



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE UN MATERIAL HÍBRIDO
QUITOSANO-NANOESFERAS DE TiO_2 PARA REMOVER
NARANJA DE METILO EN MEDIO ACUOSO ACOPLANDO
PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

TESIS presentada por:

I.Q. OSCAR RENDON HEREDIA

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: Dra. Nelly Flores Ramírez

Morelia, Mich.,

Febrero 2025



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: "SÍNTESIS Y ESTUDIO DE UN MATERIAL HÍBRIDO QUITOSANO-NANOESEFERAS DE TiO_2 PARA REMOVER NARANJA DE METILO EN MEDIO ACUOSO ACOPLANDO PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA", después de haber revisado el manuscrito que presentó el alumno **Oscar Rendon Heredia**, con matrícula **1719011B**, 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: Dra. Nelly Flores Ramírez 07000120

Vocales:

Dr. Roberto Guerra González 97003158

Dr. Agustín Jaime Castro Montoya 01000179

Dra. Arlette Arisbe Santiago de la Cruz EXT20013

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 04 de febrero de 2025.

Dra. Ma. del Carmen Chávez Parga

Coordinadora del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.



MCCP/mcpa.

DEPARTAMENTO DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería Química / Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Francisco J. Mujica S/N / Col. Felicitas del Río / C.P. 58360 / Morelia, Michoacán / Tel. y Fax. 443 327 3584
<http://posgrado.fiq.umich.mx/>

Asunto: Impresión de Tesis.

Índice

Resumen	10
Abstract	11
Índice de Tablas	12
Índice de Figuras	14
Nomenclatura.....	18
Agradecimientos	20
Glosario	21
1. INTRODUCCIÓN	23
1.1 Planteamiento del problema	23
1.2 Justificación.....	24
1.3 Hipótesis.....	25
1.4 Objetivo General	26
2. MARCO TEÓRICO.....	27
2.1 El agua y su importancia.....	27
2.2. Aguas Residuales	28
2.2.1. Origen, composición e importancia	28
2.3. Composición del agua residual, contaminantes	29
2.4 Contaminantes Orgánicos Emergentes (COEs).....	30
2.4.1 Clasificación de los COES	30
2.5. Dióxido de titanio (TiO ₂).....	31
2.5.1 Estructuras de TiO ₂	31
2.5.2 Propiedades ópticas del TiO ₂	33
2.6 Procesos de oxidación avanzados (POA)	34
2.6.1 Fotocatálisis heterogénea basada en TiO ₂	35
2.7 Quitosano	36
2.7.1 Fuentes y síntesis del quitosano	37
2.7.2 Propiedades del quitosano.....	37
2.8 Materiales compuestos.....	41
2.8.1 Compósitos Poliméricos.....	42
2.8.2 Sistemas Quitosano-TiO ₂	42
2.9 Colorantes: Fundamentos, propiedades, clasificación y aplicaciones	43

2.9.1 Colorantes azoicos.....	44
2.9.2 Persistencia de los colorantes azoicos	45
2.9.2.1 Propiedades químicas de los colorantes azoicos	46
2.9.3 Fuentes potenciales	46
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	49
3.1 Metodología	49
3.1.1 Reactivos	49
3.1.2 Disoluciones	49
3.1.3 Síntesis de las nanopartículas de TiO ₂	49
3.1.4 Síntesis de las películas y membranas de quitosano	50
3.1.5 Fotocatálisis en quitosano con nanopartículas de TiO ₂	51
3.1.5.1 Determinación de la máxima absorción de luz del NM	52
3.1.5.2 Preparación de la curva de calibración.....	52
3.1.5.3 Ensayos de absorción/adsorción sin luz UV y ensayos de degradación fotocatalítica	52
3.2 Técnicas de caracterización	53
3.2.1 Microscopía óptica (MO)	53
3.2.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	53
3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	54
3.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	54
3.3.5 Ensayos de contenido de humedad, hinchamiento y solubilidad	55
3.3.6 Porosidad.....	55
3.3.7 Ángulo de contacto.....	56
3.3.8 Espesor de la película.....	56
3.3.9 Prueba de dureza (dureza shore A)	57
3.3.10 Módulo de Young.....	57
3.3.11 Espectroscopía UV-Vis	57
3.3.12. Fotoreactor y eficiencia de degradación.....	58
3.3.12. Análisis estadístico.....	58
4. DISCUSIÓN Y RESULTADOS.....	59
4.1 Caracterización de las nanopartículas de TiO ₂	60
4.1.1 FTIR del dióxido de Titanio.....	60
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de las nanopartículas de TiO ₂	61
4.1.2 Distribución de tamaño de las nanopartículas de TiO ₂	61

4.2 Caracterización de las películas de quitosano.....	63
4.2.1 Método de fundición	63
4.3 Caracterización de las membranas de quitosano	79
4.3.1 Método de electrohilado.....	79
4.4 Caracterización de las películas de quitosano-TiO ₂	102
4.4.1 FTIR de las películas de quitosano-TiO ₂	102
4.4.2 Microscopía óptica (MO) de las películas de quitosano -TiO ₂	104
4.4.3 Microscopía electrónica de Barrido (MEB) de las películas de quitosano-TiO ₂	105
4.4.4 Contenido de humedad, hinchamiento, solubilidad y porosidad de las películas de quitosano-TiO ₂	107
4.4.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) de las películas de quitosano-TiO ₂	109
4.4.6 Ángulo de contacto y espesor de las películas de quitosano-TiO ₂	112
4.4.7 Dureza shore A y módulo de Young de las películas de quitosano-TiO ₂	113
4.5 Caracterización de las membranas de quitosano-TiO ₂	114
4.5.1 FTIR de las membranas de quitosano-TiO ₂	114
4.5.2 Microscopía óptica (MO) de las películas de las membranas -TiO ₂	116
4.5.3 Microscopía electrónica de Barrido (MEB) de las membranas de quitosano-TiO ₂	118
4.5.4 Contenido de humedad, hinchamiento, solubilidad y porosidad de las membranas de quitosano-TiO ₂	120
4.5.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) de las membranas de quitosano-TiO ₂	122
4.5.7 Dureza shore A y módulo de Young de las membranas de quitosano-TiO ₂	125
4.6 Estudio de la actividad catalítica y fotocatalítica de las películas y membranas de quitosano dopadas con nanopartículas de TiO ₂	126
4.6.1 Determinación de la máxima absorción de luz del NM.....	127
4.6.2 Preparación de la curva de calibración.....	127
4.6.3 Ensayos de remoción.....	128
4.6.4 Ensayos de degradación fotocatalítica	132
5. CONCLUSIONES	135
6. BIBLIOGRAFÍA	136
7. ANEXOS	146

Resumen

La contaminación del agua se da por la presencia del naranja de metilo (NM), el cual es un compuesto tóxico y persistente utilizado en industrias como la textil y farmacéutica. Esto es un grave riesgo para la salud humana y los ecosistemas, debido a que su estructura libera aminas carcinogénicas, lo que exige soluciones innovadoras para su remoción. Así, este estudio propone el desarrollo de una membrana híbrida de quitosano conteniendo nanoesferas de TiO_2 , producidas por electrohilado; lo que genera un material con propiedades fotocatalíticas capaz de degradar el NM de manera eficiente y sostenible. Para su obtención, se sintetizaron nanoesferas de TiO_2 (25 nm de diámetro) por sol-gel, que doparon membranas de quitosano electrohiladas con una relación quitosano-PVA de 30:70. Las membranas dopadas con TiO_2 mostraron una actividad fotocatalítica superior al 90% bajo luz ultravioleta, con eficiencias que aumentaron a 90.73%, 91.78% y 93.23% con el incremento en la concentración de las nanopartículas de 1%, 3% a 5% p/v, respectivamente. Por otro lado, las películas dopadas mantuvieron un proceso catalítico constante del 96%. Esto demuestra que la combinación de quitosano y TiO_2 es una solución efectiva y sostenible para la remoción de contaminantes como el NM, superando las limitaciones de los métodos convencionales, lo que representa un avance significativo en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos tóxicos.

Palabras clave: Quitosano, naranja de metilo, electrohilado, fotocátalisis, membrana.

Abstract

Water pollution is caused by the presence of methyl orange (MN), which is a toxic and persistent compound used in industries such as textiles and pharmaceuticals. This is a serious risk to human health and ecosystems because its structure releases carcinogenic amines, which requires innovative solutions for its removal. Thus, this study proposes the development of a hybrid chitosan membrane containing TiO₂ nanospheres, produced by electrospinning, which generates a material with photocatalytic properties capable of degrading NM efficiently and sustainably. To obtain it, TiO₂ nanospheres (25 nm in diameter) were synthesised by sol-gel doping electrospun chitosan membranes with a chitosan-PVA ratio of 30:70. The TiO₂-doped membranes showed a photocatalytic activity above 90% under UV light, with efficiencies increasing to 90.73%, 91.78% and 93.23% with increasing nanoparticle concentration from 1%, 3% to 5% w/v, respectively. On the other hand, the doped films maintained a constant catalytic process of 96%. This demonstrates that the combination of chitosan and TiO₂ is an effective and sustainable solution for the removal of pollutants such as NM, overcoming the limitations of conventional methods, which represents a significant advance in the treatment of water contaminated with toxic compounds.

Keywords: Chitosan, methyl orange, electrospinning, photocatalysis, membrane.

Índice de Tablas

Tabla 1. Tipos de contaminantes y efectos negativos en los sistemas de descarga.....	29
Tabla 2. Comparación de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas para nanoestructuras de TiO_2	31
Tabla 3. Algunos colorantes principales y su número CI, nombres genéricos, comunes y sinónimos.....	44
Tabla 4. Contenido de humedad de películas de quitosano obtenidas a diferentes concentraciones de quitosano y ácido acético.	72
Tabla 5. Hinchamiento de películas de quitosano obtenidas a diferentes concentraciones de quitosano y ácido acético.....	73
Tabla 6. Solubilidad de películas de quitosano obtenidas a diferentes concentraciones de quitosano y ácido acético.....	73
Tabla 7. Porosidad de películas de quitosano obtenidas a diferentes concentraciones de quitosano y ácido acético.....	74
Tabla 8. Ángulo de contacto de las películas de quitosano obtenidas a diferentes concentraciones de quitosano y ácido acético.	77
Tabla 9. Espesor de películas de quitosano a distintas concentraciones de quitosano y ácido acético.	77
Tabla 10. Espesor de películas de quitosano obtenidas a diferentes concentraciones de quitosano y ácido acético.....	78
Tabla 11. Espesor de películas de quitosano obtenidas a diferentes concentraciones de quitosano y ácido acético.....	79
Tabla 12. Contenido de humedad de las membranas de Qt-PVA.	89
Tabla 13. Hinchamiento de las membranas de Qt-PVA.....	90
Tabla 14. Solubilidad de las membranas de Qt-PVA.	90
Tabla 15. Porosidad de las membranas de Qt-PVA.	91
Tabla 16. Ángulo de contacto de las membranas de Qt-PVA a diferentes relaciones v/v. .	99
Tabla 17. Espesor de las membranas de Qt-PVA a diferentes relaciones v/v.	100
Tabla 18. Dureza shore A de las membranas de Qt-PVA a diferentes relaciones v/v.	101
Tabla 19. Módulo de Young de las membranas de Qt-PVA a diferentes relaciones v/v. .	102

Tabla 20. Contenido de humedad de las películas Qt-TiO ₂	107
Tabla 21. Hinchamiento de las películas Qt-TiO ₂	108
Tabla 22. Solubilidad de las películas de Qt-TiO ₂	108
Tabla 23. Porosidad de las películas de Qt-TiO ₂	109
Tabla 24. Ángulo de las películas Qt-TiO ₂	112
Tabla 25. Espesor de las películas Qt-TiO ₂	113
Tabla 26. Dureza shore A de las películas Qt-TiO ₂	113
Tabla 27. Módulo de Young de las películas Qt-TiO ₂	114
Tabla 28. Contenido de humedad de las membranas de Qt-PVA-TiO ₂	120
Tabla 29. Hinchamiento de las membranas de Qt-PVA-TiO ₂	121
Tabla 30. Porosidad de las membranas de Qt-PVA-TiO ₂	121
Tabla 31. Ángulo de contacto de las membranas de Qt-PVA-TiO ₂	124
Tabla 32. Espesor de las membranas de Qt-PVA-TiO ₂	125
Tabla 33. Dureza shore A de las membranas de Qt-PVA-TiO ₂	126
Tabla 34. Módulo de Young de las membranas de Qt-PVA-TiO ₂	126
Tabla 35. Valores de concentración y absorbancia utilizados para la curva de calibración.	127

Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de los caminos principales a través de los cuales el crecimiento demográfico y económico afectan a los ciclos hidrológicos, modificado de (OKI, 2013).	27
Figura 2. Origen y flujos de las aguas residuales en entornos urbanos.	28
Figura 3. Clasificación y ejemplos de los COEs.	30
Figura 4. Estructura cristalina de la fase rutilo del TiO_2 .	32
Figura 5. Estructura cristalina de la fase anatasa del TiO_2 .	32
Figura 6. Estructura cristalina de la fase brookita del TiO_2 .	33
Figura 7. Mecanismo de excitación del TiO_2 .	33
Figura 8. Estructura molecular del quitosano.	37
Figura 9. Desacetilación de quitina para producir quitosano.	37
Figura 10. Estructura química de (a) quitosano y (b) quitosano protonado.	39
Figura 11. Molécula de naranja de metilo.	45
Figura 12. Reacción de adición del grupo colorante azoico. (A) Hidrogenación y (B) Oxidación.	46
Figura 13. Microscopio estereoscópico.	53
Figura 14. Espectrómetro.	53
Figura 15. Microscopio electrónico de barrido.	54
Figura 16. Equipo DSC/TGA.	54
Figura 17. Goniómetro.	56
Figura 18. Micrómetro digital.	56
Figura 19. Probador de dureza de escala shore.	57
Figura 20. Espectrofotómetro.	58
Figura 21. FTIR de las nanopartículas de TiO_2 .	60
Figura 22. Micrografía de las nanopartículas de TiO_2 .	61
Figura 23. Distribución de tamaño de partícula de TiO_2 . A) Diámetro de partícula de TiO_2 promedio relación 1:100. B) Distribución de partícula (concentración de partícula vs tamaño). C) Fotograma. D) Gráfico 3D (tamaño vs. Intensidad vs. Concentración).	62
Figura 24. FTIR de las películas de quitosano al 0.5 %p/v a diferentes concentraciones de solvente.	64

Figura 25. FTIR de las películas de quitosano al 1 %p/v a diferentes concentraciones de solvente.....	64
Figura 26. FTIR de las películas de quitosano al 2 %p/v a diferentes concentraciones de solvente.....	65
Figura 27. Microscopía óptica de la superficie de películas al 0.5% p/v de quitosano y ácido acético a diferentes concentraciones de solvente y diferentes resoluciones.....	66
Figura 28. Microscopía óptica de la superficie de películas al 1% p/v de quitosano y ácido acético a diferentes concentraciones de solvente y diferentes resoluciones.....	67
Figura 29. Microscopía óptica de la superficie de películas al 2% p/v de quitosano y ácido acético a diferentes concentraciones de solvente y diferentes resoluciones.....	68
Figura 30. Micrografía de una película de Qt al 1% v/v de ácido acético a diferentes escalas.	69
Figura 31. Micrografía de una película de Qt al 2% v/v de ácido acético a diferentes escalas.	70
Figura 32. Micrografía de una película de Qt al 3% v/v de ácido acético a diferentes escalas.	70
Figura 33. Micrografía de una película de Qt al 4% v/v de ácido acético a diferentes escalas.	71
Figura 34. Micrografía de una película de Qt al 5% v/v de ácido acético a diferentes escalas.	71
Figura 35. Termograma (TGA) para Qt y película Qt-CH ₃ COOH.....	75
Figura 36. Termograma (DTGA) para Qt y película Qt-CH ₃ COOH.....	76
Figura 37. FTIR del Qt y Qt hidrolizado.....	80
Figura 38. FTIR de membranas PVA/Qt a diferentes proporciones v/v.	81
Figura 39. Microscopia óptica de una membrana Qt-PVA a relación 10-90 v/v.....	82
Figura 40. Microscopia óptica de una membrana Qt-PVA a relación 50-50 v/v.....	83
Figura 41. Microscopia óptica de una membrana Qt-PVA a relación 30-70 v/v.....	84
Figura 42. Micrografías de una membrana de quitosano electrohilado al 5% p/v en ácido acético al 90% v/v.....	85
Figura 43. Micrografía de una membrana Qt-PVA a relación 90-10 v/v.....	86
Figura 44. Micrografía de una membrana Qt-PVA a relación 50-50 v/v.....	87

Figura 45. Micrografía de una membrana Qt-PVA a relación 30-70 v/v.....	88
Figura 46. Termograma (TGA) para Qt y Qt hidrolizado.	92
Figura 47. Termograma (DTGA) para Qt y Qt hidrolizado.	94
Figura 48. Termograma (TGA) de membranas Qt-PVA a diferentes relaciones v/v.....	96
Figura 49. Termograma (DTGA) de membranas Qt-PVA a diferentes relaciones v/v.....	97
Figura 50. FTIR de las películas Qt-TiO ₂ a diferentes proporciones p/v.....	103
Figura 51. Microscopia óptica de una película Qt-TiO ₂ relación 1% p/v.	104
Figura 52. Microscopia óptica de una película Qt-TiO ₂ relación 3% p/v.	104
Figura 53. Microscopia óptica de una película Qt-TiO ₂ relación 5% p/v.	105
Figura 54. Micrografía de una película Qt-TiO ₂ relación 1% p/v.....	105
Figura 55. Micrografía de una película Qt-TiO ₂ relación 3% p/v.	106
Figura 56. Micrografía de una película Qt-TiO ₂ relación 5% p/v.....	106
Figura 57. Termograma (TGA) de las películas Qt-TiO ₂ a diferentes concentraciones p/v.	110
Figura 58. Termograma (DTGA) de las películas Qt-TiO ₂ a diferentes concentraciones p/v.	111
Figura 59. FTIR de las membranas Qt-PVA-TiO ₂ a diferentes proporciones p/v	115
Figura 60. Microscopia óptica de una membrana Qt-PVA-TiO ₂ relación 1% p/v.....	117
Figura 61. Microscopia óptica de una membrana Qt-PVA-TiO ₂ relación 3% p/v.....	117
Figura 62. Microscopia óptica de una membrana Qt-PVA-TiO ₂ relación 1% p/v	118
Figura 63. Micrografía de una membrana Qt-PVA-TiO ₂ relación 1% p/v.	118
Figura 64. Micrografía de una membrana Qt-PVA-TiO ₂ relación 3% p/v.....	119
Figura 65. Micrografía de una membrana Qt-PVA-TiO ₂ relación 5% p/v.....	119
Figura 66. Termograma (TGA) de las membranas Qt-PVA-TiO ₂ a diferentes proporciones p/v.	122
Figura 67. Termograma (DTGA) de las membranas Qt-PVA-TiO ₂ a diferentes proporciones p/v.	123
Figura 68. Barrido espectral de las soluciones variables de NM.	127
Figura 69. Curva de calibración para el NM de 1 a 10 ppm ($\lambda_{\text{máx}} = 495\text{nm}$).	128
Figura 70. Barrido espectral del NM utilizando películas de Qt-CH ₃ COOH y Qt-TiO ₂ en diferentes tiempos.....	129

Figura 71. Barrido espectral del NM utilizando membranas de Qt-PVA y QtPVA-TiO ₂ en diferentes tiempos.....	130
Figura 72. . Efecto de la concentración inicial sobre la eficiencia de remoción (η_r), A) y B) las películas de quitosano, C) y D) las membranas de quitosano electrohilado.....	131
Figura 73. Barridos espectrales del NM utilizando las películas de Qt-TiO ₂ y las membranas de Qt-PVA-TiO ₂ a diferentes concentraciones.....	132
Figura 74. Efecto de la fotodegradación y eficiencia de remoción (η_r), A) y B) las películas de quitosano, C) y D) las membranas de quitosano electrohilado.....	133

Nomenclatura

%	Porcentaje.
%p/v	Porcentaje peso-volumen.
%v/v	Porcentaje volumen-volumen.
λ	Longitud de onda.
$\lambda_{\text{máx}}$	Longitud de onda máxima.
°K	Grados Kelvin.
±	Indica que ha dos respuestas posibles, una positiva y una negativa.
°C	Grados centígrados.
ANOVA	Análisis de varianza.
-Ar	Grupo areno.
BV ⁺	Banda de valencia.
C	Carbono.
-C=O	Grupo carbonilo.
-CH	Grupo metino o metilideno.
CH ₂ CHOH	Alcohol polivinílico.
-CH ₃	Grupo metil.
CH ₃ COOH	Ácido acético.
cm ⁻¹	Número de onda.
-C-O-C	Grupo acílico.
COEs	Contaminantes Orgánicos Emergentes.
-COOH	Grupo carboxi.
DTGA	Análisis térmico diferencial.
e ⁻	Electrón.
e.V.	Electrovoltios.
FOV	Campos de visión por sus siglas en inglés.
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier por sus siglas en inglés.
g	Gramo.
GD (DDA)	Grado de desacetilación.
h	Constante de Planck.
H	Hidrógeno.
h	Hora.
h ⁺	Portadores de carga hueca.
hν	Energía de un fotón.
-RR'C=NR''	Grupo imina.
kV	Kilovoltios.
LM/W	Lúmenes por watts.
M	Concentración molar.
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido.
mg	Miligramos.
ml	Mililitros.

mM	Concentración milimolar.
mm	Milímetros.
MO	Microscopía óptica.
MPa	Mega Pascales.
N	Nitrógeno.
-N=N-	Grupo azo.
Na	Sodio.
NaOH	Hidróxido de sodio.
-NH ₃ ⁺	Grupo amino protonado.
-NHCOCH ₃	Grupo acetamido.
nm	Nanómetro.
O	Oxígeno.
O ₂ ·	Radical oxígeno.
-O-CO-OH	Grupo carboxiloxi .
-OH	Grupo hidroxilo.
OH·	Radical hidroxilo.
OMS	Organización Mundial de la Salud.
pH	Potencial de hidrógeno.
pKa	Logaritmo negativo dela constante de disociación de un ácido débil.
PM	Peso molecular.
PNG	Gráficos de Red Portátiles por sus siglas en inglés.
POA	Procesos de Oxidación Avanzada
Qt	Quitano.
RGB	Acrónimo de los colores rojo, verde azul por sus siglas en inglés.
R-N=N-R'	Enlaces azoicos.
S	Azufre.
s.f.	Sin fecha.
SD	Desviación estándar por sus siglas en inglés.
SO ₄ ·	Radical sulfato.
TGA	Análisis térmico.
TiO ₂	Dióxido de Titanio.
-Ti-O-Ti	Grupo óxido de Titanio (II)
UV-A	Radiación ultravioleta del tipo A en el rango de los 315 a los 400 nm.
V	Volumen.
v/v	Relación volumen-volumen.
W	Peso.
X	Resolución de aumentos.
α	Probabilidad de rechazar la hipótesis nula cuando esta es verdadera.
δ	Enlace sigma.
η_d	Eficiencia de degradación/remoción.
ρ	Densidad.
ω	Enlace omega.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que, con su trabajo, amistad y apoyo, me ayudaron a finalizar este proyecto, lamentando no poder nombrarlos a cada uno de manera individual.

- Agradezco sinceramente al Dr. Salomón Ramiro Vásquez García, por su guía, apoyo, y consejos para llevar a buen término esta investigación.
- A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, por facilitarme la realización de los estudios de maestría dentro de sus instalaciones.
- A la SECIHTI, por el otorgamiento de la beca de maestría, con número 1277669.
- Agradezco a la Dra. Nelly Flores Ramírez, por su apoyo, consejos y permitirme utilizar su laboratorio y seguir aprendiendo de otros temas de investigación.
- Un gran soporte para este trabajo han sido los doctores, Marco Antonio Martínez Cinco, Roberto Guerra González y Arlette Arizbe Santiago de la Cruz, quienes me brindaron su confianza y proporcionaron valiosas contribuciones de sus conocimientos y esfuerzos en la redacción del presente trabajo.
- Agradezco a los doctores, Rafael Maya Yescas, José María Ponce Ortega, César Ramírez Márquez, Ma. Del Carmen Chávez Parga y José Apolinar Cortés por su confianza, apoyo y conocimientos brindados a lo largo de la maestría.
- A mis compañeros y amigos: Carleni, Verani, Kimberley, Fátima, Erandini, Rosa, Yexalen, Alondra, Lizeth, Elizabeth, Adán, Britzania, Yael Alberto, Gema, Roberto, Jaqueline, Carlos Manuel, Dana, Érica, Eduardo, Karina, Lisseth, Xenia, Héctor, Alexis, Julián y Brian por el gran apoyo en el laboratorio y su invaluable amistad.
- A Álvaro Manuel Luna Covarrubias por su amistad, cariño y compañía en este camino de aprendizaje, en el que siempre compartimos nuestros aciertos y errores, gracias por ofrecerme siempre un apoyo incondicional.
- A mi familia, por su inmenso amor, apoyo incondicional y por darme un espacio en sus corazones donde permanecer y tenerme siempre presente, les agradezco profundamente por su constante apoyo y por brindarme su afecto y confianza en todo momento.

Glosario

Aldimina	Imina que resulta estructuralmente análoga a un aldehído.
Amorfo	Sin forma regular o bien determinada.
Ascomisceto	División de hongos con micelio tabicado que producen ascosporas endógenas.
Basidiomicetos	División del reino Fungi que incluye los hongos que producen basidios con basidiosporas.
Cetimina	Es una imina que resulta estructuralmente análoga a una cetona.
Desacetilación	Proceso que se puede referir a la eliminación de un grupo acetilo de la quitina.
Electrón	Partícula subatómica con carga eléctrica negativa que se encuentra en todos los átomos.
Espora	Célula microscópica que se forma para que los organismos puedan dispersarse y sobrevivir en condiciones adversas.
Fase auspiciosa	Fase que se considera favorable, propicia, oportuna o que se encuentra asistida por buenos auspicios.
Fase cristalina	Estructura donde los átomos, moléculas o iones se ordenan de manera periódica y repetitiva en las tres dimensiones del espacio.
Fotocatálisis	Reacción fotoquímica que convierte energía solar en energía química en la superficie de un catalizador.
Fotón	Partícula que constituye la luz y en general, la radiación electromagnética.
Gel	Estado que adopta una materia en dispersión coloidal cuando se coagula.
Imina	Compuesto orgánico con grupo $RR'C=NR''$, donde R'' puede ser un H o un grupo orgánico.
Krill	Orden de crustáceos malacostráceos.
Membrana	Película delgada autosostenida que separa dos fases y actúa como una barrera que permite o bloque el paso de materia.
Micelio	Parte vegetativa de los hongos, que se compone de una red de hifas, o filamentos que se ramifican tienen una estructura similar a la de un hilo.
Nanopartícula	Partícula que tiene una dimensión a 100 nanómetros.
Osmometría	Técnica que mide la concentración osmótica de soluciones o líquidos corporales.
Película	Capa fina de material que se deposita sobre otro material (sustrato).
Polielectrolito	Polímero con cadenas largas que contiene grupos funcionales con carga eléctrica.
Polimorfo	Que tiene o puede tener distintas formas.
Protón	Partícula subatómica con carga positiva que se encuentra en el núcleo de los átomos.
Quelato	Sustancia que forma complejos con iones de materiales pesados.
Radical libre	Especie química, caracterizada por poseer uno o más electrones desapareados.
Septos	Divisiones planas o delgadas que separan dos espacios o cavidades.

Solvatación	Proceso de interacción entre las moléculas de un solvente las de un soluto, que conduce a la estabilización de las especies del soluto en la solución.
Termoplástico	Plástico que a altas temperaturas puede fundirse, permitiendo luego darle diversas formas.
Viscosimetría	Medida de la viscosidad de fluidos.
Zigomicetos	Grupo de saprófitas que viven sobre materia orgánica en descomposición y constituyen una parte de lo que se conoce como mohos.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

Los contaminantes emergentes descargados en cuerpos de agua, constituyen una amenaza significativa para la salud humana y el medio ambiente debido a sus efectos perjudiciales. El naranja de metilo (NM) es un compuesto utilizado en las industrias textil, farmacéutica, cosmética, alimentaria y papelera; se ha encontrado en diversas fuentes de agua, lo que genera preocupación debido a su persistencia y potencial toxicidad. Este contaminante es conocido por alterar los sistemas endocrinos en organismos acuáticos y por representar un riesgo para la salud humana, vinculándose a trastornos cancerígenos, reproductivos y metabólicos (Dutta et al., 2022). La contaminación por NM en cuerpos de agua requiere soluciones eficaces que puedan abordar este problema de manera sostenible. En respuesta a esta problemática, surge la necesidad de desarrollar métodos avanzados para la remoción de contaminantes, como los materiales híbridos que combinan propiedades biológicas y fotocatalíticas. Los materiales híbridos, como el quitosano-nanoesferas de TiO_2 , han demostrado ser prometedores para mejorar la eficiencia en los procesos de eliminación de contaminantes orgánicos en agua. El quitosano, un biopolímero natural, es reconocido por su alta capacidad de adsorción y su biodegradabilidad, mientras que las nanoesferas de TiO_2 , al ser fotocatalíticamente activadas por luz ultravioleta, tienen la capacidad de descomponer compuestos orgánicos como el NM.

