas económicas muy elevadas. De acuerdo con la Administración Federal de Autopistas de EUA, en el año 2015 el costo directo anual aproximado de la corrosión para los Estados Unidos se estimó en USD 500,000 millones, lo que representa alrededor del 3.1% del Producto Interno Bruto (PIB) (Pelayo 2018).

1.3 JUSTIFICACIÓN

Esta investigación cobra cada día más relevancia dado que en la actualidad se generan miles de toneladas anuales de residuos sólidos por la industria marisquera y restaurantera, trayendo como consecuencia la contaminación de ríos, mares y la producción de malos olores que a pesar de no ser tóxicos pueden provocar malestar y molestias respiratorias. A raíz de esto, se han generado nuevos estudios que han estimulado la investigación del exoesqueleto del camarón debido a que contiene una alta concentración de quitina en comparación con otros crustáceos, de la cual es posible extraer quitosano.

El campo de los materiales poliméricos ha crecido considerablemente en los últimos treinta años debido a un aumento significativo en el consumo. La producción de polímeros a partir de recursos renovables alternativos contribuye a resolver algunas de las preocupaciones causadas por el agotamiento de los recursos petroquímicos convencionales y se suma a las áreas que buscan reducir el impacto ambiental y están utilizando procedimientos de producción verde. Dentro de los biopolímeros que combinan ambas características, se encuentran la quitina y el quitosano (Castelló 2019).

La corrosión del acero en el concreto es un problema a nivel mundial que causa miles de dólares de pérdidas en reparación para mantener la

funcionalidad de la infraestructura. El riesgo potencial de la corrosión en las estructuras es muy impredecible, por lo que su monitoreo, predicción, prevención y rehabilitación del daño del acero por corrosión en estructuras de concreto ha sido una importante área de interés en la investigación (Guerrero et al. 2014).

En la actualidad, aunque ya se cuenta con procesos efectivos para el combate de la corrosión, dichos procesos no combaten a la misma en su totalidad, dejando un nicho de oportunidades, en las cuales, se han propuesto materiales capaces de ayudar al acero de refuerzo que está embebido en el concreto (Rivera 2019).

El propósito de esta investigación es desarrollar un método mediante el cual puedan reducirse los efectos de la corrosión en el acero embebido en el concreto, proponiendo al quitosano como un candidato para el desarrollo de un recubrimiento anticorrosivo debido a sus diferentes propiedades fisicoquímicas, estructurales y funcionales.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 GENERAL

Caracterizar y evaluar electroquímicamente el quitosano extraído de exoesqueletos de camarón procedentes de desechos restauranteros como recubrimiento anticorrosivo en elementos metálicos de refuerzo para construcción de obras civiles.

1.4.2 ESPECÍFICOS

- Obtener quitosano con un grado de desacetilación del 80-90%.
- Determinar de manera cuantitativa y cualitativa el quitosano por medio de técnicas de caracterización.
- Aplicar el biopolímero sobre el acero en forma de recubrimiento.

1.5 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La corrosión del acero de refuerzo en concreto es una alarmante problemática a nivel mundial, ya que debido a fallas estructurales ocasionadas por este efecto no solo se han producido pérdidas económicas, sino que también pérdidas de vidas humanas. A pesar de que hoy en día ya se cuenta con métodos efectivos para el control y prevención de la corrosión como lo son la protección catódica, anódica y la implementación de plásticos y pinturas especiales como recubrimientos. La selección de un inhibidor de corrosión tiene que ver con su efecto sobre las personas y sobre el medio ambiente en general. Desafortunadamente, la mayoría de los inhibidores de la corrosión eficaces de uso industrial son compuestos químicos sintéticos con alto costo que, al mismo tiempo, pueden causar daño al medio ambiente y a la salud (Vázquez 2014).

1.6 HIPÓTESIS

El quitosano extraído del exoesqueleto de camarón tiene propiedades anticorrosivas en varillas de refuerzo de acero al carbón.

1.7 ALCANCES

Extracción y purificación de quitosano a partir del exoesqueleto de camarón para evaluar su efecto inhibidor de la corrosión como recubrimiento en elementos metálicos de refuerzo de acero al carbón en la industria de la construcción.

CAPÍTULO II – MARCO TEORICO

2.1 Exoesqueleto de camarón

Los exoesqueletos de camarón son considerados comúnmente como un desecho orgánico o simplemente como basura. La industria procesadora de mariscos es altamente generadora de desechos sólidos debido a que del 75% al 85% del peso vivo de estos, son desechos que contaminan el medioambiente y se convierten en una carga económica para las industrias procesadoras, ya que su eliminación es costosa (Rivera 2020). Los desechos que provienen de las cascacas de camarón químicamente contienen proteínas, carbonato de calcio, carotenos y quitina. Debido a la interesante composición química de los residuos de camarón se consideran como materia prima con un amplio potencial industrial, donde la quitina es uno de los polímeros de origen natural más abundantes en el mundo (Barriga 2016), la composición química del exoesqueleto del camarón se observa en la (Figura. 2.1).

Composición química del exoesqueleto del camarón

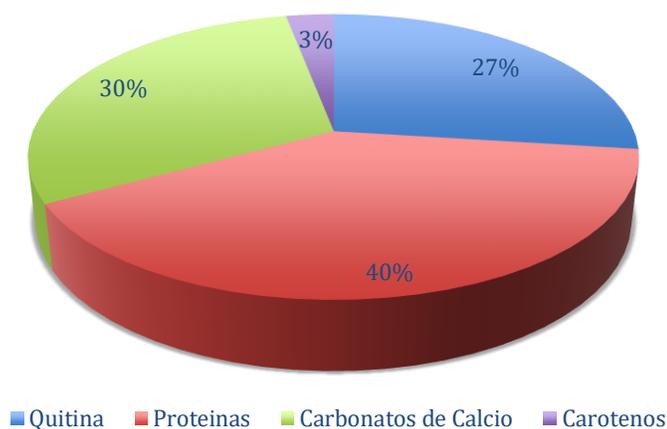


Figura. 2.1 Composición química de las cascacas de camarón (Barriga 2016)

Morfológicamente el camarón consta de un 37.84% en peso de cefalotórax o cabeza y de un 27.30% en peso de abdomen o cola. Cabe notar que el residuo generado por el camarón depende del tipo de producto que se desee comercializar (Barriga 2016).

El exoesqueleto de camarón que se utilizó en este proyecto proviene del Restaurante Bar Waikiki, ubicado en Temixco, Morelos, el cual se identificó como camarón blanco (*Litopenaeus vannamei*) (Figura. 2.2).

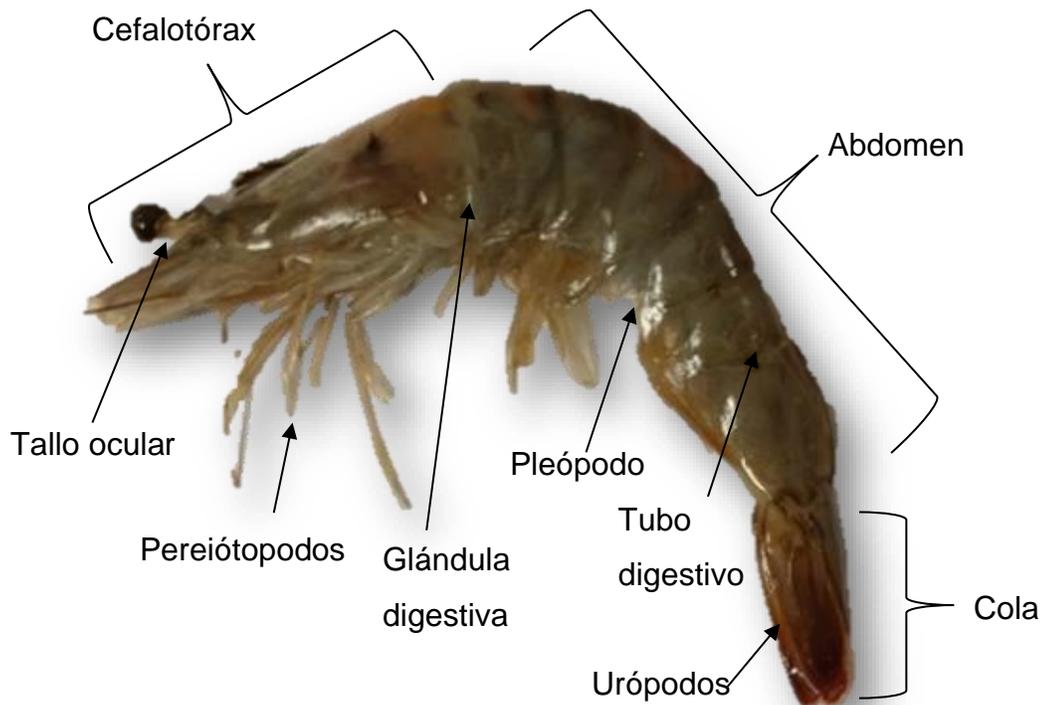


Figura. 2.2 Anatomía general del camarón blanco (*Litopenaeus vannamei*)

2.2 Quitina

La quitina es el segundo polisacárido más abundante después de la celulosa. Este biopolímero está compuesto por unidades de *N*-acetil glucosamina que están unidas por enlaces glicosídicos $\beta(1 \rightarrow 4)$ de la misma forma como las unidades de β glucosa que componen a la celulosa (Barriga 2016), tal y como se observa en la Figura 2.3.

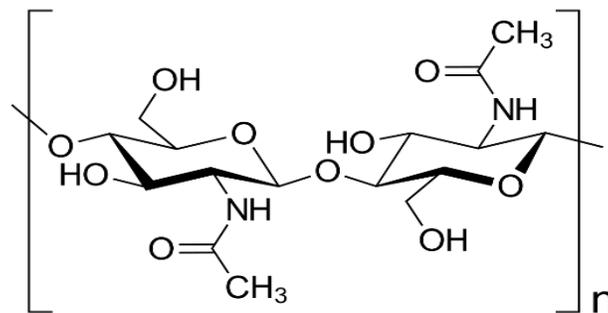


Figura.2.3 Estructura de la Quitina.

Por lo tanto, la quitina muestra una estructura que se asemeja a la celulosa, excepto por el carbono en la posición 2 que tiene un grupo acetamida unido a la quitina en lugar del grupo hidroxilo de la celulosa (Ramírez 2010). Cuando a la quitina se le eliminan esos grupos mediante el proceso denominado desacetilación se obtiene el quitosano, el cual sigue siendo un biopolímero con una distribución regular de grupos amino (Rivera 2020).

2.2.1 Fuentes de obtención de la quitina.

La quitina es un biopolímero que se encuentra presente en el exoesqueleto de artrópodos como: langostas, cangrejos y camarón; insectos y también se encuentra en la pared celular de las diatomeas, y otras algas, y hongos; este material por sí mismo no es tóxico y es relativamente fácil de degradar, por lo que su aplicación es ambientalmente aceptable (Avila 2007).

El contenido de quitina en estos animales varía entre el 2 y 12 % del total de masa corporal, así como el de proteína, minerales y carotenoides en el exoesqueleto de los mismos, que cambia dependiendo de la especie, parte del organismo, estado de nutrición y ciclo reproductivo (Yáñez 2019).

En el caso del camarón y el cangrejo, la quitina representa el 14-27% y 13-15%, respectivamente. En cutículas de crustáceos, la quitina está íntimamente asociada con las proteínas, sales inorgánicas tales como el carbonato de calcio y lípidos incluyendo los pigmentos, así el aislamiento abarca varias etapas de purificación (Morgado 2018).

2.2.2 Propiedades fisicoquímicas de la quitina

La quitina principal precursor del quitosano posee diversas propiedades fisicoquímicas (Tabla 2.1), las cuales dependen en parte de la fuente y el método de obtención. Esta se caracteriza primordialmente por ser un sólido blanquecino altamente insoluble en soluciones acidas diluidas y se clasifica en función de su pureza y color (Estrada y Del Carmen 2012).

Tabla 2.1 Propiedades fisicoquímicas de la quitina (Estrada y Del Carmen 2012).

Quitina
<ul style="list-style-type: none">• Blanca• Dura• Inelástica• Insoluble en agua, Disolventes orgánicos, álcalis, ácidos diluidos.• Soluble en ácido fórmico, ácido metanolsulfónico, exafluorisopropanol y una mezcla de 1,2dicloroetano y ácido tricloroacético (35/65).

- Puede presentarse bajo diferentes formas (α , β) de las que la alfa es la más estable y la más frecuente de la naturaleza.

2.3 Quitosano.

El quitosano, principal derivado N-desacetilado de la quitina (Hidalgo 2009), es un polisacárido natural obtenido de la desacetilación parcial o total de la quitina, compuesto de unidades de glucosamina y N-acetil glucosamina unidas por enlaces glucosídicos β - (1 \rightarrow 4) (Yáñez 2019), tal y como se muestra en la Figura 2.4.

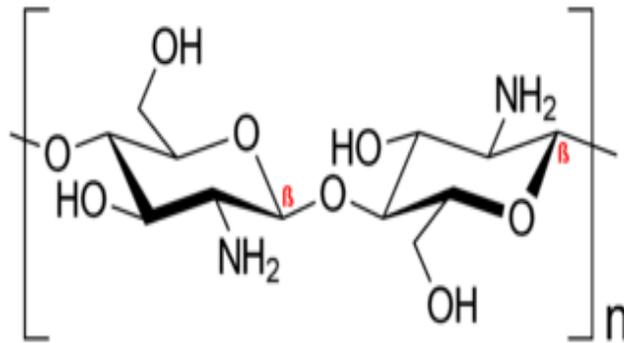


Figura.2.4 Estructura del Quitosano

El grado de desacetilación (DA%) permite diferenciar el quitosano de la quitina y determina las propiedades químicas, físicas y biológicas del quitosano, este parámetro refleja el balance entre las unidades repetitivas 2-Acetilamina-2-desoxi- β -D-(+)-Glucopiranosas y el 2-amino-2-desoxi- β -D-Glucopiranosas, normalmente el quitosano comercial tiene un grado de desacetilación del 70 al 90% (Giraldo 2015). Una precisa determinación del DA% es uno de los temas clave de la química de la quitina. En este trabajo se representa la determinación del DA% mediante la técnica de titulación potenciométrica.

2.3.1 Fuentes de obtención de quitosano

El quitosano puede ser obtenido por medio de distintos métodos, a partir de residuos quitinosos entre ellos los desechos del camarón, cangrejo, langostino entre otros crustáceos. Por su parte, el quitosano se puede encontrar en forma natural en las paredes celulares de algunas plantas y hongos, por ejemplo, en el *Mucorrouxií* y *Choanephora Cucurbitarum* Con 30 y 28% de quitosano, respectivamente. También, dos diatomeas marinas, *Cyclotella Cryptica* y *Thalassiosira Fluviatilis* Han demostrado ser una fuente de quitosano puro que no se asocia a las proteínas (Morgado 2018).

2.3.2 Propiedades fisicoquímicas del quitosano

En la Tabla 2.2 se observan las diversas propiedades fisicoquímicas del quitosano. Uno de los principales criterios para distinguir el quitosano de la quitina es su solubilidad, la cual depende del grado de desacetilación y degradación del polímero. Para obtener un producto soluble, este debe tener un grado de desacetilación entre 80 y 85% o mayor en soluciones ácidas diluidas (López 2016). Lo cual es fundamental para su aplicación en este estudio, al igual que su carácter filmogénico ya que es capaz de adherirse a diversas superficies negativamente cargadas y formar películas.

Tabla 2.2 Propiedades fisicoquímicas del quitosano (Estrada y Del Carmen 2012).

Quitosano

- Sólido blanco amorfo
- Semicristalino
- Insoluble en agua, en ácidos concentrados, bases y los solventes orgánicos comunes
- Soluble en soluciones acuosas, ácidos orgánicos e inorgánicos
- Biocompatible
- No toxico
- Biodegradable
- Se comporta como un polielectrolito catiónico
- Presenta alta densidad de carga por debajo de pH 6.5
- Se adhiere fácilmente a las superficies negativamente cargadas
- Puede formar quelatos con iones metálicos.

2.4 Aplicaciones de quitina y quitosano

La quitina y el quitosano poseen diversas aplicaciones las cuales se encuentra descritas en la Tabla 2.3, sin embargo, estas están limitadas principalmente debido a la variación en su composición química, grado de desacetilación, tamaño de la cadena polimérica y purificación. Por lo cual es sumamente importante considerar estos factores en el proceso de obtención

Tabla 2.3 Aplicaciones de la quitina y el quitosano (Barriga 2016).

Biopolímero	Uso	Propiedades Aprovechadas
Quitosano	Películas para recubrimiento de frutas, hojas, semillas y vegetales	Antimicrobiana y fungicida

	Clarificación de jugos de frutas	Coagulante Floculante	—
	Protección de Plantas	Fungicida	
Quitina	Liberación controlada de agroquímicos	Formación de hidrogeles	de
	Formación de fibras aglutinantes en el proceso de fabricación del papel.	Biodegradabilidad	
	Eliminación de metales disueltos en medios acuosos	Tratamiento de agua	

2.5 Métodos de extracción de quitina y quitosano

Existen diferentes procesos de obtención de quitina y quitosano, tales como los métodos químicos y enzimáticos (Juárez 2012). En general estos métodos consisten en extraer los componentes que no sean quitina o quitosano presentes en la materia, mediante la despigmentación, desmineralización, desproteización y desacetilación de la misma, cabe resaltar que el orden dependerá del origen de la materia prima o de la intención de recuperación de subproductos.

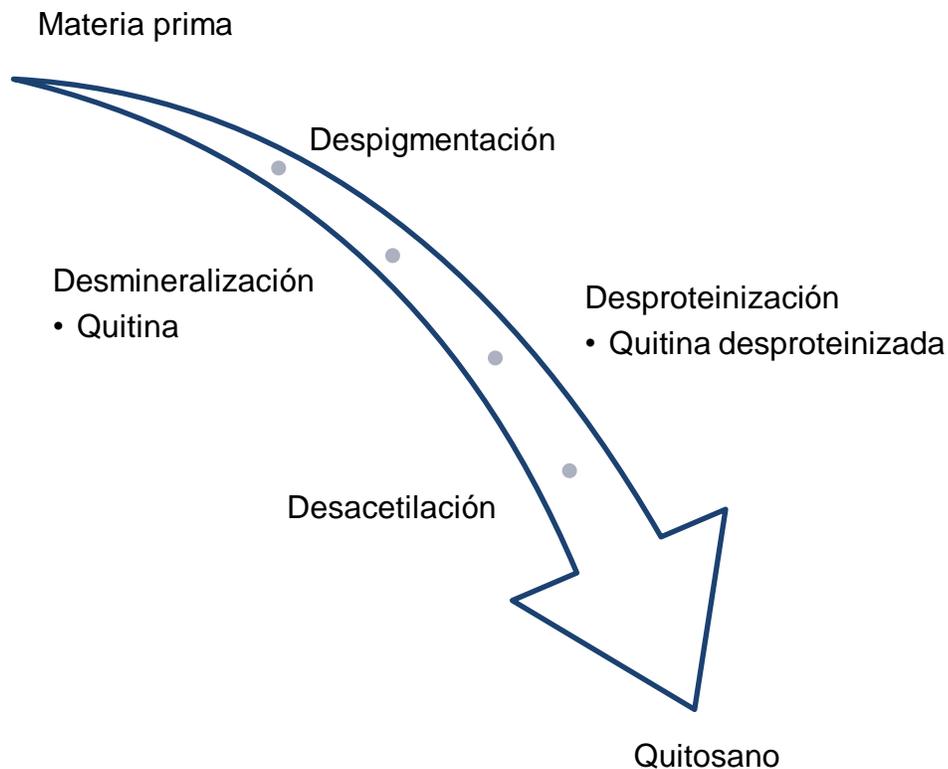


Figura. 2.5 Extracción de quitina y quitosano

2.5.1 Proceso enzimático de obtención

En el proceso enzimático la desacetilación de la quitina, se realiza mediante el uso de enzimas desacetilasas. Estas enzimas catalizan la conversión de la quitina a quitosano mediante una hidrólisis de los residuos de N-acetil glucosamina. A pesar de que este proceso enzimático no es el óptimo, presenta una ventaja importante, que es la uniformidad en cuanto al grado de desacetilación y polimerización; a diferencia del proceso químico se dan de manera aleatoria.

