



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**APLICACIÓN DEL MÉTODO DE ELECTROHILADO PARA LA
OBTENCIÓN DE MEMBRANAS CONFORMADAS POR
NANOFIBRAS DE QUITOSANO/QUITINA**

TESIS presentada por:

Carlos Manuel Cruz Segundo

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad
de Ingeniería Química como requisito para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



Director: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Co-Director: Dr. Raymundo Sánchez Orozco

Morelia, Mich.,

Agosto 2024

*Toda nuestra ciencia
comparada con la realidad
es primitiva e infantil...
y sin embargo es lo máspreciado
que tenemos.*

Albert Einstein
(1879-1955)



Asunto: Impresión de Tesis.

M.P.P. Venecia Azereet Medina Ortiz.
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle, que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "APLICACIÓN DEL MÉTODO DE ELECTROFILADO PARA LA OBTENCIÓN DE MEMBRANAS CONFORMADAS POR NANOFIBRAS DE QUITOSANO/QUITINA", después de haber revisado el manuscrito que presentó el alumno Carlos Manuel Cruz Segundo, con matrícula 2220337X, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de su Tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Director de Tesis: Dr. Salomón Ramiro Vázquez García 02001420

Codirector: Dr. Raymundo Sánchez Orozco CONV1023

Vocales:

Dra. Nelly Flores Ramírez 07000120

Dr. Horacio González Rodríguez 03003280

Dr. Roberto Guerra González

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 13 de agosto de 2024


Dra. Ma. del Carmen Chávez Parga
Coordinador del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

MCCP./mcpa.



DEPARTAMENTO DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería Química y Universidad San Nicolás de Hidalgo
Edificio 5, Miguel Alemán, Edif. Felipe del Río, C.P. 56000 (Aguilera) Michoacán - Tel. y Fax: 443 427 3594
<http://posgrado.fiq.umsnh.mx>

Índice	Página
Resumen	iii
Abstract.....	iii
Índice de Tablas.....	iv
Índice de figuras	v
Nomenclatura.....	vii
Agradecimientos.....	viii
Capítulo I. Introducción	1
1.1. Justificación.....	2
1.2. Planteamiento del problema	3
1.3. Hipótesis.....	4
1.4. Objetivos	4
1.4.1. Objetivo General	4
1.4.2. Objetivos Específicos	4
Capítulo II. Marco teórico	5
2. 1. Concepto de Polímero	5
2. 2. Membranas nanoestructuradas (MN)	5
2. 2.1. Membranas nanoestructuradas en base al quitosano (MNQt)	6
2. 2.2. Membranas nanoestructuradas en base a la quitina (MNQ).....	8
2. 2.3. Membranas nanoestructuradas en base al quitosano y quitina (MNQt/Q).....	9
2.3. Proceso de Electrohilado.....	10
2.4. Proceso de vaciado en placa.....	11
2.5. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	11
2.6. Ángulo de contacto.....	12
2.7. Análisis termogravimétrico (TGA)	12
2.8. Calorímetro.....	2
2.9. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	13
2.10. Difracción de rayos X (DRX)	13
Capítulo III. Metodología	14
3.1. Materiales y reactivos de laboratorio	14
3.1.1. Obtención de disolventes	14
3.2 Solución de Quitosano para el proceso de electrohilado y vaciado en placa	15
3.3. Membranas nanoestructurada de Quitosano por Electrohilado (MNQt).....	16

3.4 Película de Quitosano por vaciado en placa (PQt)	16
3.5. Membrana nanoestructurada de quitina (MNQ)	16
3.6. Membrana nanoestructurada de quitosano reforzada con quitina por electrohilado unidireccional (MNQt/Q).....	17
3.7. Caracterización de Membranas	18
3.7.1. Propiedades Estructurales	18
3.7.1.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-RMN)	18
3.7.1.2. Difracción por Rayos X (DRX).....	18
3.7.2. Propiedad de hidrofílicidad/hidrofobicidad.....	19
3.7.3. Propiedades térmicas.....	20
3.7.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA/DSC)	20
3.7.4. Propiedades morfológicas	20
3.7.4.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	20
3.7.5. Diagrama de flujo de la metodología	22
Capítulo IV. Resultados y discusiones	23
4.1. Membrana nanoestructurada (MNQt) y película de quitosano (PQt)	23
4.1.1. Comparación visual MNQt vs PQt.....	23
4.1.2. Propiedades estructurales	24
4.1.2.1. Caracterización FTIR-ATR de: QtH, PVA, MNQt y PQt.....	24
4.1.2.2. Caracterización DRX de: Qt, QtH, PVA, MNQt y PQt	26
4.1.3. Propiedad de hidrofílicidad/hidrofobicidad de la MNQt y PQt	27
4.1.4. Propiedades térmicas.....	28
4.1.4.1. Análisis termogravimétrico TGA/DSC de Qt, QtH, PVA.....	28
4.1.4.2. Análisis termogravimétrico TGA/DSC de la MNQt y PQt	30
4.1.5. Propiedades morfológicas	32
4.1.5.1. Microscopia electrónica de Barrido (MEB) Qt y QtH	32
4.1.5.2. Microscopia electrónica de Barrido (MEB) MNQt y PQt.....	33
4.2. Membrana Nanoestructurada de Quitina.....	34
4.2.1. Propiedades estructurales	34
4.2.1.1. Caracterización FTIR-ATR, quitina comercial vs quitina hidrolizada.....	34
4.2.1.2. Caracterización FTIR-ATR de MNQ	36
4.2.2. Propiedades morfológicas	37
4.2.2.1. Microscopia electrónica de Barrido de las MNQ	37

4.3. MNQt reforzada con quitina por medio de electrohilado unidireccional	37
4.3.1. Propiedades estructurales	38
4.3.1.1. Caracterización FTIR-ATR de las MNQt/Q	38
4.3.1.2. Caracterización DRX de Q y MNQt/Q.....	39
4.3.2. Propiedades térmicas.....	40
4.3.1.2. Análisis termogaviométrico TGA de Q.....	40
4.3.2. Propiedades morfológicas	42
4.3.2.1. Microscopia electrónica de Barrido de las MNQt/Q.....	42
Capítulo V. Conclusiones	44
Bibliografía.....	45

APLICACIÓN DEL MÉTODO DE ELECTROHILADO PARA LA OBTENCIÓN DE MEMBRANAS CONFORMADAS POR NANOFIBRAS DE QUITOSANO/QUITINA

Resumen

Las membranas nanoestructuradas (MN) poseen una resistencia a la tracción, estabilidad térmica, alta área superficial y alta porosidad; siendo un soporte flexible en dispositivos electrónicos, recolección/almacenamiento de energía y tratamiento de aguas. El presente estudio se enfoca en obtener membranas nanoestructuradas de quitosano/quitina (MNQt/Q) a relaciones porcentuales de 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 y 0/100, respectivamente, empleando electrohilado unidireccional. Se evaluaron las propiedades estructurales, hidrofiliidad, térmicas y morfológicas por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), ángulo de contacto, análisis térmico (TGA/DSC) y microscopía electrónica de barrido (MEB), respectivamente. Se encontró que las MNQt/Q exhiben la presencia de grupos hidroxilo y grupos amino, lo cual explica la notable hidrofiliidad con un ángulo de contacto promedio de 55°. Adicionalmente, las MNQt/Q están conformadas por un ordenamiento aleatorio de nanofibras de diámetro promedio en el intervalo de 250 a 304 nm. La MNQt/Q constituida por la relación porcentual 60/40 (quitosano/quitina), resultó con una mayor intensidad de grupos hidroxilo y amina, además de la formación de nanofibras lisas, continuas, sin perlas y con ausencia de manchas asociadas a depósitos de disolvente. Los resultados obtenidos señalan que es posible obtener membranas nanoestructuradas de quitosano/quitina, con posibles aplicaciones en la sorción de metales pesados presentes en medio acuoso, debido a que los grupos funcionales (O-H y N-H) representarían sitios de coordinación para la sorción de dicho contaminante.

Palabras clave: nanomembranas, quitosano, quitina, electrohilado, caracterización

APLICACIÓN DEL MÉTODO DE ELECTROHILADO PARA LA OBTENCIÓN DE MEMBRANAS CONFORMADAS POR NANOFIBRAS DE QUITOSANO/QUITINA

Abstract

Nanostructured membranes (NM) have tensile strength, thermal stability, high surface area and high porosity; being a flexible support in electronic devices, energy collection/storage and water treatment. The present study focuses on obtaining nanostructured chitosan/chitin (NMCS/CH) membranes at percentage ratios of 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 and 0/100, respectively, using electrospinning unidirectional. Structural, hydrophilicity, thermal and morphological properties were evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (FTIR-ATR), contact angle, thermal analysis (TGA/DSC) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. It was found that NMCS/CH exhibit the presence of hydroxyl groups and amino groups, which explains the notable hydrophilicity with an average contact angle of 55°. Furthermore, MNQt/Q are made up of a random arrangement of nanofibers with an average diameter in the range of 250 to 304 nm. The NMCS/CH constituted by the 60/40 percentage ratio (chitosan/chitin), resulted with a greater intensity of hydroxyl and amine groups, in addition to the formation of smooth, continuous nanofibers, without beads and with the absence of stains associated with deposits of dissipator. The results obtained indicate that nanostructured chitosan/chitin membranes are possible, with possible applications in the sorption of heavy metals present in aqueous medium, because the functional groups (O-H and N-H) would represent coordination sites for the sorption of said pollutant.

Keywords: nanomembranes, chitosan, chitin, electrospinning, characterization

Índice de Tablas

Tabla 1. Bandas de absorbancia de los espectros infrarrojos de Qt, QtH y PVA.	25
Tabla 2 Datos de TGA para Qt, QtH y PVA	29
Tabla 3. Datos de DTG para la MNQt, PQt.....	31
Tabla 4. Formulación de las soluciones para la obtención de las MNQ por electrohilado.....	34
Tabla 5. Bandas de absorbancia correspondientes a los espectros infrarrojos de Q y QH	35
Tabla 6. Identificación y formulación de las MNQt/Q obtenidas por electrohilado.....	37
Tabla 7. Datos de pérdida de peso de los TGA para la MNQt/Q.	42

Índice de figuras

Figura 1. Estructura química del quitosano.	6
Figura 2. Estructura química de la quitina.	8
Figura 3. Obtención de fibras por electrohilado: arreglo vertical (a) y horizontal (b). Mortimer, y col. (2017).	10
Figura 4. Proceso de obtención de películas por vaciado en placa. Imagen de Katiyar, N. & Balasubramanian, K. (2015).	11
Figura 5. Espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 400.	18
Figura 6. Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance	19
Figura 7. Goniómetro.	19
Figura 8. Equipo STA 449, F3 Júpiter.	20
Figura 9. MEB adaptado a un EDS marca JEOL, modelo JSM-7600F.	21
Figura 10. Diagrama de flujo de la metodología empleada.	22
Figura 11. Membrana de quitosano (MNQt) quitosano (Qt) y película de quitosano (PQt).	23
Figura 12. FTIR-ATR de quitosano (Qt), quitosano hidrolizado (QtH) y alcohol polivinílico (PVA).	24
Figura 13. FTIR-ATR de membrana nanoestructurada de quitosano (MNQt) y película de quitosano (PQt).	25
Figura 14. DRX de Qt, QtH y PVA.	26
Figura 15. DRX de MNQt y PQt.	27
Figura 16. Ángulo de contacto al agua de la membrana nanoestructurada de quitosano (MNQt) y la película de quitosano (PQt).	27
Figura 17. a) TGA y b) DTG de quitosano (Qt), quitosano hidrolizado (QtH) y PVA.	29
Figura 18. DSC de quitosano (Q), quitosano hidrolizado (QtH) y PVA.	30
Figura 19. a) TGA y b) DTG de la membrana nanoestructurada de quitosano (MNQt), película de quitosano (PQt).	31
Figura 20. DSC de la membrana nanoestructurada de quitosano (MNQt), película de quitosano (PQt).	32
Figura 21. MEB de (a) Quitosano comercial, Qt y (b) quitosano hidrolizado, QtH	32
Figura 22. Imágenes MEB de: (a) MNQt y (b) PQt.	33
Figura 23. Imagen MEB de la MNQt a 2000x.	33

Figura 24. FTIR-ATR de quitina (Q) y quitina hidrolizada (QH).	35
Figura 25. FTIR-ATR de la MNQ-1, MNQ-2 y MNQ-3.	36
Figura 26. Imágenes MEB a 2000x de las a) MNQ-1, b) MNQ-2 y c) MNQ-3.	37
Figura 27. FTIR-ATR de: a) MNQt/Q-0, b)MNQt/Q-20, c) MNQt/Q-40, d) MNQt/Q-60, e) MNQt/Q-80 y MNQt/Q-100	38
Figura 28. DRX de Quitina.....	39
Figura 29. DRX de a) MNQt/Q-0, b) MNQt/Q-20, c) MNQt/Q-40, d) MNQt/Q-60, e) MNQt/Q- 80 y MNQt/Q-100	40
Figura 30. TGA y DTGA de la quitina.....	40
Figura 32. Micrografías de a) MNQt/Q-0, b)MNQt/Q-20, c) MNQt/Q-40, d) MNQt/Q-60, e) MNQt/Q-80 y MNQt/Q-100, a ampliaciones de 2000x	43

Nomenclatura

AcOH: Ácido acético

°C: Grados Celsius

cm: Centímetro

DRX: Difracción de rayos X

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

FTIR RMN: Espectroscopía por
Transformada de Fourier

GPa: Giga Pascales

h: Hora

NaOH: Hidróxido de sodio

J: Julios

kg: Kilogramo

KV: Kilo Voltios

L: Litro

MPa: Mega pascales

MN: Membana nanoestructurada

MNQt: Membrana nanoestructurada de
quitosano

MNQ: Membrana nanoestructurada de
quitina

MNQt/Q: Membrana nanoestructurada de
quitosano y quitina

m²: Metro cuadrado

MEB: Microscopia electrónica de barrido

mA: Mili amperes

mg: Miligramo

mL: Mililitro

mm: Milímetro

min: Minuto

nm: Nanómetro

Pa: Pascales

PQt: Película de quitosano

%p/v: Por ciento peso/volumen

%v/v: Por ciento volumen/volumen

Q: Quitina

Q (HCl): Quitina hidrolizada

Qt: Quitosano

Qt (H): Quitosano hidrolizado

rpm: Revoluciones por minuto

TGA: Análisis termogravimétrico

Θ: Ángulo theta

Agradecimientos

Agradezco de manera especial y sincera al Dr. Salomón Ramiro Vásquez García y al Dr. Raymundo Sánchez Orozco por aceptarme para realizar esta tesis bajo su dirección. Su apoyo, confianza y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como profesionista. Las ideas siempre enmarcadas en su orientación y rigurosidad, han sido la clave del buen trabajo que hemos realizado juntos. Les agradezco también el haberme facilitado siempre los medios necesarios para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis. ¡Muchas gracias!

Extiendo mi agradecimiento a cada uno de los miembros de la mesa sinodal, Dra. Nelly Flores Ramírez, Dr. Roberto Guerra y Dr. Horacio González Rodríguez por el tiempo dedicado a la presente tesis y así mismo por las veces que sostuvimos conversaciones de carácter científico y personal, se vieron altamente enriquecedoras en los dos ámbitos. ¡Muchas gracias!

Y, por supuesto, el agradecimiento más profundo es para Dios, mi familia y amigos. Sin su apoyo, colaboración e inspiración habría sido imposible llevar a cabo esta dura tarea. A mis padres, Martín Cruz Cruz y Raquel Segundo Sánchez, quienes han sido guía y el camino para poder llegar a este punto de mi carrera, que con su ejemplo, dedicación, regaños y motivación nunca bajaron los brazos aun cuando las cosas se complicaban, “los quiero demasiado”, por ellos y para ellos. ¡MUCHAS GRACIAS!

Capítulo I. Introducción

Con el desarrollo de la actividad humana a nivel mundial, la contaminación del agua se ha convertido en una de las problemáticas más graves en todo el mundo en las últimas décadas. El agua contaminada suele incluir diversos colorantes e iones metálicos, que dañan la calidad del agua potable y la salud pública; de tal manera que los nanoadsorbentes han sido más recurrentes para el tratamiento de aguas residuales, debido a su capacidad para separar selectivamente tintes orgánicos, iones metálicos y el aceite del agua. (Cambell et al., 2022). Entre los materiales usados para su construcción están la quitina y el quitosano. La quitina, es el polisacárido más abundante en la naturaleza que puede extraerse de mariscos, hongos e insectos (Barber et al., 2013) y de la cual deriva el quitosano. El quitosano puede ser usado en el tratamiento de aguas residuales como membrana de nanofiltración, para la eliminación de iones metálicos, tintes y pigmentos, donde la quitina puede funcionar como refuerzo (Rashid et al., 2021). Basado en lo anterior, este trabajo se enfoca en obtener y estudiar una nueva membrana a base de quitosano obtenida por electrohilado y reforzada con quitina por medio de electrohilado unidireccional. Las nanomembranas de quitina/quitosano se analizarán por; MEB, FTIR, ángulo de contacto, resistencia a la tensión, módulo de Young, conductividad eléctrica y UV-Vis, los cuales se emplean para determinar la homogeneidad superficial, el cambio en los grupos funcionales, la hidrofobicidad, la respuesta mecánica, la conductividad eléctrica y transparencia, con esto determinar la aplicación de las nanomembranas de quitina/quitosano como filtro para el tratamiento de aguas residuales.