1.2 Justificación

El creciente impacto de los contaminantes emergentes, como el naranja de metilo (NM), representa una amenaza significativa para los ecosistemas acuáticos y la salud humana. El NM, que se encuentra en sectores como la industria textil, farmacéutica, cosmética, alimentaria y papelera, es una sustancia química persistente que puede permanecer en el ambiente durante largo tiempo. Su estructura química, basada en enlaces azo ($-N=N-$), se reduce en ambientes biológicos y libera aminas aromáticas, como la anilina, que son conocidas por sus efectos carcinogénicos y mutagénicos. Estas sustancias pueden inducir tumores en órganos como el hígado, la vesícula biliar y la vejiga urinaria, y alterar el material genético, aumentando el riesgo de cáncer (Alsantali et al., 2022 & Liu et al., 2022). A pesar de los esfuerzos para reducir la contaminación del agua, las tecnologías convencionales de tratamiento no son siempre eficaces en la eliminación completa de contaminantes como el NM. Esto ha impulsado la búsqueda de soluciones innovadoras y efectivas. En este sentido, los materiales híbridos que combinan propiedades biológicas y fotocatalíticas, como el quitosano y las nanoesferas de TiO_2 , muestran un gran potencial. El quitosano, un biopolímero natural, es eficaz en la adsorción de contaminantes debido a su estructura y biodegradabilidad, mientras que las nanoesferas de TiO_2 , activadas por luz ultravioleta, tienen la capacidad de descomponer compuestos tóxicos como el NM.

1.3 Hipótesis

Se propone utilizar el compósito híbrido Qt-TiO₂ de alta área superficial y propiedades fotocatalíticas para eliminar contaminantes orgánicos como el naranja de metilo (NM) en medios acuosos. La estructura porosa del quitosano mejora la dispersión tanto del NM como del TiO₂, optimizando la interacción entre ellos y potenciando la capacidad fotocatalítica bajo irradiación UV. Esta combinación sinérgica ofrece una estrategia eficiente y sostenible para la remoción de NM, superando tecnologías convencionales.

1.4 Objetivo General

Desarrollar una membrana híbrida de quitosano a través de un proceso de electrohilado conteniendo nanoesferas de TiO_2 para fijar y degradar naranja de metilo, asociado con un proceso fotocatalítico.

1.4.1 Objetivos Específicos

- Producir una membrana de quitosano.
- Sintetizar nanoesferas de TiO_2 .
- Dopar una membrana de quitosano con nanoesferas de TiO_2 .
- Evaluar la selectividad de las membranas de quitosano y quitosano- TiO_2 .

1.4.2 Objetivos Particulares

- Obtener una membrana y una película de quitosano, mediante electrohilado y fundición.
- Generar soluciones para electrohilado y fundición por medios ácidos que hidrolicen y protonen al quitosano.
- Caracterizar las membranas y películas de quitosano por FTIR, MO, MEB, TGA, propiedades fisicoquímicas y mecánicas.
- Sintetizar nanoesferas de TiO_2 por el método sol-gel con isopropóxido de titanio (IV).
- Caracterizar las nanoesferas de TiO_2 por FTIR, MEB, tamaño y distribución de partículas.
- Impregnar a las membranas y películas con nanopartículas de TiO_2 .
- Caracterizar las membranas y películas dopadas con nanopartículas de TiO_2 mediante FTIR, MO, MEB, TGA, propiedades fisicoquímicas y mecánicas.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las membranas y películas dopadas con nanopartículas de TiO_2 en la degradación del naranja de metilo.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 El agua y su importancia

El agua cubre el 71% de la superficie de la corteza terrestre y resulta esencial para la supervivencia de todas las formas conocidas de vida (USGS, 2013). La supervivencia de la humanidad depende de la disposición de agua potable. Los ecosistemas acuáticos están más degradados en comparación con los terrestres, afectando proporcionalmente la gran cantidad de especies y hábitats (UNEP, 2019). El agua de la Tierra está siempre en movimiento y constantemente cambiando de estado a través del ciclo del agua. Éste ha estado ocurriendo por millones de años, y la vida sobre la Tierra depende de él. Los impactos que causan los humanos sobre el ciclo hidrológico son varios; Los cambios sobre la superficie terrestre, las modificaciones topográficas y la compresión de las capas de suelo, incluyendo la construcción y el cultivo de distintas especies de plantas, tiene importantes repercusiones sobre los ciclos del agua. El uso de los recursos acuáticos para riego y los usos municipales e industriales del agua modifican sustancialmente el ciclo del agua, tanto cuantitativa como cualitativamente. La **Figura 1** muestra el impacto que tienen sobre el ciclo del agua el aumento de la población y las actividades económicas en las sociedades de consumo, apareciendo lo que se denomina “estrés hídrico” (OKI, 2013).

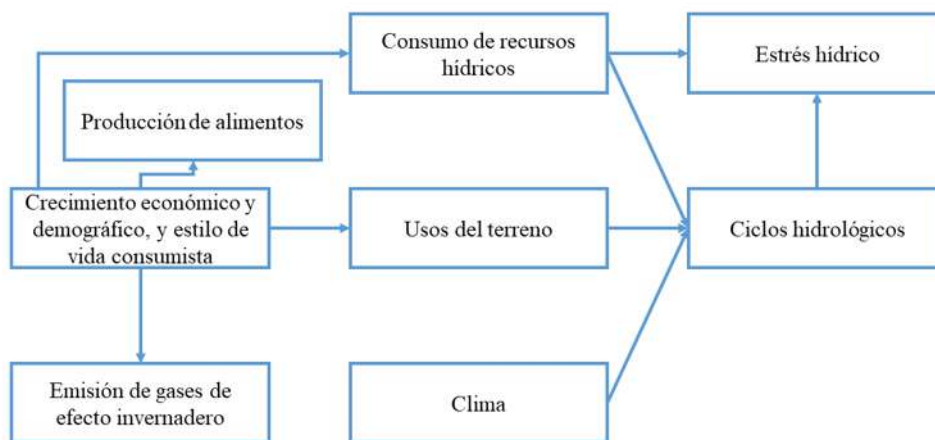


Figura 1. Diagrama de los caminos principales a través de los cuales el crecimiento demográfico y económico afectan a los ciclos hidrológicos, modificado de (OKI, 2013).

La calidad del agua se ve afectada por la contaminación ocasionada por microorganismos, trazas de metales, compuestos químicos tóxicos, introducción de especies endémicas, cambios en la acidez, temperatura o salinidad y es que en los últimos años se ha podido observar un aumento en la preocupación por la contaminación del agua en el mundo, su control ha llegado a ser de prioritaria importancia en los países desarrollados y muchos de los que están en vías de desarrollo. Los elementos clave para la prevención son el control y reducción de la descarga de sustancias peligrosas las cuales incluyen sustancias tóxicas a bajas concentraciones, carcinógenas, mutágenas, teratógenas y/o bioacumulables (OMS, 2017).

2.2. Aguas Residuales

2.2.1. Origen, composición e importancia

Las aguas residuales urbanas abarcan comúnmente aguas domésticas, industriales y de escorrentías (Figura 2) (Richardson, 2019).

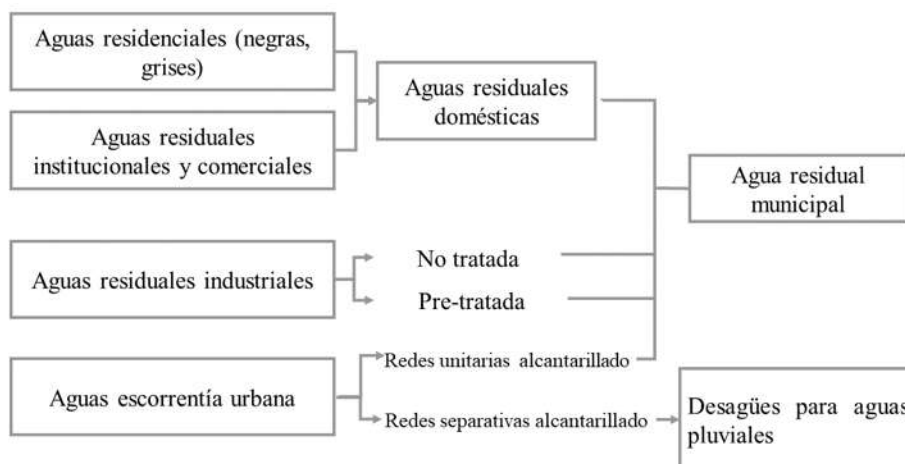


Figura 2. Origen y flujos de las aguas residuales en entornos urbanos.

Las aguas domésticas incluyen zonas residenciales, comerciales, institucionales y recreativas. Cuando se dispone de alcantarillados combinados con redes unitarias, la contaminación urbana difusa viene de las aguas de escorrentía de las calles, mientras que, en zonas rurales, proviene de campos de cultivo arrastrando pesticidas, fertilizantes y materia en suspensión. En los hogares, las aguas de desecho producidas son de dos tipos: las aguas “negras”, procedentes de los váteres, y las “grises”, de la cocina y baños. En el sector

industrial, la demanda de agua y la producción asociada de agua residual, depende de cada proceso específico. Algunas industrias requieren de grandes volúmenes de agua para refrigeración, procesos, limpieza, transporte de productos o eliminación de desechos. Además, las aguas residuales industriales pueden contener una amplia variedad de microcontaminantes que añaden dificultades a los tratamientos urbanos de las aguas residuales (Maqdi et al., 2021).

2.3. Composición del agua residual, contaminantes

El agua residual contiene varios contaminantes principales, los cuales se detallan junto con sus características en la **Tabla 1** (Thomaidis et al., 2016).

Tabla 1. Tipos de contaminantes y efectos negativos en los sistemas de descarga.

Contaminante	Importancia	Origen
Sólidos sedimentables	Pueden generar depósitos de fangos o condiciones anaerobias en los sistemas de alcantarillado, instalaciones de tratamiento o en entornos acuáticos.	Doméstico, escurrientías
Materia orgánica (COEs)	Consume oxígeno y puede distorsionar el equilibrio en aguas superficiales; cuando el oxígeno se agota, aparecen condiciones anaeróbicas, malos olores, mueren los peces, y se produce un desajuste ecológico.	Doméstico, industrial
Microorganismos patógenos	Riesgos severos para la salud de las poblaciones a través de enfermedades transportadas a través del agua.	Doméstico
Nutrientes (N y P)	Crecimiento desmesurado de algas (eutrofización) y aumento de materia orgánica.	Doméstico, rural, escurrientías
Micro-contaminantes (metales pesados y compuestos orgánicos)	Los compuestos no biodegradables pueden ser tóxicos, carcinógenos o mutágenos a muy bajas concentraciones y algunos pueden bioacumularse en las cadenas tróficas (cromo VI, cadmio, plomo, pesticidas, herbicidas, o PCBs).	Industrial, rural, escurrientías
Sólidos totales disueltos (sales)	A altos niveles pueden ser restringidas las aguas para uso en agricultura, irrigación o acuicultura.	Industrial

2.4 Contaminantes Orgánicos Emergentes (COEs)

Entre las fuentes de contaminación del agua, los contaminantes orgánicos emergentes (COEs) han ganado atención en la última década por su alta toxicidad. Este grupo incluye miles de compuestos como fármacos, pesticidas, hormonas, surfactantes, ignífugos y plastificantes (Farré et al., 2008). Son persistentes, bioacumulables y tóxicos incluso en bajas concentraciones, afectando la salud humana y la fauna (SINIA, s.f.).

Los COEs ingresan a los sistemas acuáticos a través de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales y descargas industriales directas. Aunque los métodos tradicionales de tratamiento (físicoquímicos, biológicos y, en algunos casos, terciarios como ozonización o filtración con carbón activado) eliminan algunos contaminantes, no garantizan su completa biotransformación. Los COEs, compuestos por formulaciones complejas, y sus coadyuvantes pueden generar subproductos más tóxicos, recalcitrantes y bioacumulables al interactuar con la materia orgánica y las condiciones del ecosistema (Thomaidis et al., 2016).

2.4.1 Clasificación de los COES

La **Figura 3** presenta la clasificación de los COEs, basada en su definición como contaminantes emergentes, enfocada en productos que alteran el sistema endocrino y cuyo uso excesivo contribuye a su constante presencia en aguas residuales.

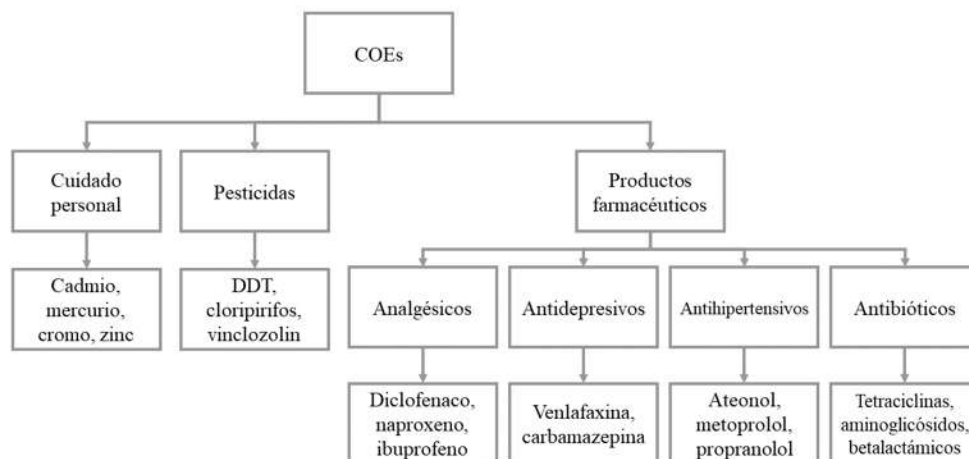


Figura 3. Clasificación y ejemplos de los COEs.

2.5. Dióxido de titanio (TiO₂)

El TiO₂ es no tóxico, químicamente estable, biocompatible, económico y con alta actividad fotocatalítica debido a su gran superficie. Es un semiconductor con una banda prohibida de 3,0 y 3,2 eV. Dependiendo de su composición química, este óxido podría preservar diversos valores de conductividad eléctrica debido principalmente a la presencia de defectos de oxígeno (Chen, et al., 2020), mientras que la contribución de los portadores libres intrínsecos es insignificante incluso a altas temperaturas. Como absorbente de luz ultravioleta, el TiO₂ se ha estudiado y empleado ampliamente como fotocatalizador con fines medioambientales y de síntesis ecológica. En forma de nanopartículas, el TiO₂ tiene propiedades electrónicas únicas (Chen, et al., 2020).

2.5.1 Estructuras de TiO₂

El TiO₂ existe al menos en once formas cristalinas, y sólo tres polimorfos estables a presión atmosférica en la naturaleza, rutilo, anatasa y brookita (Imran et al., 2018). La anatasa y el rutilo se pueden describir como un arreglo de TiO₆, donde un átomo de Ti se encuentra rodeado por seis átomos de oxígeno, formando un octaedro distorsionado. La fase rutilo es la estructura más termodinámicamente estable, mientras que la anatasa y la brookita son metaestables y se transforman a rutilo cuando se les aplica calor (Imran et al., 2018). La Tabla 2 proporciona las propiedades ópticas y estructurales de las diferentes conformaciones del TiO₂.

Tabla 2. Comparación de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas para nanoestructuras de TiO₂.

Propiedades	Rutilo	Anatasa	Brookita
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbica
Densidad (g cm ⁻³)	4.13	3.79	3.99
Longitud de enlace Ti-O	1.949 (Yazdi-Rizi et al., 2017)	1.937 (Kasprzyk, 2009)	1.87-2.04
Ángulo de enlace O-Ti-O	81.2	77.7	77-105

2.5.1.1 Rutilo

El rutilo con estructura tetragonal, cuenta con seis átomos por celda unitaria (**Figura 4**) es la forma más común en la naturaleza. Su octaedro de TiO_6 presenta una distorsión ortorrómbica (Yazdi-Rizi et al., 2017). La fase rutilo es termodinámicamente una fase favorable (Ali, et al., 2019). Para tamaños de >14 nm, la fase rutilo es más estable que la anatasa, en la celda unitaria del rutilo, 4 átomos de oxígeno forman un octaedro parcial alrededor del Ti, mientras que 2 átomos de titanio están disponibles por separado, por tanto, el octaedro está vinculado a 10 octaedros cercanos, de los cuales 2 partes son una arista y ocho comparten una curva con ella (Ali, et al., 2019).

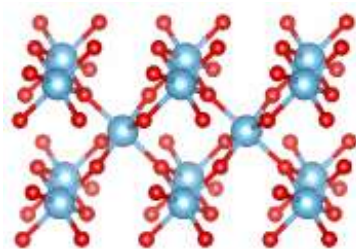


Figura 4. Estructura cristalina de la fase rutilo del TiO_2 .

2.5.1.2 Anatasa

La fase anatasa presenta una distorsión del octaedro de TiO_6 , por lo tanto, la simetría de la anatasa es menor que la ortorrómbica (**Figura 5**), el cambio de energía entre estas 2 fases es muy pequeño de 2 a 10 kJ mol^{-1} (Ali, et al., 2019). La fase rutilo no es más estable termodinámicamente que la anatasa, las celdas unitarias de la anatasa contienen 4 átomos de titanio y 8 átomos de oxígeno, que forman un octaedro parcial de TiO_6 alrededor de Ti (Parrino, et al., 2017) con división de 4 aristas de cada octaedro.

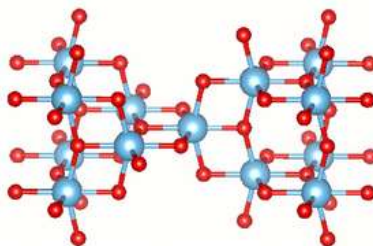


Figura 5. Estructura cristalina de la fase anatasa del TiO_2 .

2.5.1.3 Brookita

Es uno de los tres polimorfos naturales del TiO_2 , que pertenece al sistema cristalino ortorrómbico, contienen un volumen mayor con 8 grupos de TiO_2 por unidad de celda (**Figura 6**). Brookita es menos densa en comparación con la anatasa y el rutilo. La temperatura a la que cristaliza, si se calienta un cristal de brookita hasta temperaturas cercanas a los $750\text{ }^\circ\text{C}$, ésta se transforma directamente en rutilo. La brookita pertenece al grupo de los minerales denominados hidrotermales, esto es, que se forman por procesos de disolución y precipitación relacionado con la solidificación del magma en las fisuras de rocas preexistentes (Kasprzyk, 2009).

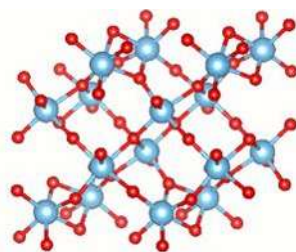


Figura 6. Estructura cristalina de la fase brookita del TiO_2 .

2.5.2 Propiedades ópticas del TiO_2

La absorción de luz del TiO_2 está basada en transiciones directas de banda a banda (**Figura 7. a**) cuando la energía del fotón es igual a la energía de la banda prohibida.

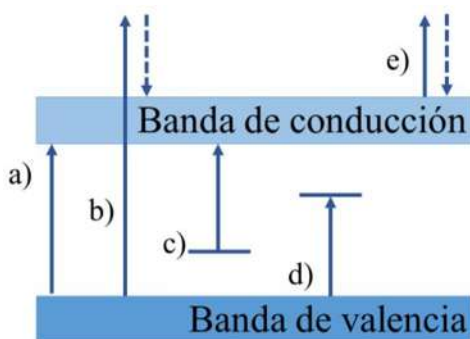


Figura 7. Mecanismo de excitación del TiO_2 .

Los electrones excitados a estado de mayor energía disipan de manera no radiactiva el excedente de energía y decaen hacia el borde inferior de la banda de conducción (**Figura 7. e**).

b). En presencia de niveles de impureza cercanos a la banda de conducción o valencia, también son posibles transiciones electrónicas intrabanda prohibida (**Figura 7. c** y **Figura 1. d**). Además, se ha observado que la absorción de fotones de baja energía como transiciones intrabanda (**Figura 7. e**). Recientemente, se ha demostrado que la generación de excitones, un estado fuertemente unido a un hueco de electrones, ocurre en la anatasa de TiO_2 (Parrino, et al., 2017). Estas partículas unidas por interacciones de Coulomb, se encuentran energéticamente cerca de la banda de conducción y pueden dividirse en huecos y electrones independientes. Las transiciones indirectas generalmente conducen a coeficientes de absorción más bajos que las directas, siendo el proceso de dos pasos involucrado menos probable que el de un solo paso que ocurre en los semiconductores directos. Sin embargo, para TiO_2 (y otros semiconductores indirectos), se permiten transiciones indirectas debido a un gran elemento de matriz dipolar y una gran densidad de estados para el electrón en la banda de valencia (Yazdi-Rizi et al., 2017). El borde de absorción del rutilo tiene la energía más baja, seguido de la anatasa y la brookita, que poseen una banda prohibida más amplia. La anatasa tiene un coeficiente de absorción relativamente bajo entre 500 y 750 nm y, en particular, el coeficiente de absorción de la brookita es incluso mayor que el de la anatasa en 500 nm.

2.6 Procesos de oxidación avanzados (POA)

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son tecnologías que emplean radicales oxidantes fuertes (por ejemplo, $\text{OH}^\bullet$, $\text{SO}_4^\bullet$) para impulsar y facilitar mecanismos de reacción que permitan eliminar contaminantes orgánicos utilizando energía como ocurre en procesos de fotocátalisis heterogénea impulsados por fuentes de energía (Ali, et al., 2019). La fotocátalisis, un tipo de POA, genera especies reactivas adicionales, como átomos de hidrógeno reductores o electrones solvatados, pero el radical hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$) sigue siendo la especie más reactiva y no selectiva (Ali, et al., 2019). Con un rango de valores de E° de 1,9 a 2,7 V, los radicales $\text{OH}^\bullet$ son capaces de eliminar contaminantes orgánicos (Ali, et al., 2019). La alta tendencia a generar radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) en diversos POA, como la fotocátalisis heterogénea basada en TiO_2 , ha motivado un número significativo de estudios sobre su aplicación para la eliminación y degradación de COEs en sistemas acuosos (Ali, et al., 2019). Las ecuaciones 1-8 presentan las diversas rutas de reacción de los radicales implicados en el

sistema de oxidación avanzada heterogéneo basado en TiO₂ las cuales están relacionadas con la generación de especies reactivas que participan en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos emergentes

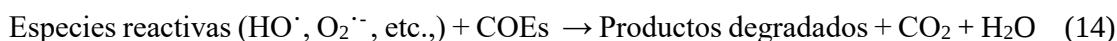


2.6.1 Fotocatálisis heterogénea basada en TiO₂

Cuando la luz con fotones de energía mínima (que se supone es igual o superior a la función de trabajo) incide sobre el semiconductor, se produce la eyección de electrones desde su superficie. Simultáneamente, los portadores de carga huecos (h⁺) se generan en el nivel de energía de la banda de valencia (BV) del material semiconductor, mientras que los electrones migran hacia la banda de conducción (BC) (Ec. 9). En la banda de valencia (BV), los portadores de carga huecos fotoinducidos (h⁺) reaccionan con moléculas de agua, generando radicales hidroxilo (HO•) a través de un proceso de oxidación (Ec. 10). En la banda de conducción (BC), los electrones migrados (e⁻) interactúan con el oxígeno adsorbido en la superficie, formando el anión superóxido (O₂•⁻) por reducción (Ec. 11). También es posible que se forme el ion hidroxilo (HO⁻) en la superficie, lo que podría generar más radicales hidroxilo (HO•) al interactuar con los portadores de carga huecos (h⁺) de la banda de valencia (Ec. 12). Tanto los radicales hidroxilo (HO•) como los aniones superóxido (O₂•⁻) están disponibles para atacar los contaminantes orgánicos, descomponiéndolos en productos finales como compuestos orgánicos degradados, agua y CO₂ (Ec. 13-14). La generación de

peróxido de hidrógeno/radicales hidroperóxilo ($\text{H}_2\text{O}_2/\bullet\text{OOH}$) probablemente también forme parte de la producción de especies reactivas. A lo largo de todo el proceso de generación y transporte de carga, es probable que ocurra la recombinación de los portadores de carga huecos (h^+) y los electrones (e^-) fotogenerados, lo que reduce la eficiencia energética del material semiconductor (TiO_2) necesaria para generar las cargas fotoinducidas que impulsan las reacciones de fotooxidación. Esta tendencia a la recombinación de cargas en TiO_2 y otros materiales fotocatalíticos basados en semiconductores, que ya se ha identificado como un inconveniente en su uso como fotocatalizadores, refuerza la idea de combinar estos materiales con otros o incluso optar por alternativas para contrarrestar este efecto y mejorar la eficiencia del catalizador.

$$E_{\text{fotones}} = h\nu \quad (9)$$



2.7 Quitosano

El quitosano es un polisacárido lineal formado por unidades de N- acetil-2-amino-2-desoxi- D -glucopiranososa (unidad acetilada) y 2-amino 2-desoxi-D-glucopiranososa (unidad desacetilada), las cuales están unidas por un enlace glucosídico β -(1-4) (Jiang, 2014), como se muestra en la **Figura 8**. Las moléculas de quitosano tienen una estructura similar a la de la celulosa y la quitina, con diferencia de que en la posición C-2 del grupo funcional distinto (Annu et al., 2017). Mientras que la celulosa y la quitina poseen un grupo hidroxilo ($-\text{OH}$) y un grupo N-acetilamina ($-\text{NHCOCH}_3$), respectivamente, el quitosano posee un grupo amino ($-\text{NH}_2$) en la posición C-2 (Rinaudo, 2006). Este grupo amino le permite formar enlaces covalentes a través de diferentes reacciones como esterificación, aminación reductora y eterificación.

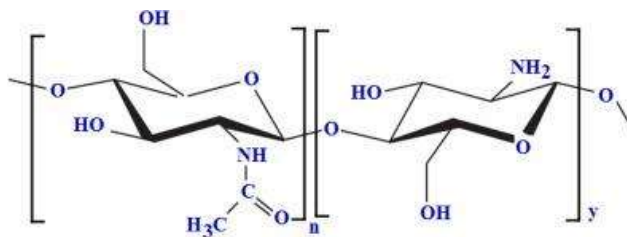


Figura 8. Estructura molecular del quitosano.

2.7.1 Fuentes y síntesis del quitosano

La extracción de quitosano se realiza utilizando los exoesqueletos de crustáceos, como cangrejos, langostas, caparazones de camarones, krill, entre otros (Nwe et al., 2014). Sin embargo, además de los basidiomicetos, la pared celular de hongos, micelios, septos, esporas de ascomicetos y zigomicetos también son buenas fuentes de quitosano (Annu et al., 2017). El quitosano se sintetiza mediante la desacetilación de la quitina (**Figura 9**), un proceso que implica la eliminación de grupos acetilo de la cadena molecular de la quitina mediante tratamiento alcalino durante un tiempo prolongado, dejando intactos los grupos amina ($-NH_2$). La versatilidad del quitosano depende del alto grado de desacetilación del producto obtenido que generalmente varía entre el 70% y el 95% (Nwe et al., 2014).

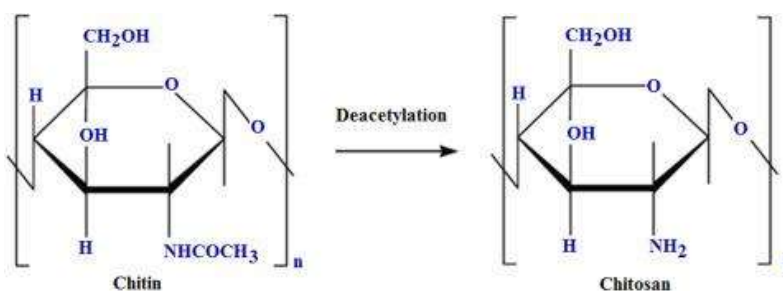


Figura 9. Desacetilación de quitina para producir quitosano.

2.7.2 Propiedades del quitosano

Los dos parámetros estructurales más relevantes que influyen en las propiedades del quitosano son el peso molecular y el grado de desacetilación. Juntos, estos factores determinan las características físicas, químicas y biológicas del biopolímero. Al igual que

con otros polímeros, estas propiedades representan un promedio de las contribuciones de todas las cadenas poliméricas presentes en la muestra (Annu et al., 2017).

2.7.2.1 Peso Molecular

Las propiedades fisicoquímicas del quitosano están determinadas en gran medida por su peso molecular (Rinaudo et al., 2006). Tanto el quitosano de bajo como de alto peso molecular tienen un impacto significativo en características fisicoquímicas como hidrofiliidad, contenido de humedad, viscosidad, propiedades térmicas y estabilidad (Islam et al., 2016). Además, el peso molecular del quitosano disminuye conforme aumenta su grado de desacetilación, y se ha observado que el quitosano de mayor peso molecular es más estable. El peso molecular del quitosano puede verse influenciado por varios factores, como la estabilidad térmica, la temperatura, el pH y el cizallamiento mecánico, lo que también afecta el índice de polidispersidad (Szymanska y Winnicka, 2015; Islam et al., 2016). Para evaluar el peso molecular del quitosano, se utilizan técnicas avanzadas como dispersión de luz, osmometría, viscometría, cromatografía de permeación en gel, cromatografía de exclusión por tamaño, entre otras, las cuales proporcionan un valor promedio para todas las moléculas presentes en la muestra (Annu et al., 2017).