2.5.2 Proceso químico de obtención

El proceso químico consta de dos partes, la primera es la extracción de la quitina, mediante una desmineralización y desproteización de los desperdicios de los crustáceos, y la segunda etapa es la desacetilación, mediante una hidrólisis de los grupos acetoamidos para así obtener la conversión a quitosano, que presenta al menos 25 a 30 unidades menos de glucosamina que la quitina (Lopez 2010).

Aunque existen varios métodos de obtención de quitina y quitosano, varios investigadores coinciden que es necesario la utilización de ácidos y bases (Barriga 2016).|

2.6 Corrosión

La Corrosión es la destrucción o deterioro de un material debido a la reacción con el medio ambiente, destrucción de los materiales por otros medios con mecanismos simples, y la transformación sufrida por metal que retorna a su estado original (Pacora 2017).

La norma NACE/ASTM G193 - 12b define el proceso de corrosión como el deterioro de un material, usualmente un metal, que resulta de la reacción química o electroquímica con su medio ambiente (García et al. 2013).

La corrosión en el sentido más amplio es un fenómeno natural por medio del cual los sistemas químicos expresan su tendencia hacia un estado de equilibrio estable y puede definirse como la destrucción de un material metálico a causa de su reacción con el medio ambiente (Martínez 2013).

2.6.1 Tipos de corrosión

Para estudiar la corrosión de un metal, es necesario conocer los diversos tipos de corrosión que pueden presentarse, los cuales se pueden clasificar de la siguiente manera:

2.6.1.1 Corrosión uniforme/generalizada

Es aquella corrosión que se produce con el adelgazamiento uniforme producto de la pérdida regular del metal superficial. La corrosión uniforme es el resultado de la pérdida generalizada de la película pasivante, resultante de la carbonatación del concreto y/o la presencia de excesiva cantidad de iones de cloruro (Rivera 2020).

2.6.1.2 Corrosión localizada

Se desarrolla en sitios determinados de la superficie metálica, al ser expuesta en un ambiente corrosivo, este tipo de corrosión se subdivide en otros tipos, entre ellos:

I. Corrosión por picadura

Las picaduras se forman por la disolución localizada de la película pasiva, típicamente resultan del ingreso de iones cloruro al medio, bien sea porque provienen del medio exterior o porque fueron incorporados en la masa de concreto que rodea a las varillas. Las picaduras son autocatalíticas, ya que generan las condiciones necesarias y suficientes para su continuo crecimiento (Rivera 2020).

II. Corrosión en hendiduras

Tiene lugar en aberturas muy estrechas, grietas o entre dos superficies de contacto del metal donde interactúan con el electrolito dando paso a la corrosión localizada.

III. Corrosión bajo tensión

Ocurre por la acción conjunta de un medio corrosivo y de una deformación del metal, a causa de fuerzas, tensiones residuales o aplicadas.

2.6.1.3 Corrosión galvánica/electroquímica

La American Society for Testing and Materials recoge en su norma ASTM G15-93 la definición de corrosión galvánica como: “la aceleración de la corrosión de un metal debido al contacto eléctrico con otro metal más noble o con un conductor no metálico en un electrolito de naturaleza corrosiva” (Mellado 2011).

Corrosión galvánica es cuando se tienen metales distintos o de reactividad diferente, y al estar en contacto por un electrolito (líquido o gas continuo, trayectoria de pulverización de sal, gases de escape, condensado), puede uno de ellos reaccionar y ser el que represente al ánodo (corrosión) y el cátodo el material que no se degrada. El grado de ataque depende de la actividad relativa de las dos superficies, mayor es la diferencia en la actividad, más grave es el ataque (Salas y Wiener 2013).

I. Ánodo y Cátodo

El término ánodo se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión (disolución) y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito (Ávila y Genescá 2013).

El cátodo es la porción de la superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. Es el electrodo donde se produce la reacción de reducción (Martinez 2013).

II. Electrolito

Un electrolito es una solución que conduce la electricidad. Su cualidad para conducir la electricidad es debida a la presencia de iones. Éstos, son átomos cargados positiva o negativamente o bien agrupaciones de átomos con una cierta carga eléctrica, en solución (Ávila y Genescá 2013).

2.6.2 Corrosión en concreto

El concreto es un material discontinuo, duro y de alta densidad. Debido a su propia constitución, contiene una gran cantidad de poros, los cuales pueden estar interconectados, siendo por tanto permeable a líquidos y gases. Esto es de una gran importancia para el proceso de corrosión del acero de refuerzo, pues tanto el oxígeno como el agua pueden difundirse hacia el acero a través de la masa de concreto (Ávila y Genescá 2013). La generación de óxido de hierro a partir de la corrosión del acero de refuerzo produce efectos dañinos en el concreto, debido a que este presenta un volumen de 3 a 4 veces mayor al del acero inicial, donde este aumento de volumen en el refuerzo genera presiones internas, que producen agrietamiento y desprendimiento del concreto llevando a la estructura hasta su colapso.

2.6.2.1 Corrosión del acero de refuerzo embebido en el concreto

La corrosión del acero es esencialmente un proceso electroquímico que involucra la formación de un ánodo y un cátodo, con una corriente eléctrica conformada por electrones fluyendo en la varilla de acero y iones moviéndose en la solución del poro del concreto entre el ánodo y el cátodo (Gómez 2019).

La corrosión ocurre en el ánodo donde los átomos de hierro se oxidan a iones Fe^{2+} , liberando electrones que fluyen a través de la varilla hasta el cátodo. Este proceso de oxidación está dado por la reacción anódica (Ecuación 2.1).



En el cátodo ocurre la reducción del oxígeno la cual está dada por la reacción catódica (Ecuación 2.2).



2.6.2.2 Prevención de la corrosión en estructuras civiles

La primera defensa contra la corrosión del acero de refuerzo es el concreto, sin embargo, a pesar de la protección que usualmente proporciona éste, el acero no está exento de sufrir ataques de iones agresivos que estimulan la corrosión, la protección del acero de refuerzo radica en la aplicación de recubrimientos los cuales en su gran mayoría estos son de alto costo y contaminantes para el medio ambiente.

2.6.2.2.1 Quitosano como recubrimiento anticorrosivo

El quitosano es rico en grupos hidroxilo y amino, por lo que es un buen inhibidor de la corrosión potencial, pero se ha informado poco sobre su comportamiento de esta propiedad (El-Haddad 2013).

Cuando el quitosano se disuelve en un medio acuoso de pH <6.5, este biopolímero se convierte en un electrolito polibásico lineal que tiene una densidad de carga altamente positiva. Dicha propiedad catiónica junto con su biocompatibilidad y biodegradabilidad hacen que valga la pena evaluar la utilidad de este biopolímero como inhibidor de corrosión ecológico a base de agua para el medio ambiente (Menaka y Subhashini 2017).

Este trabajo propone al quitosano sin modificar, obtenido a partir del exoesqueleto de camarón blanco como un recubrimiento anticorrosivo amigable con el medio ambiente, el grado de desacetilación del quitosano se determinó mediante una valoración potenciométrica y su efecto como recubrimiento anticorrosivo se evaluó por medio de técnicas electroquímicas.

2.6.3 Técnicas electroquímicas para la evaluación de la corrosión.

Las técnicas electroquímicas pueden utilizarse para estudiar los mecanismos de acción y velocidades de corrosión en medios específicos, así también para medir o controlar el poder oxidante del medio electrolítico (Ramírez 2007).

Para hacer mediciones electroquímicas se requiere de armar una celda electroquímica, la cual tiene los siguientes componentes:

- I. Electrodo de trabajo. Usualmente se toma del material base sujeto a corrosión.
- II. Electrodo de Referencia. Puede ser de Calomel saturado (Hg/HgSO₄), Cu/CuSO₄, o también de Ag/AgCl.
- III. Electrodo Auxiliar. Se utiliza una barra de Grafito o un alambre de Platino.
- IV. Electrolito. Tiene que ser un medio continuo que sea conductora de cargas eléctricas que pueden ser electrones o iones en solución.

La correlación entre el rendimiento anticorrosivo de los recubrimientos y sus propiedades fisicoquímicas sirven para explorar diversos tipos de técnicas electroquímicas, a fin de comprender mejor la naturaleza protectora de los revestimientos y los procesos de interfase que se producen bajo la película (Ramírez et al. 2012)

2.6.3.1 Electrodo de Referencia

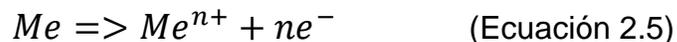
Los procesos que tienen lugar en la interfase metal-solución de cualquier metal en contacto con un electrolito (medio agresivo), no se pueden medir de una manera absoluta (tiene que ser tan sólo relativa). el metal en contacto con el electrolito tiene, por un lado, tendencia a disolverse, con lo que queda cargado negativamente (Ávila y Genescá 2013).



y, por otro lado, a que iones del electrolito se depositen sobre el metal:



con lo que se alcanza el equilibrio en un determinado momento:



Los electrodos de referencia o patrones más comunes son de calomelanos (basados en la reacción $Hg / Hg_2Cl_2 / KCl$, el de $Cu / CuSO_4$ y el de $Ag / AgCl$). Los electrodos de referencia tienen un potencial de equilibrio conocido y estable (Martinez 2013).

2.6.3.2 Potencial de corrosión (E_{corr})

El potencial de corrosión se puede medir experimentalmente utilizando un electrodo de referencia (que mantiene un potencial constante) y un voltímetro. Es importante tener siempre en cuenta que el potencial de corrosión (E_{corr}) corresponde a un potencial mixto en el que las dos reacciones anódica y catódica ocurren a la misma velocidad, por lo cual la corriente neta es cero (Rivera 2020).

2.6.3.3 Resistencia a la polarización (R_p)

La resistencia a la polarización (R_p) o polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas más utilizada en los últimos años en sistemas simples y complejos (Martínez 2013), el objetivo de esta técnica es determinar las curvas de Tafel del sistema, ya que sus pendientes están relacionadas con la velocidad de corrosión (Quiceno 2018).

La ecuación desarrollada por Stern y Geary, que lleva el nombre de los investigadores se presenta de la siguiente manera (Ecuación.2.6)

$$i_{corr} = \frac{\beta}{R_p} \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

Donde β está dada por la ecuación:

$$\beta = \frac{babc}{2.303(ba+bc)} \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

La constante β en la ecuación sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel, donde ba y bc son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente (Genescá et al 2002).

La aproximación de bajo campo implica que, aunque el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación que implica la diferencia entre dos exponenciales, en la inmediatez del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal. Por supuesto, esta supuesta linealidad no existe en esa zona de la curva E-I, por lo que es bueno recordar que la R_p (Ecuación 2.8), también se ha definido como (Genescá et al 2002):

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)_{I \rightarrow 0} \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

O bien:

$$\frac{1}{R_p} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_{corr}} \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

Los valores de R_p son inversamente proporcionales a la corriente, donde ∂E es la desviación estándar de potencial y ∂I desviación estándar de corriente según lo establece la ley de Faraday (Rivera 2020).

3.2.6.4 Ruido electroquímico (Potencial y corriente)

Ruido es un término general usado para describir las fluctuaciones de una señal con respecto al tiempo. El ruido electroquímico son oscilaciones en potencial o en corriente electroquímica y se define como las oscilaciones estocásticas del potencial de un electrodo de trabajo respecto a un electrodo de referencia (Rivera 2020).

La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente puede hacerse de manera simultánea. El ruido en potencial se realiza a través de la medición de las oscilaciones del potencial de corrosión respecto a un electrodo de referencia, o bien de un electrodo nominalmente "idéntico". El ruido en corriente se obtiene midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos "idéntico" o de un solo electrodo bajo control potencioestático (Malo y Uruchurtu 2002)

En este trabajo se analizó la resistencia en ruido, como la razón de las desviaciones estándar, en correlación con la ley de Ohm dada la ecuación 2.10.

$$R_n = \frac{dv}{dc} \quad (\text{Ecuación 2.10})$$

Donde:

R_n : Es la resistencia en ruido

dv : Es la desviación estándar del potencial

dc : Es la desviación estándar de la corriente

CAPÍTULO III – MODELO EXPERIMENTAL

3.1 Etapas del proceso de obtención de la quitina y el quitosano

El proceso de extracción por el cual se obtuvo la quitina y el quitosano fue mediante el método químico a partir del exoesqueleto de camarón blanco (*Litopenaeus vannamei*) (Fig. 2.2), las siguientes etapas describen el proceso de obtención:

3.1.1 Pretratamiento de la materia prima

- a) Lavado: Se realizó con el fin de eliminar el residuo cárnico y todo tipo de impurezas, para garantizar un alto rendimiento de la materia prima en el proceso.
- b) Despigmentación: En un recipiente se colocaron las cascara de camarón y se vertió una solución de etanol-agua al 85% para la eliminación del pigmento.
- c) Secado y molienda: Con ayuda de una estufa, se secaron las cáscaras de camarón a 65°C durante 6 horas esto con la finalidad de no degradar el biopolímero, una vez libres de humedad se procedió a triturar en un mortero con la finalidad de disminuir el tamaño de partícula.

3.1.2 Obtención de quitina

- a) Desmineralización: Se eliminaron los minerales presentes en el desecho de camarón, primordialmente el carbonato de calcio, mediante la adición de una solución de ácido clorhídrico 1.5 M a un tiempo de reacción de 4 horas y media en agitación constante.
- b) Lavado I: Se extrajo todo el ácido clorhídrico restante que contenía disueltos los minerales y se realizaron lavados con agua destilada para llegar de un pH de 1 a un pH neutro de 7.

- c) Secado: Con ayuda de una estufa, se secó a 65°C durante 6 horas.
- d) Desproteínización: Se eliminaron las proteínas presentes en el material, esto se efectúa usando una solución de hidróxido de sodio 1M con agitación constante a 80°C dicha eliminación se comprobó mediante el análisis del espectro infrarrojo obtenido de la técnica FTIR.
- e) Lavado II: Se realizaron lavados para eliminar las proteínas contenidas en la solución de hidróxido de sodio hasta llegar a un pH neutro.
- f) Secado: Con ayuda de una estufa, se secó la quitina obtenida a una temperatura de 65°C durante 6 horas.

3.1.3 Obtención de quitosano

- a) Desacetilación parcial: Mediante el uso de una solución concentrada de hidróxido de sodio se eliminaron parcialmente los grupos acetilo presentes en la quitina con agitación constante durante 3h y a una temperatura de 100°C, dicha eliminación se comprobó mediante la valoración potenciométrica.
- b) Lavado III: Se extrajo la solución concentrada de hidróxido de sodio hasta llegar a un pH neutro.
- c) Secado: Con ayuda de una estufa, se secó el quitosano obtenido a 65°C durante 6h.

3.2 Técnicas de caracterización

Las técnicas instrumentales que se utilizan en este proyecto de investigación son aquellas que proporcionan información para la caracterización de los materiales y su respuesta bajo las condiciones de trabajo, estas consisten en la obtención de información acerca de su composición, estructura, morfología, propiedades en general, etc.; de los

materiales a partir de su interacción con una señal (eléctrica, luminosa, térmica, etc.).

3.2.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) proporciona la composición química y estructural de un material por medio de un espectro de absorción, el cual está representado mediante bandas constituidas por superposiciones de picos originados por la absorción de sus constituyentes.

Esta técnica analítica permite identificar los grupos funcionales característicos de los biopolímeros obtenidos en esta investigación mediante el estudio de las vibraciones de sus enlaces químicos.

Para esto se utiliza un instrumento llamado espectrómetro infrarrojo o también conocido como espectrofotómetro el cual produce un espectro infrarrojo que puede ser representado de manera visual a través de un gráfico del porcentaje de absorbancia o transmitancia de luz infrarroja en función de la longitud de onda.

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), es un instrumento que al igual que el SEM es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor (Shunsuke et al. 2011). El funcionamiento es igual al de un SEM convencional, el cual se basa en la interacción que se produce cuando un haz de electrones de energía elevada incide sobre una muestra. Como consecuencia de esta interacción se producen en la superficie de la muestra diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger. Siendo los electrones

retrodispersados y secundarios los que se utilizan comúnmente para la obtención de la imagen en el microscopio electrónico (Sánchez 2005). Este instrumento (Figura. 3.1) permite el examen y análisis morfológico de la microestructura y caracterizaciones de la composición química del quitosano obtenido por medio de micrografías e imágenes. Los componentes del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo son: cañón de electrones (fuente de iluminación), lentes magnéticas, bobinas de barrido, detectores, columnas, cámara y sistema de vacío además de una nueva pistola de emisión de campo frío (CFE) optimizada para imágenes de alta resolución a bajos voltajes de aceleración.

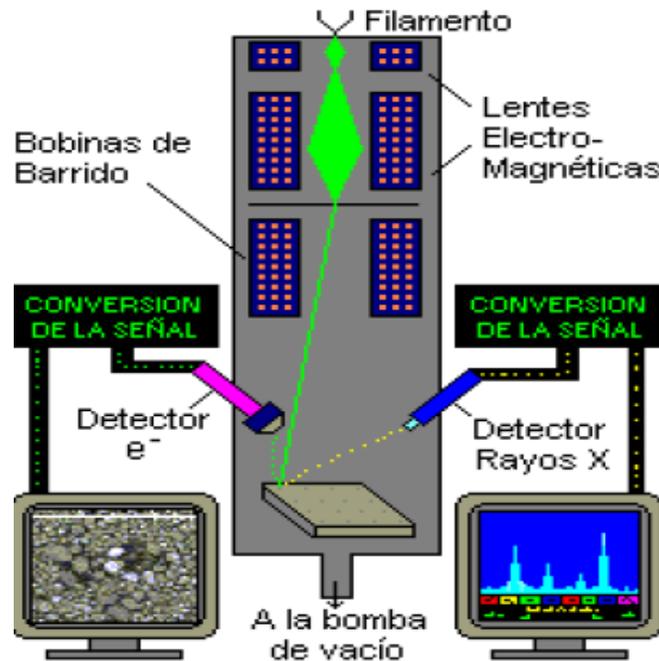


Figura. 3.1 Microscopio electrónico de barrido (Rivera 2020)

3.2.3 Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X permite la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos. Esta proporciona información sobre

estructuras, fases, posiciones y otros parámetros estructurales, como tamaño de grano, cristalinidad, deformación y defectos del cristal (Bunaciu et al. 2015), concretamente esta técnica permite la obtención conocer el patrón de difracción y la cristalinidad del biopolímero obtenido a partir de su difractograma.

3.2.4 Valoración potenciométrica (VP).

La valoración potenciométrica, por su parte, consiste en disolver el quitosano en un exceso de ácido clorhídrico (HCl) para que ocurra la protonación del grupo amino libre del quitosano y luego realizar una valoración con hidróxido de sodio (NaOH) hasta que el pH de la solución se estabilice, lo cual permite obtener una curva de titulación del quitosano , la cual ha de presentar dos puntos de inflexión, y la diferencia entre estos proporciona la razón de la cantidad de ácido requerido para protonar los grupos amino del quitosano; la concentración de éstos se puede determinar mediante la ecuación 3.1 (López y Alexandra 2016).

$$\%NH_2 = \frac{16.1(y-x)}{w} f \quad \text{(Ecuación 3.1)}$$

Donde:

- y: Es el punto de inflexión mayor
- x: Es el punto de inflexión menor
- f: Molaridad de la solución de NaOH
- w: Masa en gramos de la muestra
- 16.1: Factor relacionado con el peso del grupo amino

3.2.5 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS).

La espectroscopia se fundamenta en el análisis de la calidad de radiación del rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible que puede absorber una sustancia química que produzca una transición entre los

niveles energéticos de la sustancia estable a un estado excitado; por lo que se puede determinar un posible compuesto dependiendo de la zona de detección (Ascate 2019). Esta técnica tiene la finalidad de conocer las propiedades ópticas del quitosano obtenido.