1.1. Justificación

El aumento en el uso de agua genera mayores vertidos residuales; siendo necesario desarrollar medios multifuncionales para eliminar eficazmente los distintos contaminantes que coexisten en estas aguas, como los colorantes, microorganismos, compuestos orgánicos, metales pesados, sales, bases solubles, etc., para los que hasta hoy en día se requiere de una inversión elevada con el propósito de eliminarlos y extraerlos de efluentes con contaminantes específicos, donde se ignoran los impactos en el medio ambiente que genera el proceso de remediación. A pesar de la existencia de nuevas membranas, estas no han sido totalmente exitosas, al no poseer de manera conjunta un alto desempeño mecánico, capacidad de reconocimiento y remoción de contaminantes, lo que sí se podría lograr con las membranas nanoestructuradas de quitosano-quitina, ya que la quitina aporta el desempeño mecánico, mientras el quitosano ofrece un alto valor quelante y antibacterial, además de ser ambos materiales biocompatibles y biodegradables procedente de recursos renovables.

1.2. Planteamiento del problema

El quitosano con propiedades biocompatibilidad, biodegradabilidad y marcada actividad antibacteriana y la quitina con propiedades de ligereza y resistencia mecánica, debido a las características que presentan son de interés el poder transformarlos en materiales para la aplicación en el tratamiento de aguas residuales, etc. Estos polisacáridos presentan la característica en común que solubles en solventes poco convencionales debido a la extensa cadena polimérica, debido a ello se vuelve compleja la transformación de estos polisacáridos por lo que es necesario seguir establecer metodologías que en primera instancia permitan la solubilidad y posteriormente el procesamiento de los polisacáridos por el método de electrohilado para la formación de membranas.

1.3. Hipótesis

El método de electrohilado permitirá la obtención de nanofibras copolimericas de quitosano/quitina, que al agruparse darán paso a la formación de membranas nanoestructuradas con propiedades estructurales para su aplicación en la sorción de contaminantes como colorantes y metales pesados presentes en medio acuoso.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Obtener nanofibras de quitosano reforzadas con quitina por el método de electrohilado para la formación de membranas nanoestructuradas con sitios activos para la sorción de contaminantes acuosos.

1.4.2. Objetivos Específicos

1.4.2.1. Elaborar membranas nanoestructuradas por electrohilado y películas por vaciado en placa, de quitosano.

1.4.2.2. Determinar las propiedades estructurales, hidrofílicas, morfológicas así como térmicas de las membranas y películas de quitosano

1.4.2.3 Promover la disolución de la quitina en un medio ácido para la formación de membranas nanoestructuradas de quitina por electrohilado.

1.4.2.4 Obtener membranas nanoestructuradas a diferentes composiciones de quitosano/quitina por el método de electrohilado.

1.4.2.5. Evaluar las propiedades estructurales, hidrofílicas, morfológicas y térmicas de las membranas nanoestructuradas de quitosano/quitina

Capítulo II. Marco teórico

2. 1. Concepto de Polímero

El término polímero se refiere a las moléculas formadas a partir de una serie de bloques de construcción, llamados monómeros, generalmente conectados por enlaces covalentes. El prefijo "poli" viene del griego que significa "muchos", mientras que el prefijo griego "mono" significa "único" y se refiere aquí a un solo bloque. En la síntesis de muchos polímeros, los monómeros se unen de la misma manera para formar una única cadena formada por unidades repetitivas conectadas covalentemente denominadas unidades de repetición (Koltzenburg et al., 2017).

No existe un límite definitivo en el número de unidades repetitivas necesarias para cumplir con la definición del polímero. En general, se estipula que el número n , también denominado el grado de polimerización, debe ser lo suficientemente alto como para que las propiedades fisicoquímicas de la molécula resultante ya no cambien significativamente con cada adición de una unidad de repetición. Esta definición no es exacta. Las macromoléculas compuestas por relativamente pocas unidades repetitivas no cumplen esta definición y el término oligómeros ("oligo" = "pocos") se utiliza para este tipo de moléculas (Koltzenburg et al., 2017).

2. 2. Membranas nanoestructuradas (MN)

Las membranas nanoestructuradas (MN) son definidas como un material con alta porosidad, fabricado en forma de finas láminas de pulpa de madera u otras sustancias fibrosas. Contiene partículas que tienen una o más dimensiones en el rango de tamaño de 1 nm a 100 nm. Las MN pueden producirse a partir de una amplia gama de materiales, por ejemplo; nanopartículas de celulosa, nanopartículas de carbono, nanofibras de polímero por mencionar algunos (Barhoum et al., 2017).

En el año de 2019 Zhou y colaboradores fabricaron membranas de nanofibras de celulosa envueltas por capas de marcos de metal-orgánicos (HKUST-1, Al-MIL-53, Zn-MOF74, ZIF-CO3-1) continuamente nucleadas mediante síntesis interfacial. Obtuvieron que las nanoestructuras y morfologías únicas de las membranas nanoestructuradas presentaron una jerarquía de microporos, alta transparencia óptica, alta estabilidad térmica y alta resistencia mecánica. Un estudio de prueba de concepto muestra que los presentes

nanopapeles pueden utilizarse como filtros eficientes para separar compuestos orgánicos volátiles del aire (Zhou et al., 2019).

En un trabajo previo llevado a cabo por Dong, se prepararon películas nanofibras de ácido poliláctico (PLA)/nano-TiO₂(NPs de TiO₂)/óxido de grafeno (GO) mediante la tecnología de electrohilado asistido por ultrasonido. Donde se evaluaron los efectos de la relación de masa de las NPs de TiO₂:GO y de la potencia de los ultrasonidos sobre la morfología de la película, así como sus propiedades mecánicas, térmicas y antibacterianas de la película. Y concluyen que la aplicación de la película de nanofibras puede retrasar la maduración roja y el ablandamiento del pimiento verde (Dong et al., 2021).

2. 2.1. Membranas nanoestructuradas en base al quitosano (MNQt)

El quitosano por sus siglas en inglés, es un polisacárido lineal que se obtiene por desacetilación de la quitina. Como se observa en la Figura 1, se trata de un copolímero lineal de 2-acetamido-2-deoxi-β-d-glucopiranososa y 2-amino-2-deoxi-β-d-glucopiranososa enlazados con β-(1 → 4). Tiene propiedades apreciadas como biocompatibilidad, biodegradabilidad, hidrofilia, no toxicidad, alta biodisponibilidad, simplicidad de modificación, favorable permeabilidad del agua, destacada resistencia química, afinidad con metales, proteínas y colorantes, además, de su capacidad para formar películas, geles, nanopartículas, micropartículas y perlas (Shariatnia, 2019). Los grupos amino (-NH₂) y/o hidroxilo (-OH) en las cadenas de quitosano sirven como sitios de coordinación y esta es la razón por la que el quitosano es conocido como un sorbente adecuado para los iones de metales pesados (Ghaee et al., 2013).

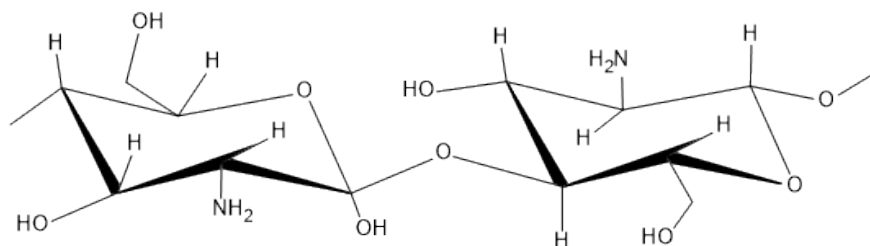


Figura 1. Estructura química del quitosano.

En el trabajo Membrana de nanofiltración compuesta de quitosano y polietersulfona para el tratamiento de aguas residuales industriales desarrollaron una membrana compuesta

de quitosano/polietersulfona (CS/PES) a partir de una solución de quitosano fundida sobre membrana de sustrato de polietersulfona. La membrana de sustrato se preparó mediante la técnica de inversión de fase utilizando polietersulfona (PES) y dimetilacetamida (DMAc) como disolvente con y sin la adición de polivinilpirrolidona (PVP) como agente formador de poros. Determinaron que la membrana preparada con 15 % en peso de PES con 2,25 % en peso de PVP y un tamaño medio de poro de 0.99 nm demostró una mejor permeabilidad al agua en comparación con otras composiciones. El flujo y la retención de la membrana compuesta por CS/PES fueron de 5,2 L/m² h y 76,15 %, respectivamente. Además de que al aumentar la concentración de PES, el tamaño y de número de poros disminuye y el área esponjosa se extiende que afecta a la permeabilidad del agua a través de la membrana. Estos resultados indican que la membrana compuesta (CS/PES) es un material de membrana muy prometedor para la eliminación de iones metálicos de las aguas residuales industriales (Ghaee et al., 2013).

El estudio realizado por Ghaemi y colaboradores, sintetizaron nanobiopolímeros de quitosano (CS-NP) utilizando tripolifosfato, incrustando diferentes cantidades de nanopolímeros de quitosano en la membrana de polietersulfona (PES) preparada por el método de precipitación por inversión de fase. Las membranas se emplearon para la eliminación de nitratos del agua bajo varios pH de solución (4.5, 7 y 9). Para caracterizar las membranas fabricadas emplearon microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, porosidad, ángulo de contacto con el agua y las mediciones del flujo de agua pura. Observaron que al adicionar 0.2 % en peso de CS-NPs en la matriz de la membrana aumentó la permeabilidad al agua de 13 a 22 kg/m² y así mismo la eliminación de nitratos en los diferentes pH's. Sin embargo, la aplicación de CS-NPs de más de 0.4 % generó membranas con una matriz compacta, una estructura densa y una mejor eliminación de nitratos, esto como resultado de las propiedades de adsorción del biopolímero de quitosano. La eliminación completa de nitrato se logró a pH ácido debido a la protonación de los grupos aminos de las CS-NP, creando una carga positiva en la superficie de la membrana (Ghaemi et al., 2018)

Para el 2020 un estudio tuvo como objetivo desarrollar una tecnología adecuada para la depuración ecológica de un efluente de curtiduría que al mismo tiempo, permitiera la recuperación del cromo, considerado el contaminante inorgánico más peligroso del agua

utilizado ampliamente en la industria del cuero. Como parte inicial del proyecto se llevó a cabo una comparación entre los flujos de permeado obtenidos durante el tratamiento del efluente estudiado a través de membranas de nanofiltración (NF270 y NF90) y de ósmosis inversa (BW30 y SW30). A continuación, se preparó una membrana polimérica específica mediante el recubrimiento de quitosano sobre una membrana de polietersulfona (PES) (CS-PES MFO22). La membrana resultante se caracterizó mediante FTIR-ATR y SEM para confirmar el proceso de modificación de la superficie y reticulación del quitosano con glutaraldehído. La membrana resultó ser muy eficaz para la eliminación del cromo (>99%), por lo que resultó ser adecuada para la recuperación del cromo (Zakmout et al., 2020).

2. 2.2. Membranas nanoestructuradas en base a la quitina (MNQ)

En la Figura 2 se observa a la quitina, poli (b-(1-4)-N-acetil-D-glucosamina), que es un polisacárido natural de gran importancia. Este biopolímero es sintetizado por un enorme número de organismos vivos; y teniendo en cuenta la cantidad de quitina producida anualmente en el mundo, es el polímero más abundante después de la celulosa. La quitina se presenta en la naturaleza como microfibrillas cristalinas ordenadas que forman componentes estructurales en el exoesqueleto de los artrópodos o en las paredes celulares de los hongos y las levaduras, se aplica en donde se necesita un refuerzo y/o se requiere resistencia (Rinaudo, 2016)

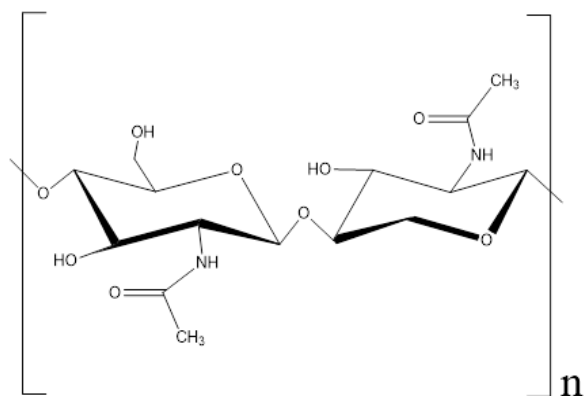


Figura 2. Estructura química de la quitina.

Se ha empleado la quitina para el tratamiento de aguas residuales. La investigación realizada por Xianfeng y asociados en el 2019, obtuvo con éxito membranas compuestas de nanocristales de quitina modificados con dopamina (D-ChNCs)/óxido de grafeno (GO) por

medio de la filtración al vacío, empleadas para la adsorción de colorantes y la separación de aceite/agua. Las membranas D-ChNCs/GO se analizaron mediante FT-IR, XRD, TGA, XPS y TEM, para caracterizar la morfología de la superficie se utilizó AFM y SEM. Las membranas presentan un fuerte aumento del flujo de agua pura de 8.8 a 135.6 L/m² h¹, mientras que la proporción de adsorción de azul de metileno (MB) y de rojo Congo (CR) alcanza el 99.3 y el 98.3 %, respectivamente, además, la proporción de separación de aceite por membrana es superior al 97.5 %. Lo que concluyeron que la hidrofilia de la membrana depende del contenido de los D-ChNCs y que las membranas compuestas de D-ChNCs/GO presentan excelente hidrofilia, buena oleofobicidad y antiincrustante de colorantes y aceites por lo que tienen un gran potencial en el tratamiento de aguas residuales (Xianfeng et al., 2019).

Otro trabajo donde la quitina se aplica para el mismo fin es el de Yousefi que junto con sus colaboradores investigaron el potencial de los nanopapeles de quitina fúngica derivada de *A. bisporus* (setas comunes de botón blanco) como membranas de ultrafiltración para disolventes orgánicos y soluciones acuosas, y de los papeles híbridos de microfibras de quitina/celulosa como filtros adsorbentes de alta permeabilidad. Que de acuerdo a los resultados obtenidos concluyeron que los papeles híbridos de FChNF/celulosa mostraron importantes capacidades dinámicas de adsorción de Cu²⁺, superando a las membranas producidas por fundición en solución y a las perlas de quitosano reticuladas, a la vez que eran más sencillas de producir, naturalmente porosas, y no requerían reticulación, por lo que pueden ser aplicables a la filtración de disolventes orgánicos y de tratamiento de aguas (Yousefi et al., 2021).

2. 2.3. Membranas nanoestructuradas en base al quitosano y quitina (MNQt/Q)

La contaminación de metales pesados no biodegradables y de compuestos orgánicos volátiles (COV) en el agua amenaza potencialmente el uso y la reutilización de los recursos hídricos. Dado lo anterior se tiene la necesidad de encontrar un tratamiento eficiente y eficaz para las aguas residuales que sea amigable con el medio ambiente y la salud pública (Sarode et al., 2019).

La quitina y el biopolímero derivado del quitosano pueden adsorber iones de metales pesados, colorantes y moléculas de proteínas después de que sus compuestos y derivados

sean protonados. El pronunciado comportamiento de biosorción del quitosano para la eliminación de metales pesados se debe a la alta hidrofilia del quitosano debido a los grupos hidroxilos y a los grupos aminos primarios en la superficie, además del papel vital de las interacciones electrostáticas. Además, la estructura flexible de la cadena polimérica de quitosano hace una configuración adecuada que apoya el fenómeno de biosorción (Sarode et al., 2019).

2.3. Proceso de Electrohilado

El electrospinning o electrohilado es un proceso de fabricación que consiste en expulsar por medio de una bomba la solución polimérica de una jeringa, la cual se carga eléctricamente mediante la aplicación de altos campos eléctricos que superan las fuerzas de tensión superficial que posee la solución del polímero por medio de una fuente de poder, dando origen a una gota llamada cono de Taylor la cual fluye para ser colectada en una placa metálica (ver Figura 3.). Cuando el disolvente se evapora, las fibras permanecen en el sustrato. Este proceso permite obtener fibras con diámetros que van desde las sub-micras hasta los nanómetros, intervalos en los que es posible encontrar características únicas como: un área superficial muy grande en relación al volumen, alta porosidad, poros interconectados, además de que su composición química puede ser modulada o bien, formar materiales compuestos de dos o más polímeros (co- electrospinning); todas estas ventajas que ofrece la técnica de electrohilado es incluso escalable (Mortimer, Chris & Wright, Chris, 2017), (Xue et al., 2019).