2.7.2.2 Grado de desacetilación (GD)

Las propiedades del quitosano están determinadas por su grado de desacetilación (Rinaudo et al., 2006). Diversas investigaciones y metodologías de producción han demostrado que la mayoría de sus propiedades, tanto físicas como químicas, se ven significativamente modificadas por el grado de desacetilación (Szymanska y Winnicka, 2015; Islam et al., 2016). El proceso característico de desacetilación del quitosano puede alterarse por la temperatura y el tiempo, lo que a su vez cambia su comportamiento biológico y fisicoquímico. La cadena polimérica de quitosano con mayor carga positiva, que tiene alrededor del 97,5% de grado de desacetilación, es responsable de una mejor actividad antimicrobiana en comparación con aquella que tiene un grado de desacetilación bajo o moderado (Rinaudo et al., 2006). El grado de desacetilación se refiere a la relación entre las unidades de glucosamina y las unidades de

glucosamina N-acetilada (Annu et al., 2017). Además, el grado de desacetilación de la cadena polimérica puede incrementarse al aumentar la concentración de la solución alcalina, la temperatura y el tiempo de reacción (Tsaih y Chen, 2003; Yahobi y Hormozi, 2010).

2.7.2.3 Solubilidad

El quitosano es un biopolímero semicristalino que se forma a partir de enlaces de hidrógeno fuertes, tanto inter como intramoleculares. Es fácilmente soluble en ácidos orgánicos e inorgánicos cuando el pH de la solución es menor a 6, y forma un fluido de corte fino y no newtoniano (Annu et al., 2017; Rinaudo et al., 2006). Ácidos orgánicos como el ácido acético, clorhídrico, nítrico diluido y láctico, entre otros, favorecen la solubilidad del quitosano (Pillai et al., 2009). El disolvente más comúnmente utilizado es una solución de ácido acético al 1% con pH 4. La despolimerización del quitosano puede ocurrir con ácido acético concentrado a altas temperaturas. Sin embargo, en ácidos fosfórico y sulfúrico, el quitosano es insoluble. El valor de pKa de los grupos amino primarios del quitosano es aproximadamente 6.3, por lo que en condiciones ácidas (pH menor a 6), los grupos amino se protonan (**Figura 10**), lo que genera repulsión entre las cadenas macromoleculares cargadas positivamente, permitiendo que las moléculas de agua se difundan y solvaten el polímero.

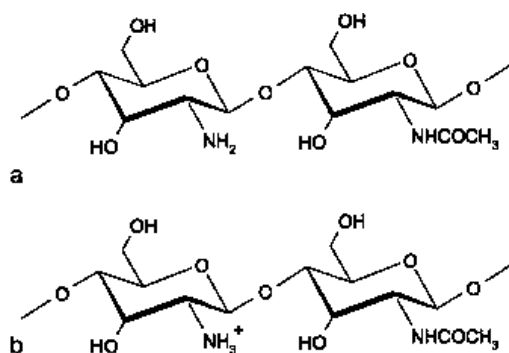


Figura 10. Estructura química de (a) quitosano y (b) quitosano protonado.

2.7.2.4 Viscosidad

La viscosidad de la solución de quitosano está influenciada por varios factores, como el pH, la concentración, el peso molecular, el grado de desacetilación y la metodología de extracción (Annu et al., 2017). La viscosidad de la solución de quitosano es inversamente proporcional a la temperatura de la solución. En caso de concentración, se observa el resultado inverso donde la viscosidad de la solución aumenta con el incremento de la concentración. El quitosano actúa como un potenciador de la viscosidad en medios ácidos. Además, el pH de la solución de quitosano también impacta en la viscosidad (Kim et al., 2010). La viscosidad intrínseca del quitosano es clave para su almacenamiento y estabilidad. Básicamente, la viscosidad intrínseca se refiere a la capacidad de la solución de volverse viscosa con el cambio de temperatura.

2.7.2.5 Adsorción

Las propiedades catiónicas del quitosano lo hacen altamente eficiente para la adsorción de iones metálicos mediante interacciones electrostáticas. Para que se produzca la quelación, es necesario que los grupos $-OH$ y $-O$ de los residuos D-glucosamina actúen como ligandos. Además, se requiere que al menos dos o más grupos amino de una misma cadena se unan a un mismo ion metálico. Debido a esta propiedad, el quitosano resulta particularmente útil en aplicaciones de tratamientos de aguas para la remoción de iones metálicos y orgánicos (Lárez et al., 2003). Las interacciones que involucradas en el proceso de adsorción incluyen enlaces iónicos, puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals e interacciones hidrofóbicas.

2.7.2.6 Reactividad

La estructura molecular del quitosano consiste en una cadena de biopolímero lineal que tiene grupos amino ($-NH_2$) e hidroxilo ($-OH$) los cuales actúan como sitios reactivos en su columna vertebral (Verma et al., 2017). El grupo amino protonado ($-NH_3^+$) hace que el quitosano sea más reactivo. A mayor reactividad del quitosano, mayor será la cantidad de grupos ($-NH_3^+$) disponibles en su cadena polimérica, lo que le permite unirse a iones metálicos y formar quelatos con iones de metales de transición. La capacidad quelante del quitosano ha demostrado su importancia en el tratamiento de aguas y la purificación del aire. Su contenido de nitrógeno presente como grupos alifáticos primarios ($-NH_2$), le permite

participar en reacciones de *N*-Acilación de amina y de Schiff. Además, el quitosano puede reaccionar con aldehídos y cetonas a temperatura ambiente para producir aldíminas y cetiminas (Milivojevic et al., 2019). También cuando se trata con aldehídos, el quitosano sufre una hidrogenación que da lugar a *N*-alquilquitosano. Los grupos voluminosos de estos compuestos reducen la fuerza de los enlaces de hidrógeno del quitosano, lo que incrementa su capacidad de hinchamiento, facilitando su uso en la formación de películas (Milivojevic et al., 2019). La naturaleza catiónica del quitosano afecta considerablemente su reactividad, solubilidad, capacidad de adsorción y biodegradabilidad.

2.7.2.7 Formación de estructuras

El quitosano, al ser un polisacárido, no posee propiedades termoplásticas, lo que significa que se degrada antes de alcanzar la temperatura de transición vítrea. Por esta razón, para la fabricación de materiales, se utiliza el polisacárido en forma de solución. Como se mencionó anteriormente, existen varios factores importantes a tener en cuenta al trabajar con soluciones de quitosano, como su peso molecular, grado de acetilación y pH, entre otros. El comportamiento de los materiales se ve influido por el carácter polielectrolítico del quitosano, lo que genera interacciones químicas o físicas. Algunos de los materiales más comunes incluyen geles o películas, membranas, fibras, micro y nanopartículas, y materiales porosos (Thakur et al., 2014).

2.8 Materiales compuestos

Los materiales compuestos o compósitos están formados por la combinación de dos o más materiales, lo que resulta en propiedades que no se podían obtener de manera individual. Estos materiales pueden ser seleccionados para obtener combinaciones únicas de rigidez, resistencia, peso, desempeño a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad (Thakur et al., 2014). En un material compuesto, se pueden distinguir dos fases: una fase continua llamada matriz y una fase discontinua conocida como refuerzo. Los componentes de un material compuesto no deben disolverse ni fusionarse por completo, y las propiedades de los materiales y su interfase deben ser identificables mediante métodos físicos. La clave para obtener un material compuesto con propiedades óptimas radica en

elegir un sistema de matriz adecuado y combinarlo con fibras de refuerzo, lo que da como resultado un material con características diferentes que no serían alcanzables de manera aislada por cada uno de los materiales originales (Besednjak et al., 2005). Los refuerzos proporcionan propiedades adicionales, soportando la tensión mecánica del material y pueden presentarse en forma de fibras, tejidos y/o partículas (Enciso et al., 2013).

2.8.1 Compósitos Poliméricos

Algunos materiales poliméricos empleados en la fabricación de estos compósitos, contribuyen con sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas al material final, además de sus características como adsorbentes, agentes quelantes y su capacidad para formar complejos con contaminantes, entre otras. Esto permite que los materiales resultantes cuenten con propiedades únicas y específicas para la aplicación deseada (Argüello et al., 2016). En particular, los grupos hidroxilo (-OH), carbonilo (-C=O) o amino (-NH₂), presentes en polímeros como el quitosano, potencian la fotoactividad del compósito en cuanto a la degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos. Dependiendo del método de síntesis, también es posible aumentar el área superficial y mejorar la porosidad, lo que favorece una mayor adsorción de contaminantes. Además, muchos de los polímeros empleados en estos estudios, son biodegradables, lo que representa una ventaja comparativa frente a otros métodos para optimizar el desempeño del material (Xhu, 2012).

2.8.2 Sistemas Quitosano-TiO₂

Diversos estudios se centran en mejorar el rendimiento del TiO₂ como fotocatalizador bajo luz visible y en usar el quitosano para potenciar su fotoactividad. El quitosano actúa como agente quelante, atrapando una gran cantidad de iones de metales pesados gracias a la presencia de los grupos amino que se protonan fácilmente (Li et al., 2018). Además, previene la aglomeración de las partículas de semiconductor al inmovilizarlas, lo que facilita la separación del fotocatalizador después de la reacción (Xiao. 2015). Los sistemas quitosano-TiO₂ han demostrado ser efectivos en el tratamiento de aguas residuales domésticas (Grcic et al., 2015), así como la degradación de diversos contaminantes orgánicos, como el anaranjado de metilo (Reszczynska et al., 2014), rojo reactivo 4 (Nawi et al., 2012) anilina (Hamden et al., 2016), fenol (Nawi et al., 2011), entre otros. Otra ventaja de estos compósitos

es su versatilidad, ya que pueden presentarse en diversas formas, como películas (Mokhtar et al., 2013), sistemas bicapa (Yang et al., 2016) o polvos (Zubieta et al., 2008), lo que permite su adaptación a diferentes sistemas de tratamiento según los requerimientos específicos.

2.9 Colorantes: Fundamentos, propiedades, clasificación y aplicaciones

Los colorantes son compuestos químicos que tienen afinidad para unirse químicamente con el material al que se aplican (Basavaraj et al., 2017), a diferencia de los pigmentos, que no se unen químicamente a los sustratos (Shindy, 2017). Existen hasta 10,000 tipos de colorantes en todo el mundo, con una producción superior a las 7×10^5 toneladas métricas al año (Srivastava et al., 2022). Estos colorantes se emplean en diversas industrias, como la textil, la del papel, la alimentaria y la farmacéutica. En 2021, se estimó que el mercado de colorantes y pigmentos alcanzaba un valor de 39,090 millones de dólares. Con una tasa de crecimiento anual compuesta proyectada del 4.9%, se prevé que el mercado mundial de colorantes y pigmentos aumente de 40,710 millones de dólares en 2025 a 56,910 millones de dólares en 2029 (Paints & Coatings, 2024). Los tintes se aplican comúnmente a las telas en una solución acuosa, ya sea en su forma purificada o con la adición de un mordiente. El mordiente es un químico que mejora la permanencia del color en la superficie de las telas. Generalmente, los tintes son solubles en agua, mientras que los pigmentos son insolubles en ella. Tanto los tintes como los pigmentos pueden absorber la luz visible del espectro electromagnético, lo que determina su color. No existe un sistema de nomenclatura sistemático para los tintes, y la mayoría de ellos tienen nombres comerciales otorgados por sus fabricantes. Sin embargo, la Asociación Estadounidense de Químicos y Coloristas Textiles (AATCC; en los EE. UU.) y la Sociedad de Tintoreros y Coloristas (SDC; en el Reino Unido) han creado un Índice de Color (CI) para cada tinte, con el fin de evitar confusiones. El CI es un número de cinco dígitos específico para cada tinte (Bourdett et al., 2012). La **Tabla 3**, muestra una selección de tintes importantes con su número CI, nombres genéricos, comunes y sinónimos. En general, el color o tono de un tinte se representa mediante una letra, por ejemplo, B para azul, R para rojo, G para verde, O para naranja y Y para amarillo. Los tintes se pueden clasificar de varias maneras (Kiernan et al., 2001).

Tabla 3. Algunos colorantes principales y su número CI, nombres genéricos, comunes y sinónimos.

Clase	Número CI	Nombre genérico	Nombre común	Otro nombre
Azo	12.840	Incrustaciones amarillas 1	Amarillo alcian GXS	Naranja de Sudán
Diazo	20.470	Ácido negro 1	Amido negro 10B	Amidoschwarz, Azul naftol
Antraquinona	74.240	Azul 1 de injerto	Azul alcian 8GX	Azul alcian
Triarilmetano	43.820	Mordiente azul 3	Cianina cromoxana R	Cianina solocromo R
Natural	75.450	Rojo natural 25	Laca	Goma laca
Oxazina	51.050	Mordiente azul 45	Celestina azul	---
Fluorona	45.400	Rojo ácido 91	Eosina B	Eosina azulada
Nitro	10.313	Amarillo ácido 1	Amarillo naftol S	Amarillo azufre S
Tiazina	52.005	Azul A	Azul de metileno A	---

2.9.1 Colorantes azoicos

Los colorantes azoicos forman un grupo considerable tanto en número como en volumen de producción. Representan aproximadamente el 70% de todos los colorantes orgánicos fabricados a nivel mundial. Estos colorantes se utilizan principalmente por su fácil preparación mediante procesos sintéticos, su amplia variedad estructural, su alto coeficiente de extinción molar y sus buenas propiedades de resistencia a la luz y la humedad, que van de media a alta. Debido a estas características, se emplean de manera extensiva en diversas aplicaciones, como en medicina, cosméticos, y en el teñido de materiales como tinta, alimentos y pinturas (Raveendra et al., 2014).

2.9.1.1 Naranja de metilo

El naranja de metilo (NM) (dimetilaminoazobencenosulfonato) es un colorante azo-aniónico de síntesis orgánica, soluble en agua, común y ampliamente utilizado. Su alta capacidad de coloración y su tono naranja brillante en agua lo hacen adecuado para teñir diversos tejidos, como el algodón, seda, poliéster y nailon. Su fórmula molecular ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) contiene grupos aromáticos y azo ($-N=N-$) que son altamente tóxicos, cancerígenos y teratogénicos

para los organismos (**Figura 11**). Se clasifica como un contaminante orgánico emergente, de toxicidad aguda y como una sustancia mutagénica (Velusamy et al., 2022). El uso excesivo de NM en la industria alimentaria y su vertido inadecuado en aguas residuales contribuyen a la generación de residuos tóxicos, agravando la contaminación ambiental, afectando los ecosistemas acuáticos y produciendo aminas en condiciones anaeróbicas (Bath et al., 2020). Concentraciones elevadas de este colorante puede causar daños graves en los tejidos blandos. Incluso en bajas concentraciones en agua potable, puede provocar síntomas como dolor de cabeza, anemia, dolor abdominal, náuseas, mareos, confusión y sudoración excesiva (Wu et al., 2021). Por lo tanto, su presencia representa un serio riesgo para la salud (Hong et al., 2018), (Praveen et al., 20219)

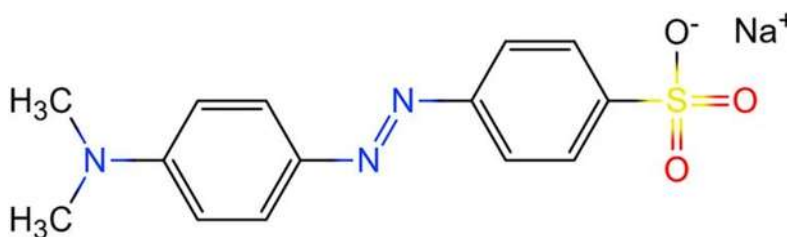


Figura 11. Molécula de naranja de metilo.

2.9.2 Persistencia de los colorantes azoicos

Los colorantes azoicos se caracterizan por la presencia de enlaces azo (es decir, $R-N=N-R'$), los cuales absorben luz en longitudes de onda específica. Estos colorantes se utilizan en la fabricación de diversos productos, como tintes para telas, tintas para tatuajes y cosméticos. Por ejemplo, en 2007, casi 95 millones de mujeres en Estados Unidos utilizaron cosméticos (Achanta et al., 2021). Los colorantes azoicos también pueden transformarse en aminas aromáticas incoloras, y algunos de estos metabolitos son menos tóxicos que el colorante original. Sin embargo, se ha reportado que otros, como las arilaminas y los radicales libres, presentan efectos cancerígenos. Además, los colorantes azoicos son considerados contaminantes persistentes, generalmente recalcitrantes a la biotransformación aeróbica (Tambe et al., 2021, Rajpoot et al., 2021, Achanta et al., 2021). En cuanto al color en las aguas residuales, este se clasifica como tono natural o real, es decir, el color de la muestra de agua sin turbidez o con un color uniforme. Mediante una evaluación visual, la intensidad del color se determina relacionando el tono de la muestra con las opciones de concentración,

como una mezcla de platino y cobalto o discos de color calibrados. No obstante, esta técnica ha quedado obsoleta para materiales con colores distintivo en aguas residuales. En su lugar, se emplea el método espectrofotométrico, que mide el rango de color (Zhu et al., 2016).

2.9.2.1 Propiedades químicas de los colorantes azoicos

2.9.2.1.1 Reactividad

Las reacciones adicionales pueden involucrar dos procesos principales: hidrogenación y oxidación. En el proceso hidrogenación, se produce hidrazobenceno, mientras que, en el proceso de oxidación, la oxidación se lleva a cabo mediante perácidos y peróxido de hidrógeno (**Figura 12**).

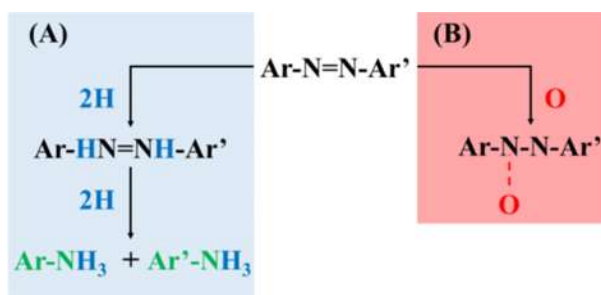


Figura 12. Reacción de adición del grupo colorante azoico. (A) Hidrogenación y (B) Oxidación.

La frecuencia de vibración del enlace azo (N=N) para ciertos colorantes se ha establecido en el rango de 1630 cm^{-1} a 1575 cm^{-1} , aunque esto podría no aplicable en el caso de compuestos azo asimétricos. Además, el grado de reactividad de cualquier colorante puede depender de las regiones reactivas presentes en su estructura (Benkhaya et al., 2020).

2.9.3 Fuentes potenciales

Un colorante se puede definir como un compuesto que, al aplicarse sobre un sustrato, produce color en él al utilizar un método que elimina cualquier estructura cristalina de los compuestos que lo colorean. Los colorantes pueden adherirse a superficies adecuadas a través de diferentes procesos como la conservación mecánica, la adsorción física o la formación de enlaces y complejos covalentes con sales o metales, o incluso mediante soluciones. Además, el color de un colorante depende de su capacidad para absorber luz en el rango visible del espectro electromagnético (es decir, $400\text{-}700\text{ nm}$). Un colorante debe contener una fracción

cromófora; por ejemplo, según la teoría de Witt, un grupo autocromo, como los grupos nitro, azo o quinoides en la estructura del cromóforo es responsable de impartir color al colorante, ya que estos grupos pueden absorber luz en el rango visible. Los tintes se utilizan comúnmente en diversas áreas, como el teñido de telas, la fotografía en color, los productos farmacéuticos, los cosméticos, los alimentos, la impresión de papel y otras aplicaciones en las industrias. Hasta mediados del siglo XIX, todos los tintes eran de origen natural (Selvaraj et al., 2021), siendo la mayoría extractos de plantas y algunos derivados de animales. No obstante, la gama de colores era limitada por la disponibilidad de estos tintes. Los primeros tintes utilizados por los humanos eran naturales, pero su uso disminuyó con la aparición de sus equivalentes sintéticos. Los tintes sintéticos se derivan principalmente de la anilina, que se obtiene del alquitrán de hulla y se conocen también como tintes de alquitrán de hulla.

2.9.3.1 Salud humana

El uso de colorantes azoicos en alimentos y sus derivados ha generado un gran impacto en la salud humana, siendo una preocupación constante durante muchos años. A pesar de las estrictas regulaciones en diversos países, se han registrado casos de cáncer de vejiga en trabajadores expuestos a altos niveles de estos colorantes. En mamíferos, las azoreductasas hepáticas y bacterianas reducen los colorantes azoicos a sus aminas, siendo las bacterianas las más eficaces en convertirlos en aminas mutagénicas y cancerígenas (Chung 2016).

La presencia de colorantes azoicos en los efluentes textiles representa un problema significativo debido a su toxicidad. Se ha comprobado que los colorantes azoicos que contienen un grupo nitro son mutagénicos. Sin embargo, su degradación da lugar a la formación de compuestos tóxicos como 1,4-fenilendiamina y o-toluidina. Un compuesto específico, el 3-metoxi-4-amino-azobenceno, no solo es potente hepatocarcinógeno en modelos animales, sino también un fuerte mutágeno en bacterias (Ben Mansour et al., 2010).

2.9.3.1 Preocupaciones de salud

Los colorantes azoicos liberados a través de los efluentes industriales pueden afectar la salud humana. Un estudio realizado en 2007 en una planta de teñido azoico en Brasil indicó que el agua utilizada por 60,000 personas en el río Cristais, mostró actividad mutagénica, a pesar de haber sido tratada 6 km abajo del punto de descarga. Los análisis confirmaron la presencia

de aminas aromáticas cancerígenas. En roedores, la ingestión de efluentes industriales (en concentraciones del 1-10%) incrementó las lesiones pretumorales, especialmente en el colon (Chung 2016). Sin embargo, no existen estudios epidemiológicos sobre los efectos cancerígenos de los colorantes azoicos en seres humanos (Chung 2016).

2.9.3.2 Efectos nocivos de los colorantes

Los tintes absorben la luz solar y la reflejan en el agua, lo que puede reducir considerablemente el proceso fotosintético de las algas y alterar significativamente las actividades biológicas. Varios colorantes y sus subproductos pueden tener efectos tóxicos potenciales, como carcinogenicidad y mutagenicidad (Ravi et al., 2021).

- Se ha informado que los colorantes están relacionados con cánceres primarios de vejiga, piel, hígado y riñón.
- Los tintes textiles pueden provocar reacciones alérgicas, como dermatitis, sensibilización respiratoria, hipersensibilidad ocular e irritación de las mucosas.
- Incluso pequeñas cantidades de colorantes en el agua pueden deteriorar gravemente la calidad y transparencia de los cuerpos de agua, así como dañar el ecosistema acuático.
- Los colorantes altamente mutagénicos y tóxicos pueden bloquear la entrada de luz, lo que afecta negativamente la fotosíntesis y reduce la producción de oxígeno. Además, limitan beneficios como la recreación, el consumo de agua y el riego.
- Los colorantes azoicos pueden ingresar al organismo humano a través de la ingestión, siendo transformados por los microbios intestinales, lo que provoca daño al ADN.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Metodología

3.1.1 Reactivos

Los materiales empleados en este estudio incluyen, quitosano (Qt) de peso molecular medio ($PM = 1.095 \times 10^6$ g/mol, DDA >75%, polvo), ácido acético glacial (CH_3COOH), hidróxido de sodio (NaOH), pureza $\geq 97.0\%$, isopropóxido de titanio (IV) ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, pureza $\geq 97\%$, isopropanol (2-propanol), pureza $\geq 99.99\%$, alcohol polivinílico ($-CH_2CHOH-$)_n, 99% hidrolizado, naranja de metilo (4-[4-(dimetilamino)fenilazo]bencenosulfónico), contenido de colorante 85%. Todos los productos químicos y disolventes eran de calidad analítica marca SIGMA ALDRICH (Merck, Burlington, MA, USA) y fueron utilizados tal como se recibieron sin purificación adicional. Se empleó agua desionizada en todos los experimentos.

3.1.2 Disoluciones

Disolución de NaOH al 12.5 M. Se agregaron 25 g de perlas de NaOH a 50 ml de agua desionizada. La mezcla se dejó agitar durante 24 horas.

Disolución de ácido acético en concentraciones de 1, 2, 3, 4, 5, 70 y 90 %v/v, se añadieron 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 175 y 225 ml de ácido acético a un matraz, completando el volumen hasta 250 ml en cada caso.

Solución de alcohol polivinílico (10% p/v), se disolvieron 25 g de PVA en 250 ml de agua desionizada en un matraz y la mezcla se agitó durante 9 horas a 90°C.

3.1.3 Síntesis de las nanopartículas de TiO_2

La síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio se basó en el método de Marycleopha et al. (2023), con modificaciones. Se mezclaron isopropanol e isopropóxido de titanio IV (2:1) con adición gota a gota del isopropóxido bajo agitación continua, seguido de un baño ultrasónico por 120 minutos. Luego, se añadieron 250 ml de agua desionizada y 6 ml de ácido acético, ambos gota a gota, calentando a 80°C por 1 hora y agitando por 6 horas adicionales. Posteriormente, se incorporaron 5 ml de ácido sulfúrico, formando un sol-gel que maduró a 80°C por 12 horas. Finalmente, el gel se calcinó a 500°C por 8 horas y las nanopartículas obtenidas se secaron a temperatura ambiente por 24 horas.

3.1.4 Síntesis de las películas y membranas de quitosano

3.1.4.1 Método de fundición

Se disolvieron 0.05, 0.1 y 0.2 g de quitosano (Qt) en 50 ml de una solución de ácido acético con concentraciones de 1, 2, 3, 4 y 5% (v/v), obteniéndose un total de quince soluciones. Cada una de estas soluciones se calentó a 60°C y se agitó a 900 rpm durante 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo, las disoluciones se enfriaron a temperatura ambiente durante 6 horas. Se tomaron alícuotas de 10 ml de cada solución, que se vertieron en placas Petri. Posteriormente, las soluciones se dejaron secar durante 24 horas a 60°C en un horno programado, obteniendo así las películas de quitosano. Estas películas se colocaron en un desecador durante 24 horas hasta alcanzar un peso constante, asegurando así la completa eliminación de la humedad.

3.1.4.2 Método de electrohilado

3.1.4.2.1 Hidrólisis del quitosano

Se mezcló 1 g de quitosano (Qt) en 25 ml de NaOH al 12.5 M. La mezcla se calentó a 95°C durante 48 horas, promoviendo la ruptura de las cadenas del quitosano. Luego, la mezcla se filtró y enjuagó con agua desionizada para eliminar los residuos de NaOH. Posteriormente, la mezcla resultante se neutralizó con una solución de ácido acético al 70% v/v, ajustando el pH a niveles neutros. Tras ello, la mezcla se enjuagó nuevamente y se secó a 60°C durante 16 horas en un horno, obteniéndose un polvo de quitosano hidrolizado de color café claro, que presentó una mayor solubilidad en ácido acético comparado con el quitosano sin tratar.

3.1.4.2.2 Soluciones para electrohilado

Se prepararon soluciones de quitosano sin tratar y de quitosano hidrolizado en ácido acético.

- Soluciones de quitosano sin tratar: Se disolvieron 1.5 g de quitosano en polvo en 30 ml de una solución de ácido acético al 90% v/v. Esta solución fue utilizada como base para preparar las fibras de quitosano sin tratar mediante electrohilado.
- Soluciones de quitosano hidrolizado: Se disolvieron 1.5 g de quitosano en polvo hidrolizado en 30 ml de una solución de ácido acético al 90% v/v.
- Soluciones de quitosano hidrolizado con PVA: Se disolvieron 1.5 g de quitosano hidrolizado en 30 ml de una solución de ácido acético al 90% v/v, obteniendo una

solución con una concentración de 5% p/v de quitosano hidrolizado en ácido acético. A esta solución se agregó PVA al 10% p/v en las siguientes proporciones: 90 ml/10 ml, 50 ml/50 ml y 30 ml/70 ml, formando soluciones híbridas de quitosano hidrolizado/PVA.

Cada una de las soluciones anteriores se agitaron suavemente mediante agitación magnética a temperatura ambiente para asegurar una disolución completa de los componentes, generando las soluciones inyectables necesarias para el proceso de electrohilado.

3.1.4.2.3 Proceso de electrohilado

Las soluciones para electrohilado se introdujeron en jeringas con un capilar interno de 0.7 mm (calibre 22), conectando sus puntas al ánodo y los colectores al cátodo del generador eléctrico. Bajo un campo eléctrico, las fibras se formaron mediante electrohilado, ajustando las condiciones del proceso según el tipo de solución para garantizar su correcta formación.

- Soluciones de quitosano sin tratar: La distancia entre la punta de la jeringa y el colector fue de 17 cm, y se aplicó un voltaje de 18 kV.
- Soluciones de quitosano hidrolizado: La distancia punta-colector también fue de 17 cm, pero se aplicó un voltaje más alto de 25 kV.
- Soluciones de quitosano hidrolizado con PVA: En este caso, la distancia punta-colector fue de 15 cm y se aplicó un voltaje de 15 kV.