3.3 Diseño experimental

En la (Figura. 3.2) se muestra el esquema general de trabajo. Como se puede apreciar, el desarrollo de esta investigación se enfocó primeramente en la extracción química de la quitina y el quitosano a partir del exoesqueleto de camarón blanco, el cual una vez obtenido se caracterizó por medio de distintas técnicas con la finalidad de conocer el grado de desacetilación (DA%), estructura, entre otras propiedades. Posteriormente se procedió a la elaboración de recubrimientos anticorrosivos a base de quitosano, tomando en cuenta diversos factores entre ellos: tipo de disolvente, concentración de quitosano y número de capas del recubrimiento. Estos fueron aplicados sobre la superficie de la varilla y evaluados por medio de distintas técnicas electroquímicas (Ecorr, RP y RE), con el objetivo de determinar la velocidad y resistencia a la corrosión del acero de refuerzo con recubrimiento base quitosano.

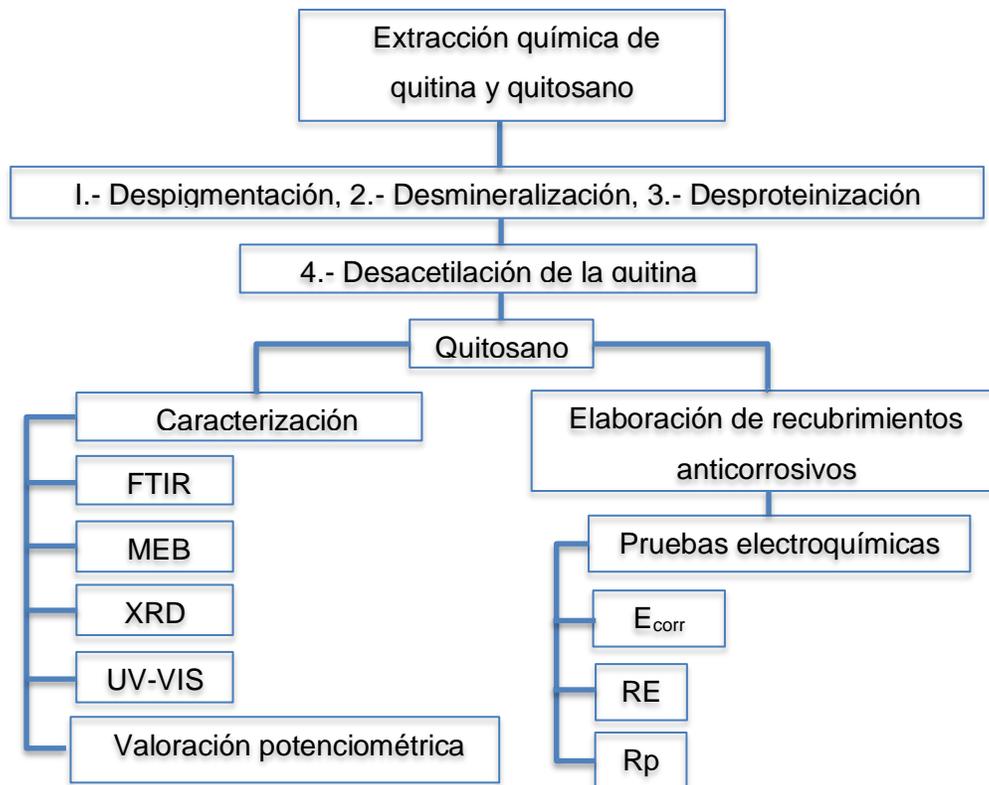


Figura. 3.2 Esquema general de trabajo

3.3.1 Extracción química de la quitina y el quitosano

El proceso de obtención de la quitina y el quitosano se visualiza en la (Figura. 3.3) mediante un diagrama de bloques.

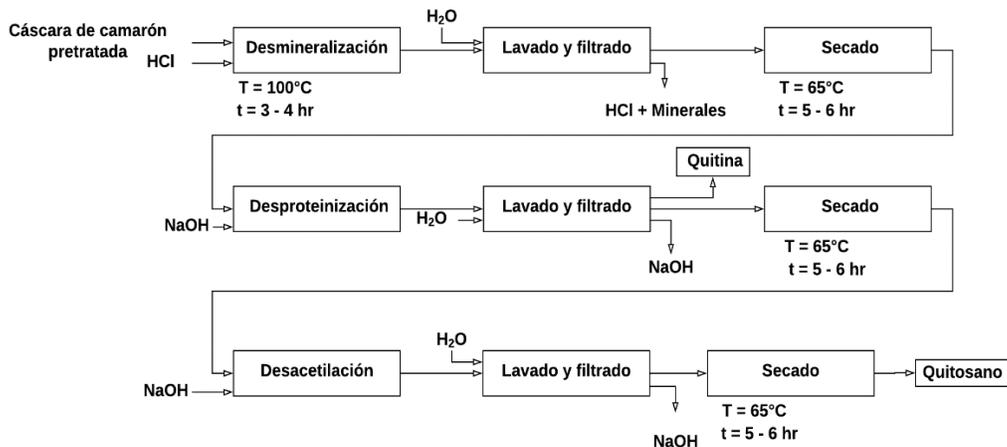


Figura. 3.3 Diagrama de bloques para la obtención de quitina y quitosano

3.3.2 Caracterización

3.3.2.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Mediante esta técnica se determinó el cambio en estructura y se dio seguimiento a la composición química de la cáscara de camarón, quitina, quitina desproteínizada y quitosano obtenido, las mediciones de los materiales se realizaron en polvo en un rango de frecuencia de $500 - 4000\text{cm}^{-1}$, con una resolución 4cm^{-1} , mediante un espectrofotómetro marca Bruker modelo vector 22 equipado con software OPUS 5.5, (Figura 3.4)



Figura 3.4 Espectrofotómetro infrarrojo.

3.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM),

Debido a que el FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo este proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, permitiendo mejora notablemente la resolución espacial y trabajar a potenciales muy bajos, (0.02 - 5 kV); lo cual ayuda a minimizar el efecto de carga en la muestra de quitosano no conductora.

La muestra fue barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón, donde un detector midió la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, mostrando figuras en tres dimensiones las cuales son proyectadas en una imagen digital. Se utilizó un equipo de medición SU5000 (Figura 3.5).



Figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo
emisión de campo

3.3.2.3 Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos x fue utilizada para conocer el patrón de difracción y la cristalinidad del biopolímero obtenido, para ello se utilizó un difractómetro de rayos X marca Bruker modelo D2PHASER (Figura 3.6).



Figura 3.6 Difractómetro de rayos X

3.3.2.4 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)

Esta técnica se realizó con la finalidad conocer las propiedades ópticas del material obtenido en un rango de 300- 1100nm, mediante un equipo de espectrofotometría UV-Visible modelo GENESYS 10S de uso fácil, (Figura 3.7),



Figura 3.7 Espectrofotómetro UV-Visible

3.3.2.5 Valoración potenciométrica (VP).

El grado de acetilación del quitosano obtenido se determinó por titulación potenciométrica, las mediciones se realizaron con un pHmetro Hanna Instrument modelo HI98127 (Figura 3.8). Para mediciones precisas es

necesario calibrar el aparato, por lo cual se utilizó como solución patrón agua destilada con un pH neutro.



Figura 3.8 pHmetro Hanna Instrument

Para la determinación del contenido de grupos amino del quitosano se procede a la disolución de 0.5 g de quitosano en 20 ml de HCl 0.3M. y se titula con 200 ml de una solución de NaOH 0.1M.

Se midió el cambio de pH cada 2 ml de hidróxido añadido, manteniendo agitación constante a temperatura ambiente, tal y como se observa en la Figura 3.9.

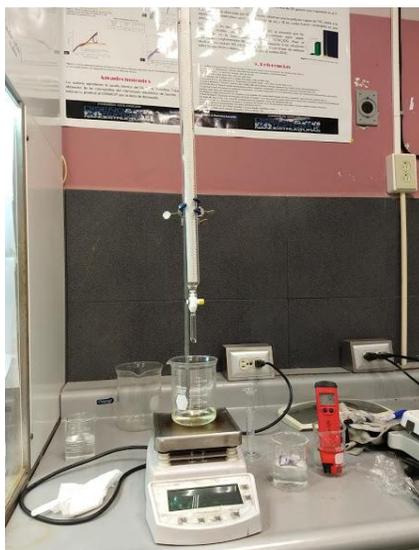


Figura 3.9 Titulación potenciométrica

Posteriormente, se construyó una curva de titulación de pH vs ml de NaOH añadido y se realizó el cálculo de la cantidad de ácido requerido para protonar los grupos amino del quitosano (DA%) por medio de la determinación de la primera derivada de los datos obtenidos, produciendo una curva de titulación con dos puntos de inflexión, ambos valores son sustituidos respectivamente en la (Ecuación 3.1).

3.3.3 Materiales utilizados para recubrimiento

Se realizaron pruebas preliminares para evaluar la disolución del quitosano obtenido en las cuales se disolvió 0.1, 0.2 y 0.3g de quitosano en 20 ml de una solución de ácido acético al 5% (v/v), con agitación constante y a temperatura ambiente.

Debido a que se observó una total disolución del quitosano en dichas pruebas, se optó por implementar además de la solución de ácido acético al 5%, vinagre de manzana y vinagre blanco como disolventes, ya que ambos tienen una concentración del 5% de ácido acético y por ende la misma función, esto con la finalidad de utilizar disolventes más amigables con el ambiente. Tanto el vinagre de manzana como el vinagre blanco se pueden encontrar en cualquier tienda de autoservicio a precios bastante accesibles. Los disolventes utilizados en este trabajo se pueden observar en la Figura 3.10.



Figura 3.10 Tipos de disolventes: a) Vinagre de manzana, b) Vinagre de blanco, c) Ácido acético glacial

Se realizó la medición de los espectros IR de cada disolvente y de sus respectivas disoluciones con quitosano, esto con la finalidad de identificar la presencia del quitosano en la solución. Los ingredientes de ambos vinagres están descritos por la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición de vinagres comerciales

Disolvente	Ingredientes		
Vinagre de manzana	Ácido acético al 5%	al Metabisulfito de sodio	Color caramelo clase III
Vinagre blanco	Ácido acético al 5%	al Metabisulfito de sodio	

Para la elaboración de los recubrimientos anticorrosivos se estableció una matriz experimental (Figura 3.11) donde se varió la concentración de quitosano; el tipo de disolvente y el número de capas aplicadas sobre la varilla, con el objetivo de demostrar por medio de pruebas electroquímicas si la cantidad de quitosano y el tipo de disolvente contribuían en una mayor resistencia a la corrosión.

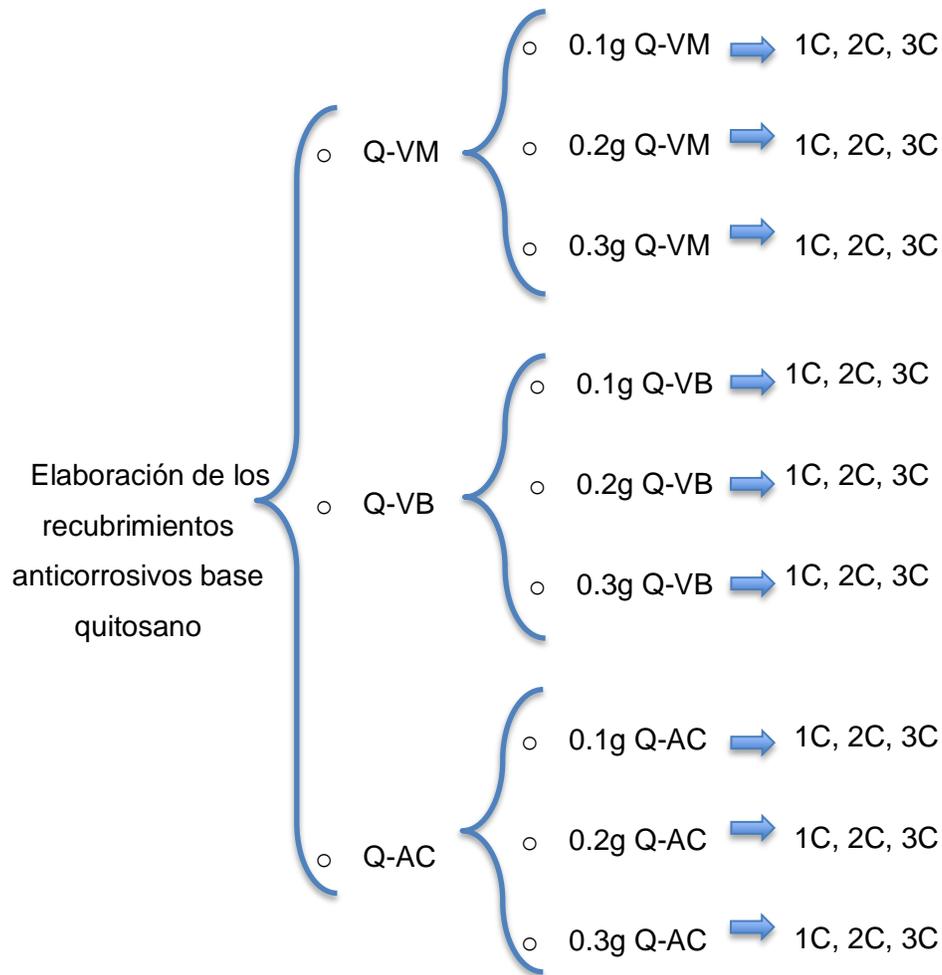


Figura 3.11 Matriz experimental

Las soluciones se fabricaron de acuerdo con la figura. 3.11, se disolvieron 0.1, 0.2 y 0.3 g de quitosano en 20 ml de una solución de ácido acético glacial al 5%, vinagre de manzana y vinagre blanco, con agitación constante a temperatura ambiente. Posteriormente, se aplicaron 1, 2 y 3 capas de la solución sobre la varilla para la formación del recubrimiento anticorrosivo y se sumergió durante 24 h en una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3% (v/p) para simular un medio marino.

3.3.4 Pruebas electroquímicas

1. De una varilla corrugada de acero al carbón de 3/8" se cortaron 7 piezas de 4 cm de longitud, a las cuales con ayuda de un torno se les hizo un orificio en un costado con una profundidad de 1cm (Figura 3.12).



Figura 3.12 Piezas de varilla de acero de 3/8"

Se inserta a presión un cable de cobre en cada pieza de acero al carbón de 3/8" ya que este servirá para tomar las lecturas de los potenciales, posteriormente fueron encapsuladas con resina epóxica considerando una relación 1:1 (p/p) resina-catalizador (Figura 3.13).



Figura 3.13 Varillas de acero de 3/8" encapsuladas.

2. Una vez listas las probetas de trabajo, se procedió a la fabricación de las soluciones a aplicar sobre la varilla para la formación del recubrimiento anticorrosivo:

- a. Con ayuda de una balanza analítica se pesaron en 3 viales de cristal de 20 ml 0.1 ,0.2 y 0.3 g de quitosano respectivamente.
 - b. Se aforaron hasta 20 ml las soluciones del disolvente a utilizar.
 - c. Debido a la rápida disolución del quitosano obtenido, solo se requieren de 15 min de agitación magnética.
3. Una vez listas las soluciones base quitosano, la zona de la varilla que está expuesta para pruebas electroquímicas es pulida hasta lija de N°600.
4. Ya pulida la superficie de la probeta de trabajo se procede a la aplicación del recubrimiento mediante las siguientes técnicas:
- d. Aplicación por pincel:
Con ayuda de un pincel se aplica lentamente la solución de quitosano en una sola dirección sobre la superficie expuesta de la varilla formando una capa homogénea.
 - e. Inmersión:
Se sumerge la probeta de trabajo en la solución de quitosano durante cinco segundos de tal forma que se cubra lo mejor posible la superficie de la varilla expuesta, tal y como se observa en la Figura 3.14.

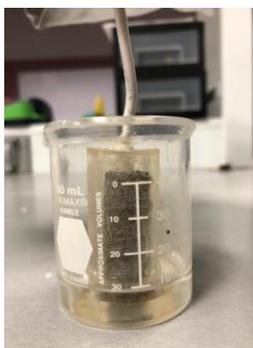


Figura 3.14 Aplicación por inmersión

Los recubrimientos se secaron con ayuda de una secadora Vidal Sasson de 1875 W de Potencia, a una temperatura constante de 58°C durante 40 min (Figura 3.15). La distancia entre la probeta de trabajo con

recubrimiento y la secadora se estableció en 25 cm de separación, una vez transcurridos los 40 min, se desmontó y se dejó reposar durante 20 min más a temperatura ambiente (Figura 3.16).



Figura 3.15 Secado de recubrimientos



Figura 3.16 Tonalidad del recubrimiento seco aplicado por inmersión en la superficie expuesta de la varilla.

Se realizaron pruebas preliminares aplicando con pincel, 1, 2 y 3 capas de una solución de 0.1 g de quitosano disuelto en vinagre blanco (Tabla 3.2).

Las probetas de trabajo que se utilizaron para pruebas electroquímicas con recubrimiento por inmersión se clasificaron de acuerdo con el tipo de disolvente tal y como se observa en las tablas 3.3, 3.4 y 3.5.

3.3.4.1 Clasificación de probetas de trabajo

Tabla 3.2 Pruebas preliminares para recubrimiento de 0.1 g de quitosano disuelto en vinagre blanco

N° de muestra	Solución para recubrimiento	Técnica empleada para recubrimiento	N° de capas aplicadas
1	0.1 g quitosano + disolvente	Pincel	1
2	0.1g quitosano + disolvente	Pincel	2
3	0.1g quitosano + disolvente	Pincel	3

Tabla 3.3 Recubrimiento utilizando ácido acético

N° de muestra	Solución para recubrimiento	Técnica empleada para recubrimiento	N° de capas aplicadas
1	0.1 g quitosano + disolvente	Inmersión	1
2	0.1g quitosano + disolvente	Inmersión	2
3	0.1g quitosano + disolvente	Inmersión	3
4	0.2 g quitosano + disolvente	Inmersión	1

5	0.2 g quitosano + disolvente	Inmersión	2
6	0.2 g quitosano + disolvente	Inmersión	3
7	0.3 g quitosano + disolvente	Inmersión	1
8	0.3 g quitosano + disolvente	Inmersión	2
9	0.3 g quitosano + disolvente	Inmersión	3

Tabla 3.4 Recubrimiento utilizando vinagre de manzana

N° de muestra	Solución para recubrimiento	Técnica empleada para recubrimiento	N° de capas aplicadas
1	0.1 g quitosano + disolvente	Inmersión	1
2	0.1g quitosano + disolvente	Inmersión	2
3	0.1g quitosano + disolvente	Inmersión	3
4	0.2 g quitosano + disolvente	Inmersión	1
5	0.2 g quitosano + disolvente	Inmersión	2
6	0.2 g quitosano + disolvente	Inmersión	3
7	0.3 g quitosano + disolvente	Inmersión	1

8	0.3 g quitosano + disolvente	Inmersión	2
9	0.3 g quitosano + disolvente	Inmersión	3

Tabla 3.5 Recubrimiento utilizando vinagre blanco

N° de muestra	Solución para recubrimiento	Técnica empleada para recubrimiento	N° de capas aplicadas
1	0.1 g quitosano + disolvente	Inmersión	1
2	0.1g quitosano + disolvente	Inmersión	2
3	0.1g quitosano + disolvente	Inmersión	3
4	0.2 g quitosano + disolvente	Inmersión	1
5	0.2 g quitosano + disolvente	Inmersión	2
6	0.2 g quitosano + disolvente	Inmersión	3
7	0.3 g quitosano + disolvente	Inmersión	1
8	0.3 g quitosano + disolvente	Inmersión	2
9	0.3 g quitosano + disolvente	Inmersión	3

3.3.5 Técnicas Electroquímicas

El electrodo de referencia es de Ag/AgCl (Figura 3.17), y se utilizó para medir el potencial de corrosión del metal con respecto al electrodo de referencia.



Figura 3.17 Electrodo de Referencia Ag/AgCl.

3.3.5.1 Potencial de corrosión (E_{corr})

Se realizó la medición del potencial de corrosión de las muestras de trabajo utilizando un multímetro digital convencional, entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia de Ag/AgCl (Figura 3.17). En la figura 3.18 se muestra el tipo de celda electroquímica utilizada.