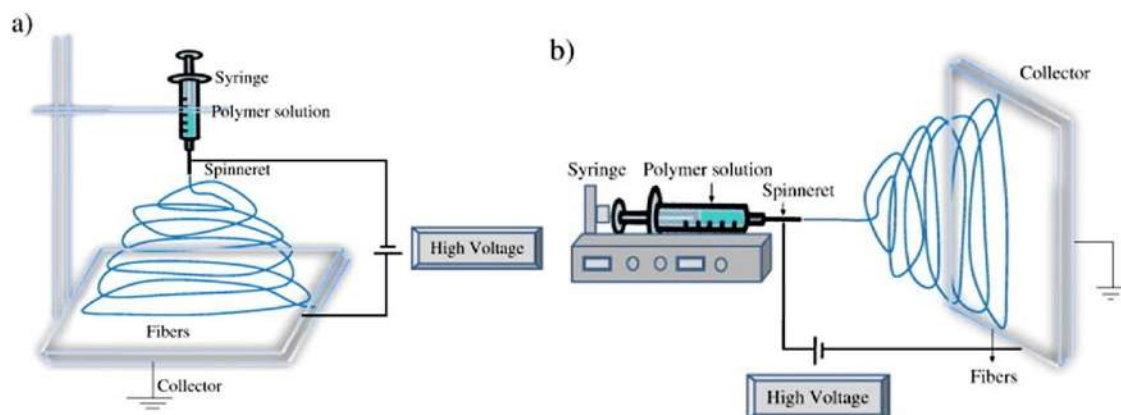


Figura 3. Obtención de fibras por electrohilado: arreglo vertical (a) y horizontal (b).
Mortimer, y col. (2017).

La tasa de producción y la distribución del diámetro de las nanofibras son muy afectados por parámetros del proceso como la concentración, la diferencia de potencial y la distancia de recogida (Ahmad et al., 2019). Se ha utilizado para preparar nanofibras a partir de una amplia gama de polímeros tanto naturales como sintéticos, incluyendo cerámica, carbono, nylon, poliuretanos (PU), polibenzimidazol (PBI), policarbonato (PC), poliacrilonitrilo (PAN), alcohol polivinílico (PVA), ácido poliláctico (PLA), polivinilpirrolidona (PVP), polimetacrilato (PMMA), óxido de polietileno (PEG), polianilina (PANI), poliestireno (PS), colágeno, quitosano, quitina, la celulosa, considerando las propiedades de cada polímero para su aplicación (Mehdi Sabzehmeidani et al., 2021).

2.4. Proceso de vaciado en placa

Esta técnica se caracteriza por su simplicidad y bajo costo, ya que no requiere de gran equipamiento. Se basa en la evaporación de algún disolvente para formar las estructuras de andamiaje (ver Figura 4). La principal desventaja es el uso de disolventes orgánicos que pudieran dejar residuos en las películas debido a una evaporación incompleta del mismo (Katiyar, N. & Balasubramanian, K., 2015).

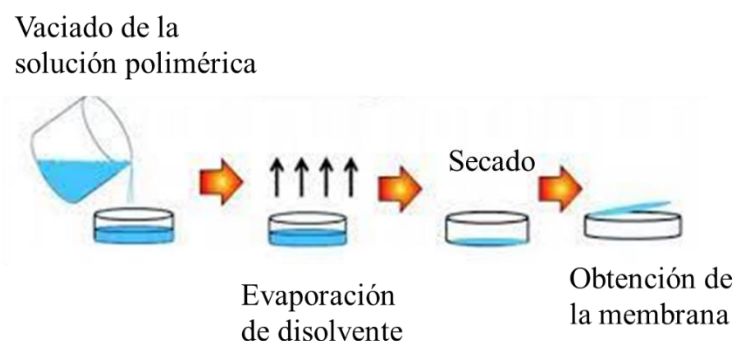


Figura 4. Proceso de obtención de películas por vaciado en placa. Imagen de Katiyar, N. & Balasubramanian, K. (2015).

2.5. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) por sus siglas en inglés, es una técnica de caracterización empleada para obtener la huella dactilar o digital de una muestra que absorbe la onda infrarroja de acuerdo a los enlaces químicos y estructurales de las moléculas que componen a la muestra. El espectro infrarrojo proporciona información

de la estructura específica del analito, a través de una serie de bandas identificadas por grupos funcionales en la región electromagnética del infrarrojo medio. (Mata Miranda et al., 2017)

2.6. Ángulo de contacto

El ángulo de contacto, formado por la intersección de la interfaz líquido-sólido y la interfaz líquido-vapor, se obtiene aplicando una línea tangente desde el punto de contacto a lo largo de la interfaz líquido-vapor en el perfil de la gota. Este ángulo indica si el sólido es hidrofílico o hidrofóbico. La interfaz en la que coexisten el sólido, el líquido y el vapor se denomina "línea de contacto trifásica". Si el ángulo de contacto es menor a 90° indica que la humectación de la superficie es favorable, y el líquido se extenderá sobre una gran área de la superficie (material hidrofílico); mientras que un ángulo de contacto superior a 90° indica que la humectación de la superficie es desfavorable, por lo que el líquido minimizará su contacto con la superficie y formará una gota de líquido compacta (material hidrofóbico) (Bracco & Holst, 2013).

2.7. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica cuantitativa donde la masa de un polímero se mide en función de la temperatura o del tiempo mientras la muestra se somete a un programa de temperatura controlada (calentamiento, enfriamiento y/o un isoterma) en una atmósfera controlada (Saadatkhan et al., 2019). El analizador consiste en una microbalanza de precisión conectada a un platillo que contiene una muestra dentro de un horno con un programador de temperatura y un controlador de termobalanza. Del análisis se obtiene una termograma el cual es una representación gráfica del cambio de masa de la muestra con respecto a la temperatura o el tiempo, que permiten conocer información como composición, grado de curado y estabilidad térmica. La cinética de estos procesos también puede determinarse para modelar y predecir el curado (Bruce Prime et al., 2009).

2.8. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es sometida a una temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas (Zalazar Oliva et al., 2019). El resultado que se obtiene es la relación entre la temperatura y las propiedades físicas del material a través de

curvas características, relacionadas con eventos térmicos de la muestra (picos, discontinuidades o cambios de pendiente).(Zalazar Olivera et al., 2021)

2.9. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) amplía imágenes al barrer un haz de electrones de alta energía sobre la superficie de la muestra. En virtud de su menor longitud de onda, los electrones distinguen características/detalles más finos de los materiales (UI-Hamid, 2018). Este equipo, puede ampliar los objetos hasta un millón de veces su tamaño original y puede resolver características de dimensiones inferiores a 1 nm y medir el tamaño de partícula. Asimismo, la interacción del haz de electrones con la muestra emite rayos X con una energía única que puede detectarse para determinar la composición del material examinado (Jia et al., 2007).

2.10. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva que permite caracterizar materiales cristalinos (Welzel et al., 2005). Proporciona información sobre las estructuras, las fases, las orientaciones cristalinas preferidas (textura), además de otros parámetros estructurales, como el tamaño medio del grano, la cristalinidad, la deformación y los defectos del cristal. Esta información se recaba por los picos de difracción de rayos X que se producen por la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X, los cuales son dispersados en ángulos específicos desde cada conjunto de planos de red en una muestra. La intensidad de los picos se ven determinada por la distribución de los átomos dentro de la red. Por lo que, el patrón de difracción de rayos X es la huella digital de las disposiciones atómicas periódicas en un determinado material. (Bunaciu et al., 2015).

Capítulo III. Metodología

3.1. Materiales y reactivos de laboratorio

En este apartado se detallan las características de los materiales y reactivos de laboratorio a utilizar para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

- a) Quitosano: 500 (CH, grado de desacetilación del 83% Sigma-Aldrich)
 - b) Quitina: β (1-4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa (presentación copo grueso), %DA ($\geq 95\%$), alto peso molecular $[(C_8H_{13}NO_5)_n]$ CAS: 1398-61-4, Sigma –Aldrich.
 - c) Alcohol polivinílico (PVA)
 - d) Hidróxido de sodio en perlas: CAS:1310-73-2, Macron Fine Chemicals.
 - e) Ácido acético: (CH₃COOH) marca J.T. Buker con 99.9% de pureza
 - f) Agua desionizada: de alta pureza. Resistividad= 18.2 M Ω ·cm y COV (compuestos orgánicos volátiles) ≤ 5 μ g/L conductividad de 0.055 μ S/cm. El agua desionizada se empleó inmediatamente después de su obtención.
 - g) Parrilla con agitación magnética
- Cristalería: vaso de precipitado (250 ml, 1 L), cajas Petri. varilla de agitación

3.1.1. Obtención de disolventes

La preparación de los disolventes y soluciones se realizó en la camara de extracción para el correcto uso de los reactivos, además los materiales de laboratorio se lavaron antes y después de cada uno de sus usos, esto con el objetivo de evitar contaminaciones de los solventes y soluciones. La agitación para cada uno de los casos se empleó un agitador magnético.

- a) Ácido acético al 70%

Con ayuda de la probeta graduada se miden 30 ml de agua deshionizada, posteriormente se depositaron en un matraz aforado de 100 ml, se afora con ácido acético. Se etiqueto y se dejó reposar durante una hora para garantizar la homogeneidad del disolvente y poder ser utilizado.

- b) Ácido acético al 90%

Se utilizó la probeta graduada para medir 10 ml de agua deshionizada, posteriormente se depositaron en un matraz aforado de 100 ml, se afora con ácido acético. Se etiqueto y se

dejó reposar durante una hora para garantizar la homogeneidad del disolvente y poder ser utilizado.

c) Ácido clorhídrico

En la probeta graduada se miden 90 ml de agua deshionizada, posteriormente se depositan en un matraz aforado de 100 ml, se afora con ácido clorhídrico. Se etiqueta y se deja reposar durante una hora para garantizar la homogeneidad del disolvente y poder ser utilizado.

d) Alcohol polivinílico 10%p/v

Con el objetivo de mejorar la conductividad eléctrica de la solución que se electrohilo, se empleó alcohol polivinílico (PVA) al 10%p/v. Para ello con ayuda de una probeta graduada se midieron 100 ml de agua deshionizada, los cuales se depositaron en un matraz Erlenmeyer junto con un agitador magnético y se colocó en una parrilla con agitación magnética a 60 °C y 600 rpm, una vez alcanzada la temperatura se agregaron gradualmente los 10 g de PVA y se tapó el matraz Erlenmeyer con ayuda de papel parafilm para mantenerse en contacto durante 3 h a temperatura y agitación constante, pasado el tiempo la solución estuvo lista para su uso posterior (Niragire, et al., 2022).

e) Solución de NaOH al 50% p/v.

Esta preparó disolviendo 50g en 100 mL de agua destilada, posterior a una hora de reacción de exotérmica, la solución quedó lista para ser empleada.

3.2 Solución de Quitosano para el proceso de electrohilado y vaciado en placa

a) Pre-hidrólisis básica del quitosano para reducir el peso molecular. Para llevar a cabo este proceso, se formó una solución de quitosano/NaOH (1 g/25 mL) empleado la solución de NaOH al 50% p/v. Esta solución se dejó a 95 °C durante 48 h bajo agitación constante.

b) Recuperación del quitosano pre-hidrolizado. La solución de la prehidrólisis fue centrifugada para retirar el exceso de NaOH. El material sólido depositado en el fondo del tubo de ensaye es recuperado y mediante la adición de una solución de ácido acético al 70%

es neutralizado. La solución es nuevamente centrifugada y el sólido recuperado es colocado dentro de un horno a 60°C durante 16 h hasta llegar a peso constante (libre de solvente). (Homayoni et al., 2009),

c). Disolución de quitosano al 5% p/v en medio ácido, pH=2. El quitosano hidrolizado previamente es disuelto al 5%p/v en AcOH al 90%, disolviendo 5g en 100 mL de AcOH. La solución anterior se deja durante 12 h bajo agitación constante a temperatura ambiente.

d). Preparación de la solución conductora de quitosano para el electrohilado y vaciado en placa. La solución ácida de quitosano se disuelve en PVA (10 %p/v). Este producto se deja 1 h bajo agitación constante a temperatura ambiente. La relación empleada fue de: 30 mL Quitosano al 5%p/v con 70 mL de PVA al 10%p/v. De esta manera se obtiene las soluciones para los proceso de formación de membrana y película (Niragire, et al., 2022)

3.3. Membranas nanoestructurada de Quitosano por Electrohilado (MNQt)

El proceso de electrohilado para la obtención de la MNQt se llevó a cabo a temperatura ambiente con una humedad relativa del 60% y para lo cual se emplearon las siguientes condiciones de trabajo: diámetro de la punta de la jeringa de 0.7 mm, la distancia punta-colector de la fibra 17 cm, la velocidad de alimentación, 8×10^{-3} mg/h (1.6 mm³/h) y voltaje de 17 Kv. Se empleó un recolector de placa de 30x30 cm, la cual se mantuvo fija durante el proceso de obtención de las membranas. (Homayoni et al., 2009)

3.4 Película de Quitosano por vaciado en placa (PQt)

Para obtener la PQt del mismo espesor que la MNQt. 20 ml de la solución conductora se depositaron en una caja petri para ser secada hasta peso constante a condiciones ambiente (25 °C) por 48 h, pasado el tiempo se introducirá a un horno marca Isotemp Vacuum, para ser secada a 60 °C durante 4 h con el fin de retirar los excesos de solvente y humedad, para su posterior caracterización. (Castro García & Vásquez García, 2020)

3.5. Membrana nanoestructurada de quitina (MNQ)

a) Pre-hidrólisis ácida de quitina para promover la disolución: inicialmente se homogenizo el tamaño de partícula a un tamiz de 10 micras. Posteriormente se hidrolizó con ácido clorhídrico al 10%v/v durante 12 horas a temperatura ambiente, finalizado el tiempo se centrifugó a 4000 rpm durante 15 min, para posteriormente el precipitado se lavó con agua destilada y centrifugar

b) Disolución de quitina al 3%p/v: la quitina resultante se disolvió en agua desionizada durante 1 h y a temperatura ambiente (Zhong, et al., 2020).

c). Preparación de la solución conductora de quitina para electrohilado: la solución de quitina al 3%p/v se mezcló con PVA al 10% p/v a relaciones volumen de 1:7, 2:7, 3:7 respectivamente durante 1 h a agitación constante y temperatura ambiente. Para así proseguir a electrohilar de acuerdo a los parámetros descritos en el punto 3.3.

3.6. Membrana nanoestructurada de quitosano reforzada con quitina por electrohilado unidireccional (MNQt/Q)

La solución de quitina que se decidió emplear del punto 3.3 se mezcló con la solución de quitosano derivada del punto 3.2, a relación volumen de; 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 y 0:100, durante una hora a temperatura ambiente y agitación constante. Para así proseguir a electrohilar de acuerdo a los mencionados anteriormente.

3.7. Caracterización de Membranas

3.7.1. Propiedades Estructurales

3.7.1.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-RMN)

El análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se llevó a cabo a temperatura y presión estándar en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 400 (Figura 5) con un rango de onda de 550 a 4000 cm^{-1} y 4 escaneos por medio de reflectancia total atenuada (ATR). Esta caracterización permitió estudiar los grupos funcionales del quitosano sin tratar, quitosano hidrolizado, nanofibras y película de quitosano.



Figura 5. Espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 400.

3.7.1.2. Difracción por Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se llevó a cabo en difractómetro Bruker D8 Advance (Figura 6) con óptica primaria de espejo de Göbel y detector de centello. Operando con un generador de $\text{Cu-K}\alpha = 1.540\text{ \AA}$; a 40 KV y 50 mA , rejilla de apertura de 1 mm , ángulo de incidencia $\Theta = 1^\circ$ y un barrido Locked Coupled en 2Θ en el rango de $[5^\circ\text{-}50^\circ]$ a un paso de $0.02^\circ/\text{s}$.



Figura 6. Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance.

3.7.2. Propiedad de hidrofiliidad/hidrofobicidad

La hidrofobicidad se realizó con un goniómetro (Figura 7), midiendo el ángulo de contacto. La medición del ángulo de contacto se realizó a temperatura ambiente e inmediatamente después de que la gota de agua colocada en la superficie de la muestra. Se realizaron tres mediciones para cada caso empleando el software Image J para así obtener el valor medio de la medición.



Figura 7. Goniómetro.

3.7.3. Propiedades térmicas

3.7.3.1. Análisis Termogravimétrico (TGA/DSC)

Para determinar el cambio en las propiedades térmicas de las membranas y las películas, se utilizó el equipo STA 449, F3 Júpiter (Figura 8). Se ocupó un peso aproximado de 10 mg de muestra que fue colocada en un crisol de aluminio con tapa perforada para la obtención de los termogramas, a una atmósfera inerte de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min. en un rango de temperatura de 30 a 590 °C.



Figura 8. Equipo STA 449, F3 Júpiter.

3.7.4. Propiedades morfológicas

3.7.4.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL, JSM-7600F (Figura 9) equipado con EDS, que con un haz de electrones da una imagen ampliada de la superficie de muestras bajo una presión de vacío de 1×10^{-5} Pa. Antes de obtener de las micrografías, las muestras se recubrieron con una capa delgada de cobre mediante sputtering para aumentar la conductividad, evitar la acumulación de carga y la degradación de la muestra, y lograr mejor resolución en las imágenes de las membranas y la película.



Figura 9. MEB adaptado a un EDS marca JEOL, modelo JSM-7600F.

3.7.5. Diagrama de flujo de la metodología

En la Figura 10, se presenta la metodología empleada en este trabajo, donde MNQt representa la membrana de quitosano electrohilado y PQt la película de quitosano obtenida por evaporación del solvente o casting.