El proceso de electrohilado se llevó a cabo a temperatura ambiente, con una humedad relativa controlada de aproximadamente 30-35%. Durante el proceso, las fibras se recogieron sobre un colector cilíndrico, obteniendo nanofibras de quitosano y sus combinaciones que podrían emplearse en aplicaciones como filtros, matrices para liberación controlada de fármacos y materiales biomédicos.

3.1.5 Fotocatálisis en quitosano con nanopartículas de TiO_2

Para evaluar la actividad fotocatalítica de las películas y membranas dopadas de nanopartículas de TiO_2 , se llevaron a cabo experimentos en un Fotoreactor por lotes a condiciones normales de temperatura y presión (20-25 °C y 1 atm) siguiendo los pasos que se describen a continuación.

3.1.5.1 Determinación de la máxima absorción de luz del NM

A partir de la solución madre de NM con una concentración de 100 ppm (0.3055 mM/L), se prepararon disoluciones acuosas para obtener concentraciones de 10,9,8,7,6,5,4,3,2 y 1 ppm equivalente a 0.0305, 0.0274, 0.0244, 0.0213, 0.0183, 0.0152, 0.0122, 0.0091, 0.0061 y 0.0030 mM/L. Para cada concentración se realizó un barrido espectral en un intervalo de 190 a 600 nm y se estableció en un gráfico la longitud de onda a la cual el NM absorbe la mayor cantidad de luz ($\lambda_{\text{máx}}$).

3.1.5.2 Preparación de la curva de calibración

Se generó una curva de calibración para diferentes concentraciones de NM, para esto se construyó un gráfico con valores de concentración contra absorbancia en los ejes X y Y, respectivamente. Así, para cada concentración de NM (10, 9, 8, 7,6,5,4,3,2,1 ppm) existió una relación de absorbancia a la $\lambda_{\text{máx}}$ encontrada.

3.1.5.3 Ensayos de absorción/adsorción sin luz UV y ensayos de degradación fotocatalítica

Los ensayos de absorción/adsorción y degradación fotocatalítica de NM se llevaron a cabo en un fotoreactor tipo batch. En cada experimento, las películas y membranas dopadas con nanopartículas de TiO_2 fueron sumergidas completamente en 30 ml de una solución de NM en condiciones de oscuridad, con el objetivo de alcanzar el equilibrio entre adsorción y desorción. Para los ensayos de absorción, las muestras se mantuvieron sin exposición a la radiación UV, mientras que para los ensayos de degradación fotocatalítica, las muestras fueron irradiadas con luz UV. La distancia entre las películas/membranas y la fuente de irradiación se estableció en aproximadamente 5 cm. En ambos tipos de ensayo, se tomaron alícuotas de 5 ml a intervalos de tiempo a lo largo de 240 minutos, las cuales fueron analizadas mediante espectrofotometría UV-Vis. Para asegurar una adecuada difusión de las moléculas de NM hacia las películas y membranas, la solución fue continuamente agitada durante todo el experimento. Este proceso de agitación se llevó a cabo mediante burbujeo, utilizando una bomba de aireación, con el fin de evitar posibles daños o desgastes de las películas y membranas durante las corridas experimentales.

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Microscopia óptica (MO)

Las superficies de las películas se analizaron con un microscopio estereoscópico Zeigen, VIRTUE-INF-PL, bajo luz transmitida (**Figura 13**). Se colocaron secciones de 1×1 cm sobre la base del microscopio y analizaron con aumentos de $4\times$, $10\times$, $40\times$, retráctil y $100\times$ retráctil de inmersión, usando lentes plan acromático con corrección al infinito; correspondientes a Campos de Visión (FOV) de mm^2 . Las condiciones de adquisición de imágenes fueron tiempo de exposición: $1/1000$ s a $4\times$, $1/700$ s a $40\times$ y $1/180$ s a $100\times$; ganancias de 1.0 y contraste mejorado para todos los aumentos. Las imágenes, capturadas en RGB y almacenadas en formato PNG (480×480 píxeles), se tomaron bajo condiciones constantes: tiempo. Se analizaron cinco áreas por película en tres muestras, manteniendo constante la iluminación y la configuración de la cámara.



Figura 13. Microscopio estereoscópico.

3.2.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de las películas de quitosano se obtuvieron mediante FTIR en un equipo PerkinElmer Spectrum 400 (**Figura 14**), con una lámpara de tungsteno y un detector en un rango de 4000 a 700 cm^{-1} , con resolución de 4 cm^{-1} y 4 exploraciones a temperatura ambiente.



Figura 14. Espectrómetro.

3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología de la superficie fracturada de muestras de las películas, membranas y nanopartículas de TiO_2 se estudió mediante un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-7600F, Alemania). Las superficies fracturadas por tracción de las muestras se recubrieron con una fina capa de oro con la ayuda de pulverización catódica de oro y luego se observaron y fotografiaron. Durante las pruebas se utilizó un potencial de aceleración de 20 kV.



Figura 15. Microscopio electrónico de barrido.

3.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las mediciones termogravimétricas se obtuvieron en un equipo DSC/TGA, STA 449 F3 Júpiter (Figura 16). Las muestras se colocaron en portamuestras de aluminio (5 mg) y fueron analizadas bajo una atmosfera de nitrógeno (20 ml/min). Se realizó un solo barrido a velocidad de temperatura constante de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde 30°C hasta 600°C .



Figura 16. Equipo DSC/TGA.

3.3.5 Ensayos de contenido de humedad, hinchamiento y solubilidad

El contenido de humedad, hinchamiento y la solubilidad se calcularon utilizando la metodología por Homez, et al (2018), con algunas modificaciones. Se cortaron trozos de películas de quitosano (1.6cm x 1.6 cm) y se pesaron (W_0) dentro de cápsulas de porcelana previamente pesadas. Posteriormente, las piezas se secaron a 100 °C durante 24 horas, y luego se pesaron nuevamente (W_1). Las películas secas se colocaron en vasos de precipitado que contenían 50 ml de agua destilada, que luego se dejaron reposar, con agitación ocasional, durante 24 horas a temperatura ambiente (25 °C). La superficie de cada película hinchada se secó suavemente con papel filtro; posteriormente se midió el peso de la película hinchada (W_2). Finalmente, cada pieza se secó a 100 °C durante 24 horas y se registró su peso final (W_3). Los valores de contenido de humedad, hinchamiento y solubilidad de las películas se calcularon utilizando las ecuaciones 18-20, respectivamente.

$$\text{Contenido de humedad (\%)} = [(W_0 - W_1)/W_0] \times 100 \quad (15)$$

$$\text{Hinchamiento (\%)} = [(W_2 - W_1)/W_1] \times 100 \quad (16)$$

$$\text{Solubilidad (\%)} = [(W_1 - W_3)/W_1] \times 100 \quad (17)$$

Cada uno de los comportamientos de retención de agua de las películas de quitosano se llevaron a cabo gravimétricamente a temperatura ambiente. A intervalos regulares de tiempo, se secaron y pesaron después de retirar el exceso de agua.

3.3.6 Porosidad

Las porosidades de las películas se midieron mediante el método de saturación de Barnes, el cual consiste en la saturación de una muestra limpia y seca con un fluido de densidad conocida posteriormente se determina el volumen poroso por ganancia en peso de la muestra. Se midieron y registraron los pesos iniciales, así como el volumen de las películas de quitosano obtenidas por los métodos de fundición y electrohilado (W_1 y V , respectivamente). Posteriormente, las muestras se sumergieron en alcohol deshidratado durante 24 h hasta su total saturación. Después de eliminar el líquido superficial, las muestras se pesaron nuevamente (W_2). Finalmente, la porosidad se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Porosidad (\%)} = [(W_2 - W_1)/(V \times \rho)] \times 100 \quad (18)$$

Donde ρ es la densidad del alcohol a temperatura ambiente.

3.3.7 Ángulo de contacto

La humectabilidad de las películas se realizó mediante ángulo de contacto, utilizando un goniómetro de ángulo de contacto a temperatura ambiente. Las mediciones del ángulo de contacto se adquirieron posterior al goteo de agua con ayuda de un goniómetro (**Figura 17**). Se utilizaron tres muestras independientes y cada muestra se midió seis veces. Las mediciones se realizaron en diferentes posiciones de las películas de quitosano y las imágenes se procesaron y analizaron en un software analizador de imágenes gratuito (ImageJ).



Figura 17. Goniómetro.

3.3.8 Espesor de la película

El espesor de cada película de cada muestra se midió individualmente usando un micrómetro digital, Coolant Proof Micrometer-293 (**Figura 18**). Para cada muestra de película, se realizaron más de 6 mediciones y se calcularon valores promedio.



Figura 18. Micrómetro digital.

3.3.9 Prueba de dureza (dureza shore A)

Las mediciones se realizaron con un durómetro de escala Shore (PosiTector SHD-SHDA1-E norma ASTM D2240), (**Figura 19**), teniendo en cuenta que las mediciones se realizaron en muestras de aproximadamente 4 y 6 mm de espesor. Se realizaron 10 mediciones para cada muestra. La media y la desviación estándar se calcularon a partir de 10 lecturas.



Figura 19. Probador de dureza de escala shore.

3.3.10 Módulo de Young

Los módulos de Young se determinaron a partir de las curvas de dureza-indentación ajustadas mediante mínimos cuadrados, utilizando la Ec. 19 propuesta por Larson et al., 2017.

$$\text{Log}_{10} E = 0.025S - 0.6403 \quad (19)$$

Donde E = Módulo de Young en MPa y S son los valores de dureza shore A-indentación basados en la norma ASTM D2240.

3.3.11 Espectroscopía UV-Vis

Las mediciones de absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis SHIMADZU UV-2700i (**Figura 20**) con doble monocromador en serie. Se analizaron alícuotas de 5 mL en viales de cuarzo mediante un barrido único de 190 a 800 nm, con un espacio óptico de 0.5 nm y configuración de adquisición rápida.



Figura 20. Espectrofotómetro.

3.3.12. Fotoreactor y eficiencia de degradación

Los experimentos fotocatalíticos se llevaron en un vaso de precipitado de 80 ml colocado en una caja de madera con paredes espejadas aislada de la luz visible. La caja contaba de 4 barras de luz UV tipo púrpura, iluminación LED UV-A, longitud de onda de 365 nm y 395 nm con potencia individual de 20-30 LM/W a temperatura de trabajo de -20 a 50 °C y con ventilación de aire como medio de enfriamiento. La variable estudiada fue la eficiencia de degradación (η_d) del NM en relación con la concentración inicial de la solución, a tiempos de reacción de 30 y 240 minutos, respectivamente. La concentración residual de NM en el tiempo t se determinó utilizando la ecuación lineal derivada de la curva de calibración. El porcentaje de degradación se calculó mediante la Ec. 20, evaluando el cambio en las señales de absorbancia (a la $\lambda_{\text{máx}}$ correspondiente para cada ensayo) en comparación con la absorbancia inicial (al minuto 0) de la solución, y la η_d se determinó mediante la siguiente fórmula:

$$\eta_d = [(A_0 - A) / A_0] \times 100\% \quad (20)$$

Donde: η_d = Eficiencia de degradación (%), A_0 = Absorbancia inicial de la mezcla de reacción, A = Absorbancia de la mezcla de reacción al tiempo t.

3.3.12. Análisis estadístico

Los resultados y la diferencia entre factores y niveles se analizaron estadísticamente mediante un análisis de varianza (ANOVA) con prueba Tukey, usando el paquete MiniTab (versión 19). Se realizaron pruebas de rangos múltiples para comparar medias e identificar diferencias significativas ($\alpha < 0.05$). Los datos se presentan como media $\pm$ desviación estándar.

4. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Para el análisis de los resultados obtenidos, se organizaron de la siguiente manera:

- Caracterización química y morfológica de las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2): Se realizó un estudio de la composición y morfología de las nanopartículas de TiO_2 para determinar sus características estructurales y su distribución.
- Caracterización de las películas de quitosano (Qt) por fundición: Se evaluaron las propiedades estructurales, fisicoquímicas, térmicas y mecánicas de las películas de quitosano obtenidas por fundición, incluyendo un análisis estadístico de sus propiedades.
- Caracterización de las membranas de quitosano (Qt) por electrohilado: Se analizaron las propiedades estructurales, fisicoquímicas, térmicas y mecánicas de las membranas de quitosano producidas por electrohilado, también con un análisis estadístico.
- Caracterización del compósito Qt- TiO_2 por fundición: Se estudió el compósito formado por quitosano y TiO_2 obtenido por el método de fundición, evaluando sus características químicas, morfológicas, físico-químicas, térmicas y mecánicas.
- Caracterización del compósito Qt- TiO_2 por electrohilado: Se examinó el compósito de quitosano y TiO_2 obtenido por electrohilado, considerando su estructura, propiedades físico-químicas, térmicas y mecánicas.
- Comparación de la adsorción de naranja de metilo en las películas y membranas de quitosano: Se compararon las capacidades de adsorción de naranja de metilo en las películas y membranas de quitosano, evaluando su eficiencia en la adsorción de este compuesto.
- Comparación de la adsorción de naranja de metilo en las películas y membranas de quitosano dopadas con TiO_2 : Se realizó una comparación similar entre las películas y membranas de quitosano, pero en este caso dopadas con TiO_2 , analizando si la dopación mejoraba la capacidad de adsorción.
- Evaluación fotocatalítica de las películas y membranas de quitosano dopadas con TiO_2 : Se estudió la capacidad fotocatalítica de las películas y membranas dopadas con TiO_2 para la degradación de naranja de metilo utilizando luz UV- A, comparando su eficacia en este proceso.

4.1 Caracterización de las nanopartículas de TiO₂

4.1.1 FTIR del dióxido de Titanio

La **Figura 21** muestra el espectro de transmisión FTIR de las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas vía sol-gel. En el espectro, se observa una banda en torno a 3893.81 cm⁻¹ debido a las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas del grupo hidroxilo (Ti-OH) (Guoxiong Song, et al., 2023). A 1519.71 cm⁻¹ se encuentra una señal característica que se asocia con las vibraciones de flexión del Ti-O-Ti asociada con los grupos -OH de las moléculas de agua absorbidas. Vibraciones en el rango de 1070 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, que se atribuye a los estiramientos Ti-O y Ti-O-Ti (Ali, et al., 2019). Estos resultados indican la presencia de TiO₂ y la ausencia de material orgánico residual del grupo alquil presente en el precursor, que fue eliminado en el proceso calcinación al 500°C (Yueying Chen, et al., 2022) (V.R.A. Ferreira, et al., 2022).

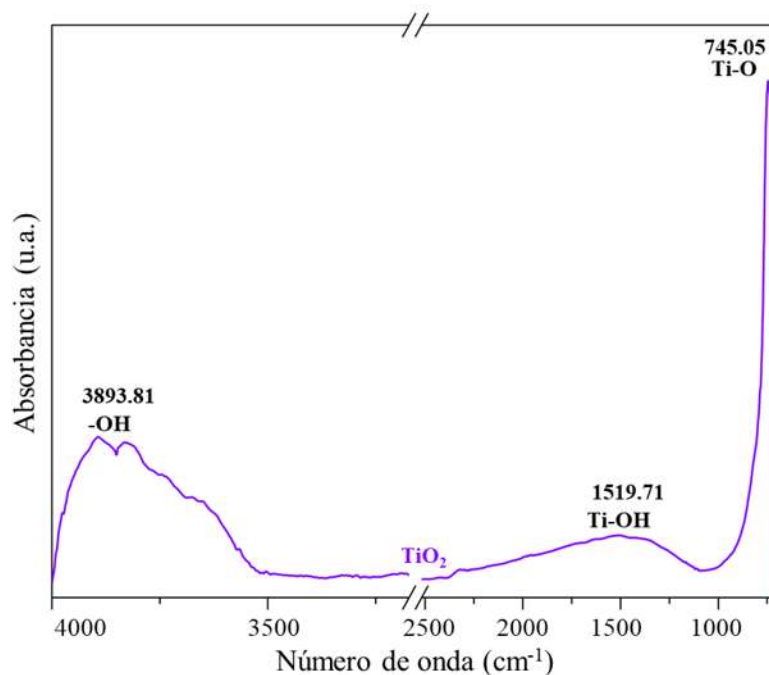


Figura 21. FTIR de las nanopartículas de TiO₂.

4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de las nanopartículas de TiO_2

La imagen de las nanopartículas de TiO_2 a aumentos de 800X, 5,000X, 10,000X y 40,000X obtenida por MEB se muestra en la **Figura 22**. Las nanopartículas de TiO_2 presentan una apariencia variada en forma y tamaño. Existen agregados compuestos por estructuras esféricas y cúbicas, con tamaños polidispersos que van desde los 50 μm hasta los 25 nm. En los aumentos más bajos (**Figura 22a** y **Figura 22b**), se observa una distribución dispersa de las nanopartículas, mientras que en los aumentos más altos (**Figura 22c** y **Figura 22d**) se aprecian detalles más finos de las partículas, evidenciando una considerable variabilidad en su morfología. Esto sugiere que, además de las partículas individuales, hay interacciones entre las nanopartículas que forman aglomerados.

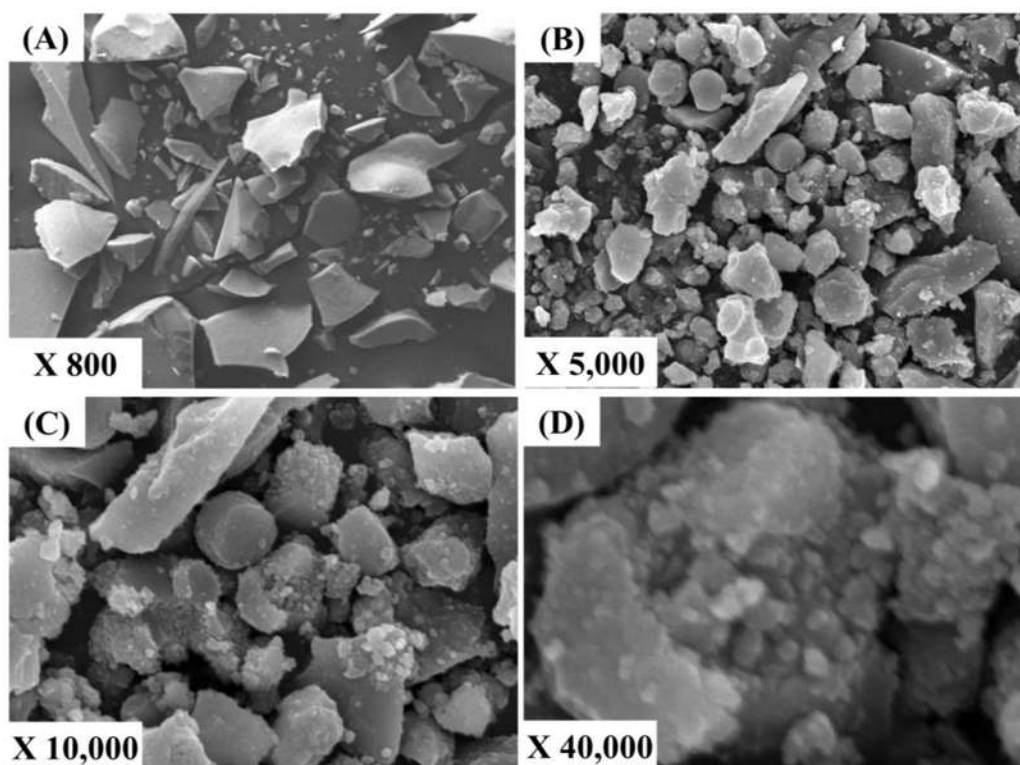


Figura 22. Micrografía de las nanopartículas de TiO_2 .

4.1.2 Distribución de tamaño de las nanopartículas de TiO_2

En la **Figura 23**, se ilustra la distribución del tamaño de las partículas de TiO_2 mediante diversas representaciones gráficas y visuales. En la **Figura 23a**, se muestra que el diámetro promedio de las nanopartículas de TiO_2 oscila entre 25 nm y 600 nm. La relación numérica

de 1:100 indica que por cada partícula de 600 nm de diámetro, existen 100 partículas de 25 nm, lo que sugiere que la muestra está compuesta principalmente por partículas pequeñas, aunque también incluye una pequeña cantidad de partículas más grandes. Además, en la **Figura 23b**, se presenta la distribución de la concentración de partículas en función de su tamaño, lo que permite identificar cómo se agrupan las partículas según sus dimensiones. El fotograma mostrado en la **Figura 23c** captura el comportamiento dinámico de las partículas durante las mediciones, permitiendo observar su movimiento, dispersión o aglomeración en tiempo real., se observa que las partículas tienden a aglomerarse. Por último, el gráfico tridimensional de la **Figura 23d** representa la relación entre el tamaño de las partículas, la intensidad de la señal que está asociada con la dispersión de luz y la concentración de partículas, se observa un aumento en la intensidad el cual puede estar vinculado a partículas más pequeñas o a un mayor número de partículas dentro de ciertos rangos de tamaño.

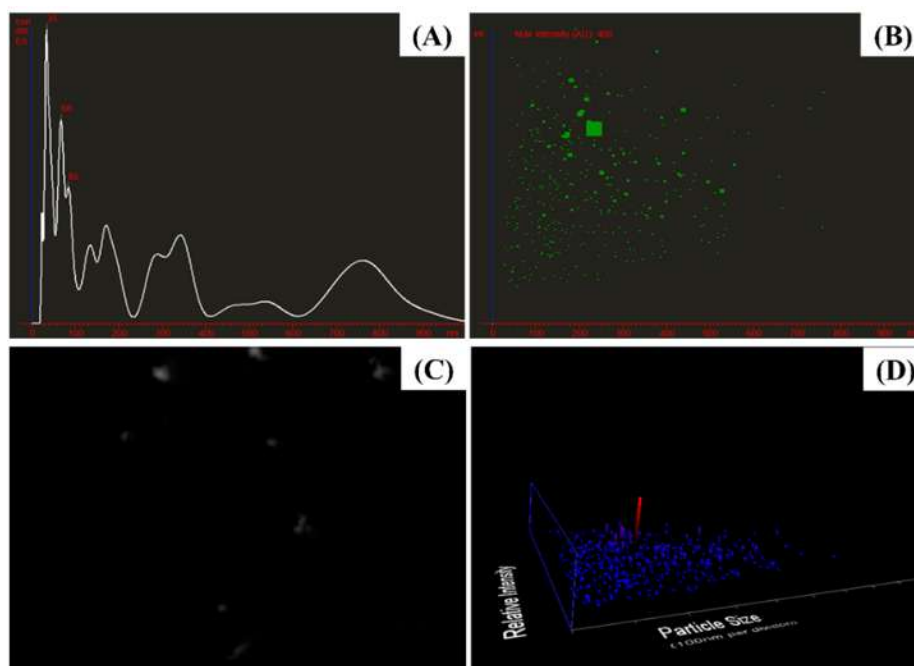


Figura 23. Distribución de tamaño de partícula de TiO₂. A) Diámetro de partícula de TiO₂ promedio relación 1:100. B) Distribución de partícula (concentración de partícula vs tamaño). C) Fotograma. D) Gráfico 3D (tamaño vs. Intensidad vs. Concentración).

4.2 Caracterización de las películas de quitosano

4.2.1 Método de fundición

4.2.1.1 FTIR de las películas de quitosano

La **Figura 24, 25 y 26**, muestra los espectros FTIR de las películas de quitosano a diferentes concentraciones de polímero y ácido acético. Los espectros exhibieron las señales de 3350 cm^{-1} , 3403 cm^{-1} y 3244 cm^{-1} debido a las tensiones de los grupos hidroxilo (-OH) y a la superposición por el estiramiento de aminas (N-H), dos señales respectivamente (Kursunlu, et al., 2020). Se presentaron dos bandas entre 3000 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} por el estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces C-H. Las bandas presentadas en 1645 cm^{-1} , 1552 cm^{-1} y 1322 cm^{-1} son representativos de los espectros de quitosano, que pueden asignarse a los modos de estiramiento de C-O (amida I), deformación de N-H (amida II) y estiramiento C-N (amida III) y NH_3^+ respectivamente (Triyana, et al., 2018). Las bandas registradas en 1411.47 cm^{-1} , 1402.56 cm^{-1} y 1377.89 cm^{-1} representan los modos de deformación de los enlaces CH_2 y CH_3 (Taheri, et al., 2018), respectivamente, mientras que la banda cerca de 1240 cm^{-1} representa las vibraciones de los grupos C-N y N-H (Nurul, et al., 2021). Las bandas entre 1150 cm^{-1} y 1027 cm^{-1} pueden asignarse a los modos de estiramiento de CO de los grupos O-H (Nurul, et al., 2021).

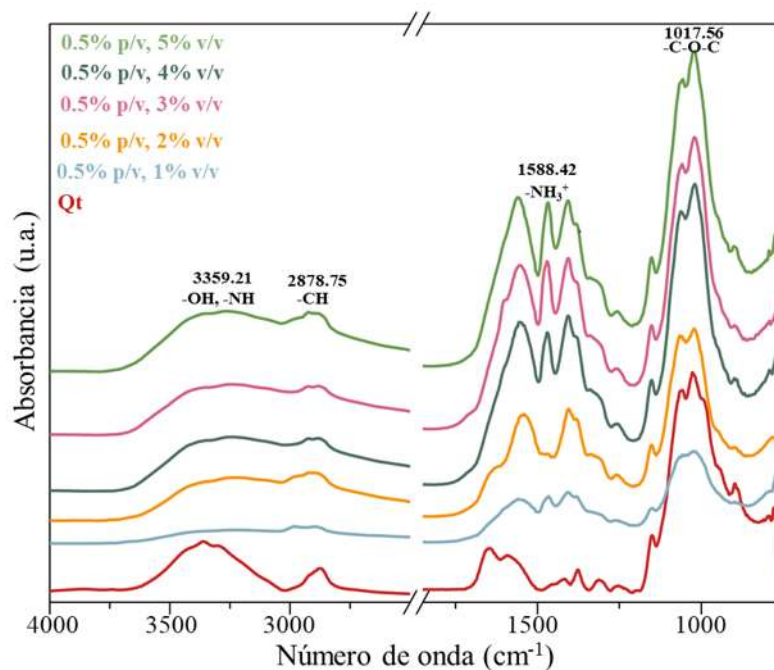


Figura 24. FTIR de las películas de quitosano al 0.5 %p/v a diferentes concentraciones de solvente.

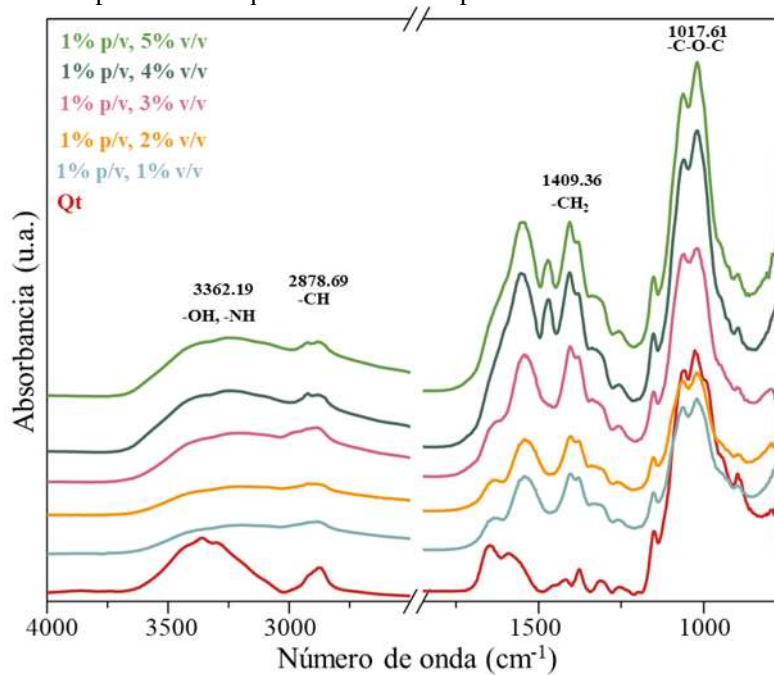


Figura 25. FTIR de las películas de quitosano al 1 %p/v a diferentes concentraciones de solvente

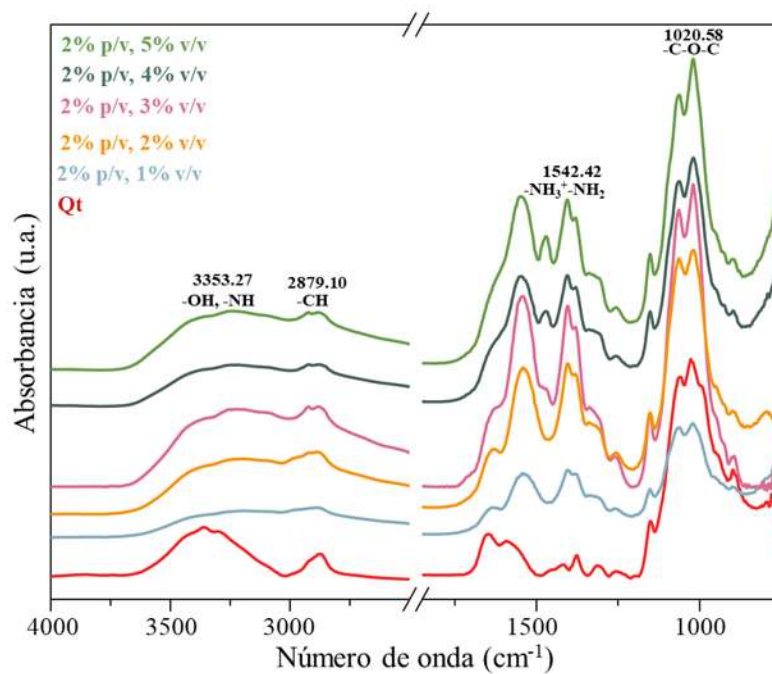


Figura 26. FTIR de las películas de quitosano al 2 %p/v a diferentes concentraciones de solvente.