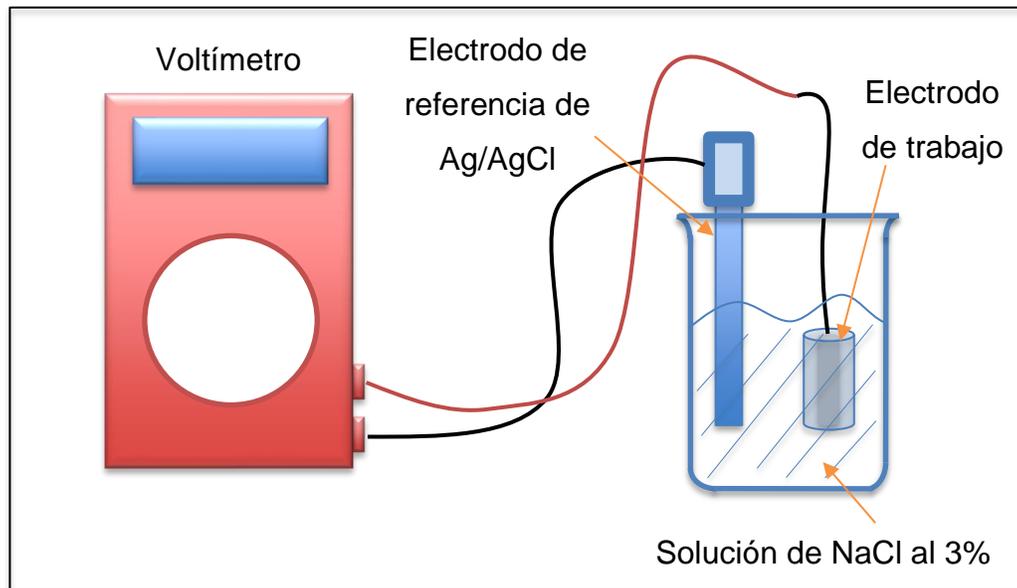


Figura 3.18 Celda electroquímica utilizada.

Equipo de medición: Multímetro marca Steren, modelo MUL-005, (Figura 3.19):



Figura 3.19 Multímetro.

3.3.5.2 Resistencia a la polarización

Las mediciones de resistencia a la polarización (RP) se realizaron utilizando un arreglo de tres electrodos, el electrodo de trabajo de acero al carbón, El electrodo de referencia de Ag/AgCl (Figura 3.17) y una barra

de grafito como contra electrodo. Se realizó un barrido de ± 50 mV alrededor del potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 50 mV/min. En la (Figura 3.20) se muestra el tipo de celda electroquímica utilizada.

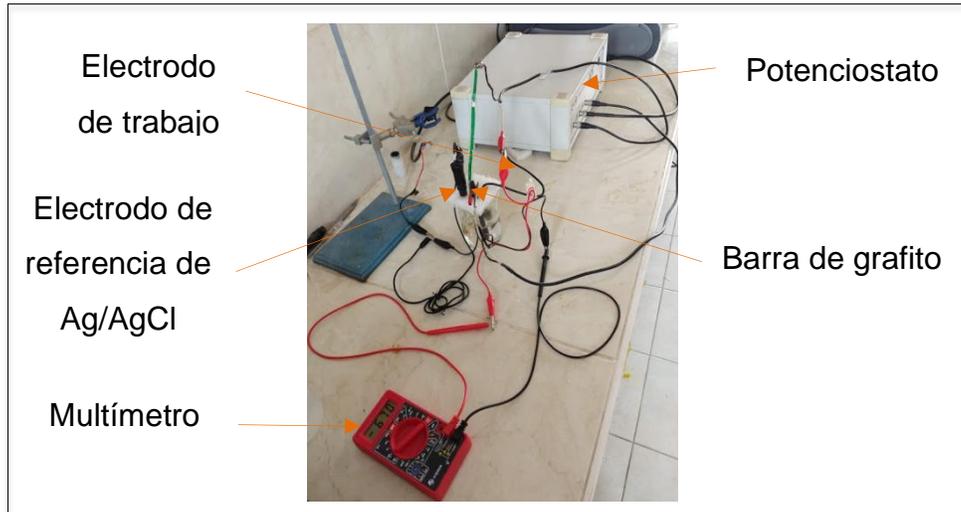


Figura 3.20 Celda utilizada para pruebas de resistencia a la polarización.

Las mediciones fueron realizadas mediante un potenciostato / galvanostato marca ACM Instruments GillAC, (Figura 3.21):



Figura 3.21 Potenciostato/Galvanostato resistencia a la polarización.

Para el cálculo de la corriente de corrosión (I_{corr}) se aplicó la fórmula de Stern-Geary; donde B representa la constante dependiente de las pendientes Tafel del sistema.

3.3.5.3 Ruido electroquímico (Potencial y corriente)

Las mediciones de ruido electroquímico se realizaron utilizando un arreglo de tres electrodos, el electrodo de trabajo de acero al carbón, el electrodo de referencia de Ag/AgCl (Figura 3.17), y un segundo electrodo de trabajo de acero al carbón, en la (Figura 3.22) se muestra el tipo de celda electroquímica utilizada. Se realizó la lectura de 1024 mediciones con una velocidad de muestreo de 1 s/dato, obteniendo series de tiempo de potencial y de corriente. En analogía con la ley de Ohm se dividió punto a punto el valor de potencial entre el de la corriente obteniendo la resistencia de ruido electroquímico.

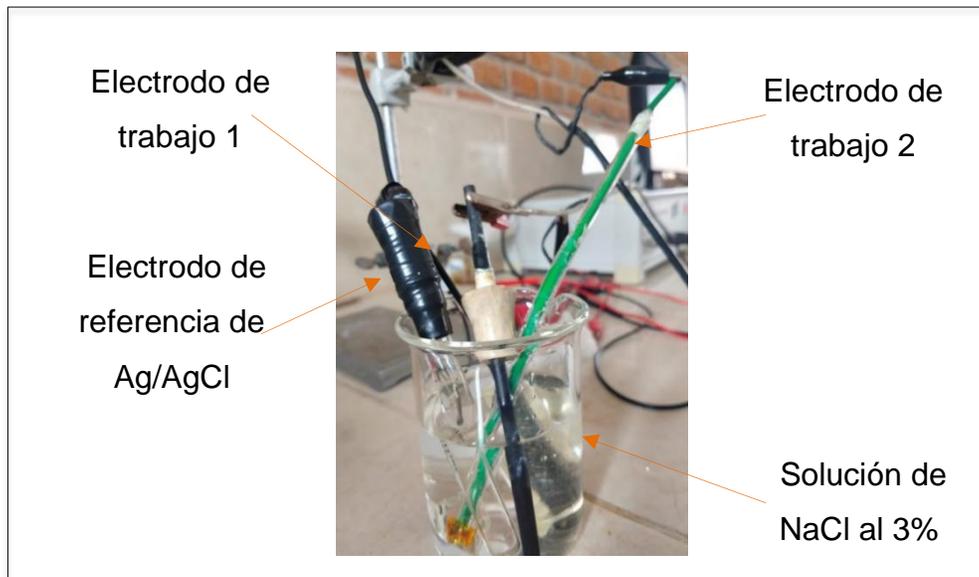


Figura 3.22 Celda utilizada para pruebas de ruido.

Equipo de medición: Potenciostato marca ACM Instruments GillAC (Figura 3.23)



Figura 3.23 Potenciostato/Galvanostato ruido electroquímico.

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Pruebas de caracterización

4.1.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la siguiente gráfica (Figura 4.1), se muestra el cambio de la composición química y estructural de los materiales obtenidos del proceso de extracción a partir de los espectros de absorción medidos en polvo presentes en las muestras de cáscara de camarón, quitina, quitina desproteínizada y quitosano.

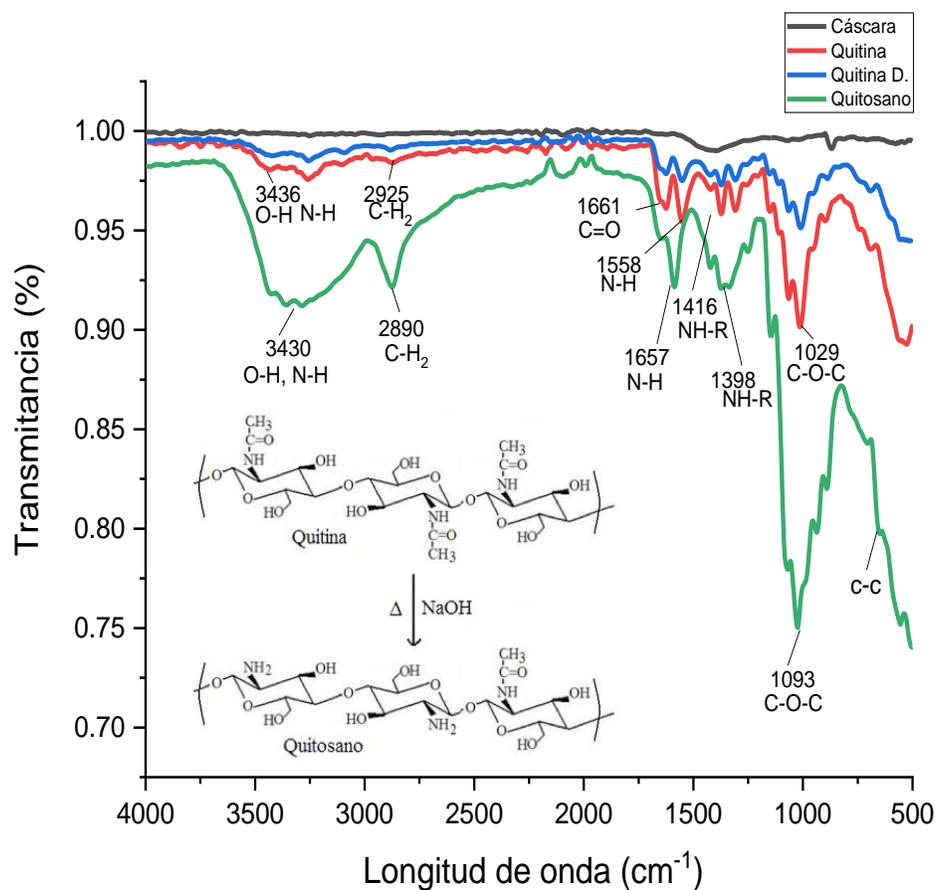


Figura 4.1 Caracterización FTIR

En los espectros obtenidos (Figura 4.1) se pueden observar las señales características del quitosano: entre 3400-3500 cm^{-1} que corresponden a la vibración por alargamiento de los grupos OH y NH; las señales entre 3111 y 2876 cm^{-1} atribuibles a la vibración de CH_2 ; la señal en 1661 correspondiente al enlace C=O; la señal entre 1652 y 1660 cm^{-1} debidas al enlace N-H del grupo amida; la señal 1550-1590 cm^{-1} debida a la vibración de flexión del grupo amina NH-R (amina II); y a 1150-1070 cm^{-1} por al enlace glicosídico C-O-C. De acuerdo con los resultados obtenidos se puede afirmar que el quitosano obtenido posee las señales características del quitosano reportado en la literatura (comercial) (Escobar et al. 2014).

Tabla 4.1 Valores obtenidos de espectros IR de quitina y quitosano

Asignación	Tipo de vibración	Frecuencia (cm^{-1})	
		Quitina	Quitosano
Hidroxilo O-H	Estiramiento de la amina primaria N-H	3436	3430
Amina primaria N-H	que se asocia con el estiramiento O-H		
Compuesto alifático	Estiramiento de CH_2	2925	2890
Amida secundaria C=O	Estiramiento C=O	1661	-
Amida N-H	Torsión N-H del grupo amida	1558	1657
Amina secundaria	Flexión del grupo amina NH-R	1416	1398
Enlace glicosídico	Estiramiento de enlace glicosídico C-O-C	1029	1093

Anillo C-C	Vibración del anillo C-C	700	-
------------	--------------------------	-----	---

4.1.1.1 Espectros IR de los disolventes

De acuerdo con el capítulo III (3.3.3), además de una solución de ácido acético glacial al 5% (AC), se implementaron como disolventes vinagre de manzana (VM) y vinagre blanco (VB) marca comercial, En la Figura 4.2 se muestran los espectros IR de los disolventes (AC, VM, VB).

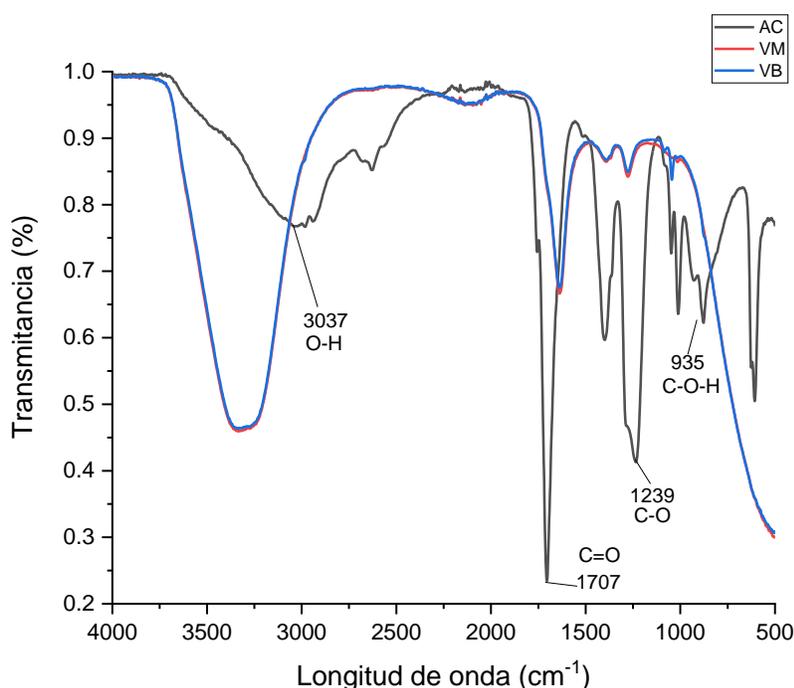


Figura 4.2 Espectro IR de los disolventes: ácido acético, vinagre de manzana y vinagre blanco.

El espectro IR del ácido acético se tomó como referencia para el análisis de los espectros de los vinagres, este presenta tensión por estiramiento en la señal entre 3400 y 2400 cm^{-1} que corresponden al grupo O-H la cual es muy ancha debido a la formación de puentes de hidrógeno; la señal entre 1730 y 1700 cm^{-1} debida a tensión de la amina secundaria C=O; la

señal entre 1320 y 1200 cm^{-1} por tensión de enlace C-O; Banda en forma de campana a 900 cm^{-1} debido a la flexión C-O-H:

En la Figura 4.3 se muestran los espectros IR de las disoluciones de quitosano (Q) en vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC). Tomando como referencia el espectro del quitosano, se observa que existe una evidente presencia del mismo en las soluciones.

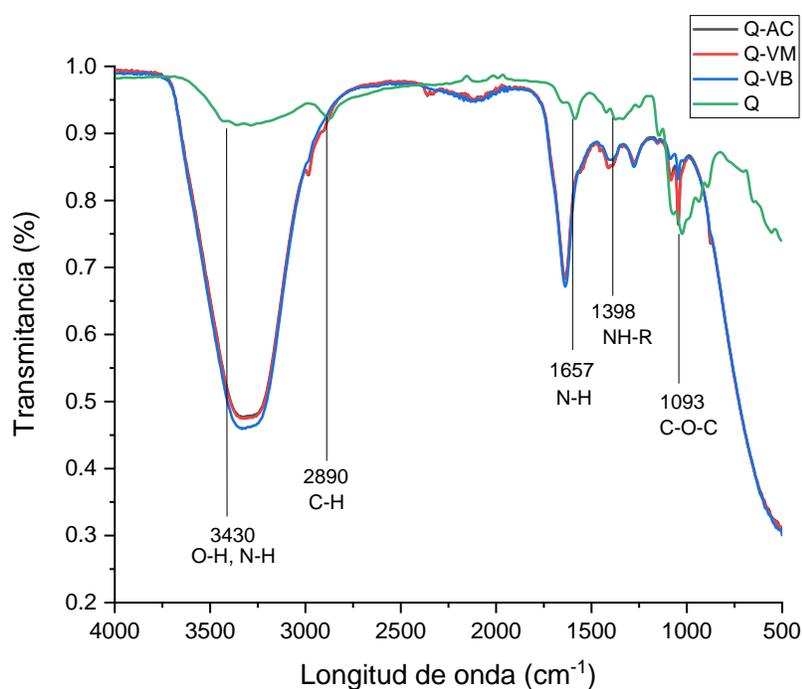


Figura 4.3 Espectro IR de las disoluciones de quitosano en: ácido acético, vinagre de manzana y vinagre blanco.

4.1.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Con el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo fue posible obtener micrografías de alta resolución de la superficie de la muestra de quitosano sin la necesidad de que esta fuese conductora tal

y como se muestra en la (Figura 4.4), esto mediante interacciones electrón-materia.

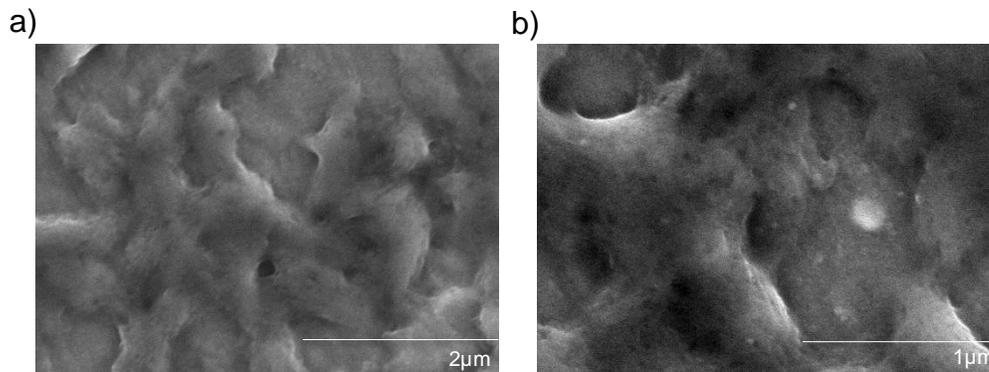


Figura 4.4 Micrografías del quitosano: a) 5.0kV, 4.9mm, 25k b) 5.0kV, 4.9mm, 50k.

En las micrografías obtenidas por FESEM se puede observar que el quitosano obtenido es una macroestructura fibrosa formada por microfibras y poros. De acuerdo con estudios, la estructura fibrilar es característica de este tipo de polímeros (Kucukgulmez et al. 2011), siendo esta conformación un indicativo de su potencial aplicación para la formación de películas (Monter et al. 2019).

4.1.3 Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 4.5 presenta el difractograma del quitosano extraído del exoesqueleto del camarón blanco al cual se le analizó la cristalinidad. El difractograma presenta un espectro similar a los reportados en la literatura (Sierra et al. 2013) con un pico principal de gran intensidad a $2\theta = 20.24^\circ$ y un pico secundario en $2\theta = 10.66^\circ$ ambos vinculados a los planos de difracción (020) y (110) respectivamente, la molécula de quitosano es polimórfica ya que puede adoptar al menos dos conformaciones diferentes (Kumirska et al. 2010).