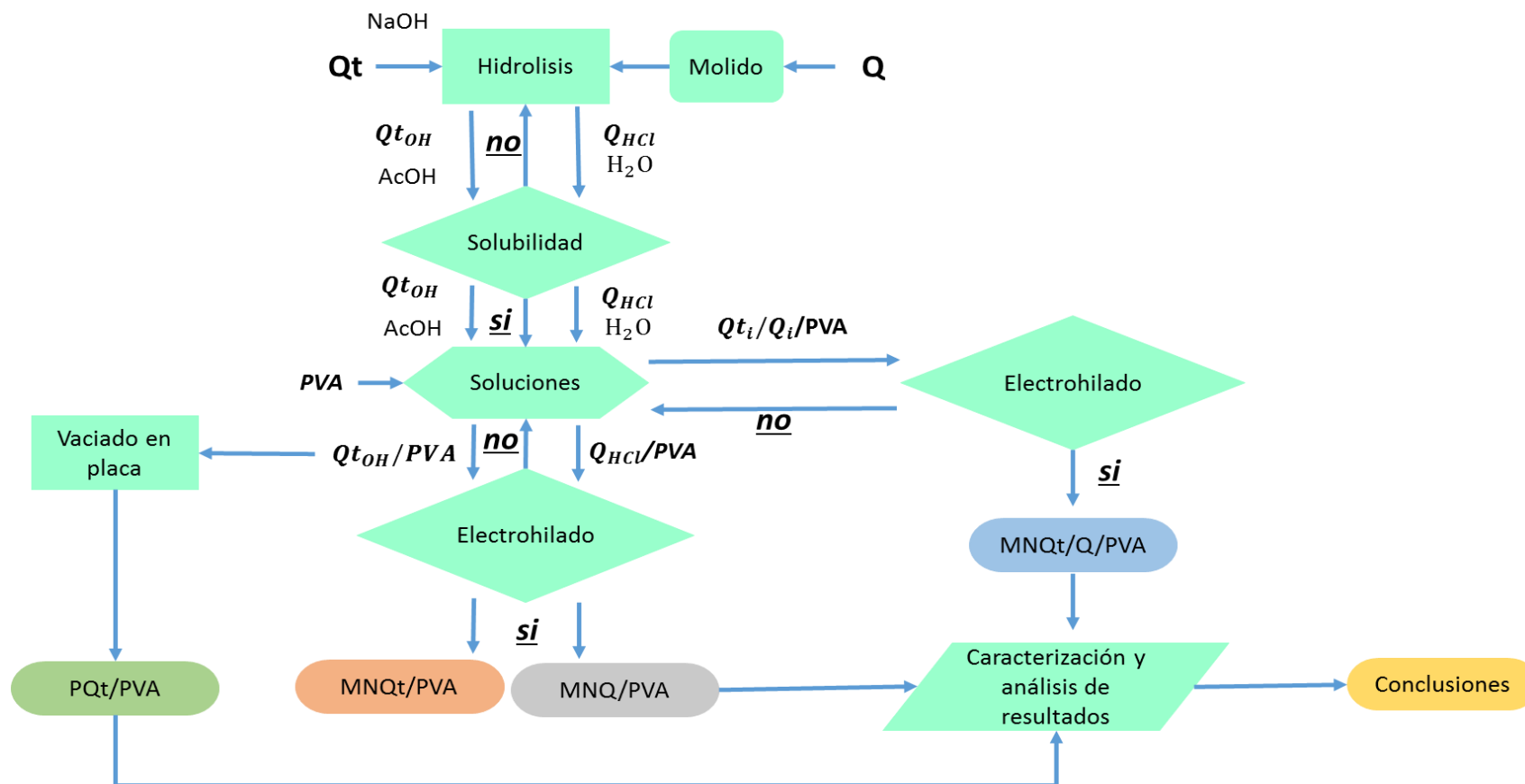


Figura 10. Diagrama de flujo de la metodología empleada.

Capítulo IV. Resultados y discusiones

4.1. Membrana nanoestructurada (MNQt) y película de quitosano (PQt)

4.1.1. Comparación visual MNQt vs PQt

La Figura 11 se muestra fotografías del polvo de quitosano (Qt), y la membrana nanoestructurada de quitosano obtenida por electrohilado (MNQt) y la película de quitosano obtenida por vaciado en placa (PQt).

Ambas la MNQt y PQt adquieren una forma circular en función de la caja petri en donde fue secada y presentan una superficie lisa y sin fisuras. La MNQt es más transparente, menos opaca (más amorfa) y más blanca que la PQt, por su parte la PQt presentó un color amarillo claro similar al del Qt. Esta diferencia en apariencia y transparencia se debe a la lenta evaporación del solvente durante el proceso de secado de la PQt, lo que permite una mayor organización cristalina de las moléculas de quitosano.



Figura 11. Membrana de quitosano (MNQt) quitosano (Qt) y película de quitosano (PQt).

4.1.2. Propiedades estructurales

4.1.2.1. Caracterización FTIR-ATR de: QtH, PVA, MNQt y PQt

La Figura 12 muestra los espectros FTIR del quitosano puro (Qt), quitosano hidrolizado (QtH) y alcohol polivinílico (PVA). En el espectro del Qt, se observa una banda intensa en las regiones 3355 y 3287 cm^{-1} , debido a los enlaces de los grupos N-H y O-H. La señal a 2878 cm^{-1} se atribuye a los enlaces C-H. Las señales a 1648 y 1374 cm^{-1} se asocian al grupo C=O de la amina I y al estiramiento C-N de la amina III, respectivamente, donde la banda a 1555 cm^{-1} se debe a la deflexión N-H de la amina primaria (Malm & Liceaga, 2021) (Zam, et al., 2021).

El QtH muestra una banda de absorción del enlace glucosídico C-O-C en la región de los 1020 cm^{-1} , que se desplaza ligeramente hacia la izquierda debido a la ruptura de este enlace, por el tratamiento alcalino al que se sometió el quitosano, formando más grupos OH's, lo cual se confirma con la banda de absorción en los 3155 cm^{-1} que corresponde a la vibración del CO-O. El PVA muestra una banda ancha en el rango de 3300 a 3500 cm^{-1} para las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H y C-H. Además, presenta una banda de absorción en 1433 cm^{-1} por la flexión del grupo hidroxilo O-H y otra a 1095 cm^{-1} por el estiramiento del enlace -C-O del alcohol secundario (Elashry, et al., 2022) (Abral, et al., 2020). La Tabla 1 muestra las señales de absorbancia de los espectros FTIR de la Figura 11.

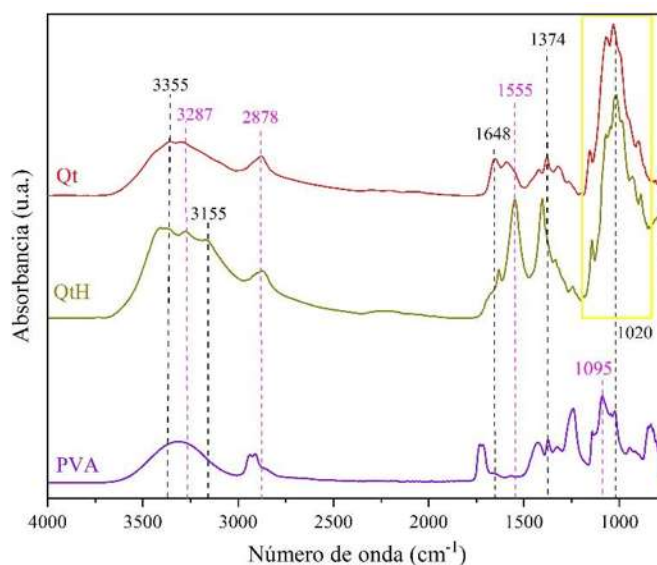


Figura 12. FTIR-ATR de quitosano (Qt), quitosano hidrolizado (QtH) y alcohol polivinílico (PVA).

Tabla 1. Bandas de absorbancia de los espectros infrarrojos de Qt, QtH y PVA.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Enlace
3355	Hidroxilo	O-H
3287	Amina	N-H
3155	Amina	N-H
2878	C-H	C-H
1648	Carbonilo	C=O
1555	Amina	N-H
1433	Hidroxilo	O-H
1374	Amina	C-N
1095	Cetona	-C-O
1020	Glucosídico	C-O-C

La Figura 13 muestra el comparativo de los FTIR-ATR de la MNQt y PQt. La MNQt presenta bandas de absorción de los enlaces O-H, NH₂, en la región 3355-3287 cm⁻¹ de mayor intensidad (picos más alargados) que la PQt, lo que indica que los grupos funcionales de la MNQT tienen movimientos menos restringidos. El quitosano y el PVA se unen de manera intermolecular debido a los enlaces –OH...HO, se logran mantener las bandas de absorción correspondientes a los grupos hidroxilo y amina característicos del quitosano, lo cual indicaría que su actividad de retención de contaminantes no se ve afectada (Niragire, et al., 2022) (Cay, et al., 2014) (Naveen Kumar, et al., 2010).

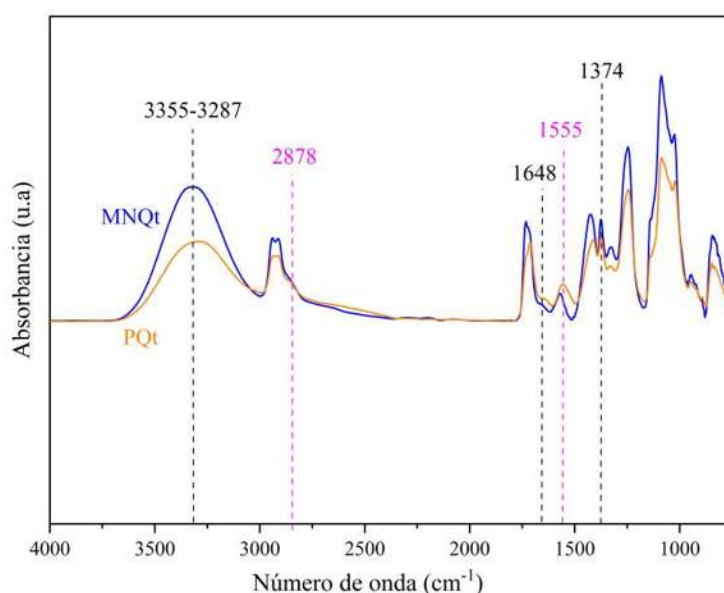


Figura 13. FTIR-ATR de membrana nanoestructurada de quitosano (MNQt) y película de quitosano (PQt).

4.1.2.2. Caracterización DRX de: Qt, QtH, PVA, MNQt y PQt

La Figura 14 muestra el difractograma DRX del Qt, QtH y PVA. Respecto al Qt, el QtH tiene un mayor ordenamiento, con dos difracción mayores a 9.6° y a 19.9° , causado por los planos (020) y (110), respectivamente (Loelovich, 2014) (Byung, et al., 2004). Además QtH, muestra dos difracciones a 22.5° y 29.2° , atribuidas a un mayor ordenamiento macromolecular. De manera particular, el PVA, es policristalino con varios picos de difracción, el más intenso a 20° (Elashry, et al., 2022) (Niragire, et al., 2022).

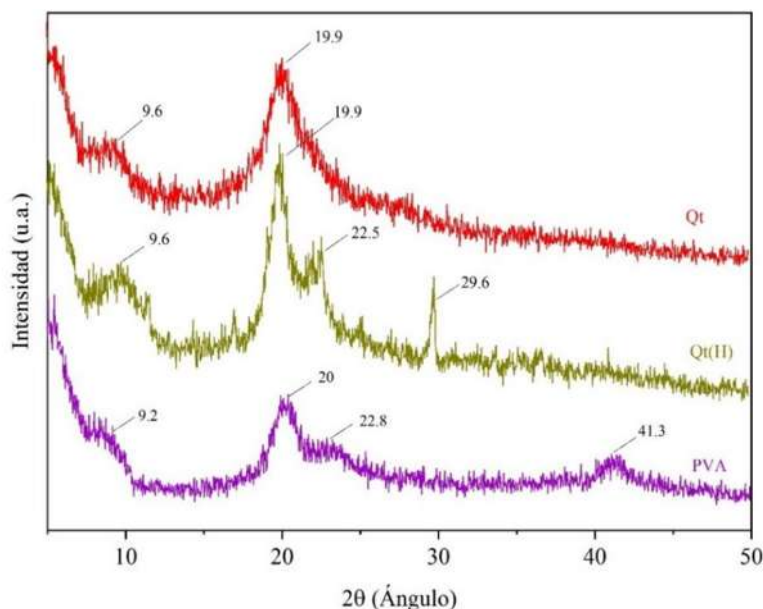


Figura14. DRX de Qt, QtH y PVA.

La Figura 15 muestra el difractograma de la MNQt y de la PQt. Respecto a la PQt, la MNQt es más amorfa, con un pico de menor intensidad a 19.9° . Adicionalmente se encontró que la mezcla de quitosano/PVA es más homogénea para el caso de la MNQt que con respecto a la PQt ya que a los 41.3° se presenta una ligera difracción para la PQt característica del PVA. Los resultados indican que el quitosano interacciona con el PVA mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del PVA y los grupos amino o hidroxilo del quitosano. Si no hubiera dicha interacción, o ésta fuera débil entre las moléculas de quitosano y PVA, cada componente tendría su propia región cristalina en la MNQt y la PQt (Costa-Junior et al., 2009) (Tripathi et al. 2009) (Zhang et al. 2007).

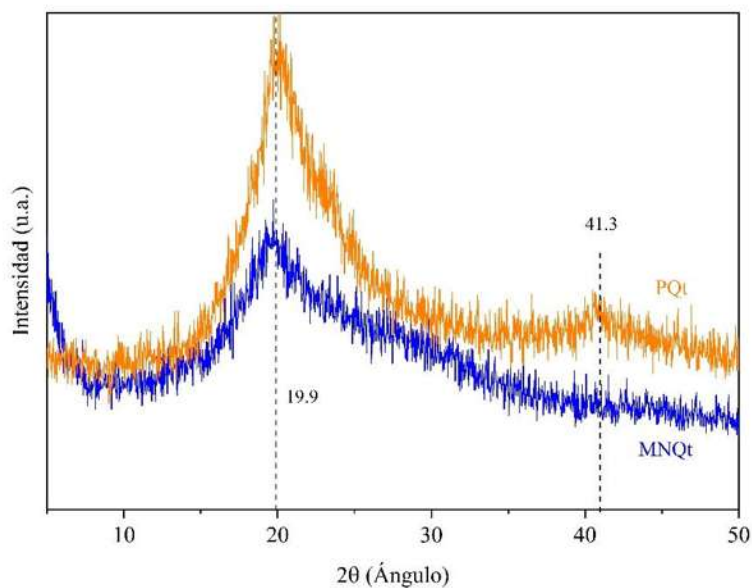


Figura 15. DRX de MNQt y PQt.

4.1.3. Propiedad de hidrofiliicidad/hidrofobicidad de la MNQt y PQt

La Figura 16 muestra la diferencia en el ángulo de contacto entre la MNQt y la PQt, pasando de 55° en la MNQt a 72° en la PQt. El menor ángulo de contacto de MNQt indica que esta muestra tiene una mayor hidrofiliicidad superficial. Así, la MNQt exhibe una mayor exposición superficial de grupos polares -OH y -NH₂ respecto a la PQt.

De acuerdo al análisis FT-IR, aunque PQt, presenta una mayor concentración de grupos OH's respecto a MNQt, estos no están dispuestos sobre la superficie, como si los presenta MNQt. Así puede considerarse que los grupos polares como O-H y NH₂ del quitosano en PQt están al interior de la película interaccionando formando enlaces intermoleculares muy asociados (banda ancha del -OH del FT-IR, Figura 13).

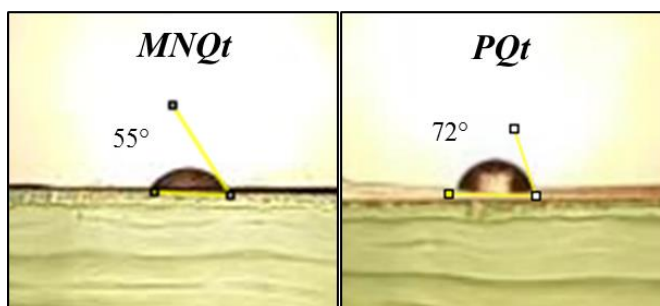


Figura 16. Ángulo de contacto al agua de la membrana nanoestructurada de quitosano (MNQt) y la película de quitosano (PQt).

4.1.4. Propiedades térmicas

4.1.4.1. Análisis termogravimétrico TGA/DSC de Qt, QtH, PVA

La Figura 17 muestra los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) y su primera derivada (DTG), para las muestras de Qt, QtH y PVA, mostrando tres regiones perdidas de peso como se detalla en la Tabla 2. La primera región, entre 50-150 °C, se relaciona con la pérdida de agua y compuestos volátiles, mientras la segunda región, entre 200-400 °C, está asociada con las escisiones en las cadenas poliméricas, denominados eventos de descomposición y finalmente, la tercera región, entre 400-550 °C se debe a los eventos de descomposición completa de los orgánicos residuales (Bizarria, et al., 2014) (Tonmoy, et al., 2022).