4.2.1.2 Microscopía óptica (MO) de las películas de quitosano

Las imágenes obtenidas por MO presentadas en la **Figura 27, 28 y 29**, muestran las superficies de las películas de quitosano disueltas en ácido acético. Se observa de manera general en todas las películas obtenidas a concentraciones mayores al 3 % v/v de ácido acético una superficie continua y uniforme, sin muchos agregados de quitosano. Esto indica que a una mayor concentración de ácido acético hay una mayor solubilización del quitosano debido a la existencia de una mayor protonación del grupo funcional NH_2 (Nurul, et al., 2021). Esto por la escasa solubilización del quitosano a menores concentraciones de ácido acético. Además, se observó que las películas formadas a concentraciones menores al 3 % v/v presentan una estructura heterogénea con la presencia de agregados de quitosano no solubilizado. Esto sugiere una protonación parcial del grupo NH_2 en estas condiciones no es suficiente para lograr una solubilización adecuada del polímero.

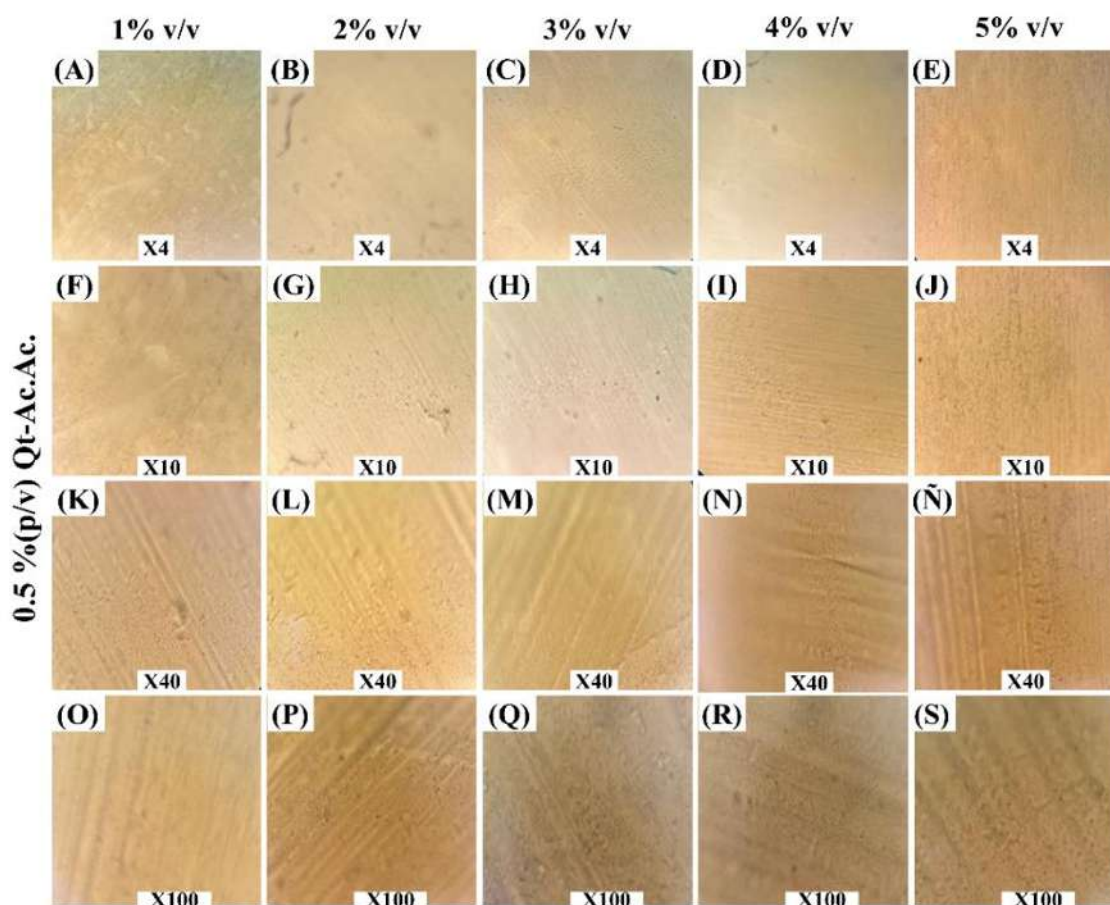


Figura 27. Microscopía óptica de la superficie de películas al 0.5% p/v de quitosano y ácido acético a diferentes concentraciones de solvente y diferentes resoluciones.

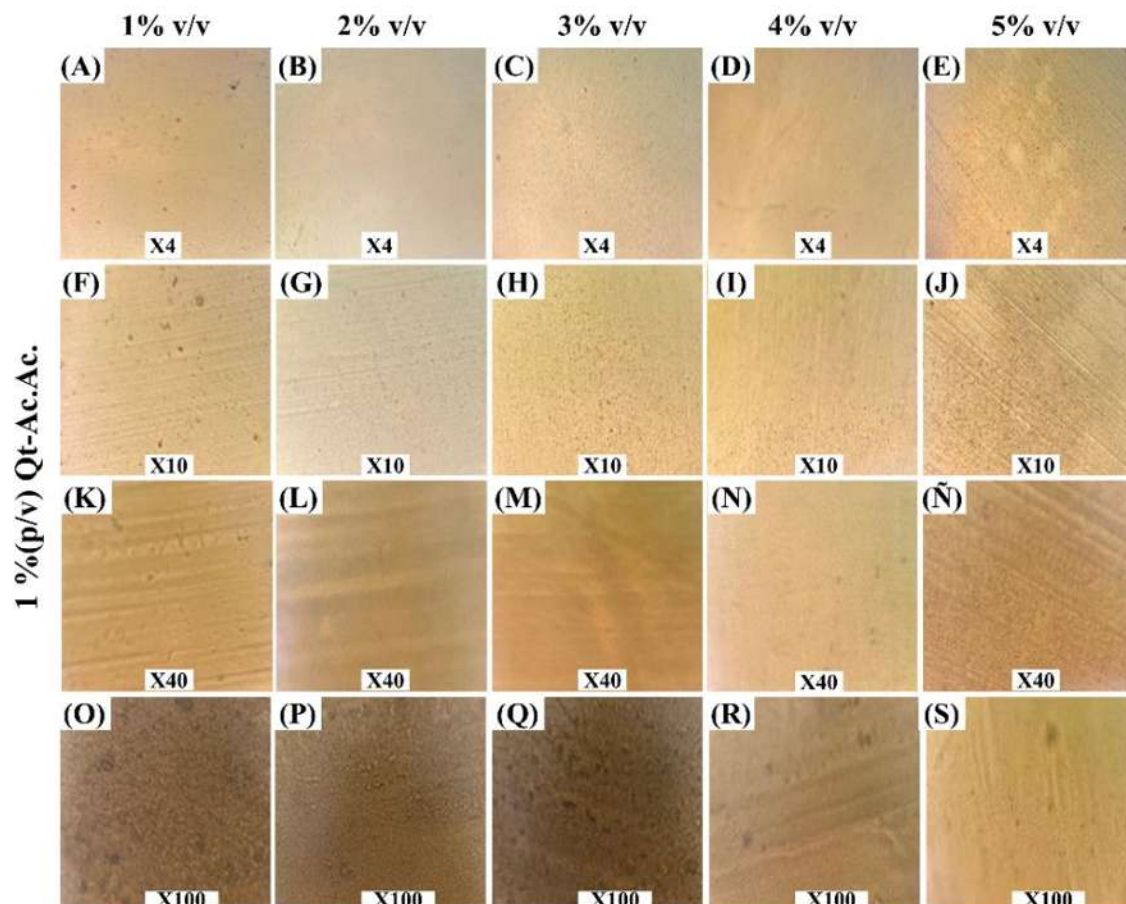


Figura 28. Microscopía óptica de la superficie de películas al 1% p/v de quitosano y ácido acético a diferentes concentraciones de solvente y diferentes resoluciones.

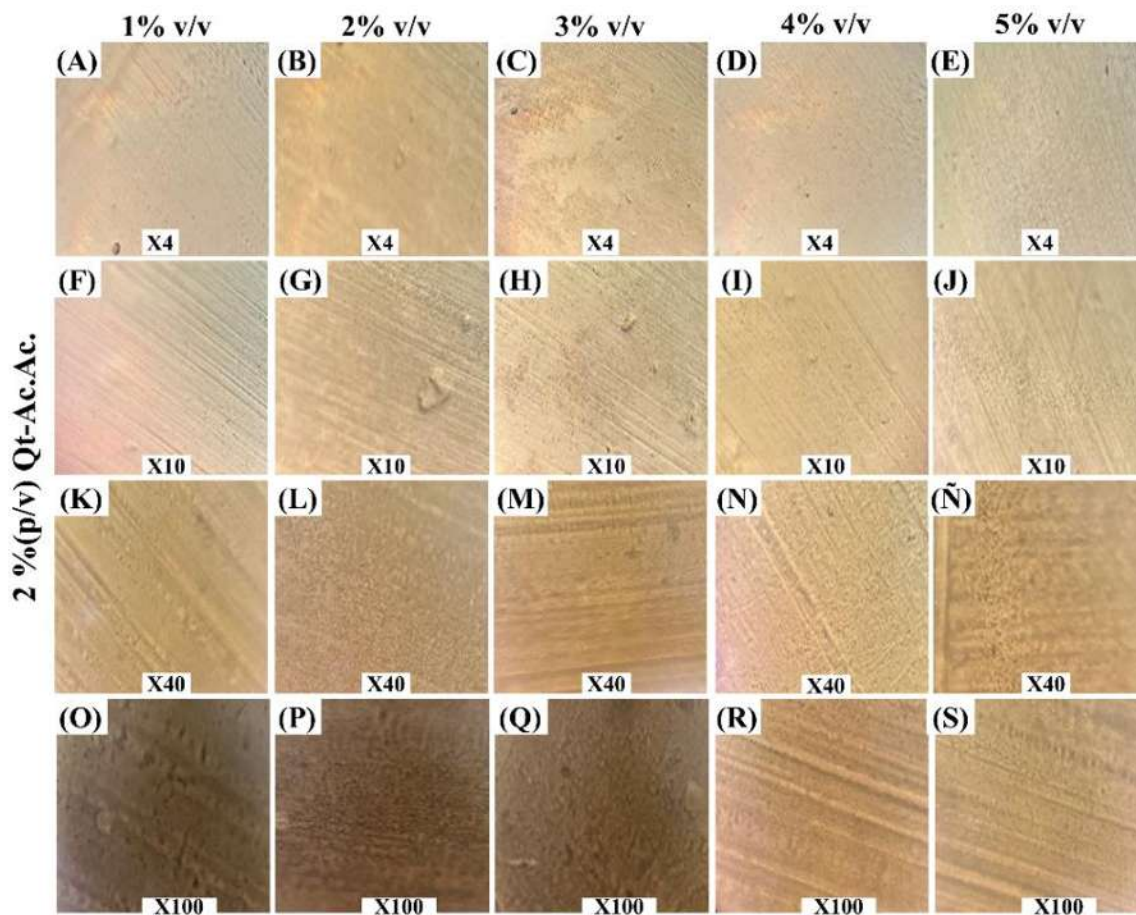


Figura 29. Microscopía óptica de la superficie de películas al 2% p/v de quitosano y ácido acético a diferentes concentraciones de solvente y diferentes resoluciones.

4.2.1.3. Microscopía electrónica de Barrido (MEB)

La **Figura 30, 31, 32, 33 y 34** muestran las micrografías por MEB de todas las películas de quitosano se observa que la superficie de las películas obtenidas a concentraciones menores al 3% v/v de ácido acético presenta algunos defectos superficiales, pero también se destaca una estructura densa o compacta debajo de la capa superior de aglomerados de quitosano. A concentraciones mayores de ácido acético, el quitosano muestra una mayor disolución y una interacción más efectiva con el disolvente, lo que favorece la dispersión más uniforme de las partículas y reduce la formación de aglomerados. Este efecto se refleja en las micrografías, donde las películas con mayor concentración de ácido acético presentan una estructura más homogénea y menos aglomerada, lo que mejora la calidad de la película final, sin embargo, la estructura asimétrica también podría ser el resultado de una rápida evaporación del solvente en la interfaz en los primeros minutos del proceso de secado. Una vez que la capa superior sólida se consolida, las subcapas experimentan una tasa de evaporación menor, lo que lleva a la formación de una estructura más compacta en las capas internas. Estos cambios, basados en consideraciones cinéticas, pueden explicar la estructura observada en estas películas, como se ha reportado en estudios previos de Ma, Li, Qin y He (2019).

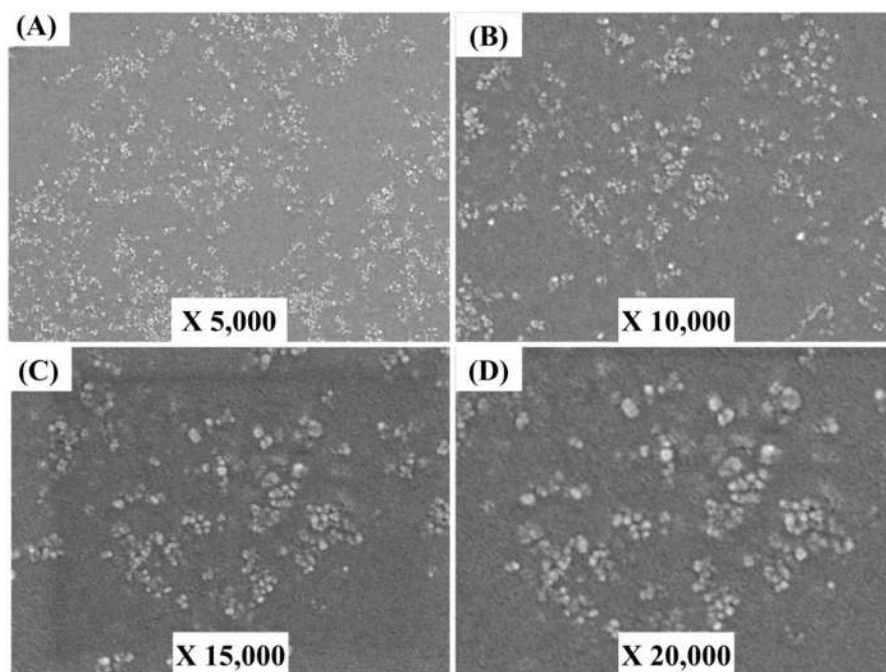


Figura 30. Micrografía de una película de Qt al 1% v/v de ácido acético a diferentes escalas.

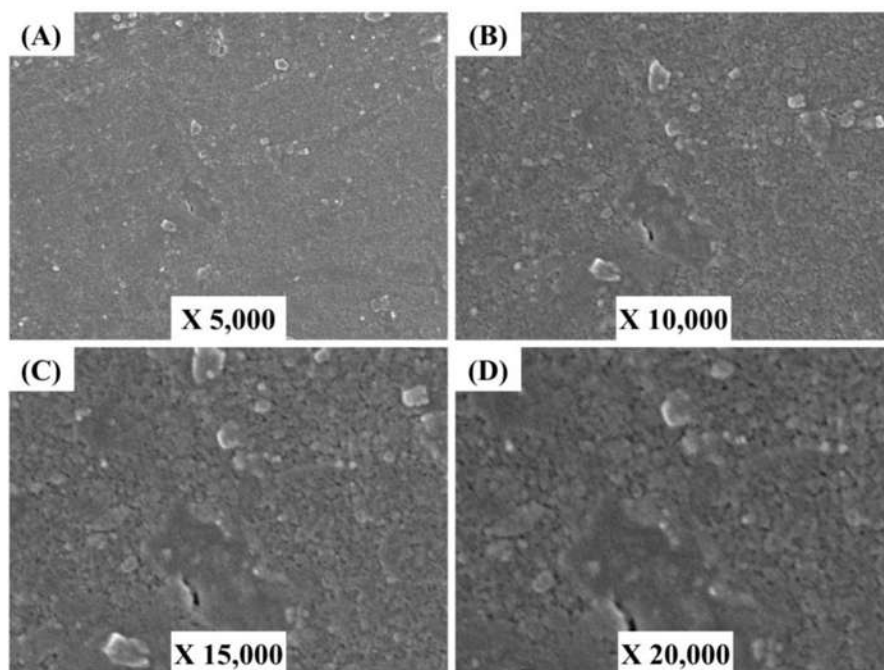


Figura 31. Micrografía de una película de Qt al 2% v/v de ácido acético a diferentes escalas.

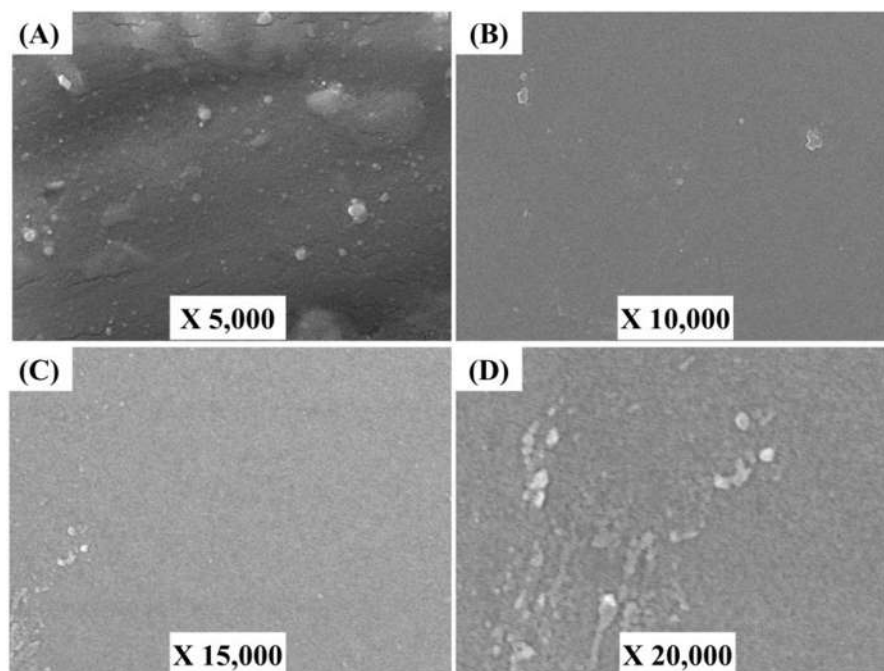


Figura 32. Micrografía de una película de Qt al 3% v/v de ácido acético a diferentes escalas.

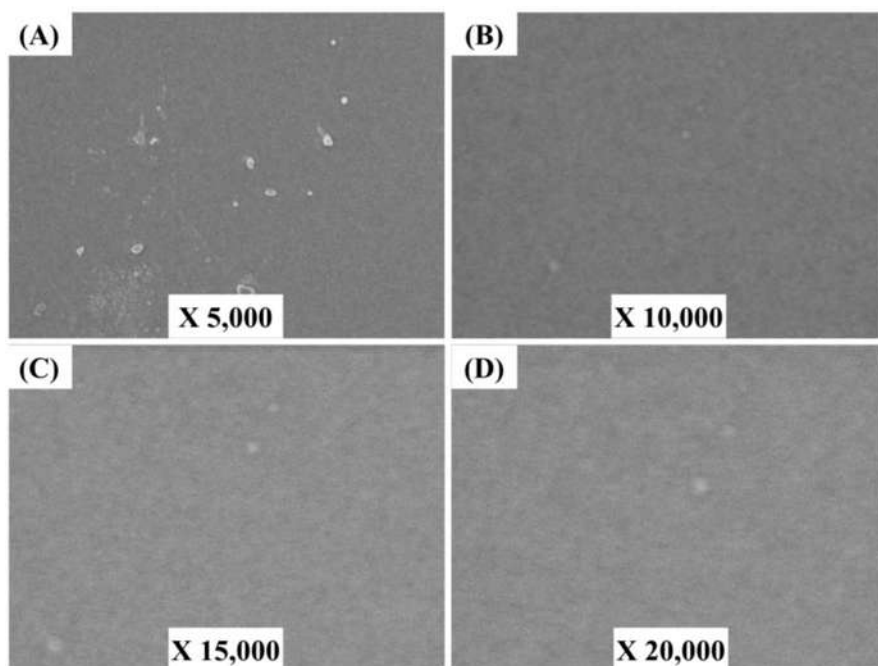


Figura 33. Micrografía de una película de Qt al 4% v/v de ácido acético a diferentes escalas.

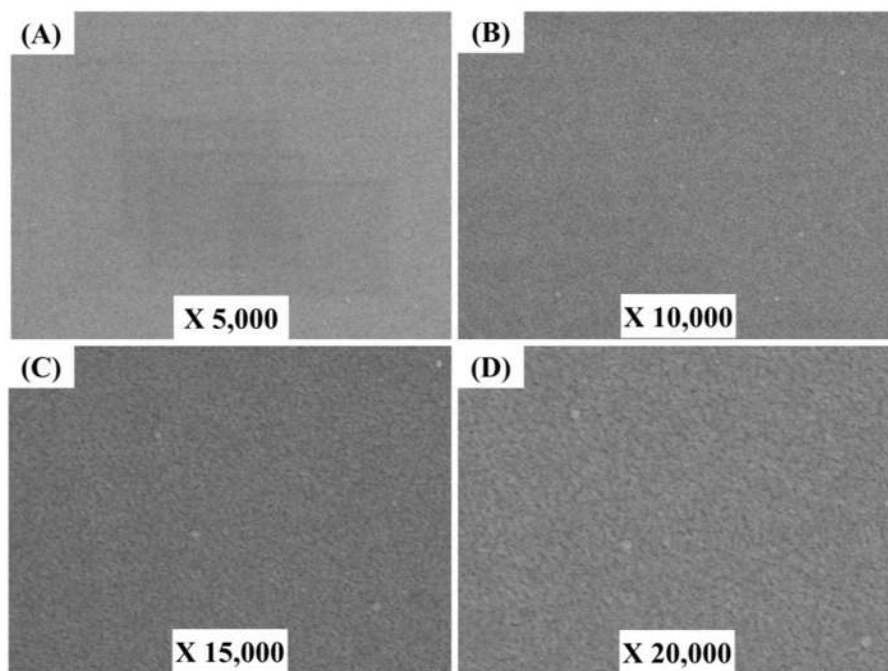


Figura 34. Micrografía de una película de Qt al 5% v/v de ácido acético a diferentes escalas.

4.2.1.4 Humedad, hinchamiento, solubilidad y porosidad de películas de quitosano.

La capacidad de retención de humedad de las películas afecta sus propiedades físicas y de barrera, siendo, el contenido de agua es un parámetro clave con respecto a sus aplicaciones (Homez et al., 2018). En la **Tabla 4**, están los valores de contenido de humedad de las películas oscilaron entre 15.21% y 18.28 %. La concentración de quitosano no afectó el contenido de humedad. Las fuertes interacciones entre los puentes de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals entre el agua y los grupos polares de las colas hidrofílicas del quitosano, incluidos los residuos de ácido acético, pudieron haber favorecido la formación de un aglomerado ordenado, lo que resultó en el desarrollo de una red de gel y la posterior formación de la película (Kawalczyk et al. 2015).

Tabla 4. Contenido de humedad de películas de quitosano obtenidas a diferentes concentraciones de quitosano y ácido acético.

Contenido de humedad					
Ac. Ac. Qt	1% v/v	2% v/v	3% v/v	4% v/v	5% v/v
0.5 % p/v	17.6706 ± 0.5780*	18.5895 ± 1.1179*	17.7059 ± 0.7994*	18.5960 ± 0.7697*	18.2884 ± 0.7802*
1% p/v	16.4557 ± 0.9978*	16.6718 ± 0.9473*	16.8260 ± 0.7585*	16.2697 ± 0.4887*	16.9396 ± 1.3993*
2% p/v	15.7032 ± 0.5209*	15.6508 ± 0.7032*	15.2146 ± 0.9425*	16.0454 ± 0.6793*	15.4946 ± 0.7621*

% p/v: Porcentaje en peso/volumen de quitosano en solución de ácido acético;

% v/v: concentración volumen/volumen de ácido acético;

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

Los valores de hinchamiento de las películas de quitosano mostrados en la **Tabla 5**, oscilaron entre 81.43 y 93.63 % a mayor concentración de quitosano (2 %p/v) con mayor valor de hinchamiento en relación a las de menor concentración. En general, a concentraciones hubo valores más altos de hinchamiento, la cual se refiere a la capacidad de las películas de retener agua. Esto está relacionado con la presencia de grupos hidrófilos en su estructura, como C(O)O- y -OH que interactúan con el agua (Shahbazi, 2017).

Tabla 5. Hinchamiento de películas de quitosano obtenidas a diferentes concentraciones de quitosano y ácido acético.

Hinchamiento (%)					
Ac. Ac. Qt	1% v/v	2% v/v	3% v/v	4% v/v	5% v/v
0.5 % p/v	83.5923 ± 0.5623*	84.8392 ± 0.9758*	81.7088 ± 0.6052*	83.1171 ± 0.8863*	81.4302 ± 0.7728*
1% p/v	86.4285 ± 0.6794*	86.6091 ± 0.9911*	84.8865 ± 0.8130*	86.6123 ± 0.5261*	85.5167 ± 0.5402*
2% p/v	83.3095 ± 0.8973*	88.9076 ± 0.9271*	88.2544 ± 0.7431*	89.2915 ± 0.6328*	93.6382 ± 0.5981*

% p/v: Porcentaje en peso/volumen de quitosano en solución de ácido acético;

% v/v: concentración de ácido acético;

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

Los valores de solubilidad o la resistencia al agua (Amiri et al., 2018) de las películas de quitosano oscilaron entre 71.82% y 77.87% (**Tabla 6**). Como era de esperar, las películas con mayor concentración de quitosano mostraron un aumento casi lineal en la solubilidad, atribuible a la mayor inclusión de moléculas de agua en la matriz (Lima et al., 2019).

Tabla 6. Solubilidad de películas de quitosano obtenidas a diferentes concentraciones de quitosano y ácido acético.

Solubilidad					
Ac. Ac. Qt	1% v/v	2% v/v	3% v/v	4% v/v	5% v/v
0.5 % p/v	75.1287 ± 0.6508*	75.2061 ± 0.7660*	75.8445 ± 0.9675*	75.6326 ± 0.9749*	77.8763 ± 0.7923*
1% p/v	74.7909 ± 0.8631*	73.7109 ± 0.9194	74.6980 ± 0.9467*	73.5386 ± 0.6690*	74.5519 ± 0.9214*
2% p/v	72.6270 ± 0.7524*	72.544 ± 0.7278*	71.8286 ± 0.8851*	72.6714 ± 0.7261*	72.6916 ± 0.5653*

% p/v: Porcentaje en peso/volumen de quitosano en solución de ácido acético;

% v/v: concentración de ácido acético;

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

La porosidad es una propiedad que afecta la permeabilidad, la resistencia mecánica y otras propiedades funcionales del material. Las porosidades de las películas se muestran en la **Tabla 7**, de manera particular, se observa que la baja concentración de quitosano en ácido acético resulta en una porosidad ~12%, esto sugiere que, a bajas concentraciones, la estructura porosa del quitosano no se ve significativamente alterada por la presencia del ácido acético. A una mayor concentración de quitosano en ácido acético, la porosidad aumenta a un ~22%, esto puede deberse a una mayor densidad de la película y una menor formación de poros posiblemente porque las cadenas de quitosano están más entrelazadas y menos espacios porosos se forman (Spagnuolo et al. 2018). La interacción entre el quitosano y el ácido acético puede alterar las propiedades de formación de la película, se puede sugerir que la protonación de los grupos amino por el ácido acético puede facilitar la formación de una estructura más densa y menos porosa a concentraciones más altas.

Tabla 7. Porosidad de películas de quitosano obtenidas a diferentes concentraciones de quitosano y ácido acético.