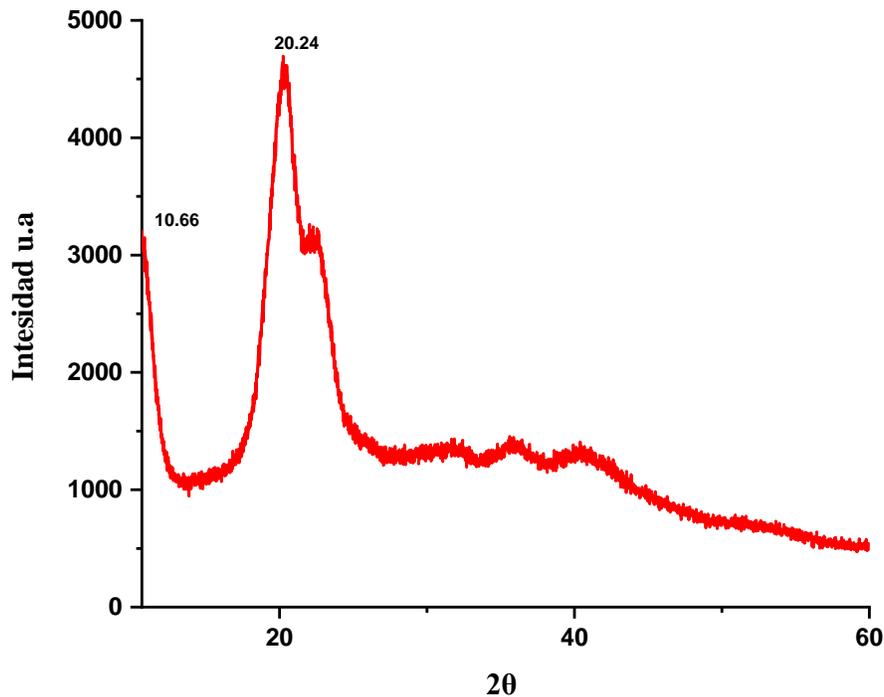


Figura 4.5 Difractograma del quitosano.

Tras el análisis del difractograma, se puede apreciar que la muestra de quitosano presenta los dos picos característicos de un biopolímero de quitosano semicristalino (debido a que se redujo la cristalinidad de la muestra a mayor desacetilación), inmersa en una zona amorfa, que se observa como una curvatura de la línea base.

4.1.4 Valoración potenciométrica

El contenido de grupos amino presentes en el quitosano obtenido se determinó por titulación potenciométrica tal y como se describe en el capítulo III (3.3.2.5). Para ello se disolvieron 0.5 g del polímero en una solución de ácido clorhídrico 0.3 M y se valoró la mezcla con una solución de hidróxido de sodio 0.1 M, los resultados de la valoración se muestran en la tabla 4.2 y de manera gráfica en la Figura 4.6:

Tabla 4.2 Valores obtenidos de la titulación potenciométrica

NaOH (ml)	pH	NaOH (ml)	pH	NaOH (ml)	pH	NaOH (ml)	pH
2	0.3	52	0.9	102	6.2	152	12.4
4	0.4	54	1	104	6.3	154	12.4
6	0.4	56	1	106	6.5	156	12.4
8	0.4	58	1.1	108	6.7	158	12.4
10	0.4	60	1.1	110	7.9	160	12.4
12	0.4	62	1.1	112	11.1	162	12.5
14	0.4	64	1.2	114	11.7	164	12.5
16	0.4	66	1.2	116	11.8	166	12.5
18	0.4	68	1.3	118	12	168	12.5
20	0.5	70	1.3	120	12.1	170	12.5
22	0.5	72	1.3	122	12.2	172	12.5
24	0.5	74	1.4	124	12.2	174	12.6
26	0.5	76	1.4	126	12.3	176	12.6
28	0.6	78	1.5	128	12.3	178	12.6
30	0.6	80	1.5	130	12.3	180	12.6
32	0.6	82	1.5	132	12.3	182	12.6
34	0.7	84	1.6	134	12.3	184	12.6
36	0.7	86	1.7	136	12.3	186	12.6
38	0.7	88	1.8	138	12.3	188	12.6
40	0.7	90	1.9	140	12.3	190	12.6
42	0.8	92	2.2	142	12.3	192	12.6
44	0.8	94	2.8	144	12.3	194	12.7
46	0.8	96	5	146	12.3	196	12.7
48	0.9	98	5.6	148	12.3	198	12.7
50	0.9	100	5.8	150	12.4	200	12.7

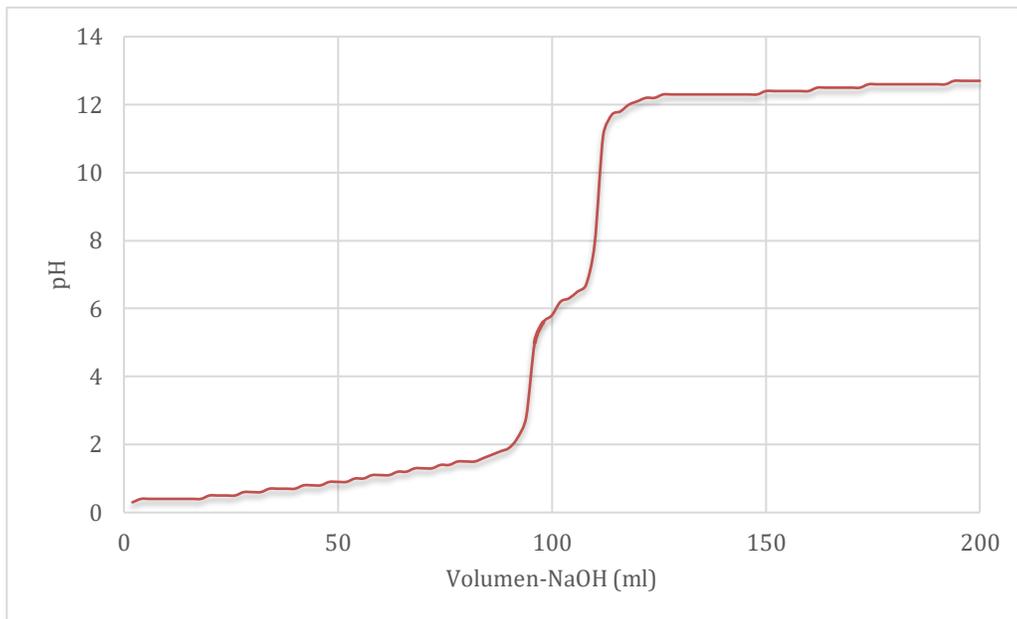


Figura 4.6 Valores graficados de la titulación química del quitosano.

Para el cálculo de la cantidad de ácido requerido para protonar los grupos amino del quitosano (DA%) se produjo una curva de titulación con dos puntos de inflexión (Figura 4.7), cuyos valores se determinaron según el criterio de la primera derivada.

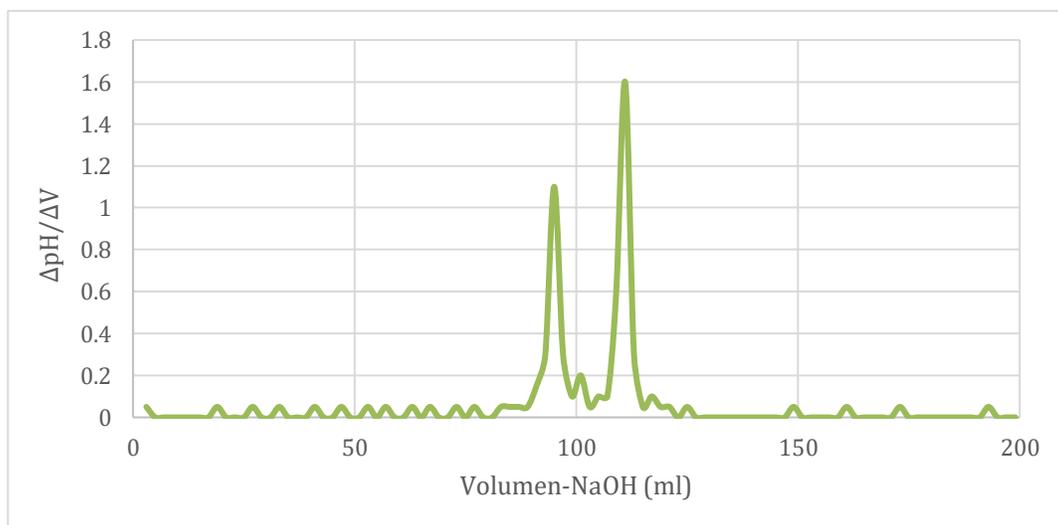


Figura 4.7 Valores obtenidos de la primera derivada

La diferencia entre los dos puntos de inflexión en la curva de titulación de la Figura 4.7 corresponde a la cantidad de ácido requerido para protonar los grupos amino del quitosano, Esta concentración se determinó sustituyendo los valores de ambos puntos en la Ecuación 3.1:

Sustituyendo valores:

$$\%NH_2 = \frac{16.1(111 - 95)}{0.3} * 0.1$$

Resolviendo:

$$\%NH_2 = 85.87\%$$

Tabla 4.3. Resultados del análisis de la proporción de grupos amino en las muestras de quitosano, por titulación potenciométrica.

Quitosano w(g)	y (ml)	x(ml)	y-x (ml)	NaOH f(M)	%NH ₂
0.3	111	95	16	0.1	85.87 %

En los resultados que se presentan en la Tabla 4.3., como era de esperar, el quitosano obtenido por medio de métodos termoquímicos muestra un alto grado de desacetilación; es decir que presenta una menor proporción de grupos amino, permitiendo su rápida disolución en medios ácidos diluidos.

4.1.5 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS).

La mayoría de los polímeros y biopolímeros absorben los rayos UV, incluido el quitosano (Nosal et al. 2005). En la Figura 4.8 se muestra el espectro UV-Vis de la muestra de quitosano extraído del exoesqueleto

del camarón, el cual presenta absorción en la región de análisis 300 - 1100 nm.

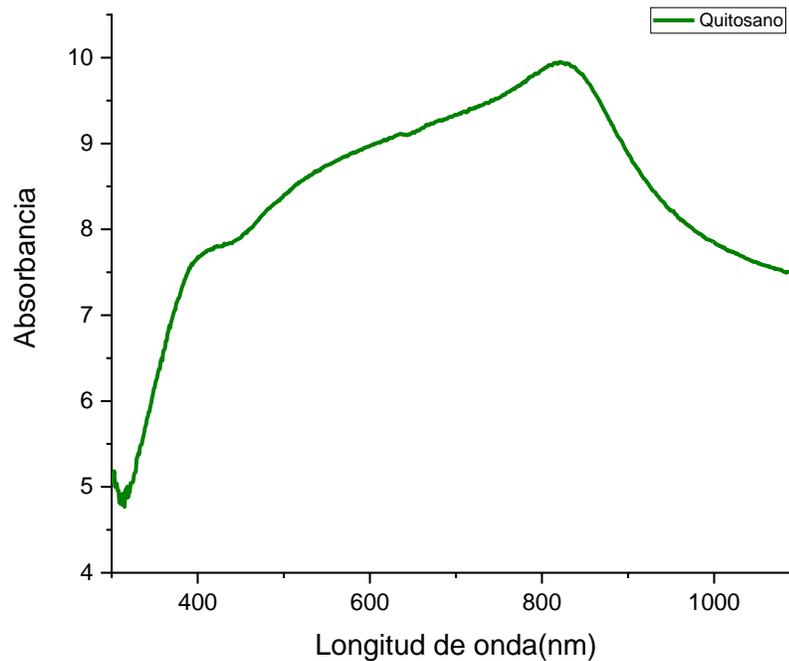


Figura 4.8 Espectro UV-VIS del quitosano.

4.2 Pruebas electroquímicas preliminares

4.2.1 Potencial de corrosión

En la Tabla 4.4 se presentan los potenciales de corrosión para las pruebas preliminares de los recubrimientos base quitosano aplicados mediante pincel sobre las probetas de trabajo de acero al carbón. Estos potenciales fueron medidos después de 24 horas de inmersión en una solución NaCl al 3%.

Tabla 4.4 Potenciales de corrosión para pruebas preliminares con recubrimiento aplicado por pincel.

Prueba	Potencial de corrosión
--------	------------------------

Blanco	-629
0.1g-Q-VB-1C	-719
0.1g-Q-VB-2C	-711
0.1g-Q-VB-3C	-706

En la Tabla 4.4 se observa que las probetas de trabajo con recubrimiento base quitosano aplicado por pincel, incluyendo el blanco (patrón) tienen potenciales negativos (activos) con probabilidades altas de corrosión (Rivera 2020), esto al estar sumergidas durante 24 horas en 150 ml de una solución de NaCl al 3%.

4.2.2 Ruido electroquímico (potencial y corriente)

Se realizaron pruebas de ruido electroquímico en potencial y en corriente, utilizando un arreglo de tres electrodos, dos de ellos idénticos de trabajo de acero al carbón y uno de referencia de Ag/AgCl. Se realizaron 1024 mediciones a una velocidad de muestreo de 1 dato/s y se calculó la resistencia de ruido electroquímico (R_n) a partir de las desviaciones estándar de potencial (σ_v) divididas entre las desviaciones estándar de corriente (σ_i), (Ec. 3.9).

Para establecer un patrón (blanco), se midió el ruido electroquímico en corriente y en potencial del electrodo de trabajo de acero al carbón sin recubrimiento y se calculó la resistencia.

En la figura 4.9 se presentan los resultados de la técnica de resistencia de ruido para las muestras preliminares con recubrimiento aplicado por pincel e inmersión, utilizando 0.1g de quitosano disuelto en vinagre blanco (VB), con 1, 2 y 3 capas. Después de 24 horas de exposición al electrolito de NaCl al 3%, se observa que los recubrimientos aplicados mediante pincel presentan menor resistencia a la corrosión, ya que los valores de resistencia para cada muestra se encuentran cercanos (en la

misma década) a los del blanco, por lo que se decidió seguir el trabajo de investigación aplicando el recubrimiento base quitosano sobre la varilla de acero al carbón mediante inmersión.

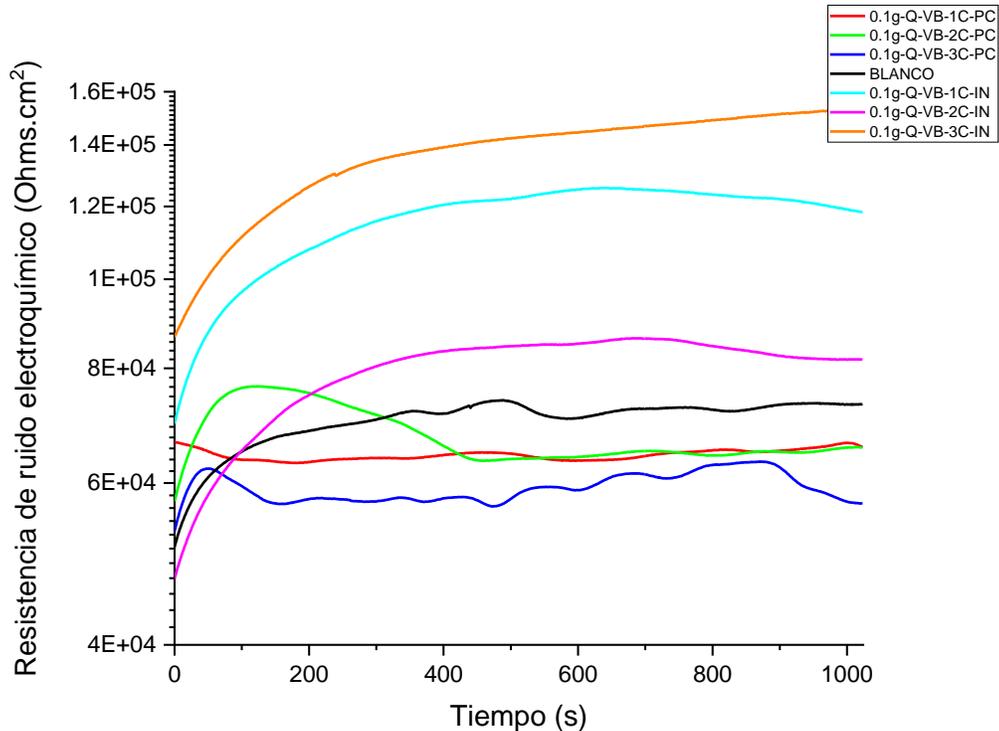


Figura 4.9 Variación de la resistencia de ruido (R_n) en el tiempo de las muestras preliminares con recubrimiento base quitosano en vinagre blanco aplicado mediante pincel (PC) e inmersión (IN), en una solución de NaCl al 3%.

4.2.3 Resistencia a la polarización (R_p)

En la Figura 4.10 se presentan los resultados de las pruebas de curvas de polarización para las pruebas preliminares con recubrimiento, aplicando mediante pincel e inmersión de 0.1g de quitosano disuelto en vinagre de blanco con 1, 2 y 3 capas. Después de 24 horas de inmersión en una solución de NaCl al 3%, se observa que las muestras con recubrimiento aplicando mediante ambas técnicas presentan un ligero aumento de las pendientes con respecto a la del blanco debido a una mayor polarización, lo cual representa una disminución en la velocidad de corrosión.

Por otro lado, en la Tabla 4.5 se presenta las eficiencias obtenidas para cada una de las muestras preliminares en las cuales se observa un considerable aumento para aquellas recubiertas mediante la técnica de inmersión.

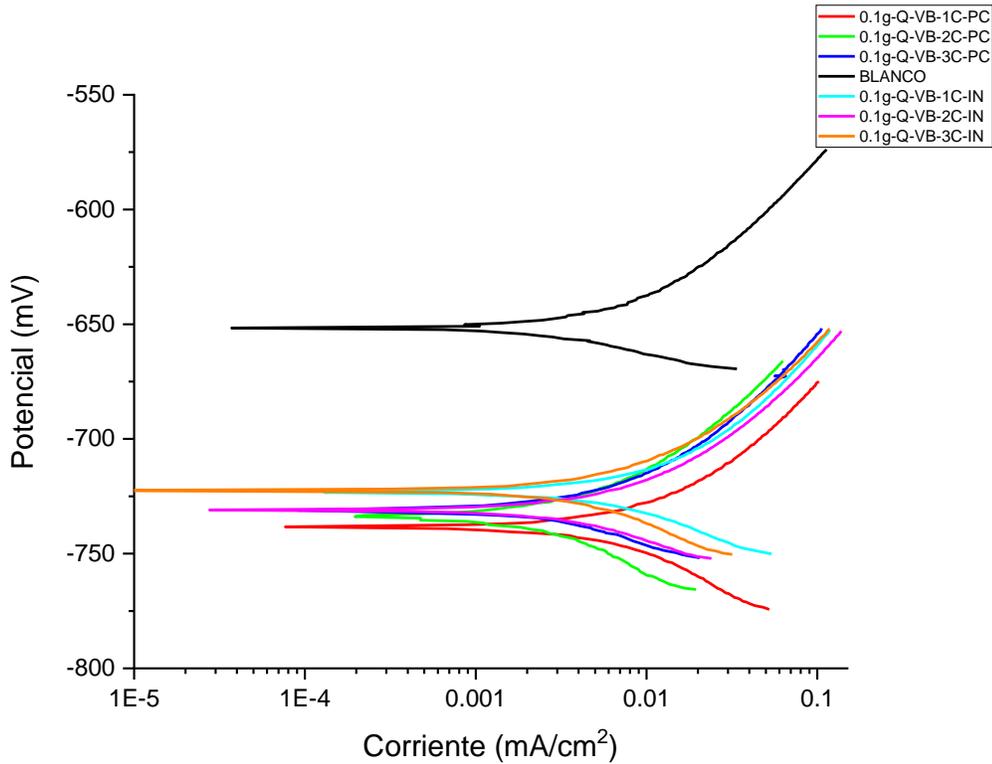


Figura 4.10 Gráfica curva de polarización de las muestras preliminares con recubrimiento base quitosano en vinagre blanco aplicado mediante pincel (PC) e inmersión (IN), en una solución de NaCl al 3%.

Tabla 4.5 Eficiencias obtenidas para pruebas preliminares con recubrimiento aplicado mediante pincel (PC) e inmersión(IN).

Eficiencia (%)		Eficiencia (%)	
0.1g-Q-VB-1C-PC	9.83	0.1g-Q-VB-1C-IN	57.49
0.1g-Q-VB-2C-PC	76.59	0.1g-Q-VB-2C-IN	22.48
0.1g-Q-VB-3C-PC	51.54	0.1g-Q-VB-3C-IN	74.38

4.3 Pruebas electroquímicas del quitosano aplicado por inmersión como recubrimiento anticorrosivo.

4.3.1 Potencial de corrosión

Los potenciales de corrosión para las probetas de trabajo con recubrimientos aplicados por inmersión base quitosano en ácido acético al 5 % (AC), vinagre de manzana (VM) y vinagre blanco (VB) con 1, 2 y 3 capas, en una solución de NaCl al 3% se puede apreciar en la Tabla 4.5 y de manera gráfica en la Figura 4.11, los potenciales fueron medidos después de 24 horas de inmersión, esto con la finalidad de observar su comportamiento termodinámico, y la posibilidad de que se lleve a cabo o que inhiba la corrosión. Potenciales más nobles representan una menor probabilidad de corrosión (Reyes et al. 2012).