Como se observa en la Figura 17, solo Qt y QtH muestran pérdidas de peso en la primera región (50-150 °C) con máximos de 70 y 91 °C respectivamente. Posteriormente, en la segunda región (200-400 °C), Qt, QtH y PVA exhibe una disminución de peso con máximos de 277, 302 y 335 °C respectivamente. Finalmente, en la tercera región, solo PVA muestran pérdidas de peso, con tres valores máximos a 425, 433 y 450 °C.

En la segunda región, se observa que el QtH (277 °C) muestra una resistencia térmica menor que el Qt (302 °C), con una diferencia de 25 °C. Este descenso de temperatura se atribuye al proceso de hidrólisis al que se sometió el quitosano. La hidrólisis implica la fragmentación de las cadenas poliméricas, lo que resulta en una disminución del peso molecular y, por consiguiente, de la resistencia térmica del material. Este fenómeno coincide con el aumento en la concentración de quitosano disuelto en la solución de ácido acético (Niragire, et al., 2022). En esta misma región, se evidencia la mayor resistencia térmica exhibida por el PVA; el cual en la tercera región muestra la alta pérdida de peso por los orgánicos residuales (Niragire, et al., 2022).

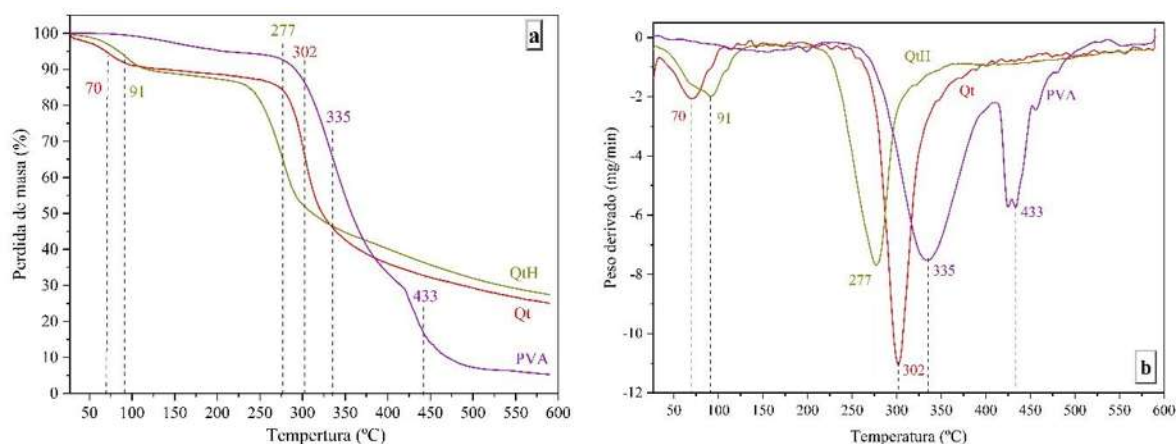


Figura 17. a) TGA y b) DTG de quitosano (Qt), quitosano hidrolizado (QtH) y PVA.

Tabla 2 Datos de TGA para Qt, QtH y PVA

Muestra	Región 1 50 a 150 °C	Región 2 200 a 400 °C	Región 3 400 a 550°C	Masa residual
	% Pérdida de peso			% Peso
Qt	8.23	52.78	-	25.02
QtH	12.33	60.23	-	27.44
PVA	-	67.54	27.22	5.24

Los resultados del análisis DSC de Qt y QtH, presentados en la Figura 18, muestran eventos endotérmicos entre 30-200 °C, atribuidos a la eliminación de agua asociada a los grupos hidrófilos del polímero (El-Hefian, et al., 2010) (Bizarria, et al., 2014). En la segunda región, de 201-400 °C, se observan transiciones por la degradación de la parte amorfa de Qt y QtH, manifestándose como flujos exotérmicos con valores de liberación de energía de 1887 J/g y 1344 J/g, respectivamente, siendo menor el valor de la energía para el caso del QtH debido a que el proceso de hidrolisis que como se apreció en el TGA de la figura 17 presenta una temperatura de degradación menor. Este comportamiento se pueden atribuir al proceso de disociación del enlace de hidrógeno intercadena del quitosano, que se forma fuertemente entre los grupos funcionales -NH₂ y -OH (El-Hefian, et al., 2010) (Nam, et al., 2010).

Para el PVA, se observan tres reacciones endotérmicas superpuestas durante su rápida fusión y descomposición. El calor total de degradación es de 957.4 J/ g de 196 a los 433 °C. A demás, a 470 °C se presenta un pico exotérmico de 68.38 J/g, la cual es atribuida a la degradación de los subproductos que se forman debido a la degradación del PVA (Mukherjee, 2009).

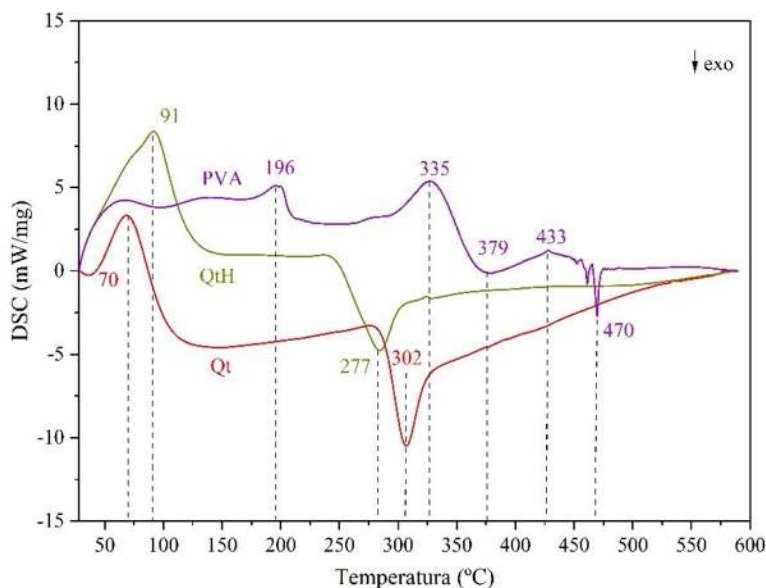


Figura 18. DSC de quitosano (Q), quitosano hidrolizado (QtH) y PVA.

4.1.4.2. Análisis termogravimétrico TGA/DSC de la MNQt y PQt

Las Figuras 19a y 19b muestran los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) y la derivada térmica (DTG) para MNQt y PQt. Estos datos se complementan con los porcentajes de pérdida de peso indicados en la Tabla 3 para cada muestra.

De acuerdo al DTG, existen tres regiones de pérdida de peso observadas en el termograma de la Figura 17. En la primera región de 50 a 200 °C, la MNQt y la PQt presentan pérdidas de 6.06% y 16.51 % a 57 y 171 °C respectivamente, siendo mayor para PQt, dichas pérdidas están relacionada con la pérdida de agua y compuestos volátiles (Bizarria, et al., 2014) (Tonmoy, et al., 2022). En la segunda región de 200 a 400 °C, la MNQt y la PQt muestran pérdidas de peso con máximos a 318 y 331 °C, respectivamente, siendo mayor para MNQt, con un 62.76 % y está vinculada con las escisiones en las cadenas poliméricas, dando eventos de descomposición (Niragire, et al., 2022). Una tercera región de 400 a 500 °C, la MNQt y la PQt, presentan pérdidas de peso con máximos a 436 °C respectivamente, siendo ligeramente mayor para PQt, con un 25.96 %, donde la PQt prolonga su estancia de descomposición, dando en una serie de pequeños picos cercanos a los 436 °C, que de acuerdo al termograma del PVA es atribuida a la degradación de los subproductos debido a la degradación (Niragire, et al., 2022).

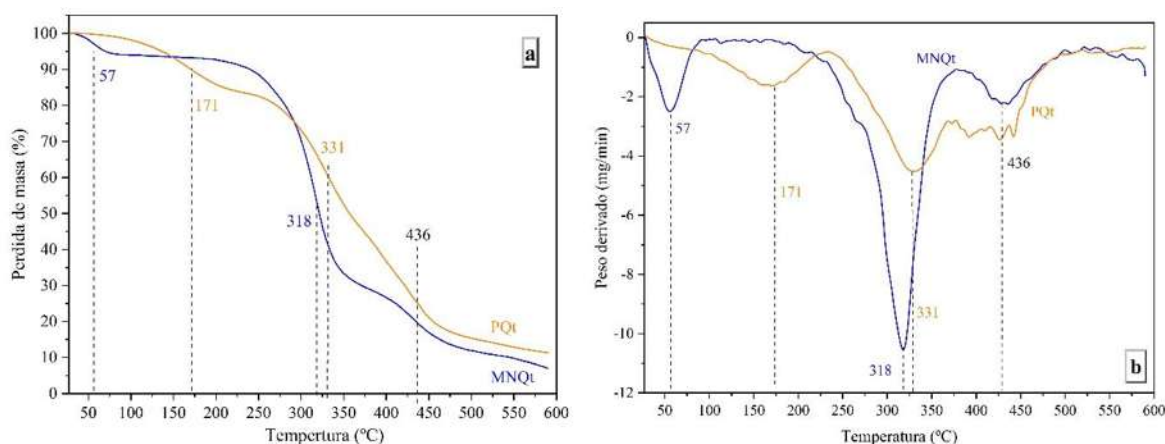


Figura 19. a) TGA y b) DTG de la membrana nanoestructurada de quitosano (MNQt), película de quitosano (PQt).

Tabla 3. Datos de DTG para la MNQt, PQt

Muestra	Región 1 50 a 200 °C	Región 2 200 a 400 °C	Región 3 400 a 500 °C	Masa residual
	% Pérdida de peso			% Peso
MNQt	6.06	62.76	24.19	6.99
PQt	16.51	46.22	25.96	11.31

De acuerdo al resultado DSC mostrados en la Figura 20, MNQt presenta eventos endotérmicos en la primera región de 30-200 ° C, debido a la eliminación de solventes residuales como el agua y ácido acético (El-Hefian, et al., 2010) (Bizarria, et al., 2014).

En la segunda región de 200-400 °C, para la MNQt existe la presencia de un flujo exotérmico y endotérmico con una energía de 27.62 y 349.4 J/g respectivamente, debido tanto a la degradación del quitosano como a la fusión de la parte cristalina del PVA (Nam, et al., 2010) (Niragire, et al., 2022).

En la segunda región de 200-400 °C, para la PQt existen transiciones de segundo orden por la fusión de los segmentos cristalinos, dando flujos endotérmicos con una energía de 454.8 J/g, permitiendo suponer que existe un agrupamiento más ordenado en la PQt que en la MNQt. De esta manera se tiene el electrohilado formó un material más amorfo (MNQt) y el vaciado (PQt) un material más cristalino.

En la tercera región de 400 a 55° °C, a 436 °C la MNQt y la PQt presentan un comportamiento endotérmico con un valor promedio de energía de 236.25 J/g. Esto está de

acuerdo a la Figura 17, que indican que esta señal corresponde a la degradación de los subproductos formados de la degradación del PVA (Niragire, et al., 2022).

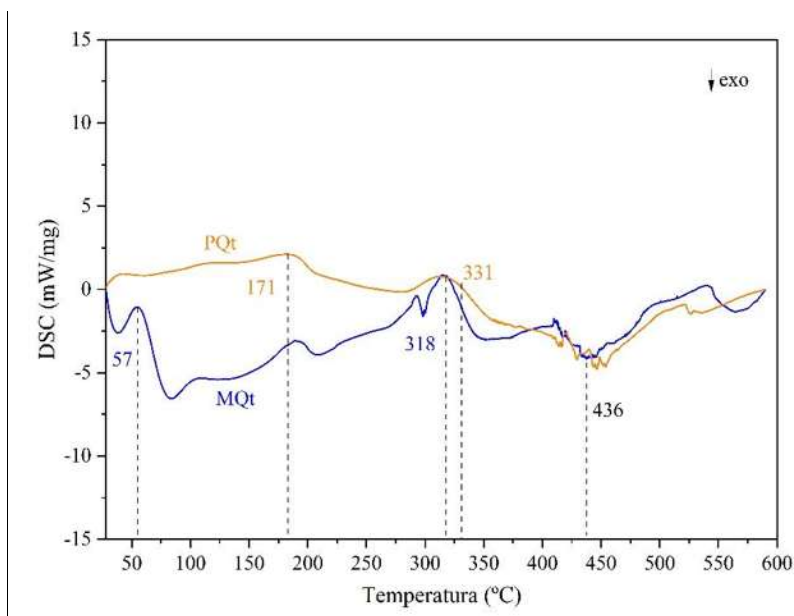


Figura 20. DSC de la membrana nanoestructurada de quitosano (MNQt), película de quitosano (PQt).

4.1.5. Propiedades morfológicas

4.1.5.1. Microscopia electrónica de Barrido (MEB) Qt y QtH

La Figura 21 muestran micrografías por MEB del quitosano comercial, y del QtH. Siendo el primeros fibrilar mientras que el segundo revela estructuras contraídas y polifórmicas debido al fraccionamiento causado por la hidrólisis alcalina.

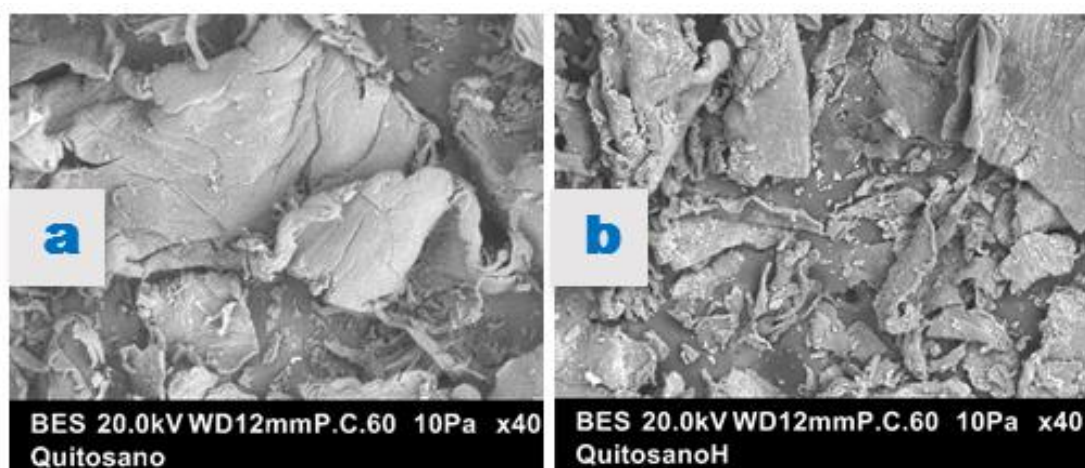


Figura 21. MEB de (a) Quitosano comercial, Qt y (b) quitosano hidrolizado, QtH .

4.1.5.2. Microscopia electrónica de Barrido (MEB) MNQt y PQt

Figura 22 muestra la superficie de la MNQt y PQt. La superficie de la MNQt es rugosa y uniforme por la distribución del hilado, mientras la superficie de la PQt es más homogénea y lisa, ya que el vaciado en placa promueve la cristalinidad. Esto coincide con los resultados DSC y DRX, donde la MNQt presenta una estructura más amorfa respecto a la PQt.

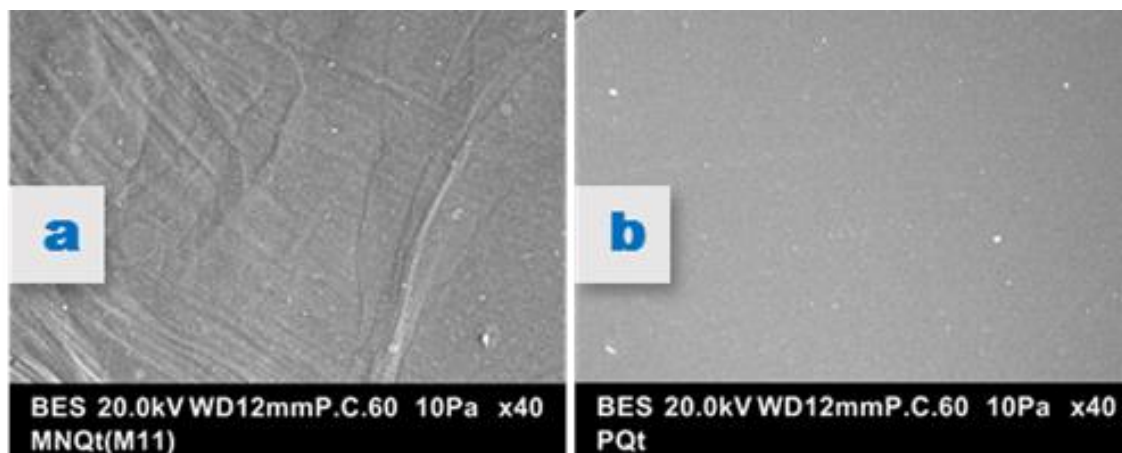


Figura 22. Imágenes MEB de: (a) MNQt y (b) PQt.

Figura 23 muestra que las fibras de las MNQt están sin ordenamiento y con diámetros promedios de 275 nm y con pocas “perlas” debido a la discontinuidad del proceso de electrohilado por acumulación del solvente.