Porosidad					
Ac. Ac. Qt	1% v/v	2% v/v	3% v/v	4% v/v	5% v/v
0.5% p/v	21.3198 ± 0.7134*	21.6685 ± 0.9365*	21.6886 ± 0.8859*	21.7062 ± 0.7128*	21.5982 ± 0.6775*
1% p/v	20.2072 ± 0.6689*	21.2420 ± 0.9954*	20.3657 ± 1.0150*	20.9684 ± 1.2664*	20.4024 ± 0.9536*
2% p/v	19.5212 ± 0.7947*	19.5370 ± 0.7299*	19.3645 ± 0.8973*	19.6199 ± 1.0524*	19.6924 ± 0.7674*

% p/v: Porcentaje peso-volumen de quitosano en solución de ácido acético;

% v/v: concentración de ácido acético;

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

4.2.1.5. Análisis Termogravimétrico (TGA) de las películas de quitosano

La **Figura 35** muestra el termograma de las películas de quitosano (Qt) y quitosano disuelto en ácido acético (Qt-CH₃COOH), que presentan un comportamiento similar de degradación térmica. Ambas muestras tienen una pérdida de peso inicial alrededor de 120°C, atribuida a

la eliminación de la humedad absorbida (Pavoni et al., 2019), siendo relacionada con el grado de protonación del quitosano, debido a la hidrofiliidad de los grupos NH_3^+ (Gaetner et al., 2011). Se ha propuesto que los aniones acetato se retienen en la doble capa eléctrica de las partículas, reduciendo la densidad de carga y el contenido de agua en las películas (Armorim et al., 2016). La pérdida de peso entre 190°C y 400°C se asocia a la descomposición de las unidades acetiladas y desacetiladas del quitosano (Khoury et al., 2020), además de la posible evaporación del ácido residual en la película ($\text{Qt-CH}_3\text{COOH}$) (Quijada-Garrido et al., 2017).

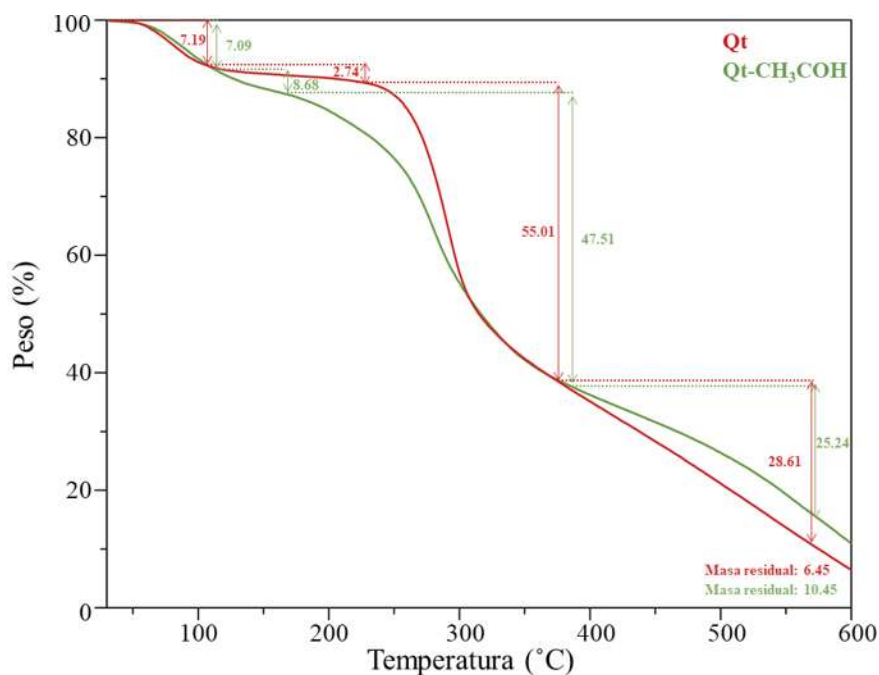


Figura 35. Termograma (TGA) para Qt y película $\text{Qt-CH}_3\text{COOH}$.

Los termogramas DTGA se muestran en la **Figura 36**, se observa la presencia de dos picos principales para las películas Qt y $\text{Qt-CH}_3\text{COOH}$. Un pico alrededor de los 100°C correspondiente a la evaporación del agua, y otro pico que está relacionado con la descomposición del quitosano, que está alrededor de los 280°C y 290°C , respectivamente. Estas observaciones sugieren que la estabilidad térmica de las películas de quitosano está en el orden de quitosano-ácido acético > quitosano.

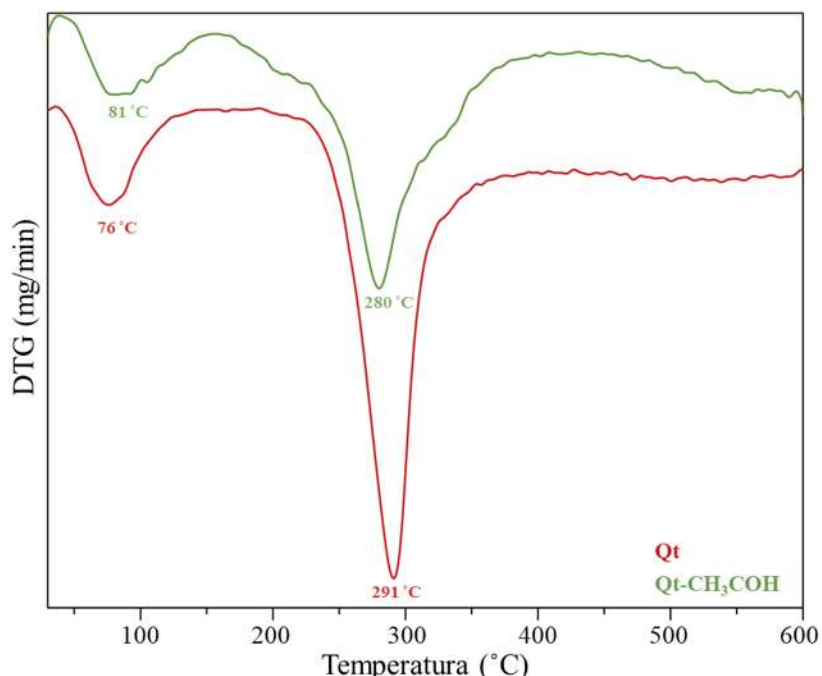


Figura 36. Termograma (DTGA) para Qt y película Qt-CH₃COOH.

4.2.1.6 Ángulo de contacto y espesor de las películas de quitosano

Las variaciones del ángulo de contacto y los valores se muestran en la **Tabla 8**, respectivamente. Al comparar los valores se observó que a menor cantidad de polímero hay mayor afinidad al agua. Además, todas las películas a mayor al 0.5% p/v de quitosano-ácido acético, mostraron características hidrófilas, con ángulos de contacto menores a 90°. Las películas (1 % p/v 4 % v/v) y (2 % p/v 4 % v/v), mostraron la menor afinidad por el agua, probablemente debido a su mayor contenido de quitosano. Además, la afinidad por el agua de las películas de quitosano aumenta al disminuir la concentración del polímero. Las interacciones de enlaces de hidrógeno entre el quitosano y el ácido acético aumentan la afinidad por el agua de las películas de la mezcla, debido a la formación de interacciones como puentes de hidrógeno intermoleculares entre los grupos -NH₃⁺ y los grupos -OH del quitosano, no dejando disponibles estos grupos, que son los responsables de la afinidad con el agua (Tang, et. al., 2020). La mayor afinidad por el agua por las películas de quitosano podría estar relacionada con el efecto de protonación del ácido acético, que socava estas interacciones dentro de la cadena.

Tabla 8. Ángulo de contacto de las películas de quitosano obtenidas a diferentes concentraciones de quitosano y ácido acético.

Ángulo de contacto (°)					
Ac. Ac. Qt	1% v/v	2% v/v	3% v/v	4% v/v	5% v/v
0.5 % p/v	48.1313 ± 0.7491*	48.3486 ± 0.6139*	46.2260 ± 0.7935*	45.2180 ± 0.5902*	45.2180 ± 0.5902*
1% p/v	59.2853 ± 0.6670*	60.2166 ± 0.9725*	59.7090 ± 0.7032*	60.1423 ± 0.5225*	58.7940 ± 0.8740*
2% p/v	68.0933 ± 0.6690*	61.7530 ± 0.5631*	62.5353 ± 0.6083*	69.3193 ± 0.3536*	68.3193 ± 0.3536*

% p/v: Porcentaje peso-volumen de quitosano en solución de ácido acético;

% v/v: concentración de ácido acético;

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

El espesor promedio de las películas (**Tabla 9**) aumenta ligeramente con la concentración de quitosano, indicando estabilidad en este parámetro. Para el 2% p/v, el espesor disminuye de 0.0206 mm a 0.0201 mm, con diferencias pequeñas que no muestran una relación significativa con las concentraciones de quitosano o ácido acético. Los márgenes de error son pequeños, reflejando una estabilidad en el espesor.

Tabla 9. Espesor de películas de quitosano a distintas concentraciones de quitosano y ácido acético.

Espesor (mm)					
Ac. Ac. Qt	1% v/v	2% v/v	3% v/v	4% v/v	5% v/v
0.5 % p/v	0.015 ± 0.0005*	0.0151 ± 0.0008*	0.0153 ± 0.0009*	0.0155 ± 0.0004*	0.01516 ± 0.0003*
1% p/v	0.0156 ± 0.0007*	0.0156 ± 0.0007*	0.0163 ± 0.0009*	0.0161 ± 0.0008*	0.0158 ± 0.0006*
2% p/v	0.0201 ± 0.0003*	0.0198 ± 0.0004*	0.0206 ± 0.0009*	0.0198 ± 0.0003*	0.0201 ± 0.0006*

% p/v: Porcentaje peso-volumen de quitosano en solución de ácido acético;

% v/v: concentración de ácido acético;

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

4.2.1.7. Dureza shore A y módulo de Young de las películas de quitosano

La dureza Shore A se utiliza para medir la dureza de polímeros, se realizó de forma directa con el indentador sin tomar en cuenta el efecto de recuperación elástica de las películas, los valores de dureza de las películas Qt-CH₃COOH, están en la **Tabla 10**, se puede observar que siguieron una tendencia lineal, creciente en función del aumento de la concentración del Qt. Las propiedades de un material, específicamente la dureza shore A, se evaluaron sin tratamientos previos a las películas de Qt-CH₃COOH. La dureza shore A mostró una mejora notable, aumentando de 44.42 a 70.00, lo que representa una mejora significativa del 36.55%. Esta puede atribuirse a la mayor densidad y rigidez de la matriz con el aumento del quitosano. La tendencia sugiere que el quitosano, al formar una red más densa y entrelazada a mayores concentraciones, da una mayor resistencia a la indentación. Este incremento en la dureza shore A es indicativo de una mayor rigidez del material.

Tabla 10. Espesor de películas de quitosano obtenidas a diferentes concentraciones de quitosano y ácido acético.

Dureza shore A					
Ac. Ac. Qt	1% v/v	2% v/v	3% v/v	4% v/v	5% v/v
0.5% p/v	44.4285 ± 0.4948*	38.4285 ± 0.7284*	35.7148 ± 0.6998*	34.4285 ± 0.4948*	35.1428 ± 0.6388*
1% p/v	53.7142 ± 0.6998*	50.2857 ± 0.8806*	49.4285 ± 0.4948*	48.4285 ± 0.7284*	45.4285 ± 0.4948*
2% p/v	70 ± 0.7071*	68.4285 ± 0.6813*	66.1428 ± 0.9258*	64.8571 ± 0.5976*	64.4285 ± 0.9819*

% p/v: Porcentaje en peso/volumen de quitosano en solución de ácido acético;

% v/v: concentración de ácido acético;

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

Otro parámetro relevante es el módulo de Young, o módulo de elasticidad, el cual es fundamental para evaluar las propiedades mecánicas de las películas de quitosano. Este parámetro mide la rigidez del material y se define como la relación entre el esfuerzo y la deformación en la región elástica de la curva esfuerzo-deformación. En el caso de las películas de quitosano, la **Tabla 11**, muestra los valores del módulo de Young, estos varían

desde 1.53 MPa hasta 10.1 MPa, dependiendo de la concentración de quitosano. Este rango de valores indica una variación significativa en la rigidez del material con cambios en la concentración de quitosano. La tendencia observada sugiere que, a medida que aumenta la concentración de quitosano, el módulo de Young también experimenta un incremento considerable, lo que implica un material más rígido y menos susceptible a la deformación bajo carga (Kazemzadeh et al., 2021). Esta mejora en la rigidez puede estar asociada con la mayor entrelazación y densificación de las cadenas de quitosano, que proporcionan una estructura más robusta y estable (Cremar et al., 2018). Además, el aumento en el módulo de Young refuerza la idea de que las propiedades mecánicas de las películas de quitosano, como la rigidez y la capacidad de soportar esfuerzos, mejoran conforme se incrementa la concentración de quitosano.

Tabla 11. Espesor de películas de quitosano obtenidas a diferentes concentraciones de quitosano y ácido acético.

Módulo de Young					
Ac. Ac. Qt	1% v/v	2% v/v	3% v/v	4% v/v	5% v/v
0.5% p/v	2.5347 ± 0.6812*	1.8327 ± 0.7101*	1.5823 ± 0.5763*	1.4754± 0.3965*	1.5339± 0.5291*
1% p/v	4.1908± 0.6007*	3.4826 ± 0.6863*	3.3222 ± 0.8928*	3.1485 ± 0.2744*	2.6756 ± 0.7190*
2% p/v	10.1172 ± 0.4137*	9.2919 ± 0.6002*	8.2164 ± 0.4470*	7.6477 ± 0.6536*	7.4897 ± 0.4231*

% p/v: Porcentaje en peso/volumen de quitosano en solución de ácido acético;

% v/v: concentración de ácido acético;

*Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

4.3 Caracterización de las membranas de quitosano

4.3.1 Método de electrohilado

4.3.1.1 FTIR de las membranas de quitosano electrohilado

La **Figura 37** muestra los espectros FTIR del Qt y Qt hidrolizado. El espectro de Qt, aparece una banda de estiramiento de NH_3^+ a 3365.91 cm^{-1} y se superpone con la banda de

estiramiento de OH. La protonación de las funcionalidades de amina del quitosano se sugiere por la presencia de dos picos, ambos atribuidos a grupos NH_3^+ , (Li, et al., 2018), la deformación asimétrica a 1638.34 cm^{-1} y la deformación simétrica a 1474.41 cm^{-1} , se atribuye al estiramiento C-O. En el espectro de Qt hidrolizado, se observa un desplazamiento de las bandas en el rango $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ y $1500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ por la desprotonación del grupo amina cuando el quitosano entro en contacto con NaOH. Esta desprotonación reduce la capa de hidratación de los grupos amina (Afra et al., 2024) y permite que se formen nuevos enlaces de hidrógeno en las cadenas CH. Estos resultados, indican que el NaOH produce desprotonación de la matriz de quitosano.

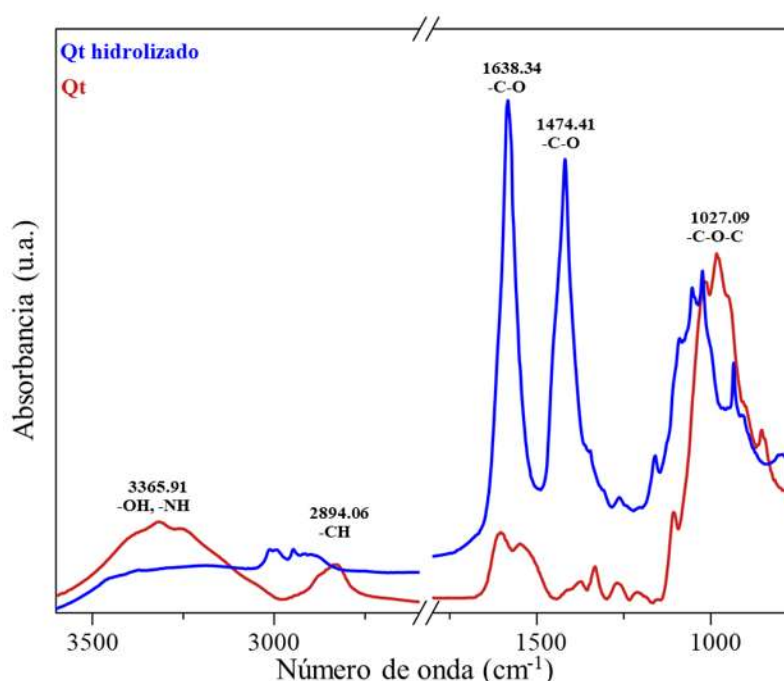


Figura 37. FTIR del Qt y Qt hidrolizado.

Ahora, la **Figura 38** muestra los espectros FTIR de membranas de mezcla de PVA/Qt con diferentes proporciones de volumen/volumen. Las nanofibras de PVA exhibieron una serie de picos de absorción característicos a 2919.91 , 1474.41 , 1333.56 , 1248.15 , 1027.09 y 847.58 cm^{-1} , que se atribuyeron a la resonancia ν α (CH_2), δ (CH-OH), δ (CH-OH), ω (CH), ν (C-O) y ν (C-C), respectivamente (Zheng et al., 2021). El espectro de Qt mostró características de absorción FTIR alrededor de los picos de 898 y 1027.09 cm^{-1} a los que se les asignó una

estructura sacarina y un pico característico amino más débil a 1255.56 cm^{-1} fue la absorción de $\delta(\text{O-H})$, y el pico a 1383.65 cm^{-1} se asignó al modo de deformación simétrica CH_3 (Zheng et al., 2021). Se observó que el pico de absorción a aproximadamente 3441 cm^{-1} relacionado con las vibraciones de estiramiento de $-\text{OH}$ y $-\text{NH}$ se desplazó a un número de onda más bajo con el aumento del contenido de PVA en las mezclas. Además, en comparación con los espectros FTIR del Qt puro, el pico de absorción de las nanofibras de Qt-PVA a 1255 cm^{-1} desapareció. Para todas las muestras de quitosano/PVA, es notable que los espectros de polímero, los picos cambian y cambian de intensidad.

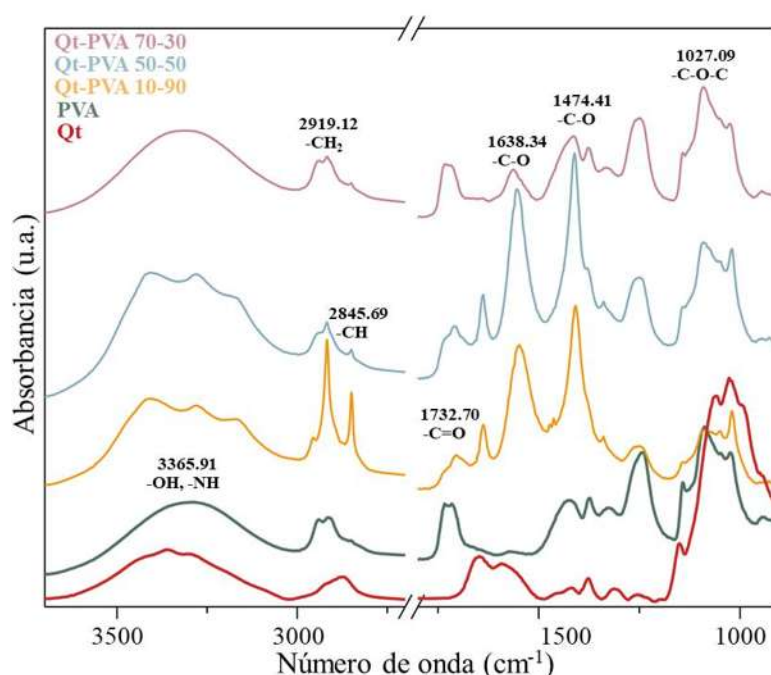


Figura 38. FTIR de membranas PVA/Qt a diferentes proporciones v/v.

Se observó un pico amplio e intenso en 3300 cm^{-1} por las vibraciones de estiramiento OH y NH del quitosano (3354 cm^{-1}) a alrededor de 3300 cm^{-1} para las nanofibras de quitosano/PVA. Además, fue posible notar un cambio desde el pico de alrededor de 1560 cm^{-1} . Este cambio puede estar relacionado con el NH del grupo del quitosano con grupos OH del PVA (1562 cm^{-1} , 1558 cm^{-1} , 1557 cm^{-1} y 1557 cm^{-1} para Qt/PVA a 10/90, respectivamente), donde para las muestras con mayor concentración de PVA (Qt/PVA 50/50 y 70/30), este pico parece menos intenso, lo que también puede estar relacionado con la unión de hidrógeno entre el quitosano y el PVA. Los picos alrededor de 1709 cm^{-1} y 1640 cm^{-1}

están asociados con vibraciones de estiramiento de los enlaces C=O y C-O de las unidades de acetato en las moléculas de PVA. El pico a 1420 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del enlace C-H del grupo metilo (CH_3). La vibración de estiramiento asimétrica del enlace C-O del grupo acetato se puede observar en el poico a 1085 cm^{-1} . El pico alrededor de 840 cm^{-1} se asocia con vibraciones de flexión de enlaces C-H en la molécula (Koosha et al., 2019).

4.3.1.2 Microscopía óptica (MO) de las membranas de quitosano electrohilado

La **Figura 39** muestra la superficie de las membranas electrohiladas utilizando relaciones volumétricas de 90-10, 50-50 y 30-70 de Qt/PVA. La **Figura 39a** y **Figura 39b** revela una distribución homogénea de los agregados de quitosano, donde la textura indica que las partículas de quitosano se agrupan sin formar estructuras fibrilares. Estos agregados son pequeñas masas amorfas sin alineación o de una posible formación de fibras. A medida que se incrementa **Figura 39c** es más evidente que los agregados están formados por la acumulación de moléculas de quitosano, pero aún no hay evidencia de la formación de fibras. Posteriormente en la **Figura 39d** se observa una distribución densa y compacta, sin que se observe ningún patrón de fibras o estructuras que sugieran la transición a una forma fibrosa. La ausencia de fibras podría estar relacionada con la alta proporción de quitosano (90%), que podría generar una concentración que no favorece el proceso de hilado.

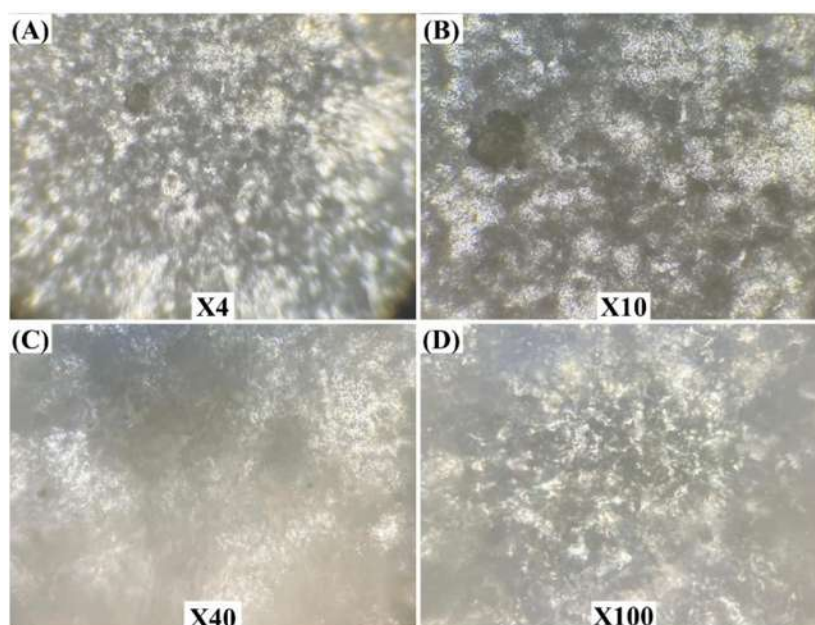


Figura 39. Microscopía óptica de una membrana Qt-PVA a relación 10-90 v/v.

La **Figura 40** muestra una estructura diferente en comparación con la muestra con mayor concentración de quitosano. A bajos aumentos (Figura 40a y 40b), la distribución es más uniforme, con menos agregados de quitosano, siendo más pequeños y dispersos. Esto sugiere que el PVA reduce la tendencia del quitosano a formar grandes agrupamientos. A pesar de esto, no se aprecian estructuras fibrilares en estos aumentos, y la textura general sigue siendo amorfa y sin organización clara. Al aumentar la magnificación a 40X (**Figura 40c**), se aprecia que los agregados de quitosano son menos prominentes y se distribuyen de manera más fina, indicando que el PVA está proporcionando una dispersión de las partículas de quitosano. Las pequeñas masas de quitosano observadas son más irregulares y dispersas, y la matriz continua de PVA parece mantener un equilibrio que impide la formación de estructuras fibrilares notorias. A pesar de la mayor proporción de PVA, algunos agregados permanecen, aunque con menos densidad y concentración. A los aumentos de 100X (**Figura 40d**), se aprecian que la formación de fibras es limitada y dispersa, lo que indica que el quitosano está comenzando a formar estructuras fibrosas, pero en menor cantidad y con una organización menos definida. Las fibras que se observan son delgadas, cortas y no muestran una orientación clara o una red densa de fibrillas. La presencia del PVA parece estar ayudando a la formación completa de una red fibrilar más robusta, ya que actúa como una matriz que distribuye el quitosano de manera más homogénea, impidiendo que se agrupe y forme estructuras alargadas.

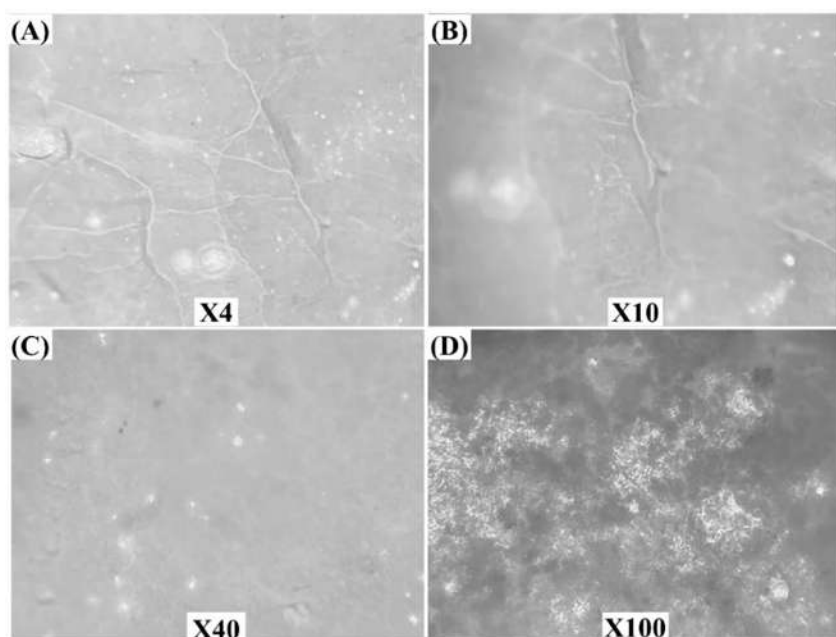


Figura 40. Microscopia óptica de una membrana Qt-PVA a relación 50-50 v/v.

La **Figura 41** muestra una estructura diferente a las muestras con mayor concentración de quitosano. A bajos aumentos (**Figura 41a y 41b**), se observa una distribución uniforme que forma una matriz continua, con áreas donde empiezan a formarse estructuras alargadas, sugiriendo fibras de quitosano incipientes. Al aumentar a 40X (**Figura 41c**), las fibras se hacen más largas, delgadas y organizadas en una red entrelazada, con el PVA formando la matriz alrededor. A 100X (**Figura 41d**), las fibras de quitosano son completamente visibles, bien definidas y organizadas en una red intrincada y densa. El PVA, aunque presente, no interfiere en la formación de las fibras, facilitando la dispersión del quitosano y favoreciendo la formación de una estructura fibrosa homogénea.

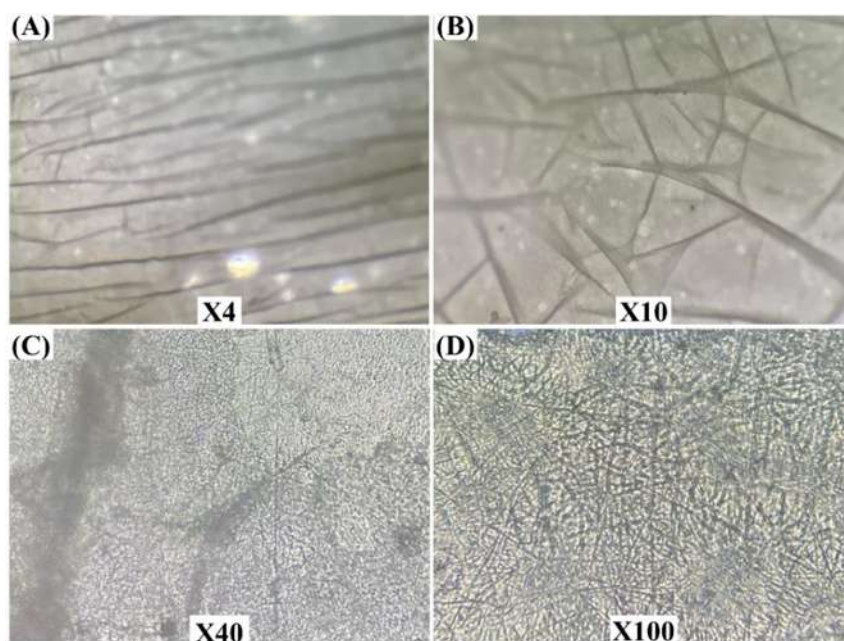


Figura 41. Microscopia óptica de una membrana Qt-PVA a relación 30-70 v/v.