Tabla 4.6 Potenciales de corrosión para probetas de trabajo con recubrimiento aplicado por inmersión.

Prueba	Potencial de corrosión
Blanco	-629
0.1g-Q-VB-1C	-707
0.1g-Q -VB-2C	-713
0.1g-Q -VB-3C	-709
0.2g-Q -VB-1C	-718
0.2g-Q -VB-2C	-700
0.2g-Q -VB-3C	-696
0.3g-Q -VB-1C	-720
0.3g-Q -VB-2C	-697
0.3g-Q -VB-3C	-699
0.1g-Q -VM-1C	-711
0.1g-Q -VM-2C	-698

0.1g-Q -VM-3C	-686
0.2g-Q -VM-1C	-693
0.2g-Q -VM-2C	-698
0.2g-Q -VM-3C	-693
0.3g-Q -VM-1C	-705
0.3g-Q -VM-2C	-702
0.3g-Q -VM-3C	-698
0.1g-Q -AC-1C	-692
0.1g-Q -AC-2C	-713
0.1g-Q -AC-3C	-703
0.2g-Q -AC-1C	-675
0.2g-Q -AC-2C	-706
0.2g-Q -AC-3C	-692
0.3g-Q -AC-1C	-694
0.3g-Q -AC-2C	-706
0.3g-Q -AC-3C	-697

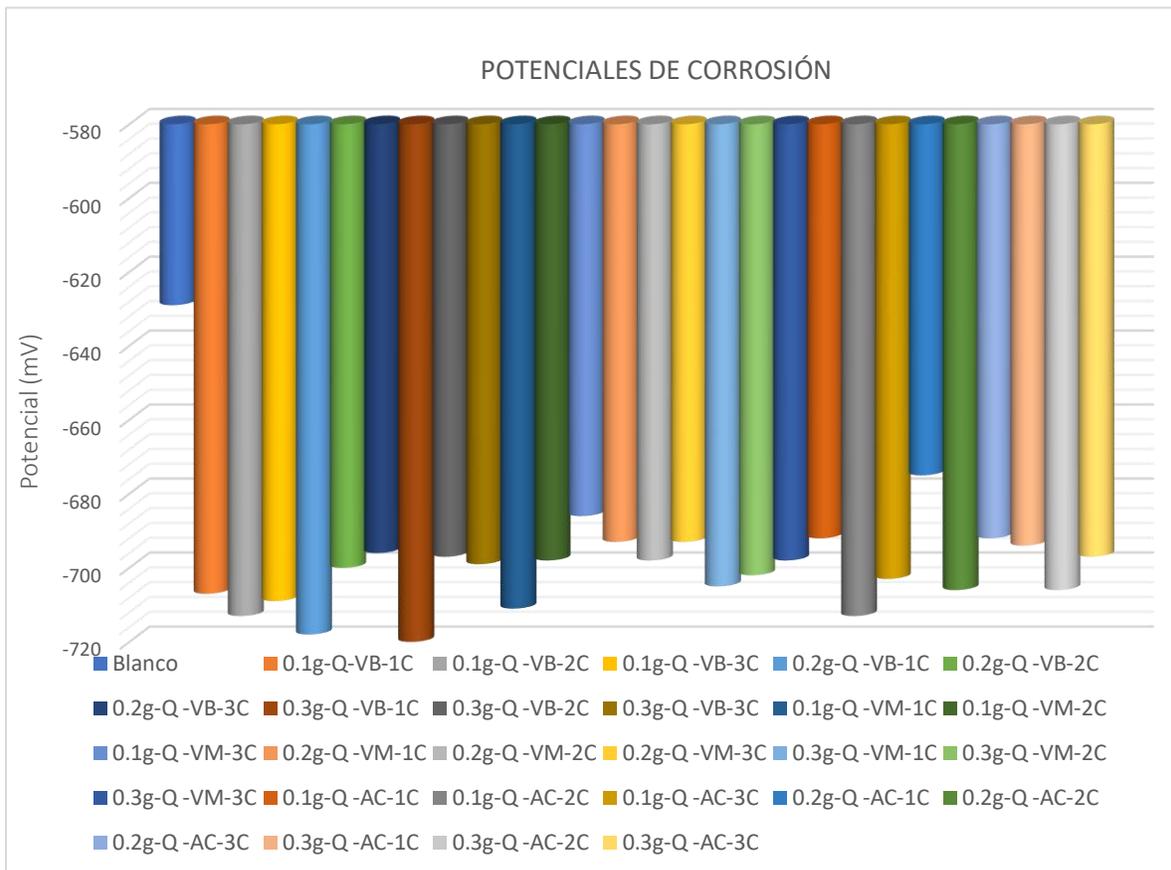


Figura 4.11 Potenciales de corrosión para probetas de trabajo con recubrimiento aplicado por inmersión, en una solución de NaCl al 3%.

En la Tabla 4.5 se observa que las probetas de trabajo con recubrimiento base quitosano aplicado por inmersión, incluyendo el blanco (patrón) tienen potenciales negativos (activos) con probabilidades altas de corrosión (Rivera 2020), esto al estar sumergidas durante 24 horas en 150 ml de una solución de NaCl al 3%.

4.3.2 Ruido electroquímico

En la Figura 4.12, 4.13 y 4.14 se muestran los resultados de la técnica de resistencia de ruido de las diferentes muestras con recubrimiento aplicado por inmersión, para 0.1, 0.2 y 0.3 g de quitosano disueltos en:

vinagre blanco (VB), vinagre de manzana y una solución de ácido acético al 5%. Después de 24 horas en una solución de NaCl al 3%, se observa que las muestras con recubrimiento base quitosano para los 3 disolventes presentan considerablemente una mayor resistencia a la del “blanco” (línea negra). Los valores más altos, alrededor de 3×10^5 Ohms.cm², corresponden a la muestra con 0.2g de quitosano en vinagre blanco con 1 capa de recubrimiento (línea azul celeste) presentada en la Figura 4.12.

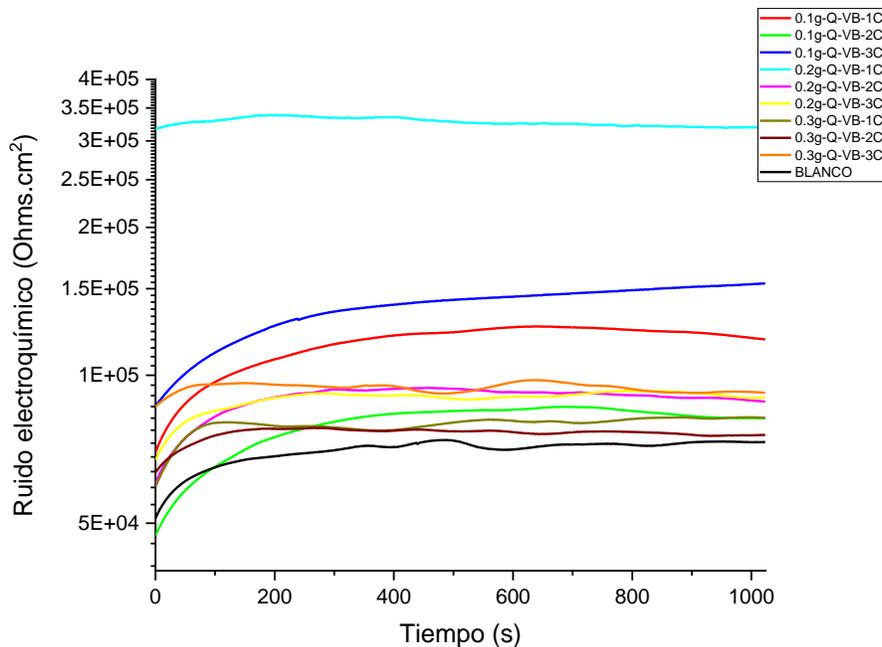


Figura 4.12 Variación de la resistencia de ruido (R_n) en el tiempo de las probetas con recubrimiento base quitosano en vinagre blanco, a las 24 horas de inmersión en una solución de NaCl al 3%.

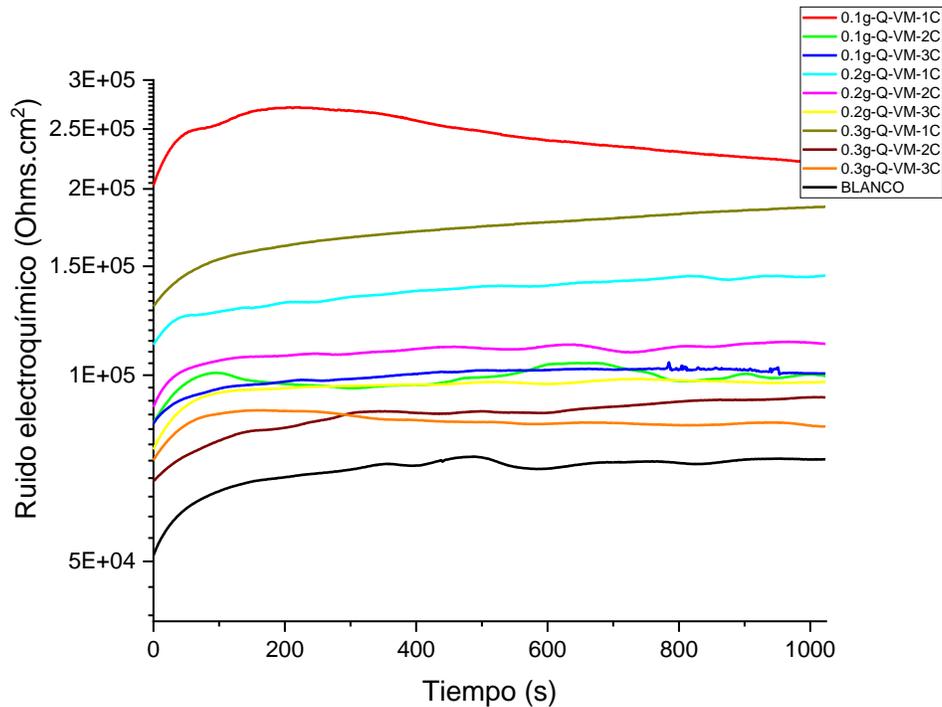


Figura 4.13 Variación de la resistencia de ruido (R_n) en el tiempo de las muestras con recubrimiento base quitosano en vinagre de manzana, a las 24 horas de inmersión en una solución de NaCl al 3%.

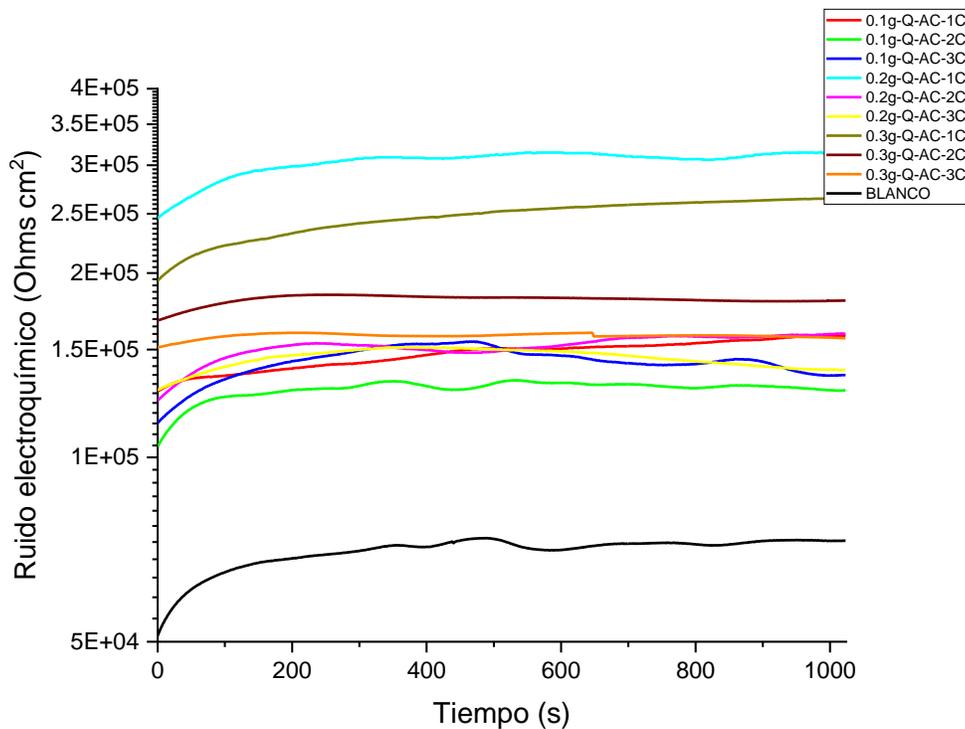


Figura 4.14 Variación de la resistencia de ruido (R_n) en el tiempo de las muestras con recubrimiento base quitosano en una solución de ácido acético al 5%, a las 24 horas de inmersión en una solución de NaCl al 3%.

En las Figuras 4.15, 4.16 y 4.17 se presentan los promedios de las resistencias para cada muestra con recubrimiento aplicado mediante inmersión, para 0.1, 0.2 y 0.3g de quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC) con 1, 2 y 3 capas.

En la Figura 4.15, se observa que la muestra con recubrimiento de 0.2 gramos de quitosano disuelto en vinagre blanco (VB) con 1 capa, presenta una mayor resistencia a la corrosión a las demás con recubrimiento y a la del blanco.

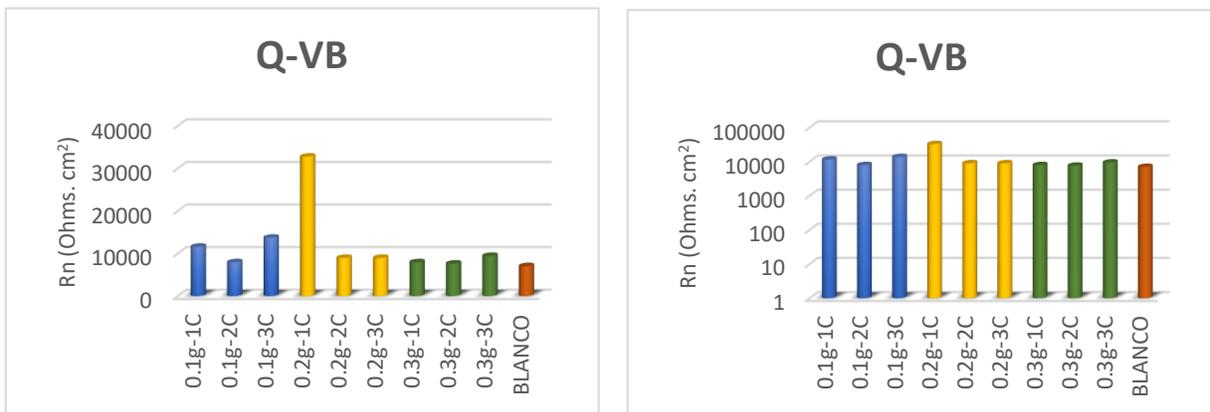


Figura 4.15 Variación del promedio de las resistencias de ruido en escala lineal y logarítmica para muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en vinagre blanco.

En la Figura 4.16 se observa que la muestra con recubrimiento de 0.1 gramos de quitosano disuelto en vinagre de manzana (VM) con 1 capa presenta una mayor resistencia a la corrosión a las demás con recubrimiento y a la del blanco.

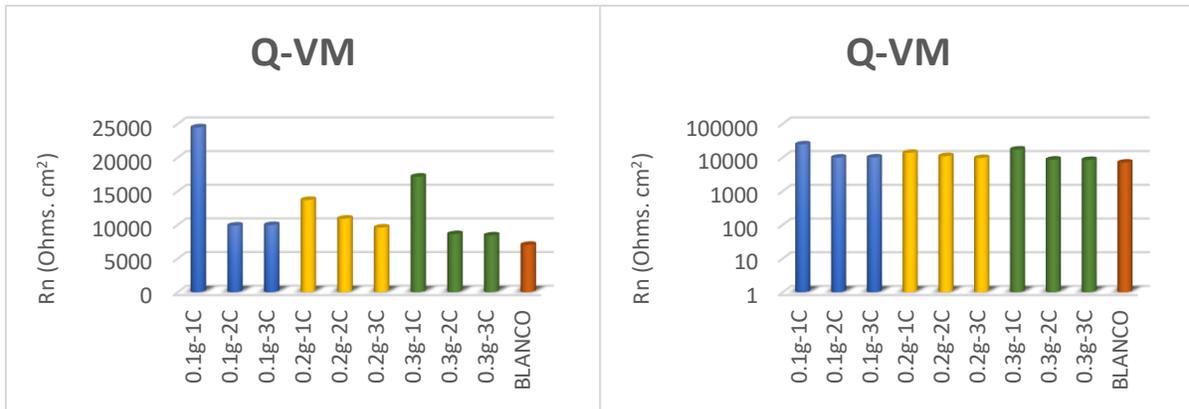


Figura 4.16 Variación del promedio de las resistencias de ruido en escala lineal y logarítmica para muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en vinagre de manzana.

En la Figura 4.17 se observa que la muestra con recubrimiento de 0.2 gramos de quitosano disuelto en una solución de ácido acético al 5% (AC) con 1 capa, presenta una mayor resistencia en comparación a las demás con recubrimiento y a la del blanco.

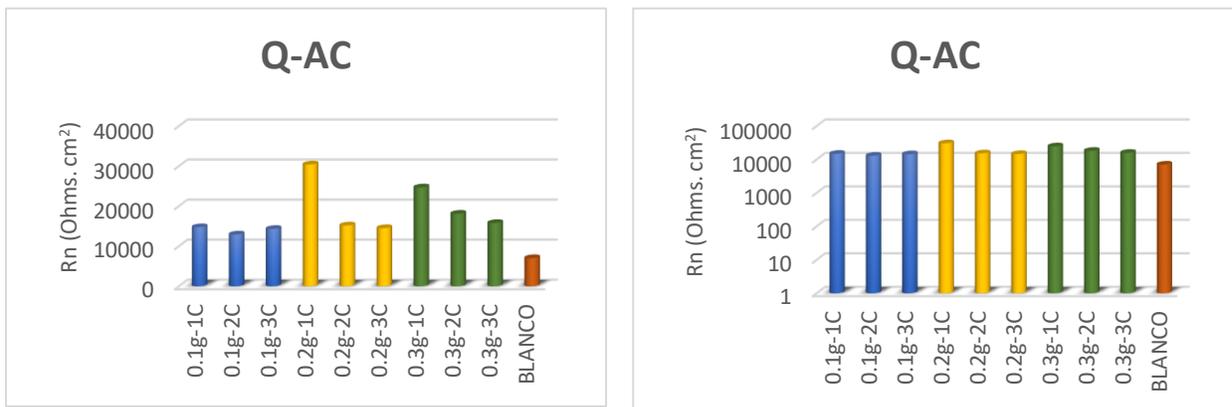


Figura 4.17 Variación del promedio de las resistencias de ruido en escala lineal y logarítmica para muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en una solución de ácido acético al 5%.

En la Figura 4.18, 4.19 y 4.20 se presentan de manera comparativa los valores de las gráficas anteriores (Figura 4.15 - 4.17) por peso, tipo de disolvente y número de capas. Se puede observar que, aunque las

diferencias no son muy significativas, con 0.2 gramos de quitosano en cualquier disolvente con 1 capa se obtienen los mayores valores de resistencia contra la corrosión.