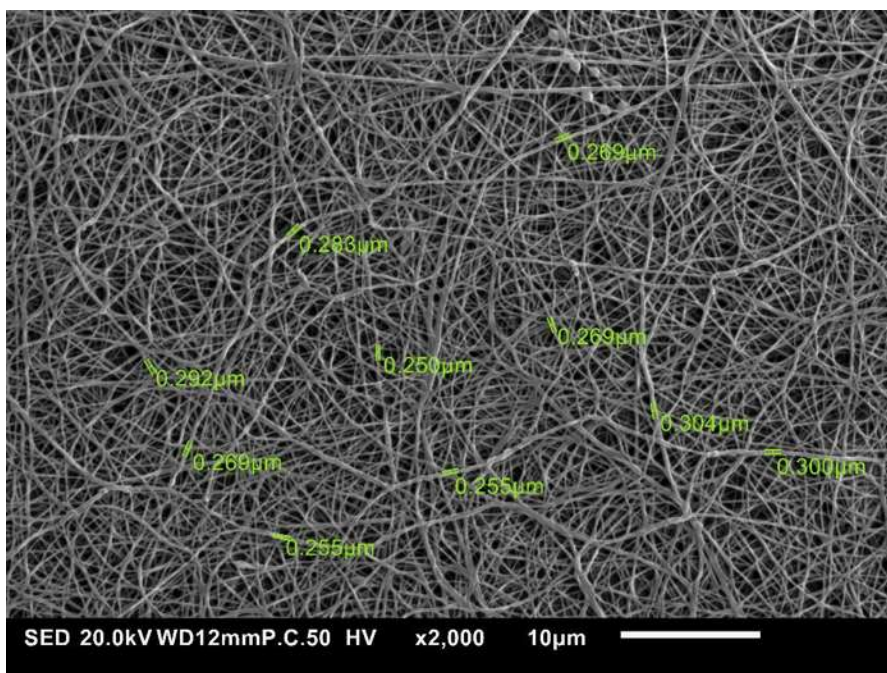


Figura 23. Imagen MEB de la MNQt a 2000x.

4.2. Membrana Nanoestructurada de Quitina

Las membranas nanoestructuradas de quitina obtenidas por electrohilado, a relaciones volumen de 1:7, 2:7, 3:7 de Q al 3%p/v y PVA al 10%p/v fueron nombradas en base a su composición, de acuerdo a la Tabla 4.

Tabla 4. Formulación de las soluciones para la obtención de las MNQ por electrohilado.

Etiqueta	Quitina	PVA
MNQ-1	1	7
MNQ-2	2	7
MNQ-3	3	7

4.2.1. Propiedades estructurales

4.2.1.1. Caracterización FTIR-ATR, quitina comercial vs quitina hidrolizada

La Figura 24, muestra las señales de absorción de los grupos funcionales de la quitina comercial (Q) y de la QH hidrolizada en medio ácido. Ambos espectros presentan una banda de absorción a 3440 cm^{-1} debida a la vibración del enlace O-H correspondiente del grupo -OH, y a 3260 cm^{-1} aparece la vibración del enlace N-H de la amina (Byung, et al., 2004) (Faroki, et al., 2024). En la región de los 2877 cm^{-1} , están las bandas características de los enlaces de los grupos metílicos y metilenos (Byung, et al., 2004). A 1650 cm^{-1} se encuentra la banda de absorción del enlace C=O. Las señales 1618, 1560, 1376, 1308, 1152 y 1069 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de las amidas I, II, y III, y aminas aromáticas, siendo todas de mediana intensidad, excepto la banda de 1069 cm^{-1} para las amidas III (Kaya, et al., 2017). A 1010 cm^{-1} están las bandas de mayor intensidad, para grupos OH, y las señales a 951 y 894 cm^{-1} son bandas agudas de mediana intensidad asignadas al enlace α (1,4), de este tipo de polisacárido, lo cual concuerda con la banda ancha a 3260 cm^{-1} (Faroki, et al., 2024). Estas bandas de absorción se resumen en la Tabla 4. Ambas quitinas no presentan mayores diferencias en las absorciones de sus grupos funcionales, excepto la señal próxima a 3440 cm^{-1} , que indica una cantidad ligeramente mayor de grupos OH's, que corresponden a aquellos asociados a la molécula de H_2O .

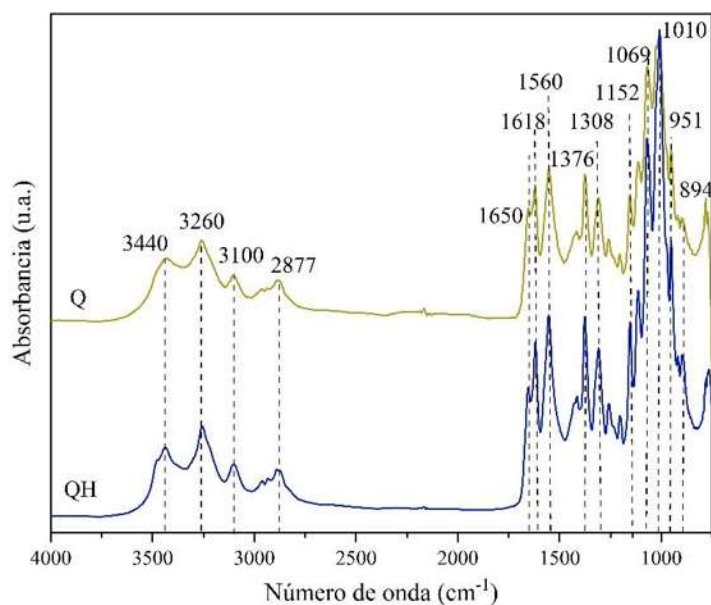


Figura 24. FTIR-ATR de quitina (Q) y quitina hidrolizada (QH).

Tabla 5. Bandas de absorción correspondientes a los espectros infrarrojos de Q y QH

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Enlace
3440	Hidroxilo	O-H
3260	Amina	N-H
3100	Amina	
2877	C-H	C-H
1650	Carbonilo	C=O
1618	Amina I	
1560	Amina II	N-H
1376	Amina III	
1308		
1152		
1010	Glucosílico	C-O-C
951 y 894	$\alpha(1,4)$	O-H

4.2.1.2. Caracterización FTIR-ATR de MNQ

La Figura 25 se muestra el comparativo de los FT-IR de las membranas nanoestructurada de quitina (MNQ) obtenidas por electrohollado, MNQ-1, MNQ-2 y MNQ-3. Se observa que existe la presencia de bandas de absorción en la región 3355 y 3287 cm^{-1} por la tensión de los enlaces de los grupos O-H y N-H, la señal a 2878 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces C-H; mientras las señales a 1648 y 1374 cm^{-1} corresponden al doble enlace C=O de la amina I y al estiramiento C-N de la amina III, respectivamente (Byung, et al., 2004) (Faroki, et al., 2024). Finalmente, la banda de absorción ubicada a 1555 cm^{-1} corresponde a la tensión deflexión del enlace N-H de la amina primaria (Faroki, et al., 2024). La quitina se encuentra en las membranas, lo cual genera una incremento en las bandas de absorción de los grupos amina y carbonillo a 1555 y 1648 cm^{-1} respectivamente, conforme esta aumenta (MNQ-1 > MNQ-2 > MNQ-3). Así, la MNQ-3 puede pormover un mayor reforzamiento de las MNQt, aprovechando mejor las propiedades mecánicas de la quitina.

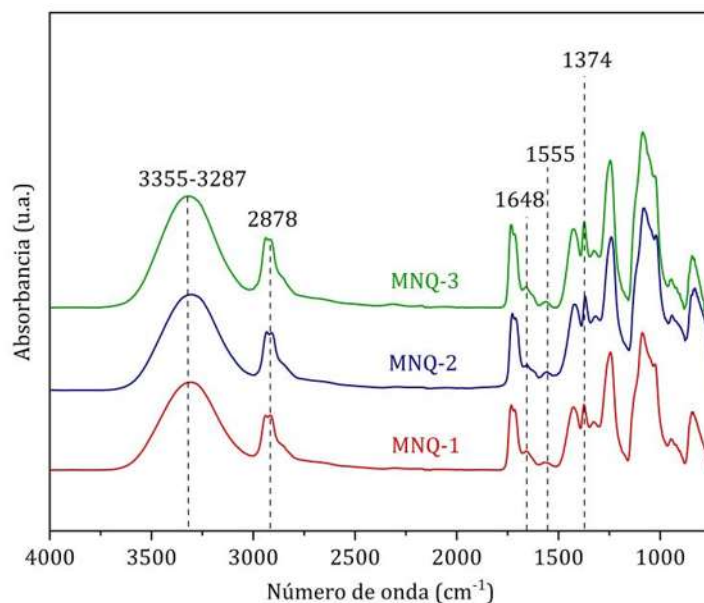


Figura 25. FTIR-ATR de la MNQ-1, MNQ-2 y MNQ-3.

4.2.2. Propiedades morfológicas

4.2.2.1. Microscopia electrónica de Barrido de las MNQ

La Figura 26 muestra las micrografías de las membranas MNQ-1, MNQ-2 y MNQ-3. Al aumentar la concentración de quitina se forman un hilado de mayor desorden y de mayor tamaño de diámetro, por la menor alineación cadenas poliméricas.

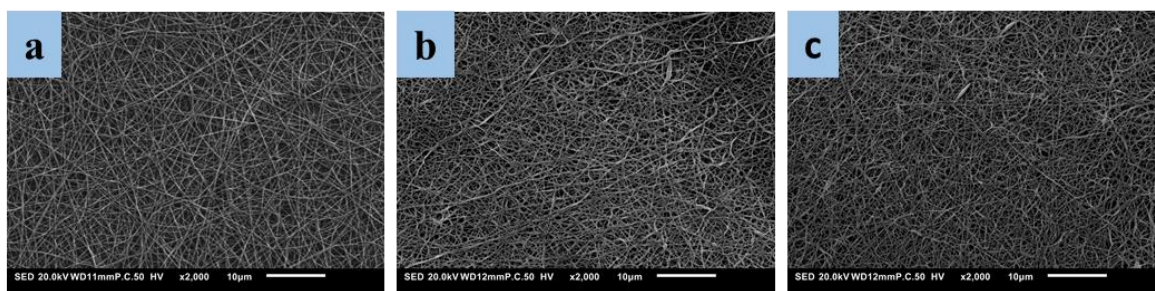


Figura 26. Imágenes MEB a 2000x de las a) MNQ-1, b) MNQ-2 y c) MNQ-3.

4.3. MNQt reforzada con quitina por medio de electrohilado unidireccional

Las membranas obtenidas del proceso experimental mediante el electrohilado unidireccional a partir de las que dieron origen a la MNQt y a la MNQ-3 en relación relaciones de volumen; 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 y 0:100, respectivamente, y nombradas las MNQt, de acuerdo a la siguiente tabla 6.

Tabla 6. Identificación y formulación de las MNQt/Q obtenidas por electrohilado

Etiqueta	MNQt	MNQ-3
MNQt/Q-0	100	00
MNQt/Q-20	80	20
MNQt/Q-40	60	40
MNQt/Q-60	40	60
MNQt/Q-80	20	80
MNQt/Q-100	00	100

4.3.1. Propiedades estructurales

4.3.1.1. Caracterización FTIR-ATR de las MNQt/Q

La Figura 27 muestra los espectros infrarrojos de las membranas comprendidas entre MNQt/Q-0 a MNQt/Q-100. Se observa un aumento en las bandas de absorción en las regiones de $3355\text{--}3287\text{ cm}^{-1}$, 2912 cm^{-1} y 1555 cm^{-1} , atribuidas a los enlaces O-H, C-H y N-H, respectivamente (Niragire, et al., 2022) (Elashry, et al., 2022). Estas bandas aumentan proporcionalmente con la concentración de la solución de quitina, MNQ-3, indicando la presencia creciente de la quitina. El espectro MNQt/Q-40 presenta una mayor intensidad en las regiones de $3355\text{--}3287\text{ cm}^{-1}$ y de la señal a 1555 cm^{-1} atribuido a un mayor número de grupos O-H y N-H, respectivamente.

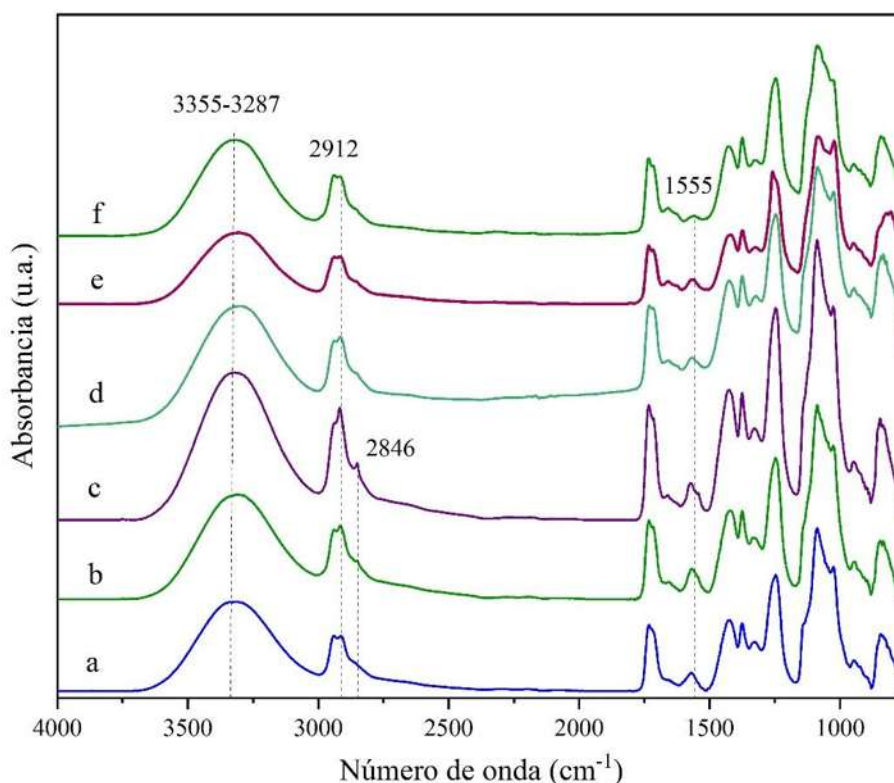


Figura 271. FTIR-ATR de: a) MNQt/Q-0, b) MNQt/Q-20, c) MNQt/Q-40, d) MNQt/Q-60, e) MNQt/Q-80 y MNQt/Q-100

4.3.1.2. Caracterización DRX de Q y MNQt/Q

La Figura 28 presenta el resultado de la difracción de rayos X de la quitina. Como se puede observar existe difracción de mayor intensidad en 9.5° y 19.5° , por otro lado se muestran difracciones de menos intensidad en 12.8° , 22.6° , 35° y 39.5° , dichos resultados concuerda con los presentados por Sáenz y colaboradores en el 2019.

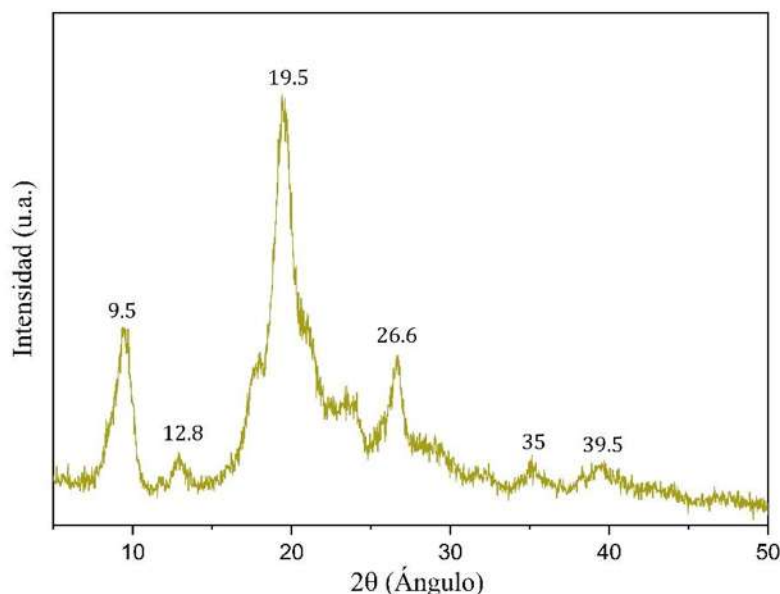


Figura 28. DRX de Quitina.

La Figura 29 muestra el difractograma de las MNQt/Q conformadas los cuales se aprecia que para todos los casos existe solo una difracción a los 19.9° , lo cual indica que la interacción entre quitosano-quitina-alcohol polivinílico es por medio de enlaces de hidrogeno entre los grupos hidroxilo del PVA y los grupos amino o hidroxilo del quitosano y quitina, ya que se no hubiera dicha interacción, o ésta fuera débil, entre las moléculas, cada componente tendría su propia región cristalina en la solución de mezcla (Tripathi et al., 2009) (Zhang et al., 2007).