4.3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de las membranas de quitosano electrohilado

La **Figura 42** muestra la micrografía de una membrana compuesta de quitosano (5% p/v) disuelto en ácido acético al 90% v/v. Se observa una aglomeración completa del quitosano sin formación de fibras continuas, sino una estructura con perlas, y dos superficies asimétricas (**Figuras 42a y 42b**), una predominantemente de perlas y otra lisa. Esto indica que no se formaron fibras, sino agrupamientos de quitosano en forma de perlas (**Figuras 42c**

y 42d). Este comportamiento puede atribuirse a la protonación del quitosano en soluciones ácidas, que lo convierte en un polielectrolito (Zhu et al., 2017). La repulsión entre los grupos iónicos y el alto campo eléctrico aplicado durante el electrohilado restringen la formación de fibras, favoreciendo la creación de perlas. Este fenómeno ocurre cuando las condiciones del proceso no son óptimas, y el campo eléctrico no es suficiente para estirar adecuadamente los filamentos (Wu et al., 2018).

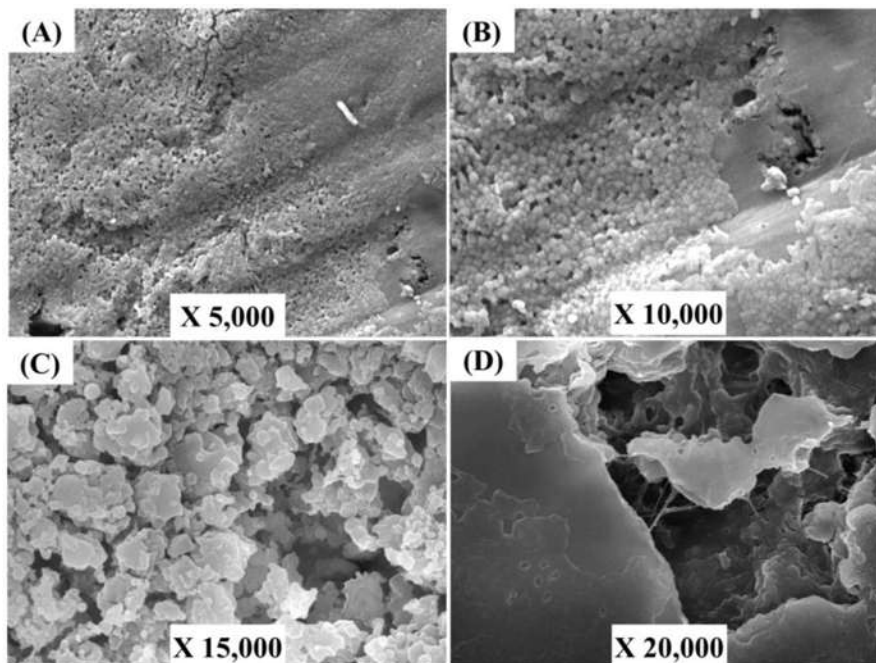


Figura 42. Micrografías de una membrana de quitosano electrohilado al 5% p/v en ácido acético al 90% v/v.

Para mejorar la formación de fibras y prevenir la aparición de perlas, se ha considerado la mezcla de polímeros conductores, como el alcohol polivinílico (PVA), con la solución de quitosano. El PVA ayuda a mejorar la conductividad y favorece la formación de fibras continuas, lo que puede reducir la formación de perlas y promover una estructura fibrosa más uniforme. La **Figura 43**, muestra la micrografía de una membrana compuesta por 90% v/v de quitosano y 10% v/v de PVA. A bajos aumentos (**Figura 43a** y **Figura 43b**), la imagen revela una estructura más dispersa, con una menor concentración de quitosano en comparación con muestras con mayor contenido de este polímero. Los agregados son más pequeños y dispersos en comparación con muestras con mayor porcentaje de quitosano. La

matriz de PVA está presente y forma una estructura más continua, ordenando las partículas dispersas de quitosano. Las pequeñas partículas de quitosano están distribuidas de manera más uniforme a través de la matriz de PVA, pero la formación de fibras sigue siendo prácticamente nula. No se aprecian estructuras fibrilares, y la mayoría de las superficies sigue mostrando una distribución más homogénea sin la formación de redes de fibras.

La **Figura 43c** y **Figura 43d**, muestran aún más detalles, pero la formación de fibras continúa siendo muy limitada. Se observan pequeñas estructuras dispersas algunas partículas de quitosano que permanecen en forma de pequeñas masas. La morfología sigue siendo predominantemente amorfa, sin una organización fibrosa clara. En estos aumentos, las partículas de quitosano están aún más definidas y dispersas, pero no se observa elongación o estiramiento de filamentos, lo que implica que las condiciones para la formación de fibras continuas no están dando en esta proporción de quitosano.

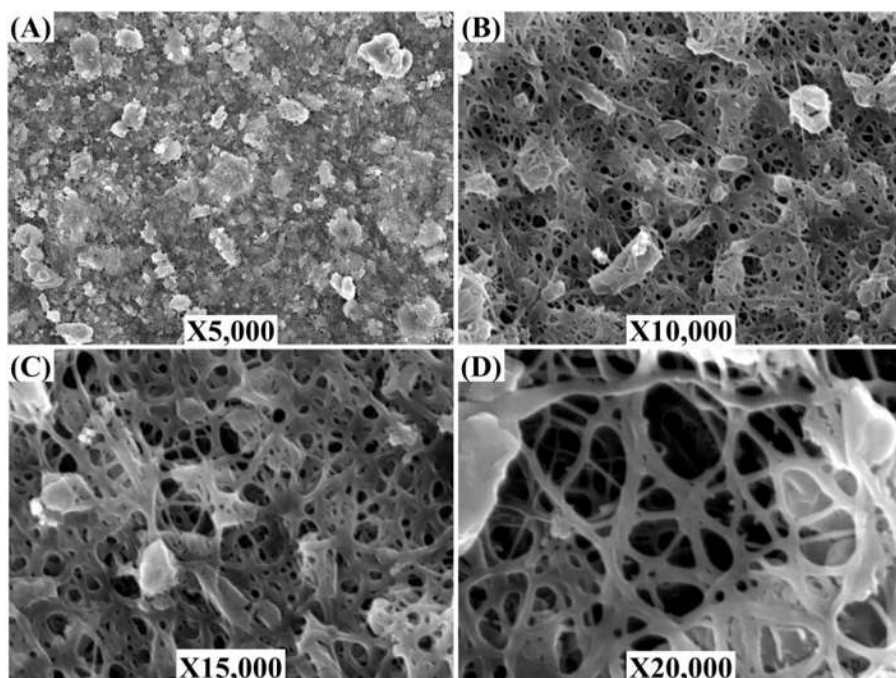


Figura 43. Micrografía de una membrana Qt-PVA a relación 90-10 v/v.

La micrografía de la membrana compuesta por 50% v/v Qt y 50%v/v PVA se muestra en la **Figura 44**. A aumentos bajos **Figura 44a**, la imagen muestra una estructura homogénea de agregados de quitosano los cuales son más dispersos y de tamaño más pequeño, y la matriz

de PVA parece rodear y dispersar eficazmente las partículas de quitosano. La **Figura 44b**, muestra las fibras de quitosano empiezan a tomar una forma más alargada, pero todavía presentan ciertas irregularidades. En algunas regiones, las fibras muestran una textura algo rugosa, lo que sugiere que las cadenas de quitosano no se están estirando completamente para formar fibras perfectamente uniformes. Sin embargo, la mayoría de las fibras formadas son medianamente delgadas y se encuentran rodeadas por la matriz de PVA. En algunas de las fibras, es posible ver pequeños aglomerados de quitosano, lo que indica que, aunque la aglomeración general se ha reducido, aún persisten algunas concentraciones localizadas de material. En la **Figura 44c** y **Figura 44d**, se observa que las fibras son más largas y presentan una estructura más definida, pero aún conservan ciertas irregularidades. En algunas de las fibras, se observa que hay pequeñas perlas o aglomerados dispersos a lo largo de su longitud. Estas pequeñas masas de quitosano interrumpen la continuidad de las fibras, lo que sugiere que la formación de fibras no ha sido completamente homogénea y que las interacciones del quitosano con el PVA y las condiciones del proceso están favoreciendo la formación de pequeñas agrupaciones dentro de las fibras. Sin embargo, a pesar de estos pequeños aglomerados, las fibras todavía se consideran bien formadas en comparación con otras muestras con mayor concentración de quitosano, ya que la red fibrosa es más densa y extensa.

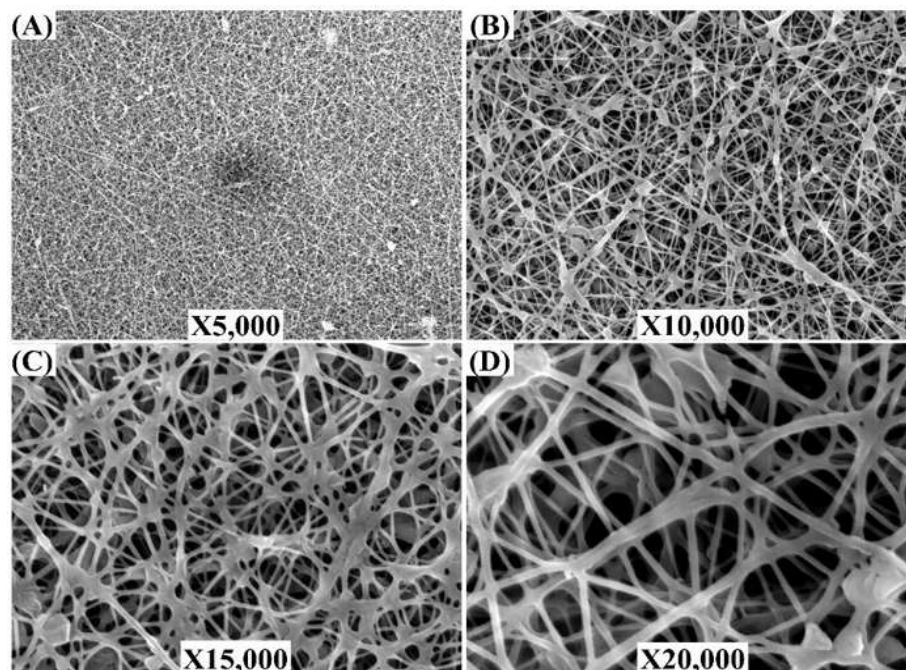


Figura 44. Micrografía de una membrana Qt-PVA a relación 50-50 v/v.

La **Figura 45**, muestra la micrografía de una membrana compuesta por 30% de quitosano y 70 de PVA. La **Figura 45a** y **Figura 45b** revela una red fibrilar bien formada, que se extienden a lo largo de la superficie, distribuidas uniformemente. La matriz de PVA parece bastante homogénea y bien distribuida entre las fibras de quitosano, sin que se observen agregados de quitosano. La estructura es bastante continua, con las fibras comenzando a tomar una forma más alargada y bien definida, sin interrupciones significativas. La **Figura c** y **d**, muestra con mayor detalle las fibras de quitosano. Se muestra una organización más distribución más uniforme de las fibras, sin interrupciones en su continuidad. Las fibras están entrelazadas en una red intrincada, pero sin irregularidades ni formaciones de perlas. Esto indica que la proporción de 30% de quitosano y 70% de PVA favorece la formación de una red fibrosa continua y homogénea, sin aglomeraciones del polímero.

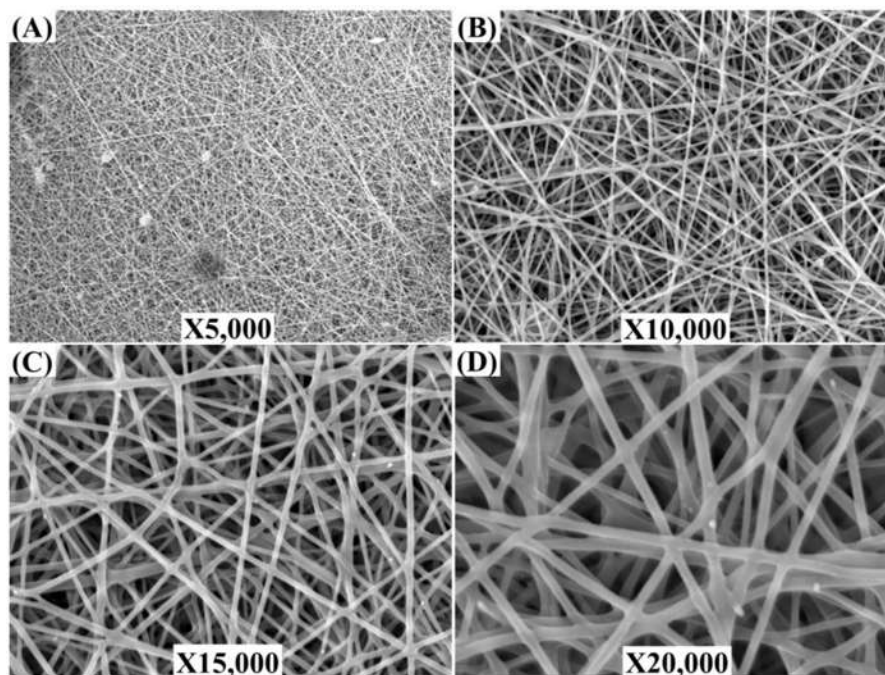


Figura 45. Micrografía de una membrana Qt-PVA a relación 30-70 v/v.

4.3.1.4 Contenido de humedad, hinchamiento, solubilidad y porosidad de las membranas de quitosano electrohilado

El contenido de humedad en las membranas mostrado en la **Tabla 12** refleja la capacidad de los materiales para absorber agua y retenerla en su estructura. Las membranas con una

proporción de Qt-PVA (10-90 %v/v) tienen un contenido de humedad de 9.59%, lo que sugiere que esta proporción de PVA favorece la retención de agua. El PVA es conocido por ser higroscópico, lo que le permite atraer y retener agua en su estructura. En estudios previos, se ha observado que la incorporación de PVA aumenta la retención de humedad en las membranas debido a su naturaleza polimérica y su capacidad para formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua (Pereira et al., 2017). Por otro lado, la membrana Qt-PVA (50-50 %v/v) presenta un contenido de humedad de 11.80 %, ligeramente mayor, lo que refleja un balance entre la capacidad higroscópica del PVA y la mayor rigidez del quitosano, que tiende a retener menos agua. Finalmente, la membrana Qt-PVA (30-70 %v/v) presenta el contenido de humedad más alto de 12.77%, lo que podría deberse a la mayor cantidad de PVA que favorece la absorción de agua, incluso si el quitosano limita ligeramente esta capacidad debido a su naturaleza más hidrófoba.

Tabla 12. Contenido de humedad de las membranas de Qt-PVA.

Qt-PVA(%v/v)	Contenido de humedad (%)
10-90	9.5958 ± 0.7362*
50-50	11.8022 ± 0.8384*
30-70	12.3703 ± 0.7540*

%v/v: Relación volumétrica Qt-PVA;

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

La **Tabla 13** muestra los valores obtenidos de hinchamiento, la cual es una propiedad que refleja la capacidad de la membrana para absorber agua y expandirse (Wu et al., 2018). En este caso, la membrana Qt-PVA (10-90 %v/v) muestra un hinchamiento de 69.30% lo que indica que esta proporción presenta una buena capacidad para expandirse cuando entra en contacto con agua. El PVA facilita el hinchamiento debido a su naturaleza hidrofílica y su capacidad para atraer agua, lo que lleva a una expansión considerable de la membrana (Xi et al., 2019). En estudios similares, se ha observado que la presencia de PVA en las membranas aumenta su capacidad de hinchamiento, especialmente cuando la concentración de PVA es alta (Cavallaro et al., 2015). Por otro lado, la membrana Qt-PVA (50-50 %v/v) presenta un hinchamiento de 62.10%, lo que sugiere que la mayor concentración de quitosano limita el hinchamiento, ya que el quitosano tiene una estructura más rígida y menos proclive a

expandirse. La membrana Qt-PVA (30-70 %v/v) muestra un hinchamiento intermedio de 66.76%, lo que refleja una interacción equilibrada entre el quitosano y el PVA que permite un hinchamiento moderado.

Tabla 13. Hinchamiento de las membranas de Qt-PVA.

Qt-PVA (%v/v)	Hinchamiento
10-90	69.3087 ± 0.9899*
50-50	62.1095 ± 0.6687*
30-70	66.7680 ± 0.7877*

%v/v: Relación volumétrica Qt-PVA;

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

La **Tabla 14** concentra los valores de solubilidad para cada una de las membranas. La membrana Qt-PVA (10-90 %v/v) presenta la mayor solubilidad, con un valor de 73.12%, lo que refleja que la alta concentración de PVA favorece su disolución. En contraste, la membrana Qt-PVA (50-50 %v/v) tiene una solubilidad de 68.81%, lo que indica que la mayor presencia de quitosano reduce la solubilidad de la membrana. El quitosano es menos soluble en agua, especialmente en condiciones neutras o básicas, debido a su estructura polimérica que favorece una interacción más fuerte con las moléculas de agua, haciendo que la membrana sea más estable en soluciones acuosas (Jin et al., 2020). Finalmente, la membrana Qt-PVA (30-70 %v/v) tiene una solubilidad de 55.96%, lo que sugiere que el quitosano contribuye significativamente a la disminución de la solubilidad, haciendo que la membrana sea menos propensa a disolverse en agua.

Tabla 14. Solubilidad de las membranas de Qt-PVA.

Qt-PVA (%v/v)	Solubilidad
10-90	73.1263 ± 0.9280*
50-50	68.8176 ± 0.5368*
30-70	55.9635 ± 0.8125*

%v/v: Relación volumétrica Qt-PVA;

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

La **Tabla 15** muestra los valores de porosidad de las membranas, la cual está relacionada con su capacidad para permitir el paso de líquidos o gases. En este caso, la membrana Qt-PVA (10-90 %v/v) tiene la mayor porosidad, 97.76%, lo que indica que esta estructura es altamente permeable. El PVA, debido a su alta afinidad por el agua, favorece la formación de estructuras con alta porosidad, lo que permite una mayor interconexión entre los poros (Liu et al., 2016). Por el contrario, la membrana Qt-PVA (50-50 %v/v) tiene una porosidad más baja de 73.88%, lo que refleja la contribución del quitosano a la disminución de la porosidad, debido a su estructura más densa y menos permeable. Finalmente, la membrana Qt-PVA (30-70 %v/v) presenta una porosidad intermedia de 88.02%, lo que sugiere una estructura que mantiene una buena permeabilidad, pero con menos poros que la de Qt-PVA (10-90 %v/v), debido a la presencia de una mayor cantidad de quitosano.

Tabla 15. Porosidad de las membranas de Qt-PVA.

Qt-PVA (%v/v)	Porosidad
10-90	97.7647 ± 0.7336*
50-50	73.8851 ± 0.8916*
30-70	88.0267 ± 0.7534*

%v/v: Relación volumétrica Qt-PVA;

*Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

4.3.1.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) de las membranas de quitosano electrohilado

La **Figura 46** muestra el termograma TGA del quitosano y quitosano hidrolizado el cual presenta varias etapas de pérdida de peso en diferentes intervalos de temperatura. En primer lugar, entre 50-80 °C, se observa una pérdida de peso de 7.39%. Esta pérdida se debe principalmente a la eliminación de agua adsorbida en la superficie del quitosano, dado que es un material higroscópico (Cano et al., 2017). Esta pérdida de humedad es común en polímeros naturales como el quitosano, que tienden a retener agua debido a sus grupos funcionales hidrofílicos. A continuación, en el intervalo de 100°C a 200°C, se registra una pérdida de 2.74%, que puede estar relacionada con la eliminación de solventes orgánicos o pequeños volátiles presentes en la estructura del material (Xie et al., 2013). En el rango de

200°C a 350°C, el quitosano experimenta la mayor pérdida de peso, con un 55.01% de descomposición. Así, el quitosano comienza su descomposición térmica significativa, debido a la ruptura de los enlaces glicosídicos entre las unidades de glucosa que componen su estructura (Cano et al., 2017). Esta alta pérdida de peso se debe a la descomposición de biopolímeros como el quitosano, que a estas temperaturas comienza a desintegrarse, liberando gases y productos volátiles.

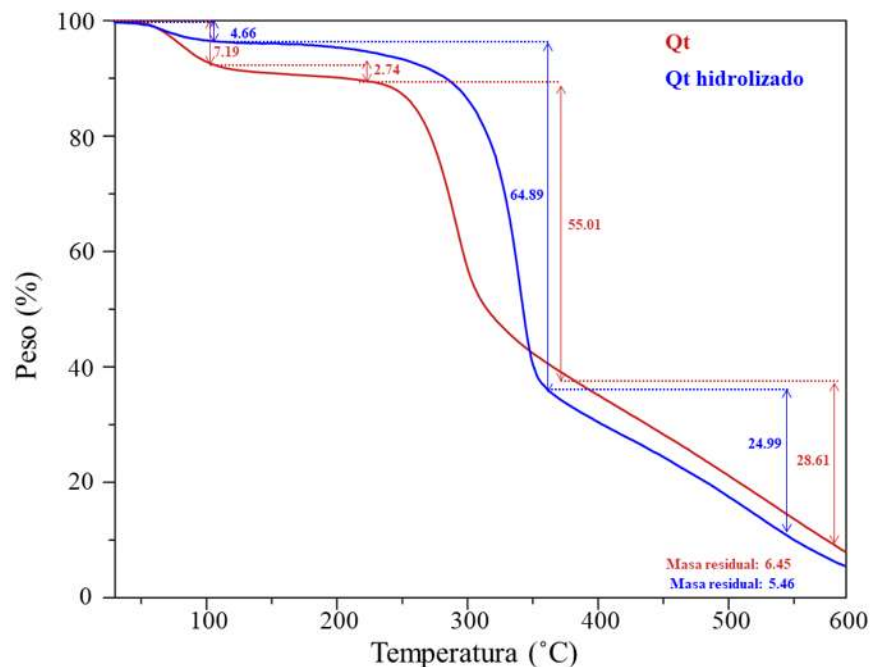


Figura 46. Termograma (TGA) para Qt y Qt hidrolizado.

Entre 350°C y 590°C, el quitosano presenta una pérdida de peso de 28.61% por una carbonización parcial del material. En este rango de temperatura más alto, los productos de descomposición continúan quemándose, dejando una masa residual de 6.45%. Esto sugiere que alrededor del 6.45% del material no se descompuso completamente, probablemente debido a la formación de residuos carbonizados que no se queman a estas altas temperaturas (Xie et al., 2013). Por otro lado, el termograma del quitosano hidrolizado muestra un comportamiento térmico diferente, especialmente en las primeras etapas de descomposición. Entre 50°C y 100°C, el quitosano hidrolizado experimenta una pérdida de peso de 4.66%, que es algo menor en comparación con el quitosano no hidrolizado. Esta pérdida de peso sigue siendo atribuida a la eliminación de humedad; sin embargo, el valor más bajo sugiere

que la hidrólisis podría haber alterado la estructura del quitosano, reduciendo su capacidad para retener agua (Kuling et al., 2023). En el intervalo de 100°C a 350°C, el quitosano hidrolizado muestra una pérdida de peso significativa de 64.89%, lo que indica que la hidrólisis ha hecho que la estructura del polímero sea más susceptible a la degradación térmica. La hidrólisis rompe los enlaces glicosídicos entre las unidades de sacáridos, lo que debilita la cadena del polímero y facilita su descomposición a temperaturas más bajas (Udayakumar et al., 2021). Este comportamiento es diferente al del quitosano no hidrolizado, que presenta una pérdida de peso de 55.01% en el mismo rango de temperatura. Por lo tanto, el proceso de hidrólisis acelera la descomposición térmica del material. En el intervalo de 350 a 590°C, el quitosano hidrolizado presenta una pérdida de peso de 24.99%, lo que indica una descomposición adicional en temperaturas más altas. A pesar de que la pérdida de peso es algo menor que en el quitosano no hidrolizado, sigue siendo significativa. La menor cantidad de descomposición en este rango de temperatura sugiere que la hidrólisis facilita la descomposición inicial, pero los productos resultantes son más fácilmente quemados a altas temperaturas. La masa residual del quitosano hidrolizado es 5.46%, lo que es menor que la masa residual observada en el quitosano no hidrolizado (6.45%). Esto indica que el quitosano hidrolizado se carboniza más eficientemente y deja una menor cantidad de residuos. En términos generales, la hidrólisis reduce la estabilidad térmica del material, lo que resulta en una mayor descomposición y una menor masa residual. Al comparar ambos termogramas, se puede observar que el quitosano hidrolizado tiene una mayor tasa de descomposición que el quitosano no hidrolizado, especialmente en el intervalo de 100°C a 350°C. La pérdida de peso de 64.89% en el quitosano hidrolizado es significativamente mayor que la pérdida de 55.01% observada en el quitosano no hidrolizado. Este comportamiento sugiere que el proceso de hidrólisis debilita la estructura del polímero, facilitando su descomposición a temperaturas más bajas. Además, el quitosano hidrolizado presenta una menor masa residual (5.46%) en comparación con el quitosano no hidrolizado (6.45%). Esto refuerza la idea de que el quitosano hidrolizado se descompone más completamente durante el calentamiento. La hidrólisis, al romper los enlaces de la cadena polimérica, parece facilitar la carbonización del material, lo que resulta en una mayor eficiencia de descomposición y una menor cantidad de residuos finales (Martinez et al., 2022).

La **Figura 47** muestra el DTGA del quitosano y el quitosano hidrolizado que complementa el análisis termogravimétrico, ya que proporciona detalles más específicos sobre las etapas de descomposición. Para el quitosano, el primer pico se encuentra a 76°C, lo que indica la pérdida de agua. Este es un fenómeno que refleja la evaporación de agua adsorbida en la superficie y los poros del quitosano, lo cual es un proceso físico común en muchos biopolímeros (Kuling et al., 2023), ahora para el quitosano hidrolizado, el pico correspondiente a la eliminación de agua aparece a 65°C, lo que sugiere que la hidrólisis ha reducido la capacidad del material para retener agua a temperaturas elevadas, lo que puede estar relacionado con la mayor porosidad y la modificación estructural del polímero durante el proceso (Kuling et al., 2023). El segundo pico en el DTGA del quitosano se encuentra a 291°C, lo que marca el inicio de la descomposición térmica significativa, asociada con la ruptura de los enlaces glicosídicos y la formación de productos volátiles. En contraste, el pico a 340°C del quitosano hidrolizado refleja una descomposición térmica más avanzada. La hidrólisis parece haber modificado la estructura del polímero, lo que hace que el material sea más susceptible a la descomposición a temperaturas más altas (Martínez et al., 2022). Esto indica que el quitosano hidrolizado tiene una descomposición más compleja a temperaturas superiores.

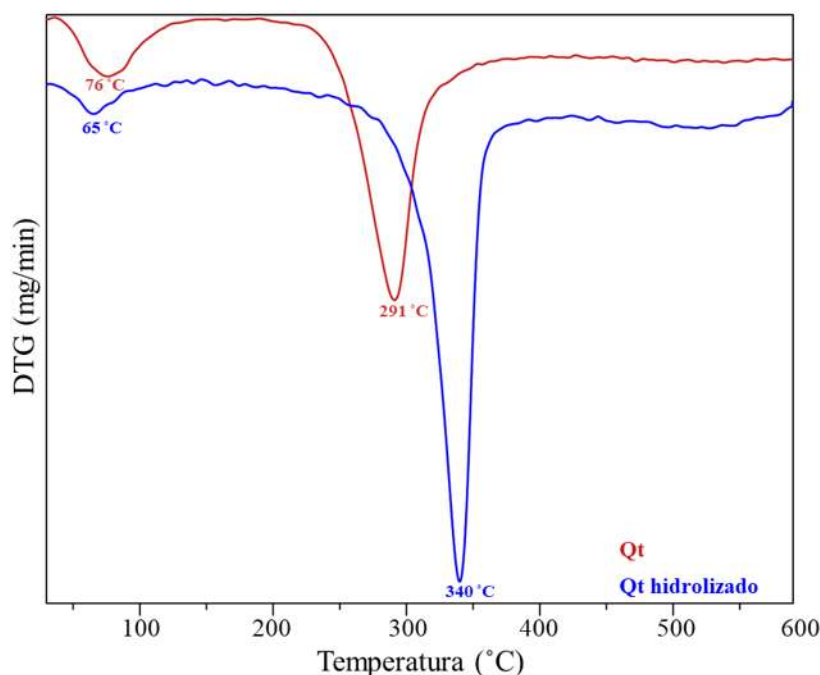


Figura 47. Termograma (DTGA) para Qt y Qt hidrolizado.

La **Figura 48** muestra los resultados obtenidos de los termogramas de las membranas Qt-PVA (10-90 %v/v), Qt-PVA (50-50 %v/v) y Qt-PVA (30-70 %v/v). Para termograma de la membrana Qt-PVA (10-90 %v/v) presenta varias etapas de pérdida de masa. En primer lugar, se observa una pérdida inicial de 6.34% a los 100°C, que probablemente se debe a la evaporación de la humedad y la desorción de solventes residuales (Sahoo et al., 2019).