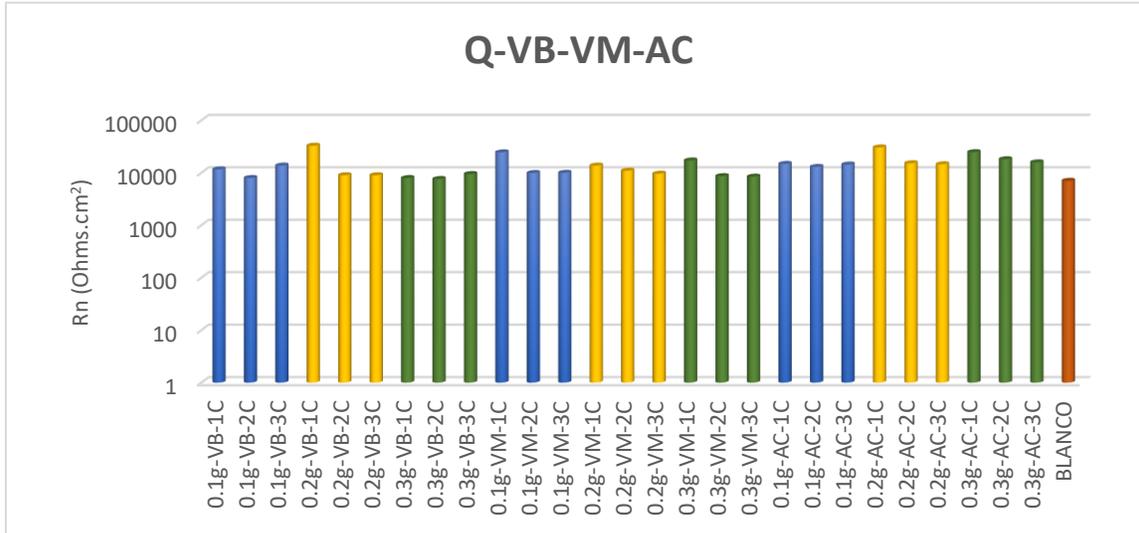


Figura 4.18 Variación del promedio por peso (rojo-blanco, azul-0.1g, amarillo-0.2g y verde-0.3g) de las resistencias de ruido para muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC).

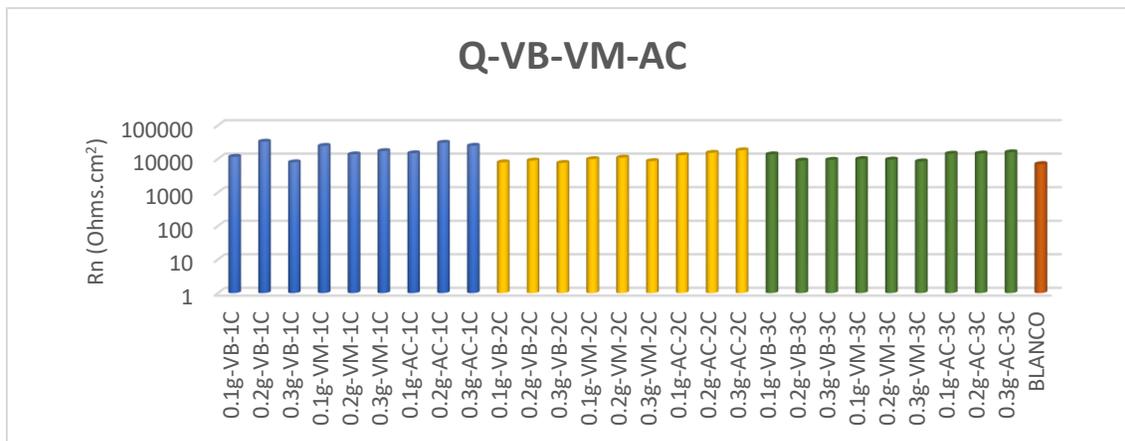


Figura 4.19 Variación del promedio por número de capas (rojo-blanco, azul-1C, amarillo-2C y verde-3C) de las resistencias de ruido para muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC).

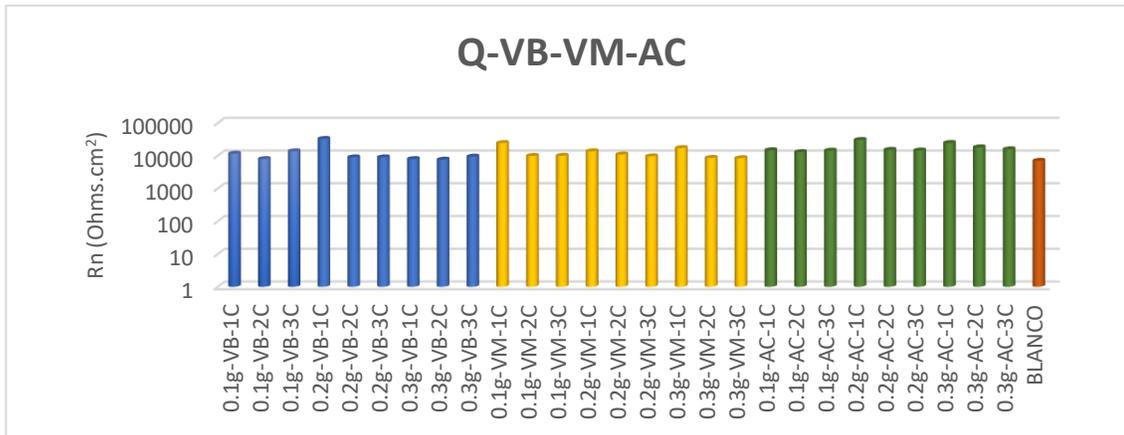


Figura 4.20 Variación del promedio por tipo de disolvente (rojo-blanco, azul-VB, amarillo-VM y verde-AC) de las resistencias de ruido para muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC).

4.3.3 Resistencia a la polarización (Rp)

En las Figuras 4.21, 4.22 y 4.23 se muestran los resultados de las pruebas de curvas de polarización para las muestras con recubrimiento aplicado por inmersión con diferentes cantidades de quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC). Se puede observar que las pendientes para todas las muestras con recubrimiento después de 24 horas en la solución de NaCl al 3%, presentan una mayor polarización (Mayor pendiente) que la del blanco (línea negra)

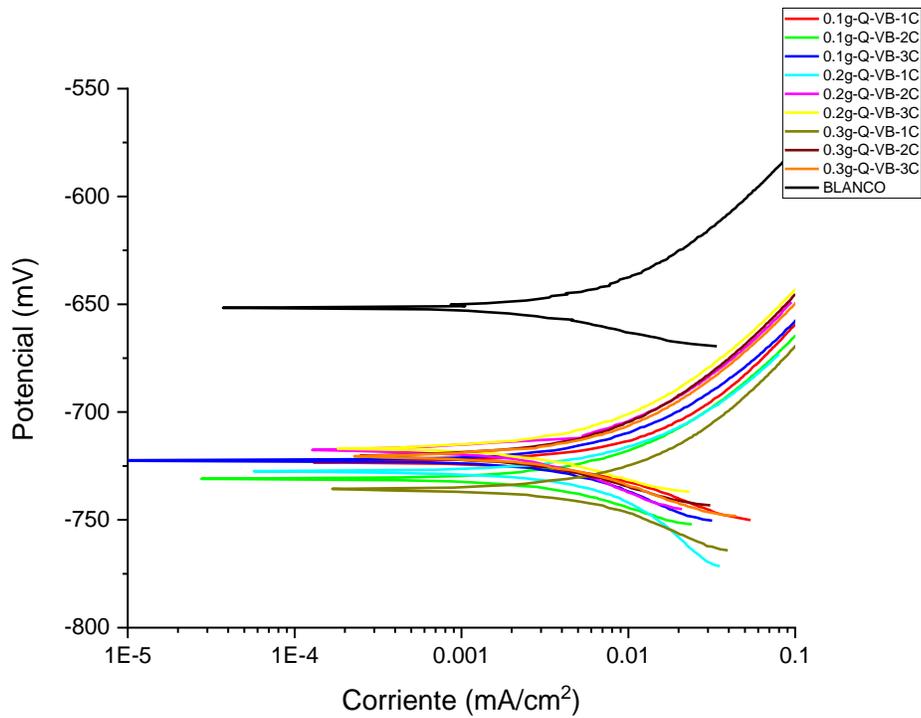


Figura 4.21 Grafica curva de polarización de probetas con recubrimiento a base de quitosano con vinagre blanco, en una solución de cloruro de sodio al 3%

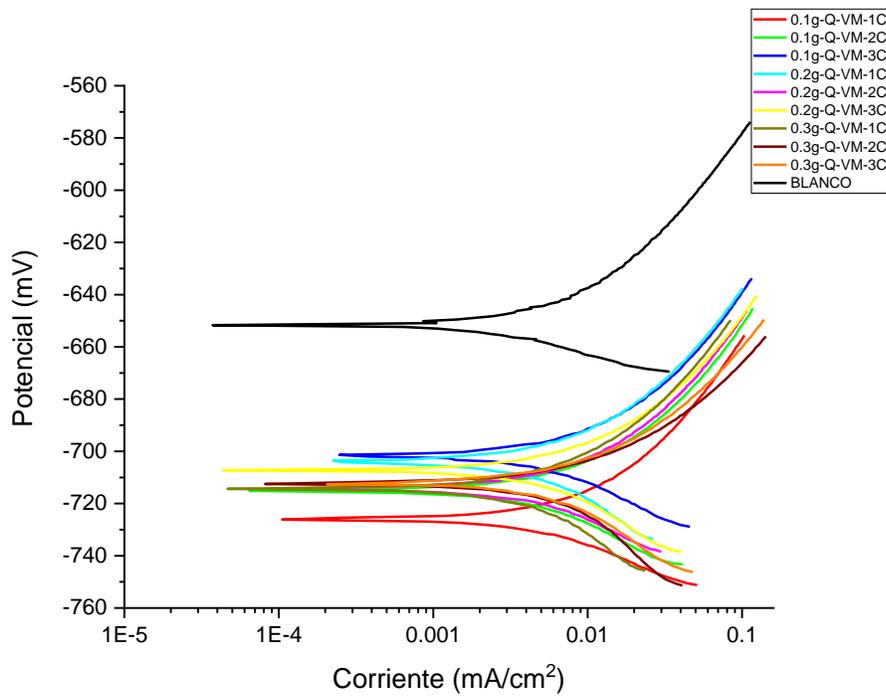


Figura 4.22 Grafica curva de polarización de probetas con recubrimiento a base de quitosano con vinagre de manzana, en una solución de cloruro de sodio al 3%

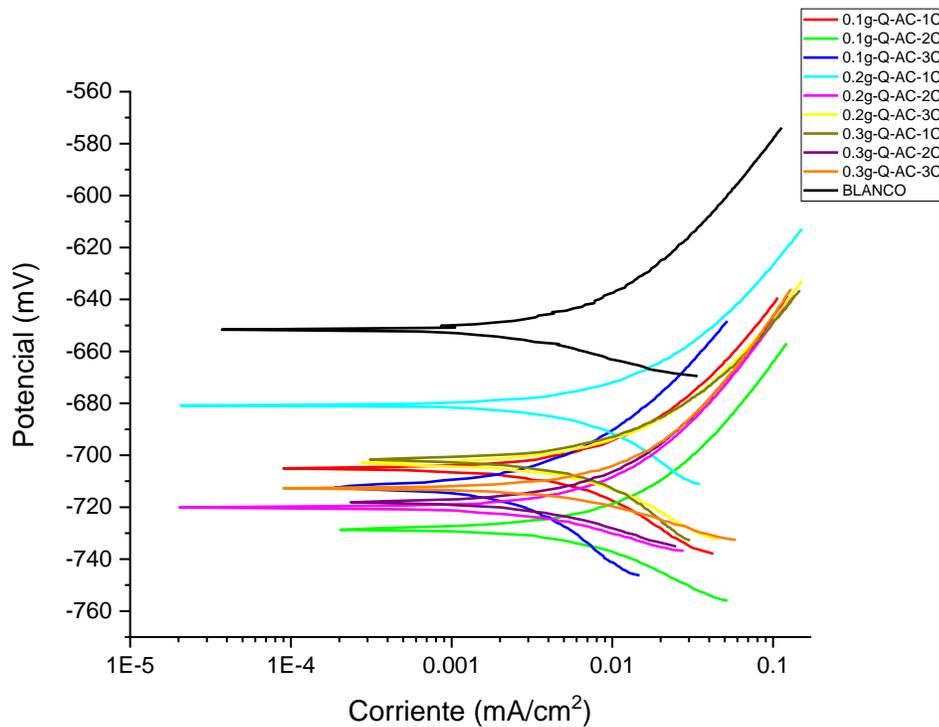


Figura 4.23 Grafica curva de polarización de probetas con recubrimiento a base de quitosano con ácido acético al 5%, en una solución de cloruro de sodio al 3%

En las Figuras 4.24, 4.25 y 4.26 se presentan los valores de R_p obtenidos de las muestras con recubrimientos aplicados mediante inmersión, los cuales exhiben una velocidad de corrosión menor que la del blanco. En la Figura 4.24 se observa que la muestra con recubrimiento de 0.2 gramos de quitosano disuelto en vinagre blanco (VB) con 2 y 3 capas presentan valores de R_p mayores a la del blanco.

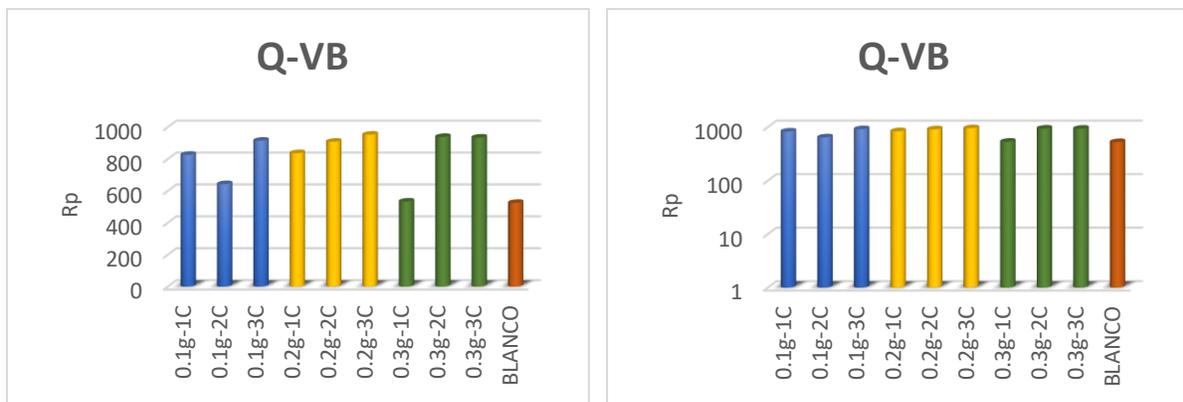


Figura 4.24 Valores calculados de R_p en escala lineal y logarítmica para 0.1, 0.2 y 0.3g de quitosano disuelto en vinagre blanco con 1, 2 y 3 capas, en solución de cloruro de sodio al 3%.

En la Figura 4.25 se observa que la muestra con recubrimiento de 0.2 gramos de quitosano disuelto en Vinagre de manzana (VM) con 1 capa presenta valores de R_p mayores a la del blanco.



Figura 4.25 Valores calculados de R_p en escala lineal y logarítmica para 0.1, 0.2 y 0.3g de quitosano disuelto en vinagre de manzana con 1, 2 y 3 capas, en solución de cloruro de sodio al 3%.

En la Figura 4.26 se observa que la muestra con recubrimiento de 0.2 gramos de quitosano disuelto en una solución de ácido acético al 5% (AC) con 1 capa presenta valores de R_p mayores a la del blanco.

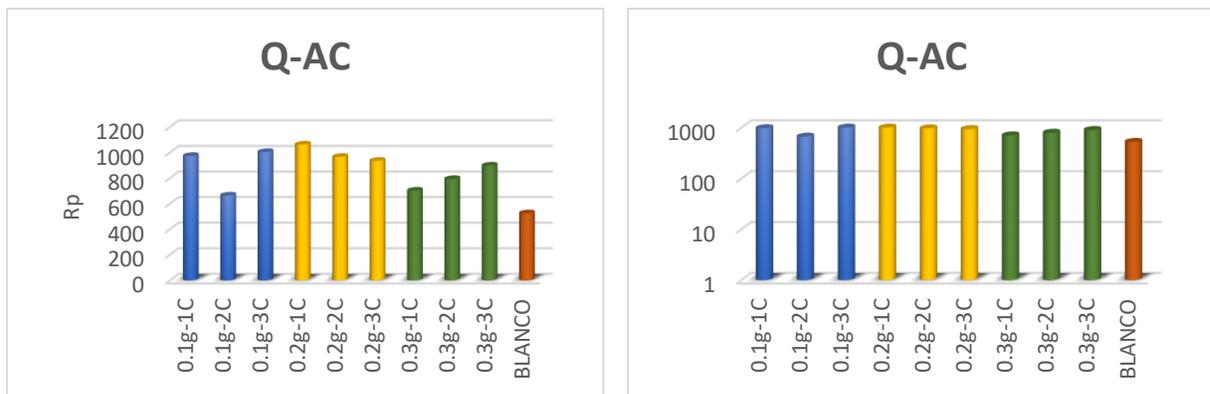


Figura 4.26 Valores calculados de R_p en escala lineal y logarítmica para 0.1, 0.2 y 0.3g de quitosano disuelto en una solución de ácido acético al 5% con 1, 2 y 3 capas, en solución de cloruro de sodio al 3%.

En las Figuras 4.27, 4.28 y 4.29 se presentan de manera comparativa los valores de Rp de las gráficas anteriores (Figura 4.24 - 4.26) por peso, tipo de disolvente y número de capas. Se puede observar que, aunque las diferencias no son muy significativas, con 0.2 gramos de quitosano en cualquier disolvente con 3 capa se obtienen los mayores valores de Rp.

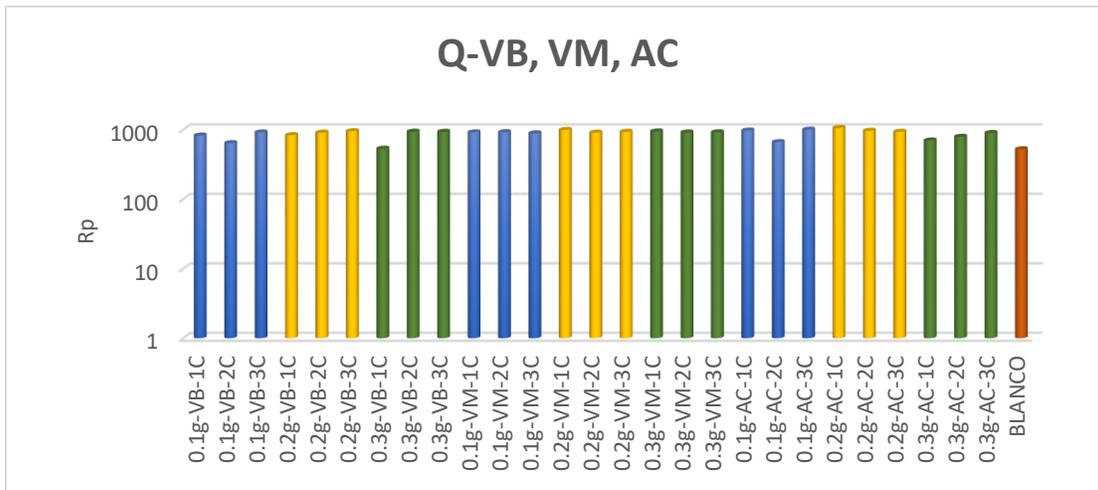


Figura 4.27 Valores de Rp representados por peso (rojo-blanco, azul-0.1g, amarillo-0.2g y verde-0.3g) para muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC). en solución de cloruro de sodio al 3%.