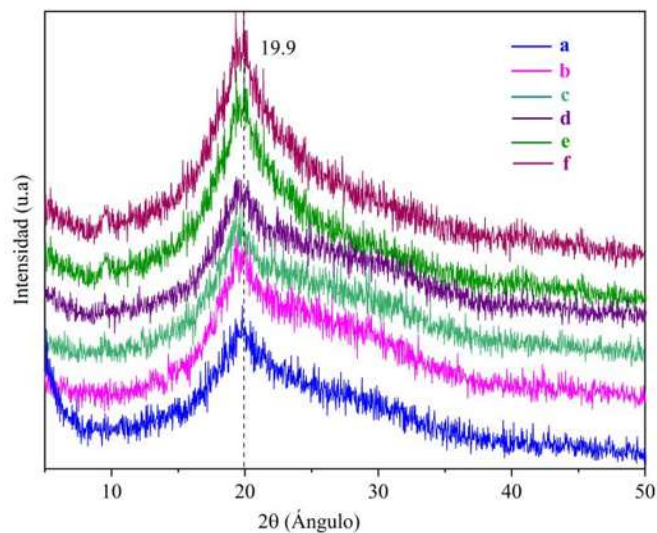


Figura 292. DRX de a) MNQt/Q-0, b) MNQt/Q-20, c) MNQt/Q-40, d) MNQt/Q-60, e) MNQt/Q-80 y MNQt/Q-100

4.3.2. Propiedades térmicas

4.3.1.2. Análisis termogaviométrico TGA de Q

La Figura 30 muestra el termograma TGA y el DTG de la quitina (Q), mostrándose los siguientes eventos térmicos. A los 56°C existe una pérdida de peso de 7.53 % atribuida con la pérdida de humedad (Bizarria, et al., 2014) (Tonmoy, et al., 2022). Por otro lado, la degradación térmica de la quitina sucede a los 345 °C con una pérdida de peso del 68.56 % dando como resultado una masa residual del 3.30 %.

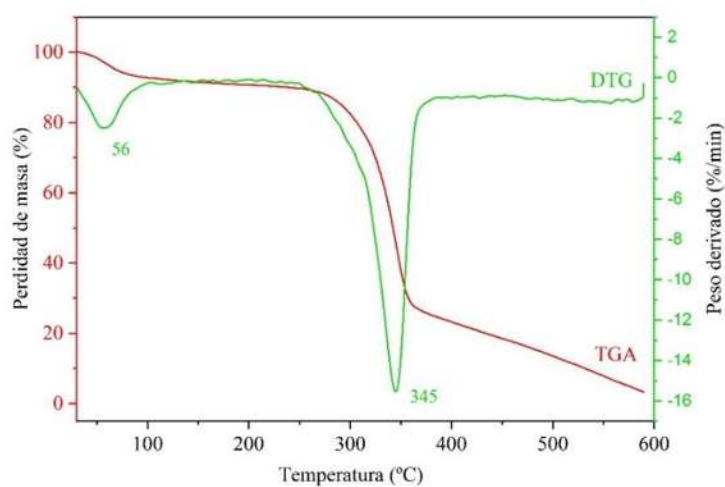


Figura 30. TGA y DTGA de la quitina.

4.3.1.3. Análisis termogravimétrico TGA de las MNQt/Q

La Figura 31 presenta los resultados térmicos de las membranas comprendidas entre MNQt/Q-0 a MNQt/Q-100. Se puede observar que para MNQt/Q-0 y MNQt/Q-100 donde existe solo quitosano y quitina respectivamente, para cada caso las temperaturas de degradación son 318 y 345 °C lo cual comparando con los resultados de la Figura 17 y Figura 30 corresponden a la temperatura de degradación de quitosano y quitina respectivamente, por lo que se concluye que el comportamiento térmico de los polisacáridos no se ve afectado por la transformación a la que fueron sometidos.

Por otro lado para el caso de las MNQt/Q presentan modificaciones en el comportamiento térmico reflejados en la región 2 correspondiente a los eventos de degradación térmica, en dicha región se presentan dos pérdidas de peso una a los 260 °C la cual se atribuye a la degradación del quitosano, mientras la ubicada a los 318 °C es atribuida a la degradación de la quitina, esto debido a que como se puede visualizar en la Tabla 7 en la columna correspondiente a los 260 °C a medida que va en decremento la presencia de quitosano el porcentaje de pérdida de peso disminuye pasando de un 32.14% a un 20.90%. Mientras que a los 318 °C a medida que incrementa la cantidad de quitina el porcentaje de pérdida de peso también aumenta pasando de un 20.79% a un 27.93%. Las anteriores modificaciones térmicas de los polisacáridos son debido a la interacción molecular entre ellos fue por enlaces de hidrogeno, lo que al irse rompiendo térmicamente estos enlaces da paso a la desunión de la quitina/quitosano obteniendo así el comportamiento térmico de las MNQt/Q representando en los eventos de degradación a los 260 y 318 °C (Byung, et al., 2004). Finalmente en la región III las MNQt/Q presentan pérdidas de peso significativa, esto debido que mientras a la temperatura de 335 °C se va degradando térmicamente el PVA se forman subproductos los cuales a los 422 y 480 °C se encuentra su temperatura de descomposición.

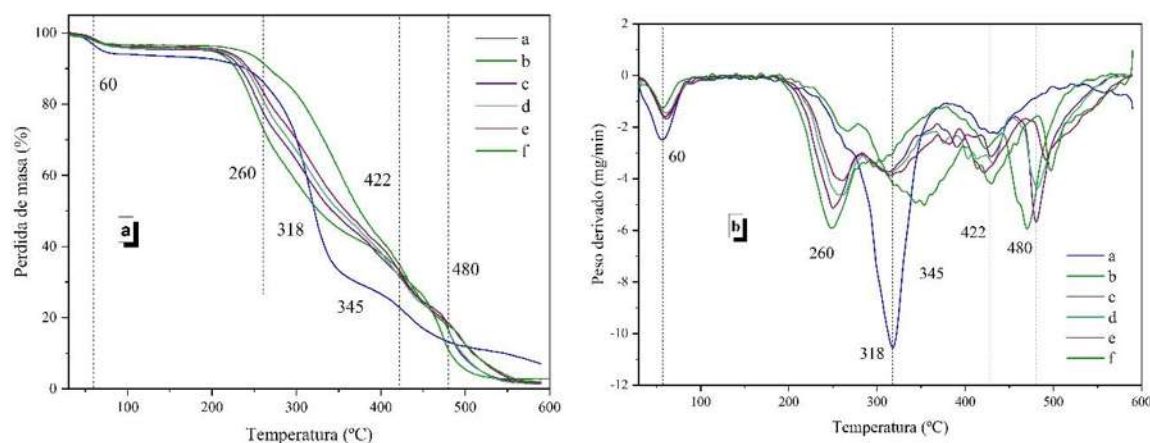


Figura 31. TGA (a) y DTG (b) de: a) MNQt/Q-0, b) MNQt/Q-20, c) MNQt/Q-40, d) MNQt/Q-60, e) MNQt/Q-80 y MNQt/Q-100

Tabla 7. Datos de pérdida de peso de los TGA para la MNQt/Q.

Muestra MNQt:Q	Región 1 30 a 200 °C	Región 2 201 a 400 °C			Región 3 401 a 600 °C	Masa residual
		260 °C	318 °C	345		
	% Pérdida de peso					% Peso
a	6.06		62.76		24.19	6.99
b	3.97	32.14	20.79		40.16	2.84
c	4.25	25.62	21.59		43.11	1.92
d	4.16	23.53	26.06		41.39	1.53
e	3.49	20.90	27.93		43.37	1.50
f	3.12	9.15		45.21	40.89	1.63

4.3.2. Propiedades morfológicas

4.3.2.1. Microscopia electrónica de Barrido de las MNQt/Q

La Figura 32 muestra las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las diferentes membranas nanoestructuradas de quitosano-quitina derivadas de la técnica de electrohilado unidireccional. Se observa que el ordenamiento de las fibras para la formación de la membrana es de manera aleatoria para todos los casos. El emplear las mismas condiciones de trabajo en la técnica de electrohilado para cada una de las soluciones Qt-Q permitió la formación de fibras manométricas continuas con una distribución promedio de diámetro en el intervalo de 250 a 304 nm. Como se ve en la micrografía (a) se tiene un diámetro de fibra promedio de 250 nm en donde la presencia de quitina al 0%, a medida que incrementa la quitina el diámetro de la fibra aumenta hasta un diámetro promedio de 304 nm en donde la presencia de quitina es el 100% como se observa en la micrografía de MNQt/Q-100 .

Considerando lo anterior se atribuye que la morfología de la fibra depende de la cantidad de quitina presente en la solución, ya que al incrementar la presencia de quitina esta se modifica a pensar de someterse a las mismas condiciones de electrohilado, esto debido a que al incrementar el porcentaje de quitina se forma una solución menos homogénea a causa de que la quitina queda en suspensión. La MNQt/Q-40. Se observa que dio como resultado nanofibras lisas, continuas, sin perlas, ni ningún signo de manchas asociadas a depósitos de disolvente en las fibras, esto comparando con (b), (d), (e) que son las que contienen quitosano-quitina.

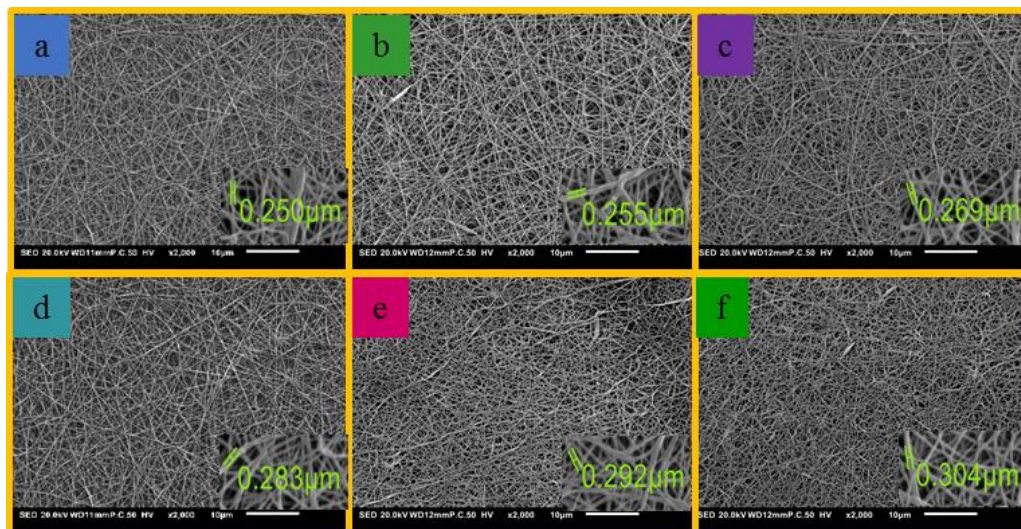


Figura 32. Micrografías de a) MNQt/Q-0, b) MNQt/Q-20, c) MNQt/Q-40, d) MNQt/Q-60, e) MNQt/Q-80 y MNQt/Q-100, a ampliaciones de 2000x.

Capítulo V. Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos se pueden establecer las siguientes conclusiones:

La MNQt está conformada por estructuras más uniformes de superficie lisa, con enlaces más rígidos pero con mayor exposición de los grupos OH's y NH₂ lo que confiere una mayor hidrofilicidad superficial que en comparación con la PQt, lo cual permite definir que la MNQt tiene mejores características para su posible aplicación en la filtración de metales y colorantes convencionales presentes en el agua.

El someter a una hidrólisis ácida a la quitina facilita la disolución de este polisacárido en agua que al ser electrohilada permite la formación de un hilado con la presencia de quitina y que a su vez el diámetro y la homogeneidad del hilado dependen directamente de la concentración del biopolímero

Emplear alcohol polivinílico como vehículo facilita la formación del hilado durante el proceso de electrohilado lo que permite que en un menor tiempo se forme la membrana nanoestructurada con la presencia de los biopolímeros. Así mismo permite mantener la presencia del quitosano y la quitina, debido a que la interacción quitosano-PVA y quitina PVA es por medio de puentes de hidrogeno.

La formación de la membrana nanoestructurada de quitosano-quitina es posible llevarla a cabo por medio de electrohilado de tal manera que se puede aprovechar las propiedades policationicas del quitosano y las mecánicas de la quitina. Lo cual permite que la MNQt/Q pueda presentar un potencial para ser empleada en la filtración de metales y colorantes convencionales presentes en medio acuoso.

Bibliografía

- Abral, H., Atmajaya, A., Mahardika, M., Hafizulhaq, F., Kadriadi, Handayani, D., Sapuan, S.M., Ilyas, R.A.. (2020, Enero 7). Effect of ultrasonication duration of polyvinyl alcohol (PVA) gel on characterizations of PVA film. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(2), 2477-2486. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.078>
- Ahmad, A., Ali, U., Nazir, A., Shahzad, A., Khaliq, Z., Bilal Qadir, M., Amir Khan, M., Ali, S., Hassan, M. A., Abid, S., Tahir, R., & Mushtaq, B. (2019, Julio 31). Toothed wheel needleless electrospinning: a versatile way to fabricate uniform and finer nanomembrane. *Journal of Materials Science*, 54, 13834-13847. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03875-0>
- Ali, I. (2010, Diciembre 10). The Quest for Active Carbon Adsorbent Substitutes: Inexpensive Adsorbents for Toxic Metal Ions Removal from Wastewater. *Separation & Purification*, 39(3-4), 95-171. <https://doi.org/10.1080/15422119.2010.527802>
- Armas, J., Camps, J., Harmark, T., & Obers, N. A. (2012, Febrero 22). The Young modulus of black strings and the fine structure of blackfolds. *Springer Nature B.V.* [https://doi.org/10.1007/JHEP02\(2012\)110](https://doi.org/10.1007/JHEP02(2012)110)
- Baba, T., Hirogaki, K., Tabata *, I., Okubayashi, S., Hisada, K., & Hori, T. (2010). Impregnation of chitin/chitosan into polyester fabric using supercritical carbon dioxide. *SEN'I GAKKAISHI*, 66(3), 63-69.
- Baba, T., Hirogaki, K., Tabata, I., Okubayashi, S., Hisada, K., & Hori, T. (2010, Marzo 10). Impregnation of Chitin/Chitosan into Polyester Fabric Using Supercritical Carbon Dioxide. *Sen'i Gakkaishi*, 66(3), 63-39.

- Barber, P. S., Griggs, C. S., Bonner, J. R., & Rogers, R. D. (2013). Electrospinning of chitin nanofibers directly from an ionic liquid extract of shrimp shells. *Green Chemistry*, 15(3), 601-607. <https://doi.org/10.1039/C2GC36582K>
- Barhoum, A., Samyn, P., Öhlund, T., & Dufresne, A. (2017, Septiembre 11). Review of recent research on flexible multifunctional nanopapers. *Nanoscale*, 9(40), 15181-15205. [10.1039/C7NR04656A](https://doi.org/10.1039/C7NR04656A).
- Bizarria, M., d'Ávila, Marcos & Innocentini-Mei, Lucia. (2014). Non-woven nanofiber chitosan/PEO membranes obtained by electrospinning. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(1), 57-68. DOI: 10.1590/S0104-66322014000100007.
- Bracco, G., & Holst, B. (2013). *Surface Science Techniques* (1st ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1>
- Bruce Prime, R., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., & Riga, A. (2009). Thermogravimetric Analysis (TGA). In *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications* (pp. 241-317). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9780470423837.ch3>
- Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. G., & Aboul-Enein, H. Y. (2015, Mayo 21). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289-299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- Byung, M., Sung, L., Jung, L., Young, Y., Taek, L., Pil, K., Won, P.. (2004, Septiembre 29). Chitin and chitosan nanofibers: electrospinning of chitin and deacetylation of chitin nanofibers. *Polymer*, 45(21), 7137-7142. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.048>

- Cambell, J. L., Driscoll, C. T., Jones, J. A., Boose, E. R., Dugan, H. A., Groffman, P. M., Jackson, C. R., Jones, J. B., Juday, G. P., Lottig, N. R., Penaluna, B. E., Ruess, R. W., Suding, K., Thomson, J. R., & Zimmerman, J. K. (2022, Septiembre). Forest and freshwater ecosystem responses to climate change and variability at US LTER sites. *BioScience*, 72(9), 851-870. <https://doi.org/10.1093/biosci/biab124>
- Castro García, P. G., & Vázquez García, S. R. (2020, Agosto). *Biopelículas Bioreticuladas Obtenidas de la Semilla del Aguacate Hass*. Repositorio Institucional de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Cay A, Miraftab M, Perrin Akc, akoca Kumbasar E. (2014). Characterization and swelling performance of physically stabilized electrospun poly (vinyl alcohol)/chitosan nanofibres. *Eur Polym J*, 61:253–262. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.10.017
- Chen, Z., Dinh, H. N., & Miller, E. (2013). *Photoelectrochemical Water Splitting Standards, Experimental Methods, and Protocols* (1st ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7>
- Costa-Junior, E.S., Barbosa-Stancioli, E.F., Mansur, A.A.P., Vasconcelos, W.L., Mansur H.S.. (2009). Preparation and characterization of chitosan/poly (vinyl alcohol) chemically cross-linked blends for biomedical applications. *Carbohydr Polym*, 76(3),472–481. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.015>
- Dong, X., Liang, X., Zhou, Y., Bao, K., Sameen, D. E., Ahmed, S., Dai, J., Qin, W., & Liu, Y. (2021, Abril 30). Preparation of polylactic acid/TiO₂/GO nano-fibrous films and their preservation effect on green peppers. *ELSEVIER*, 177(2021), 135-148. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.125>

- Du, H., Parit, M., Liu, K., Zhang, M., Jiang, Z., Huang, T.-S., Zhang, X., & Si, C. (2021). Engineering cellulose nanopaper with water resistant, antibacterial, and improved barrier properties by impregnation of chitosan and the followed halogenation. *Carbohydrate Polymers*, 270, 118372. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118372>
- Elashry, S., Elsaed, H., El-Siragy, N.. (2022). ATR-FTIR and UV-vis spectroscopy studies of microwave oven-generated oxygen plasma modification for PVA films. *Egyptian Journal of Solids*, 44(1), 26-41. DOI: 10.21608/ejs.2022.145459.1037
- El-Hefian, E., Elgannoudi, E., Mainal, A. & Yahaya, A.. (2010). Characterization of chitosan in acetic acid: Rheological and thermal studies. *Turkish Journal of Chemistry*, 34(1), 47-56. <https://doi.org/10.3906/kim-0901-38>
- Farokhi, N.M., Milani, J.M. & Amiri, Z.R. (2024) Production and comparison of structural, thermal and physical characteristics of chitin nanoparticles obtained by different methods. *Sci Rep* 14, 14594. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-65117-x>
- Fazli Wan Nawawi, W. M., Lee, K. Y., Kontturi, E., Murphy, R. J., & Bismarck, A. (2019, Marzo 6). Chitin Nanopaper from Mushroom Extract: Natural Composite of Nanofibers and Glucan from a Single Biobased Source. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(7), 6492–6496. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00721>
- Gavrilescu, M. (2022, Junio). Microbial recovery of critical metals from secondary sources. *Bioresource Technology*, 344, 126208. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126208>
- Ghaee, A., Shariaty Niassar, M., Barzin, J., & Ismail, A.F. (2013, Diciembre). Chitosan/Polyethersulfone Composite Nanofiltration Membrane for Industrial

- Wastewater Treatment. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9(4), 213-220.
- Ghaemi, N., Daraei, P., & Sadat Akhlaghi, F. (2018, Junio 1). Polyethersulfone nanofiltration membrane embedded by chitosan nanoparticles: Fabrication, characterization and performance in nitrate removal from water. *ELSEVIER*, 191, 142-151. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.024>
- Gonçalves, V. L., Laranjeira, M. C., Fávere, V. T., & Pedrosa, R. C. (2005). Effect of crosslinking agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium. *Polimeros*, 15(1), 6-12. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000100005>
- Goncalves, V. L., Laranjeira, M. C., Fávere, V. T., & Pedrosa, R. C. (2005, Marzo). Effect of crosslinking agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15(1), 6-12. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000100005>
- Homayoni, H., Hosseini Ravandi, S. A., & Valizadeh, M. (2009, julio 11). Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization. *Carbohydrate polymers*, 77(3), 656-661. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.02.008>
- Hu, X., Du, Y., Tang, Y., Wang, Q., Feng, T., Yang, J., & Kennedy, J. (2007, Noviembre 1). Solubility and property of chitin in NaOH/urea aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 70(4), 451-458. doi:10.1016/j.carbpol.2007.05.002
- Huang, Y., Miao, Y.-E., & Liu, T. (2014, Octubre 5). Electrospun fibrous membranes for efficient heavy metal removal. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(19). <https://doi.org/10.1002/app.40864>

- Ignatova, M., Manolova, N., & Rashkov, I. (2013, Julio). Electrospun antibacterial chitosan-based fibers. *Macromolecular bioscience*, 13(7), 860-872. 10.1002/mabi.201300058
- Ismail, F., Chandra Khulbe, K., & Matsuura, T. (2018). Chapter 3: RO Membrane Characterization. In *Reverse Osmosis* (1st ed., p. 302). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811468-1.00003-7>
- Jia, Y. T., Gong, J., HuaGu, X., Kim, H. Y., Dong, J., & Shen, X. Y. (2007). Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/chitosan blend nanofibers produced by electrospinning method. *Carbohydrate polymers*, 67(3), 403-409. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.06.010>
- Kampalanonwat, P., & Supaphol, P. (2010, 11 30). Preparation and Adsorption Behavior of Aminated Electrospun Polyacrylonitrile Nanofiber Mats for Heavy Metal Ion Removal. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(12), 619-3627. 10.1021/am1008024
- Katiyar, N. & Balasubramanian, K. (2015). Nano-heat-sink thin film composite of PC/threedimensional networked nano-fumed silica with exquisite hydrophobicity. *RSC Adv.*, 5(6), 4376–4384. DOI: 10.1039/c4ra11597j
- Kaya, M., Mujtaba, M., Ehrlich, H., Salaberria, A., Baran, T., Amemiya, C., Galli, R., Akyuz, L., Sargin, I. & Labidi, J.. (2017, Noviembre 15). On Chemistry of –chitin. *Carbohydrate Polymers*, 176, 177-186. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.076>
- Koltzenburg, S., Maskos, M., & Nuyken, O. (2017). *Polymer Chemistry* (1st ed., Vol. 1). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-49279-6>

- Liu, W., Liu, K., Du, H., Zheng, T., Zhang, N., Xu, T., Pang, B., Zhang, X., Si, C., & Zhang, K. (2022, Abril 13). Cellulose Nanopaper: Fabrication, Functionalization, and Applications. *Nano-Micro Letters*, 14(1), 1-27. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00849-x>
- Loelovich, M.. (2014, Septiembre 13). Crystallinity and Hydrophilicity of Chitin and Chitosan. *Research and Reviews: Journal of Chemistry*, 3(3), 7-14.
- Mata Miranda, M. M., Guerrero Robles, C. I., Rojas López, M., Delgado Macuil, R. J., González Díaz, C. A., Sánchez Monroy, V., Pérez Ishiwara, D. G., & Vázquez Zapién, G. J. (2017, Abril). Componentes Principales mediante Espectroscopia FTIR como Técnica de Caracterización Innovadora durante la Diferenciación de Células Madre Pluripotentes a Células Pancreáticas. *Revista mexicana de ingeniería biomédica*, 38(1), 225-234. <https://doi.org/10.17488/rmib.38.1.17>
- Malm, M. & Liceaga, A.M. (2021). Physicochemical Properties of Chitosan from Two Commonly Reared Edible Cricket Species, and Its Application as a Hypolipidemic and Antimicrobial Agent. *Polysaccharides*, 2, 339–353. <https://doi.org/10.3390/polysaccharides2020022>
- Mehdi Sabzehmeidani, M., Ghaedi, M., & Karimi, H. (2021). Chapter 10 - Photocatalytic activity based on electrospun nanofibers. *Elsevier*, 32, 625-672. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818806-4.00014-0>
- Mortimer, Chris & Wright, Chris. (2017). The fabrication of iron oxide nanoparticle-nanofiber composites by electrospinning and their applications in tissue engineering. *Biotechnology journal*. 12. 10.1002/biot.201600693.

- Mukherjee, G.S.. (2009). Calorimetric characterization of membrane materials based on polyvinyl alcohol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96(1), 21-25.
- Nam, Y., Park, W., Ihm, D. & Hudson, S.. (2010, Mayo 25). Effect of the degree of deacetylation on the thermal decomposition of chitin and chitosan nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, 80 (1), 291-296.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.11.030>
- Naveen Kumar HM, Prabhakar MN, Venkata Prasad C, Madhusudhan Ra K, Ashok Kumar Reddy TV, Chowdoji Rao K. & Subha MC. (2010, Abrirl). Compatibility studies of chitosan/PVA blend in 2% aqueous acetic acid solution at 30 °C. *Carbohydr Polym*, 82(2):251–255. doi:10.1016/j.carbpol.2010.04.021
- Newson, W. R. (2012, Junio). Protein Based Plastics from the Residuals of Industrial Oil Crops. *SLU*.
- Niragire, H., Kebede, T.G., Dube, S., Maaza, M. & Nindi, M.M.. (2022). Chitosan-based electrospun nanofibers mat for the removal of acidic drugs from influent and effluent. *Chemical Engineering Communications*.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2022.2116321>
- Olarte Paredes, A., Salgado Delgado, J. N., Rubio Rosas, E., Salgado Delgado, A. M., Hernández Cocolletzi, H., Salgado Delgado, R., Moreno Carpintero, E., & Castaño, V. M. (2021, Marzo 29). Physico-Chemical Properties of a Hybrid Biomaterial (PVA/Chitosan) Reinforced with Conductive Fillers. *Applied Sciences*,
<https://doi.org/10.3390/app11073040>
- Pal, T., Pramanik, S., Dev Verma, K., Zehra Naqvi, S., Manna, P. K., & Kar, K. K. (2021). *Fly ash-reinforced polypropylene composites* (Vol. 1). Butterworth-Heinemann.

- Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J., & Hussain, M. (2021, Junio 23). A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(8), 9050-9066. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>
- Reza Taherian. (2019). 1 - The Theory of Electrical Conductivity. *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling and Applications*, 1-18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812541-0.00001-X>
- Rinaudo, M. (2016). Chitin and chitosan: Properties and applications. *ELSERVIER*, 31(7), 603-632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- Saadatkhan, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., & Patience, G. S. (2019, Octubre 31). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 34-43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>
- Sáenz-Mendoza, Alma, Zamudio-Flores, Paul, G.A, Palomino-Artalejo, Tirado-Gallegos, Juan, V.G, García-Cano, Ornelas-Paz, José, Rios, Claudio, Vargas-Torres, Apolonio, Salgado-Delgado, R., Aparicio-Saguilán, Alejandro. (2019). Physicochemical, morphological and structural characterization of the chitin and chitosan of *Tenebrio molitor* and *Galleria mellonella* insects. *Revista mexicana de ingeniería química*. 18. 39-56. Sarode, S., Upadhyay, P., Khosa, M. A., Mak, T., Shakir, A., Song, S., & Ullah, A. (2019). Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 121, 1086-1100. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.089>

- Shariatnia, Z. (2019, Junio). Pharmaceutical applications of chitosan. *ELSERVIER*, 263, 131-194. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.11.008>
- Shimojoh, M., Sakuma, K., Ohzeki, Y., Matsumura, Y., & Kurita, K. (2011, Febrero 24). Preparation and characteristics of reprecipitated chitin: A new morphological form easy to manipulate with versatile utility. *Polymer bulletin*, 67(8), 1435-1441. <https://doi.org/10.1007/s00289-011-0459-2>
- Teng, D., Xu, Y., Zhao, T., Zhang, X., Li, Y., & Zeng, Y. (2022, Marzo 5). Zein adsorbents with micro/nanofibrous membrane structure for removal of oils, organic dyes, and heavy metal ions in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 425, 128004. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128004>
- Tonmoy, P., Farzana, N., F., Haque, Md., & Ifat-al-karim, Md.. (2022, Septiembre 27). SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN FROM RAW SHRIMP SHELL WASTE. *Khulna University Studies*. 408-416. 10.53808/KUS.2022.ICSTEM4IR.0045-se.
- Tripathi, S., Mehrotra, G.K., & Dutta, P.K.. (2009, Noviembre 1). Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan-PVA film for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 45(4), 372–376. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2009.07.006>.
- UI-Hamid, A. (2018). *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy* (1st ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7>
- Vaidya, A., & Pathak, K. (2019). 17 - Mechanical stability of dental materials. *Applications of Nanocomposite Materials in Dentistry*, Woodhead Publishing, 285-305. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813742-0.00017-1>

- Vásquez García, S. R. (2018). *Estudio del efecto de un solvente iónico sobre las fibras de quitina*. Repositorio Institucional de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Welzel, U., Ligot, J., Lamparter, P., Vermeulen, A. C., & Mittemeijer, E. J. (2005). Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 38, 1-29. <https://doi.org/10.1107/S0021889804029516>
- Xianfeng, O., Xiaohan, Y., Jingqi, Z., & Mingxian, L. (2019). Free-Standing Graphene Oxide–Chitin Nanocrystal Composite Membrane for Dye Adsorption and Oil/Water Separation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(15), 13379-13390. 10.1021/acssuschemeng.9b02619
- Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019, Abril 24). Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chemical Reviews*, 119(8), 5298-5415. 10.1021/acs.chemrev.8b00593
- Yousefi, N., Jones, M., Bismarck, A., & Mautner, A. (2021). Fungal chitin-glucan nanopapers with heavy metal adsorption properties for ultrafiltration of organic solvents and water. *ELSERVIER*, 253, 117273. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117273>
- Zakmout, A., Sadi, F., Portugal, C. A., Crespo, J. G., & Velizarov, S. (2020, 12 28). Tannery Effluent Treatment by Nanofiltration, Reverse Osmosis and Chitosan Modified Membranes. *Membranes*, 10(Diciembre), 378. 10.3390/membranes10120378
- Zalazar Oliva, C. O., Góngora, E. L., Haseldonckx, D., Caneghm, J. V., & Retirado, Y. (2019, 01 31). Energetic and environmental analysis of the drying of mineral with the use of

- residual gases. *Latin American Applied Research*, 49, 13-17.
<https://doi.org/10.52292/j.laar.2019.279>
- Zalazar Olivera, C., Góngora Leyva, E., Legrá Lobaina, A. A., Retirado Mediaceja, Y., & Caneghem, J. V. (2021, 09 30). Determinación del calor específico del mineral laterítico mediante el método de calorimetría diferencial de barrido. *Minería y Geología*, 37(3), 318-332.
- Zam, Z., F Muin, F., & Fataruba, A.. (2021). Identification of chitosan beads from coconut crab patani variety using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). *Journal of Physics: Conference Series*, 1832(1):012014-. doi: 10.1088/17426596/1832/1/012014
- Zhang, Y., Huang, X., Duan, B., Wu, L., Li, S., & Yuan, X.. (2007, Enero 20). Preparation of electrospun chitosan/poly (vinyl alcohol) membranes. *Colloid and Polymer Science*, 285(8), 855–863. <https://doi.org/10.1007/s00396-006-1630-4>
- Zhao, W., Yu, D., & Xia, W. (2021, Diciembre 15). Vacuum impregnation of chitosan coating combined with water-soluble polyphenol extracts on sensory, physical state, microbiota composition and quality of refrigerated grass carp slices. *International Journal of Biological Macromolecules*, 193(A), 847-855.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.190>
- Zhao, X., Wu, J., Chen, L., & Yang, H. (2019, Septiembre 30). Effect of vacuum impregnated fish gelatin and grape seed extract on metabolite profiles of tilapia (*Oreochromis niloticus*) fillets during storage. *Food Chemistry*, 293, 418-428.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.001>

- Zhong, Y., Cai, J., Zhang, L. N. (2020) A review of chitin solvents and their dissolution mechanisms. Chinese J. Polym. Sci. <https://doi.org/10.1007/s10118-020-2459-x>
- Zhou, S., Stromme, M., & Xu, C. (2019, Junio 28). Highly Transparent, Flexible, and Mechanically Strong Nanopapers of Cellulose Nanofibers @Metal–Organic Frameworks. *Chemistry – A European Journal*, 25(14), 3515-3520. [10.1002/chem.201806417](https://doi.org/10.1002/chem.201806417)
- Zuluaga Cardona, L. V. (2013). *Inmovilización de una mananasa en un soporte a base de quitina y/o quitosano para la hidrólisis de torta de palmiste*. Departamento de Ingeniería Química

NOMBRE DEL TRABAJO

Aplicación del método de electrohilado para la obtención de membranas conformadas por nanofibras de

AUTOR

Carlos Manuel Cruz Segundo

RECuento DE PALABRAS

15654 Words

RECuento DE CARACTERES

91487 Characters

RECuento DE PÁGINAS

70 Pages

TAMAÑO DEL ARCHIVO

2.9MB

FECHA DE ENTREGA

Aug 16, 2024 1:46 PM GMT-6

FECHA DEL INFORME

Aug 16, 2024 1:47 PM GMT-6

● 35% de similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para cada base de datos.

- 34% Base de datos de Internet
- Base de datos de Crossref
- 0% Base de datos de trabajos entregados
- 26% Base de datos de publicaciones
- Base de datos de contenido publicado de Crossref

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Maestría en Ciencias en Ingeniería Química	
Título del trabajo	APLICACIÓN DEL MÉTODO DE ELECTROHILADO PARA LA OBTENCIÓN DE MEMBRANAS CONFORMADAS POR NANOFIBRAS DE QUITOSANO/QUITINA	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Carlos Manuel Cruz Segundo	2220337x@umich.mx
Director	Salomón Ramiro Vásquez García	salomon.vasquez@umich.mx
Codirector	Raymundo Sánchez Orozco	r.sanchez@tesjo.edu.mx
Coordinador del programa	Ma. del Carmen Chávez Parga	cparga@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	no	

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	sí	Uso del traductor de google para traducir fragmentos de artículos científicos
Traducción a otra lengua	no	
Revisión y corrección de estilo	no	
Análisis de datos	sí	Identificación de grupos funcionales, medición de diámetro de fibra, determinación de valores térmicos de interés, determinación del ángulo de contacto
Búsqueda y organización de información	sí	Uso de sitios web para la revisión bibliográfica
Formateo de las referencias bibliográficas	no	
Generación de contenido multimedia	sí	Empleo del software Origin para la generación de las gráficas presentadas en el trabajo
Otro		

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Carlos Manuel Cruz Segundo
Lugar y fecha	Morelia, Michoacán a 16 de agosto de 2024