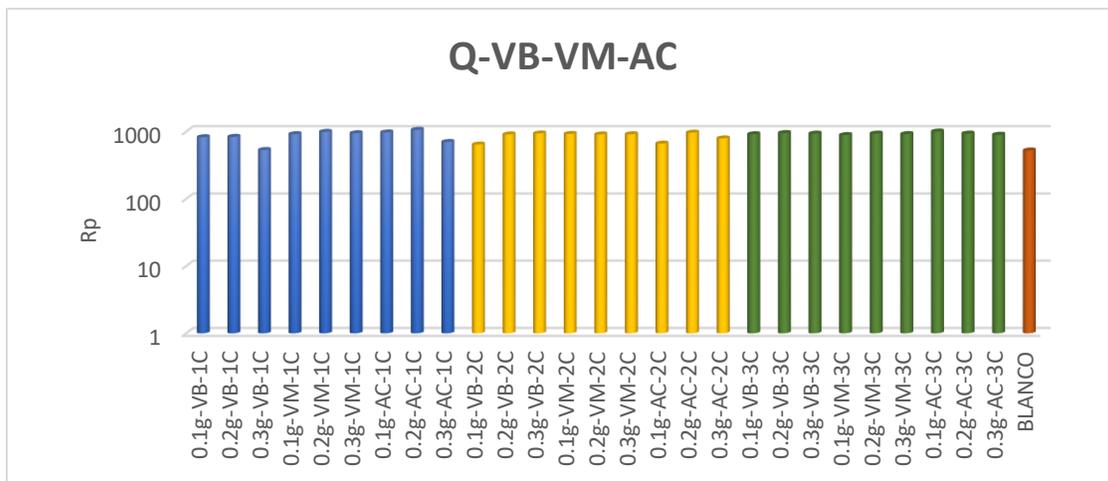


Figura 4.28 Valores de Rp representados por capas (rojo-blanco, azul-1C, amarillo-2C y verde-3C) de muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC). en solución de cloruro de sodio al 3%.

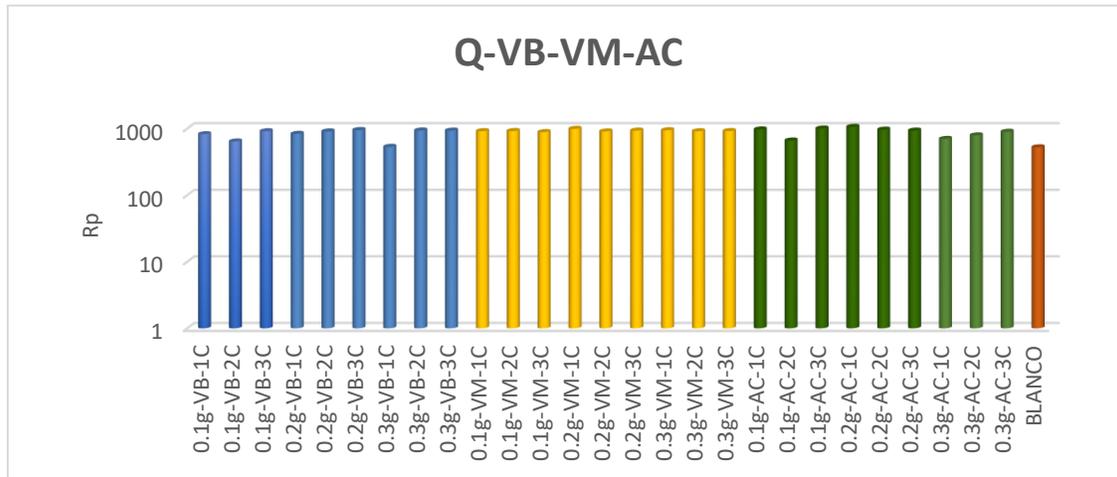


Figura 4.29 Valores de Rp representados por tipo de disolvente (rojo-blanco, azul-VB, amarillo-VM y verde-AC) de muestras con recubrimiento base quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC). en solución de cloruro de sodio al 3%.

Tabla 4.7 Eficiencias obtenidas de valores de Rp de las muestras con recubrimiento aplicado por inmersión con diferentes cantidades de quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC).

Q-VB		Q-VM		Q-AC	
Muestra	Eficiencia(%)	Muestra	Eficiencia(%)	Muestra	Eficiencia(%)
0.1g-1C	57.49	0.1g-1C	74.82	0.1g-1C	85.59
0.1g-2C	22.48	0.1g-2C	75.76	0.1g-2C	26.59
0.1g-3C	74.38	0.1g-3C	69.44	0.1g-3C	91.46
0.2g-1C	59.46	0.2g-1C	89.25	0.2g-1C	96.27
0.2g-2C	73.17	0.2g-2C	73.17	0.2g-2C	84.20
0.2g-3C	81.59	0.2g-3C	78.26	0.2g-3C	78.29
0.3g-1C	10.65	0.3g-1C	80.47	0.3g-1C	33.84
0.3g-2C	78.88	0.3g-2C	74.24	0.3g-2C	51.16
0.3g-3C	78.09	0.3g-3C	75.39	0.3g-3C	71.25

En la Tabla 4.7 se observa que las eficiencias obtenidas de las muestras con recubrimiento aplicado por inmersión de 0.2 gramos con 1, 2 y 3 capas en cualquier disolvente presentan eficiencias considerablemente mayores a las 0.1 y 0.3g de quitosano con 1, 2 y 3 capas.

CAPÍTULO V CONCLUSIONES GENERALES

La caracterización de la quitina y quitosano obtenidos del exoesqueleto del camarón blanco (*Litopenaeus vannamei*) a partir de procesos termoquímicos evidenció una confirmación estructural y molecular similar a la quitina y quitosano comerciales.

La solubilidad del quitosano depende del grado de desacetilación (DA%), el pH y peso molecular. En esta investigación se obtuvo quitosano con un grado de desacetilación de 85.76% con un pH neutro lo cual permitió una completa disolución en medios ácidos diluidos.

Basado en los resultados que se obtuvieron en las pruebas electroquímicas preliminares para las muestras con recubrimiento aplicado por pincel, de 0.1 gramos de quitosano disuelto en vinagre blanco con 1, 2 y 3 capas. Podemos decir que electroquímicamente no se obtuvieron valores más altos de resistencia de ruido electroquímico (R_n) ya que las muestras mostraron un comportamiento casi igual a la muestra del blanco que no tenía recubrimiento. Por lo cual se implementó la técnica de recubrimiento por inmersión; sin embargo, en la evaluación por resistencia a la polarización se observó un ligero aumento de las pendientes con respecto a la del blanco debido a una mayor polarización.

Los resultados de las pruebas electroquímicas para las muestras con recubrimiento aplicado por inmersión de 0.1, 0.2, y 0.3 gramos de quitosano disuelto en: vinagre blanco, vinagre de manzana y una solución de ácido acético al 5% con 1, 2 y 3 capas, muestran después de 24 horas de inmersión en una solución de NaCl al 3%, que los potenciales de corrosión para las probetas con recubrimiento son negativos (activos) con altas posibilidades de que ocurra la corrosión. Sin embargo, presentan un buen comportamiento al tener valores mayores de

resistencia a la corrosión que el blanco y una densidad de corriente menor al mismo.

Con base en los resultados que se obtuvieron de las técnicas electroquímicas para muestras con recubrimiento base quitosano aplicado mediante inmersión, se concluyó que, aunque los valores de resistencia de ruido electroquímico (R_n) no presentan diferencias muy significativas, implementando 0.2 gramos de quitosano en cualquier disolvente con 1 capa se obtienen los mayores valores de resistencia contra la corrosión (R_n). Por otro lado, con 0.2 gramos de quitosano en cualquier disolvente con 3 capas se obtienen altos valores de resistencia a la polarización (R_p) lo cual representa una disminución en la velocidad de corrosión.

De acuerdo con las eficiencias obtenidas de las muestras con recubrimiento aplicado por inmersión con diferentes cantidades de quitosano disuelto en: vinagre blanco (VB), vinagre de manzana (VM) y una solución de ácido acético al 5% (AC), las muestras que presentan mayores valores son aquellas con recubrimiento de 0.2 gramos de quitosano con 1, 2 y 3 capas en cualquier disolvente.

Todas las probetas que tienen recubrimiento forman una capa en la superficie del metal que lo pasiva, probablemente debido a que el quitosano puede estar interactuando con los productos de corrosión del acero que está protegido.

RECOMENDACIONES

El proceso químico de extracción del quitosano a partir del exoesqueleto del camarón es un procedimiento complejo, por lo cual se requiere de métodos controlados en laboratorio para su extracción; debido a la implementación de soluciones alcalinas y ácidas en concentraciones fuertes.

El exoesqueleto del camarón blanco (*Litopenaeus vannamei*) es apto para ser considerado como una materia prima para la extracción de quitina y quitosano en abundancia y a bajo costo, además de que se estaría combatiendo la generación de grandes cantidades de desperdicios de la industria camaronera.

Se recomienda realizar una evaluación por un periodo de experimentación más largo, de forma que se establezca más claramente la diferencia en el comportamiento entre la concentración de quitosano y el número de capas, ya que las pruebas electroquímicas demostraron que no hay mucha diferencia entre usar como disolvente una solución de ácido acético al 5%, vinagre blanco o vinagre de manzana.

REFERENCIAS

1. Ascate Pasos, M. E. (2019). Espectroscopía ultravioleta-visible e infrarroja de extractos purificados de *Myrcianthes rhopaloides* (Kunth) Mc Vaughn "lanche colorado" de los páramos de Piura.
2. Avila, A. J., Costamagna, V., & Strumia, M. C. (2007). Obtención de quitina y quitosano a partir de caparzones de langostinos y centollas. *Naturalia patagonica*, 3(2), 1-8.
3. Ávila, J., & Genescá, J. (2013). Más allá de la herrumbre 1. Fondo de Cultura Económica.
4. Barriga Gaibor, K. M. (2016). Obtención de glucosamina por hidrólisis ácida a partir de quitina derivada de la cascara de camarón. Quito: UCE
5. Bunaciu, A. A., UdriȘtioiu, E. G., & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 45(4), 289-299.
6. Cabrera de la Cruz, D. (2013). Efecto del flujo turbulento en la corrosión de soldaduras de aceros de alta resistencia.
7. Castañeda-Valdéz, A., & Rodríguez-Rodríguez, M. (2014). Las pérdidas económicas causadas por el fenómeno de la corrosión atmosférica del acero de refuerzo embebido en el hormigón armado. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 45, 52-59.
8. Castelló, M. E., Amalvy, J. I., Anbinder, P. S., & Peruzzo, P. J. (2019). Obtención y caracterización de quitosano y películas quitosanoglicérol. In *V Jornadas de Investigación, Transferencia y Extensión de la Facultad de Ingeniería* (La Plata, 2019).
9. Centes, J. F. L., Zimeri, L. A. M., Navarro, M. A., & Posadas, Á. A. (2007). Obtención Y Uso De Quitosano Para Tratamientos Dérmicos A Partir De Exoesqueleto De Camarón. *Boletín Electrónico. Guatemala*.

10. Cisneros Pérez, I., Curbelo Hernández, C., Andrade Díaz, C., & Giler Molina, J. M. (2019). Evaluación de la extracción enzimática de quitina a partir del exoesqueleto de camarón. *Centro Azúcar*, 46(1), 51-63.
11. CONICET | Buscador de Institutos y Recursos Humanos. (2014). Retrieved January 11, 2021, from Conicet.gov.ar website: https://www.conicet.gov.ar/new_scp/detalle.php?keywords=&id=27758&congresos=yes&detalles=yes&congr_id=2471177
12. Crini, G. (2019). Historical Landmarks in the Discovery of Chitin. *Sustainable Agriculture Reviews*, 1-47.
13. El-Haddad, M. N. (2013). Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium. *International journal of biological macromolecules*, 55, 142-149.
14. Escamilla, V. M. (2018). Selección 2018 | Así es como México siembra y cosecha camarones en Sinaloa. *Forbes*, 1-4.
15. Escobar Sierra, D. M., Castro Ramírez, A. M., & Vergara Castrillón, N. A. (2014). Determining the Relation between the Proportion of the Amino Group and the Degree of Deacetylation of Chitosan. *Revista de Ciencias*, 18(1), 73-88.
16. Estrada, L., & Del Carmen, Y. (2012). Obtención de quitosano a partir de quitina para su empleo en conservación de frutillas y moras.
17. García, E. &. (2016). Películas de quitosano con Cu (II), Co(II), Mn(II) y Ag(I) como potenciales agentes antimicrobianos. *Informador técnico.*, 80. 71.
18. García, S. I., Dávila, F. J., Arenas, J. G., de Gutiérrez, R. M., & Agredo, J. T. (2013). Evaluación de la corrosión de un acero embebido en morteros adicionados con catalizador de craqueo catalítico usado (FCC). *Ingeniería y Desarrollo*, 31(1), 22-38.

19. Genescá Juan, Malo José M., Meas Yunny, Uruchurtu Jorge (2002), “Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión”, Ed. UNAM, 1° Edición, México.
20. Giraldo, J. (2015). Propiedades, obtención, caracterización y aplicaciones del quitosano. Universidad de Concepción.
21. Gómez Luna, G. F. (2019). Pérdida de ductilidad por corrosión del acero de refuerzo embebido en HPC agrietado que contiene CNI.
22. Guerrero Martinez, J., Montoya, H., Rodríguez Lopez, F., & De la Cruz Romero, M. A. (2014). identificación y evaluación del riesgo de corrosión en estructuras de concreto armado en plantas industriales sometidas a un ambiente ácido.
23. Hidalgo, C., Fernández, M., Nieto, O. M., Paneque, A. A., Fernández, G., & LLópiz, J. C. (2009). Estudio de quitosanos cubanos derivados de la quitina de la langosta. Rev. Iberoam. Polím, 10, 11-27.
24. Jiménez, J. A. (2015). Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota técnica). Costa Rica: Tecnología en Marcha.
25. Juan, G. L. (2002). Técnicas electroquímicas para el control de estudio de la corrosión. México, D.F.: Ciudad Universitaria.
26. Juárez, C. J. (2012). Obtención y Caracterización de Quitina Biológica y su desacetilación a Quitosano. Trabajo de Grado), Facultad de Química: Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa.
27. Kucukgulmez, A., Celik, M., Yanar, Y., Sen, D., Polat, H. y Kadak, A. E. (2011). Physicochemical characterization of chitosan extracted from *Metapenaeus stebbingi* shells. Food Chemistry 126, 1144-1148.
28. Kucukgulmez, A., Celik, M., Yanar, Y., Sen, D., Polat, H. y Kadak, A. E. (2011). Physicochemical characterization of chitosan extracted from *Metapenaeus stebbingi* shells. Food Chemistry 126, 1144-1148.

29. 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), 1567-1636.
30. Lárez, C. (2008). Algunas potencialidades de la quitina y el quitosano para usos relacionados con la agricultura en Latinoamérica. *Revista UDO Agrícola*, 8(1), 1-22.
31. López, L., Alexandra, M. (2016). Obtención y caracterización de quitosano procedente del hongo ganoderma australe para aplicación en biopolímeros (Bachelor's thesis, Quito: UCE).
32. Lopez, N. A. P. (2010). Extracción biotecnológica de quitina para la producción de quitosanos: caracterización y aplicación (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
33. López-Corona, B. E., Mondaca-Fernández, I., Gortáres-Moroyoqui, P., Meza-Montenegro, M. M., Balderas-Cortés, J. D. J., Ruíz Alvarado, C., & Rueda-Puente, E. O. (2020). Ecofisiología y bioquímica de *Salicornia bigelovii* (Torr.) por efecto de quitosano-aib bajo condiciones del desierto de Sonora. *Polibotánica*, (49), 75-92.
34. Martínez Hernández, G. F. (2013). Evaluación de la respuesta electroquímica del acero de bajo carbono en un medio salino. Obtenido de Universidad Nacional Autónoma de México: <https://repositorio.unam.mx/contenidos/238872>
35. Martínez Hernández, G. F. (2013). Evaluación de la respuesta electroquímica del acero de bajo carbono en un medio salino (Licenciatura en Ingeniería Mecánica). Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería.
36. Massiel, B. G. (2016). Obtención de Glucosamina por Hidrólisis Ácida a Partir de Camarón. Quito: Universidad Central de Ecuador.

37. Mellado Valero, A. (2011). Corrosión galvánica entre implantes dentales y supraestructuras protésicas diseñadas con aleaciones de distinta naturaleza.
38. Menaka, R., & Subhashini, S. (2017). Chitosan Schiff base as effective corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. *Polymer International*, 66(3), 349-358.
39. Menchaca, L. M. (2019). Evaluación de la corrosión en alta temperatura del Fe40Al con adición de elementos. Obtenido de <http://riaa.uaem.mx/handle/20.500.12055/736>
40. Monter-Miranda, J. T.-G.-F.-V.-P.-D.-S.-C. (2019). Extraction and Characterization of Physicochemical, Morphological, and Structural Properties of Chitin and Chitosan from *Brachystola magna* (Girard). *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, 749-761.
41. Morgado León, F. D. J. (2018). Propuesta de una Planta Piloto para la obtención de quitosano por vía química a partir de los residuos de langosta *Panulirus argus* (Doctoral dissertation, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Facultad de Química Farmacia. Departamento de Ingeniería Química).
42. Nosal, W. H., Thompson, D. W., Yan, L., Sarkar, S., Subramanian, A., & Woollam, J. A. (2005). UV–vis–infrared optical and AFM study of spin-cast chitosan films. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 43(3-4), 131-137.
43. Pacora Herrera, M. (2017). Corrosión del acero corrugado e integridad en estructuras de concreto armado en el asentamiento humano San José de Manzanares en el 2017".
44. Pelayo L., S. G. (2018). Corrosión Marina en Estructuras. España: Escuela Técnica Superior de Náutica.
45. Pino, K. Z. S. (2015). Micropartículas Porosas Nanoestructuradas de Quitosano Acarreadoras de Moléculas Bioactivas.

46. Quiceno Valle, E. Y. (2018). Caracterización electroquímica de una fundición gris. Obtenido de Universidad Tecnológica de Pereira: <http://hdl.handle.net/11059/8943>
47. Ramírez José, P. D. (2011). La corrosión atmosférica y su impacto en la economía veracruzana. *Revista de Dibulgación Científica y de Tecnología de la Universidad Veracruzana*, 1.
48. Ramírez, J. L. (2007). *Métodos Experimentales en la ciencia de la Corrosión*.
49. Ramírez, M. Á., Rodríguez, A. T., Alfonso, L., & Peniche, C. (2010). La quitina y sus derivados, biopolímeros con potencialidades de aplicación agrícola. *Biotecnología aplicada*, 27(4), 270-276.
50. Reyes, J. L. R., Tamayo, J. M. M., & Chavarín, J. U. (2012). Aplicación de un método electroquímico rápido para evaluar sistemas de recubrimiento con pigmento inhibidor. *BOLETÍN de la SOCIEDAD*, 1.
51. Rivera I, J. U. (2020). Repositorio Institucional de Acceso Abierto. Obtenido de Universidad Autónoma del Estado de Morelos: <http://riaa.uaem.mx/handle/20.500.12055/1096>
52. Salas Haas, D. A. (2011). Estudio de prefactibilidad para la puesta en marcha de una planta procesadora de Quitina, ubicada en el cantón Eloy Alfaro de la provincia del Guayas 2011. Obtenido de <http://repositorio.ute.edu.ec/handle/123456789/5515>
53. Salas, B. V., & Wiener, M. S. (Eds.). (2013). *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial*. OmniaScience.
54. Sánchez Sánchez, C. M. (2005). Distintos usos del dióxido de carbono en síntesis electroquímica.
55. Shunsuke A., Shinobu U., Mitsuo S., Stevens, S., Klingstedt, M., Yasuyuki, O., Masato K., Schüth, F., Anderson, M., Tadafumi A., Osamu, T. (2011). A new FESEM approach to observe fine structures

- of novel nanostructured materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 146 (11–17).
56. Sierra, D. M. E., Orozco, C. P. O., Rodríguez, M. A. Q., & Villa, W. A. O. (2013). Optimización de un protocolo de extracción de quitina y quitosano desde caparazones de crustáceos. *Scientia et Technica*, 18(1), 260-266.
57. Umoren, S. B.-G. (2013). Inhibition of mild steel corrosion in HCl solution using chitosan. *Cellulose*, 2529–2545.
58. Uruchurtu, J. M. (2002). La técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión. En J. G. LLongueras, *Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión* (págs. 93-117). México.: Ciudad Universitaria.
59. Vazquez, M. V. (2014). *La corrosión: el peor de los villanos cuando dominan los metales*. Universidad Nacional de Mar del Plata.
60. Waanders, F. B., Vorster, S. W., & Geldenhuys, A. J. (2002). Biopolymer corrosion inhibition of mild steel: electrochemical/mössbauer results. *Hyperfine interactions*, 139(1-4), 133-139.
61. Yáñez Crespo, A. A. (2019). *Funcionalización y caracterización de derivados de quitosano* (Bachelor's thesis, Quito: UCE).