En el rango de 100°C a 150°C, hay una pérdida de 21.05%, por la deshidratación adicional y evaporación de compuestos orgánicos volátiles. En el rango de 150°C a 390°C, se observa una pérdida de masa del 40.94%, asociada con la descomposición térmica de las cadenas poliméricas. En este proceso, se producen la ruptura de los enlaces de quitosano y PVA, con la liberación de gases volátiles, como agua, amoníaco o ácidos (Sharma et al., 2020). La pérdida de 6.23% en el rango de 390°C a 590°C se asocia la carbonización parcial de los residuos orgánicos remanentes de la descomposición inicial. Al final, se alcanza una masa residual de 24.44%, lo que refleja una cantidad significativa de material que no se descompone completamente. Para la membrana Qt-PVA (50-50 %v/v) presenta un comportamiento térmico diferente, especialmente en las primeras etapas de pérdida de masa. En el rango de 50°C a 200°C, se observa una pérdida de masa del 27.41%, que indica una deshidratación más pronunciada en comparación con la membrana Qt-PVA 10-90 %v/v. Este aumento en la pérdida de masa puede estar relacionado con un mayor contenido de PVA, que tiene una mayor capacidad de retención de agua en su estructura comparado con el quitosano (Kumar et al., 2016). En este rango, también pueden intervenir solventes residuales utilizados durante el proceso de electrohilado. Entre 200°C y 400°C, se presenta una pérdida de 45.28%, lo que indica que, a medida que la temperatura aumenta, ambos polímeros, PVA y quitosano, se descomponen más rápidamente, liberando una mayor cantidad de gases volátiles y provocando una pérdida significativa de masa. Este comportamiento es característico de la descomposición del PVA, que ocurre a temperaturas superiores a los 200°C, cuando los enlaces en la cadena de PVA se rompen (Jiang et al., 2019). La masa residual de 27.31% es mayor que la de la membrana Qt-PVA 10-90 %v/v, aunque hay una descomposición significativa de ambos polímeros, una mayor cantidad de material permanece después de la descomposición. La membrana Qt-PVA (30-70 %v/v) presenta un comportamiento aún más pronunciado por la descomposición térmica. En el rango de 50°C a 150°C, hay una pérdida de 23.33% por la deshidratación y la eliminación de agua atrapada en la red polimérica, lo se

observa en las mezclas de quitosano con PVA (Sahoo et al., 2019). Esta pérdida se relaciona con la proporción de cada componente en la mezcla. En la etapa más significativa de descomposición, entre 150°C a 400°C, existe una pérdida de 72.38%, por una descomposición térmica acelerada, debido a una interacción más débil entre los componentes de la mezcla, facilitando la descomposición más rápida. La ruptura de los enlaces en el PVA y la descomposición del quitosano podrían ser más pronunciadas por a la alta concentración de PVA, que tiene una mayor tasa de descomposición térmica a temperaturas más bajas (Sharma et al., 2020). En el rango de 400°C a 590°C, la pérdida de masa es solo del 1.21%, sugiere una carbonización parcial del material, y que los productos resultantes de la descomposición térmica tienen una mayor resistencia a la descomposición en esta etapa. La masa residual de 3.08% que indica que la mayor parte del material se descompuso a temperaturas más bajas, dejando solo una pequeña cantidad de residuos orgánicos.

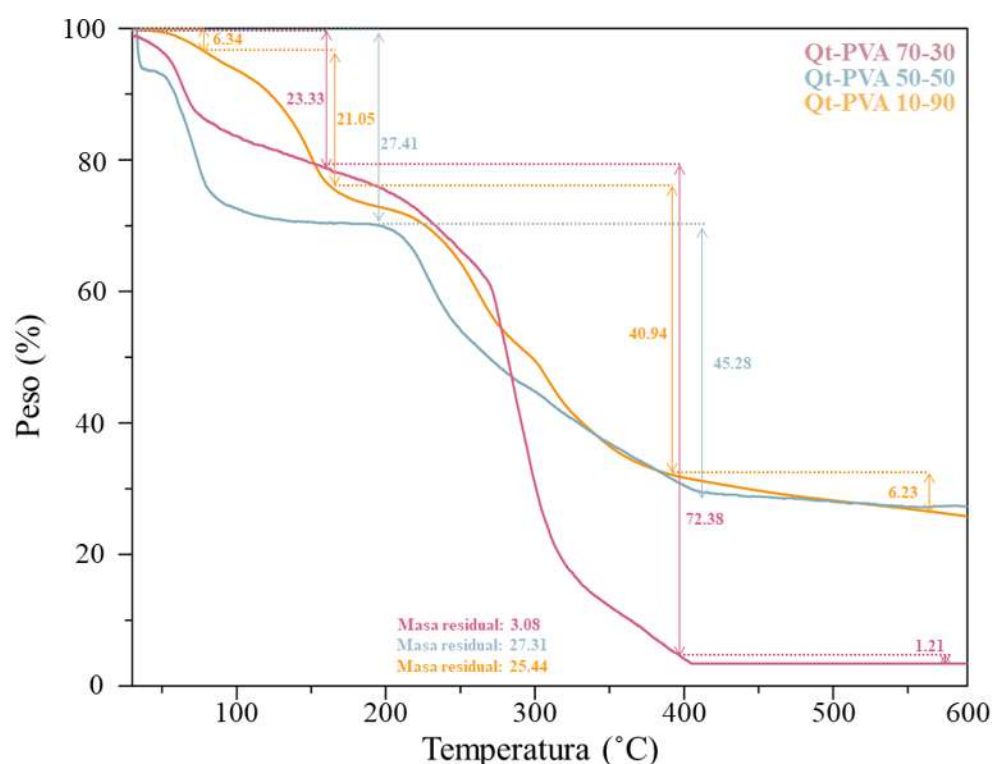


Figura 48. Termograma (TGA) de membranas Qt-PVA a diferentes relaciones v/v.

En formulaciones con mayor proporción de PVA (50-50% v/v y 30-70% v/v), se observa una mayor pérdida de masa en las primeras etapas debido a una deshidratación intensa y una descomposición térmica acelerada. En cambio, con mayor contenido de quitosano (10-90%

v/v), la pérdida de masa inicial es menor, pero la descomposición térmica se intensifica por encima de 200°C, por la mayor estabilidad térmica del quitosano frente al PVA (Kumar et al., 2016; Jiang et al., 2019).

En **Figura 49** la membrana Qt-PVA (10-90 %v/v), muestra varios picos a temperaturas de 76°C, 149°C, 262°C y 309°C. El pico a 76 °C corresponde a la evaporación de agua libre o desorción de solventes residuales (Sahoo et al., 2019). El pico a 149°C indica la deshidratación y el inicio de la descomposición parcial del PVA, que ocurre a bajas temperaturas (Jiang et al., 2019). El pico a 262°C se correlaciona con la descomposición más significativa de la cadena de PVA, ya que el PVA es conocido por perder estabilidad térmica por a la ruptura de sus enlaces (Sharma et al., 2020). El pico a 309°C se asocia con una mayor descomposición de quitosano y la formación de productos intermedios como ácidos y amoníaco. Esta degradación continúa en temperaturas más altas, dando en la pérdida de más del 40% de la masa total en este rango.

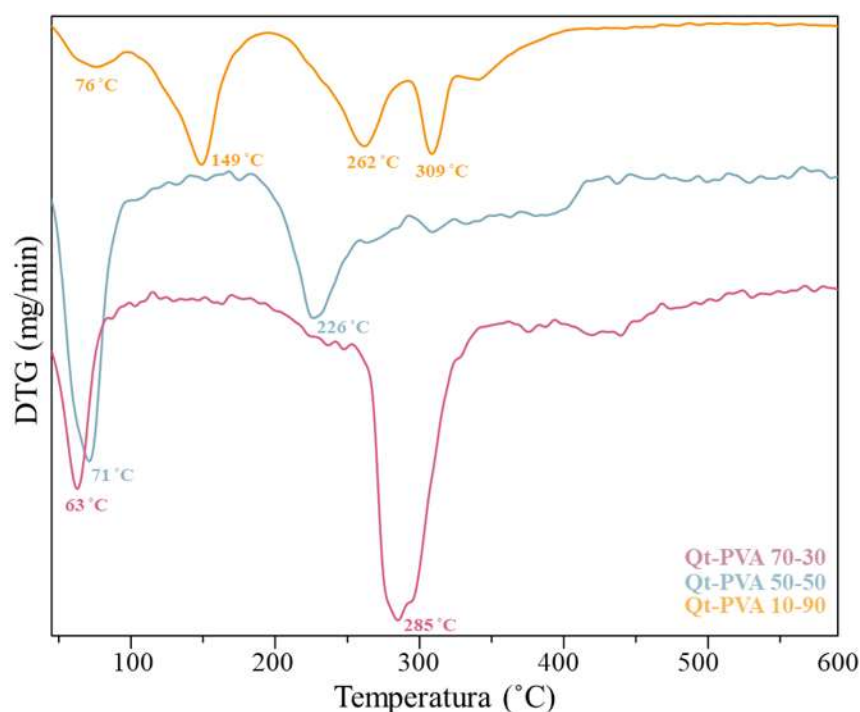


Figura 49. Termograma (DTGA) de membranas Qt-PVA a diferentes relaciones v/v.

Para la membrana Qt-PVA (50-50 %v/v), los picos en el DTGA ocurren a 71°C y 226°C. El primer pico a 71°C es similar al observado en la formulación Qt-PVA 10-90 %v/v, y está relacionado con la desorción de agua y la evaporación de compuestos volátiles presentes en

la estructura de la membrana. (Kumar et al., 2016). El segundo pico a 226°C corresponde a la descomposición térmica del PVA. A medida que la temperatura aumenta, el PVA se descompone más fácilmente debido a la ruptura de sus enlaces, liberando gases como agua y formaldehído. La formación de estos picos térmicos indica que en la formulación Qt-PVA (50-50 %v/v), el contenido de PVA tiene un efecto más pronunciado sobre la descomposición térmica en comparación con el quitosano. Finalmente, para la membrana Qt-PVA (30-70 %v/v), el pico a 63°C es similar al de las otras formulaciones y está relacionado con la desorción de agua. Este comportamiento es esperado debido a que las mezclas de PVA tienden a absorber agua debido a la naturaleza hidrofílica del PVA (Jiang et al., 2019). El segundo pico a 285°C está asociado con la descomposición térmica del material compuesto, probablemente relacionado con el químicamente modificado quitosano y el PVA. La mayor temperatura en este pico en comparación con las otras formulaciones sugiere que la descomposición del quitosano y el PVA ocurre a una temperatura ligeramente más alta en la formulación 30-70 %v/v. En general, los picos de DTGA de las tres formulaciones reflejan cómo la concentración de los polímeros influye en el comportamiento térmico. Para la formulación Qt-PVA (10-90 %v/v), los picos están distribuidos en diferentes rangos de temperatura, indicando una descomposición gradual de los polímeros presentes. En la formulación Qt-PVA (50-50 %v/v), los picos a 71°C y 226°C son indicativos de un proceso térmico más intenso en el que el contenido de PVA genera una mayor descomposición en los rangos de temperatura más bajos. Por último, en la formulación Qt-PVA (30-70 %v/v), el pico a 285°C refleja un comportamiento térmico donde el PVA tiene un mayor peso en la descomposición, pero la temperatura de descomposición es más alta en comparación con las otras formulaciones. La temperatura de los picos de descomposición se correlaciona estrechamente con las concentraciones relativas de PVA y quitosano en la mezcla, destacando cómo la proporción de cada polímero afecta la estabilidad térmica del material (Sahoo et al., 2019).

4.3.1.6 Ángulo de contacto y espesor de las membranas de quitosano

El ángulo de contacto es una propiedad que refleja la humectabilidad de una superficie, es decir, la capacidad de un líquido para mojar o adherirse a esa superficie. Un ángulo de contacto bajo indica una mayor afinidad de la superficie por el agua, lo que la hace más húmeda o hidrofílica, mientras que un ángulo de contacto alto sugiere una superficie hidrófoba que repele el agua. La **Tabla 16** resume los valores obtenidos para cada una de las membranas de Qt-PVA. En la membrana Qt-PVA (10-90 %v/v), el ángulo de contacto es de 58.91°. Este valor refleja una humectabilidad moderada, donde la membrana muestra una capacidad de absorción de agua intermedia. Este comportamiento es típico en formulaciones de quitosano, que tienden a ser más hidrofílicas que el PVA. Sin embargo, la presencia de una mayor proporción de PVA en esta formulación puede estar moderando las propiedades hidrofílicas del quitosano (Al-Madhagy et al., 2022). Para la membrana Qt-PVA (50-50 %v/v), el ángulo de contacto se incrementa a 65.64° este ligero aumento en comparación con la formulación anterior sugiere una superficie algo más hidrófoba, lo cual podría ser atribuible a la proporción equitativa de PVA y quitosano. La adición de más PVA reduce la humectabilidad en comparación con el quitosano puro, ya que el PVA es conocido por sus características más hidrofóbicas, finalmente, la membrana Qt-PVA (30-70 %v/v) presenta el ángulo de contacto de 63.94° lo que indica que la superficie es menos hidrófoba en comparación con la membrana Qt-PVA (50-50 %v/v).

Tabla 16. Ángulo de contacto de las membranas de Qt-PVA a diferentes relaciones v/v.

Qt-PVA (% v/v)	Ángulo de contacto (°)
10-90	58.9125 ± 1.2654 *
50-50	65.6489 ± 0.9632 *
30-70	63.9423 ± 0.8578 *

%v/v: Relación volumétrica Qt-PVA;

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

Posteriormente, la **Tabla 17** resume los valores de espesor de las membranas que es otra propiedad que influye en su rendimiento mecánico y funcionalidad. Las membranas más delgadas suelen ser más permeables y tienen una mayor superficie activa, lo que puede ser

deseable en aplicaciones como filtros o membranas de separación. En cambio, las membranas más gruesas pueden ofrecer mayor estabilidad estructural y resistencia (Zhang et al., 2024). Para la membrana Qt-PVA (10-90 %v/v), el espesor es de 0.009 mm lo que indica una membrana muy delgada. Esto es típico en membranas electrohiladas, donde las fibras finas se disponen de manera compacta. La membrana Qt-PVA (50-50 %v/v) presenta un espesor de 0.0011 mm, que es ligeramente más bajo que el de la membrana Qt-PVA (10-90 %v/v). Esta ligera variación podría estar relacionada con la viscosidad de la solución, que cambia en función de la proporción de polímeros. Un espesor reducido también sugiere una formación de fibra más eficiente, lo que podría resultar en una membrana más densa en términos de estructura de fibras. Finalmente, en la membrana Qt-PVA (30-70 %v/v), el espesor es de 0.0011 mm, lo que la hace más gruesa en comparación con las otras dos formulaciones. El aumento en el espesor de esta membrana podría estar relacionado con la mayor cantidad de PVA, que influye en la viscosidad de la solución durante el proceso de electrohilado. La viscosidad más alta resultante de la mayor proporción de PVA podría contribuir a la formación de fibras más gruesas (Zhang et al., 2024).

Tabla 17. Espesor de las membranas de Qt-PVA a diferentes relaciones v/v.

Qt-PVA (% v/v)	Espesor (mm)
10-90	0.09± 0.0005*
50-50	0.011 ± 0.0008*
30-70	0.013± 0.0004*

%v/v: Relación volumétrica Qt-PVA;

*Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

4.3.1.7. Dureza shore A y módulo de Young de las membranas de quitosano

La **Tabla 18** concentra los valores de dureza shore A y el módulo de Young de las membranas de Qt-PVA a diferentes concentraciones. La dureza shore A mide la resistencia de un material a la penetración de un indentador bajo una carga estándar. Este parámetro proporciona una estimación de la rigidez del material, donde un valor mayor indica una mayor resistencia a la deformación. En cambio, un valor menor refleja una mayor flexibilidad (Huang et al., 2023). En este caso, se observa una tendencia clara en la relación entre la dureza shore A y la

proporción de PVA en las membranas. Para la membrana Qt-PVA (10-90 %v/v), el valor de dureza shore A es de 24.42. Este valor relativamente bajo sugiere que la membrana es blanda y flexible, lo cual es característico del quitosano, por su alta biocompatibilidad y propiedades más suaves en comparación con otros polímeros como el PVA. Para la membrana Qt-PVA (50-50 %v/v) presenta una dureza Shore A de 29.86, lo que indica un aumento en la rigidez de la membrana en comparación con la del Qt-PVA (10-90 %v/v). Este aumento puede atribuirse al efecto del PVA, que aporta una mayor rigidez debido a su estructura química más ordenada y compacta (Huang et al., 2023). La combinación equilibrada de PVA y quitosano en esta formulación resulta en una membrana con una dureza intermedia, que balancea la flexibilidad del quitosano y la resistencia del PVA. Por último, la membrana Qt-PVA (30-70 %v/v) presenta el valor más alto de 34.86, lo que sugiere una membrana más rígida en comparación con las otras dos formulaciones. La mayor proporción de PVA contribuye a esta rigidez.

Tabla 18. Dureza shore A de las membranas de Qt-PVA a diferentes relaciones v/v.

Qt-PVA (% v/v)	Dureza Shore A
10-90	24.42 ± 0.4948*
50-50	29.8571 ± 0.6388*
30-70	34.8571 ± 0.9897*

%v/v: Relación volumétrica Qt-PVA;

*Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

Por otro lado, la **Tabla 19** presenta el módulo de Young, el mide la rigidez de un material bajo una deformación elástica y es una propiedad crucial para determinar la capacidad del material para resistir tensiones sin deformarse permanentemente. Un valor más alto de módulo de Young indica un material más rígido y resistente, mientras que un valor más bajo refleja un material más flexible (Huang et al., 2023). Para la membrana Qt-PVA (10-90 %v/v), el módulo de Young es de 0.8588 MPa, lo que sugiere una membrana más flexible en comparación con las otras formulaciones. Este valor bajo de módulo de Young se debe a la alta proporción de quitosano, que confiere al material una gran flexibilidad. La membrana es más susceptible a deformarse bajo tensión, lo que puede ser beneficioso para aplicaciones donde se requiera un material más elástico (Huang et al., 2023). En la membrana Qt-PVA

(50-50 %v/v), el módulo de Young es de 1.1523 MPa, lo que refleja un incremento en la rigidez de la membrana. Este aumento se debe a la mayor proporción de PVA, que aporta una estructura más rígida y resistente. La mayor concentración de PVA mejora la resistencia del material a la deformación bajo carga (Huang et al., 2023). La membrana Qt-PVA (30-70 %v/v) presenta el módulo de Young más alto, 1.5116 MPa, lo que indica que esta formulación es la más rígida de las tres. La mayor concentración de PVA contribuye a la mayor rigidez y resistencia de la membrana.

Tabla 19. Módulo de Young de las membranas de Qt-PVA a diferentes relaciones v/v.

Qt-PVA (% v/v)	Módulo de Young (MPa)
10-90	0.8588 ± 0.0230*
50-50	1.1523 ± 0.0399*
30-70	1.5116 ± 0.0796*

%v/v: Relación volumétrica Qt-PVA;

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

4.4 Caracterización de las películas de quitosano-TiO₂

4.4.1 FTIR de las películas de quitosano-TiO₂

Los espectros FTIR de quitosano y películas compuestas de Qt-TiO₂ se presentan en la **Figura 50**, para cada una de las películas se observa una funcionalización de la matriz de Qt a través de la incorporación de nanopartículas de TiO₂ según Siripatrawan y Kaewklin (2018), esta puede ocurrir principalmente en la región amorfa del quitosano la cual fortalece el enlace de hidrogeno localizado a 3307.29 cm⁻¹ en cada una de las películas Qt-TiO₂. Mohandas et al., (2017) ha informado que el doblete de electrones libre del atomo de nitrógeno (-NH₂) junto con los grupos funcionales -OH del quitosano localizados a 3450 cm⁻¹ son los responsables de la interacción que puede servir como un enlace de coordinación y sitio de reacción para la adsorción de metales y otros compuestos. Saravaan et al (2018) sugirieron que las vibraciones de estiramiento de los grupos C-O, amino e hidroxilo están fuertemente unidas a las nanopartículas de TiO₂ las cuales promueven la formación del compuesto Qt-TiO₂ a través de la interacción electrostática de los enlaces N-H-O-Ti (3350 cm⁻¹). De manera similar, Kavitha et al (2013) detectaron enlaces O-Ti-O formados entre el

TiO₂ y Qt a 385-900 cm⁻¹. Además, aparecieron nuevas bandas entre 1000 cm⁻¹ y 1060 cm⁻¹ que corresponden al enlace Ti-O-C, lo que podría sugerir que el Qt el TiO₂ se han unido químicamente y no solo se ha adsorbido en la matriz de Qt (Farzana et al., 2015) como resultado de un posible proceso de reticulación (Saravanan et al., 2018). Sin embargo, para cada uno de los espectros se logra apreciar un desplazamiento de aproximadamente 21 cm⁻¹ comparado con el Qt a 1648.08 cm⁻¹, lo que confirma la interacción entre el Qt y nanopartículas de TiO₂ (Haldorai et al., 2014). Por otro lado, se ha reportado la presencia de titanatos debido a las condiciones ácidas durante la preparación del compuesto a aproximadamente 1735 cm⁻¹ (Habiba et al., 2016). Este hecho puede promover la disminución en la cristalinidad de la matriz de Qt (disminución de las bandas -OH y -NH), probablemente por el efecto de la alteración de la matriz y la interacción interfacial entre la fase orgánica e inorgánica (Kaewklin et al., 2018). Sin embargo, es importante mencionar que todos los efectos del TiO₂ en la estructura del Qt depende de factores como el tamaño y la concentración de nanopartículas de TiO₂ (Qu et al., 2019) y también el grupo amino libre disponible resultante de la interacción de TiO₂ con Qt (Mohandas et al., 2017)

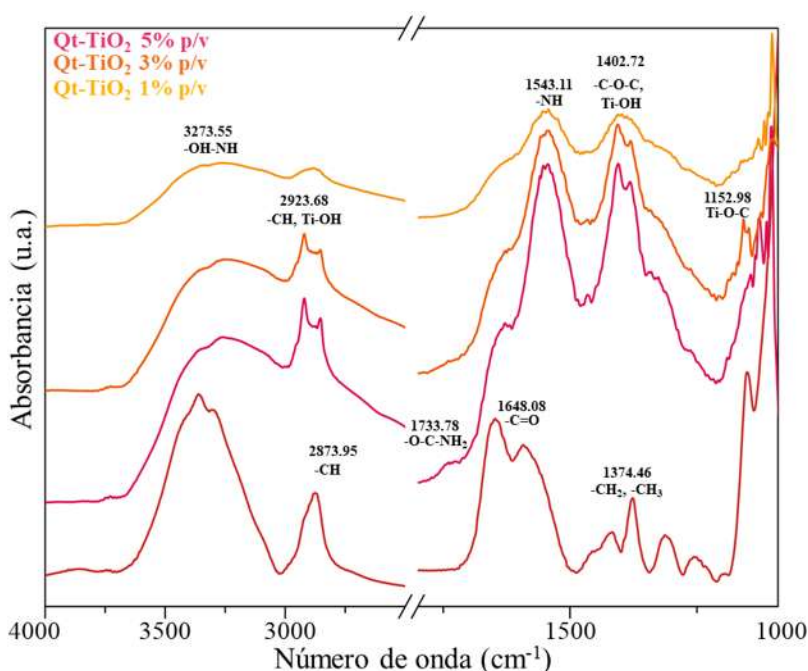


Figura 50. FTIR de las películas Qt-TiO₂ a diferentes proporciones p/v.

4.4.2 Microscopía óptica (MO) de las películas de quitosano -TiO₂

La **Figura 51** muestra la dispersión de las partículas de TiO₂ en la película Qt-TiO₂ 1% p/v. Estas son pequeñas y dispersas homogéneamente, pueden ser visibles como pequeños agregados dispersos a través de la superficie.

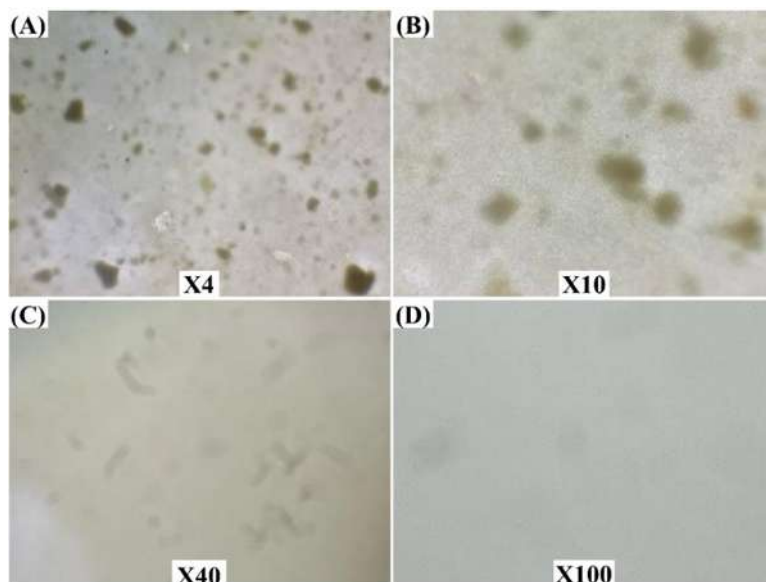


Figura 51. Microscopia óptica de una película Qt-TiO₂ relación 1% p/v.

La **Figura 52** muestra la imagen de una película Qt-TiO₂ 3% p/v con mayor densidad de partículas de TiO₂. Algunas zonas muestran aglomerados de partículas, pero la película mantiene una textura homogénea, con la matriz de quitosano siendo dominante.

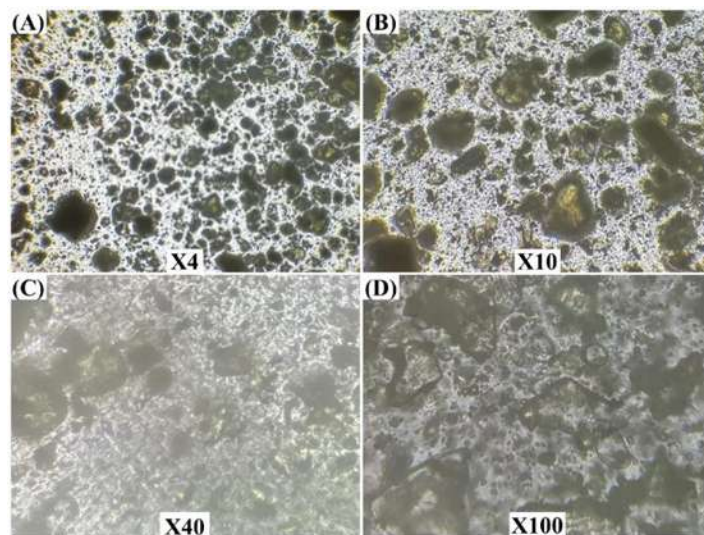


Figura 52. Microscopia óptica de una película Qt-TiO₂ relación 3% p/v.

La **Figura 53** muestra la película de Qt-TiO₂ al 5%p/v parece más heterogénea, y las partículas están más concentradas en algunas zonas de la superficie.

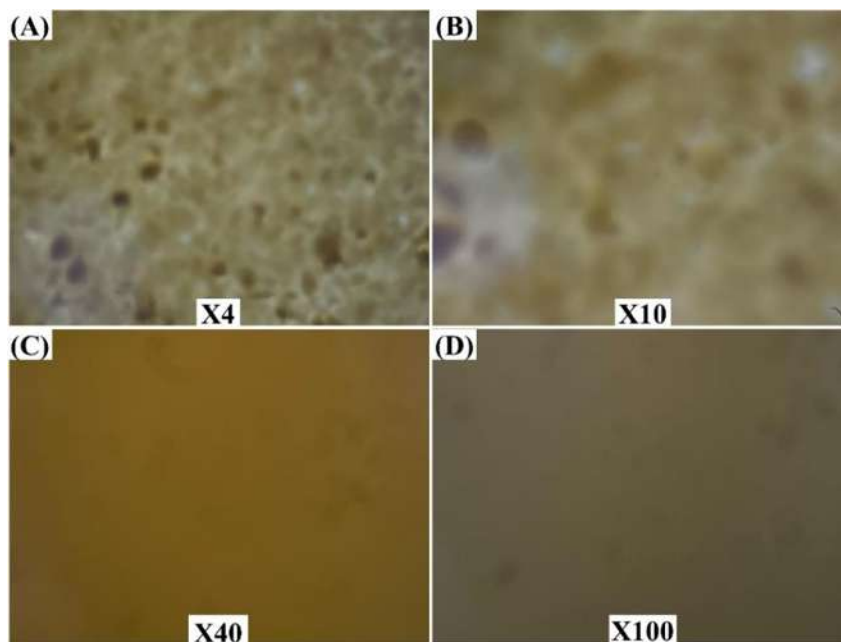


Figura 53. Microscopia óptica de una película Qt-TiO₂ relación 5% p/v.

4.4.3 Microscopía electrónica de Barrido (MEB) de las películas de quitosano-TiO₂

La **Figura 54, 55 y 56** muestran las películas de Qt-TiO₂ a 1% p/v y 3% p/v y 5% p/v. La dispersión de las nanopartículas es más densa y aglomerada a mayor concentración de TiO₂.

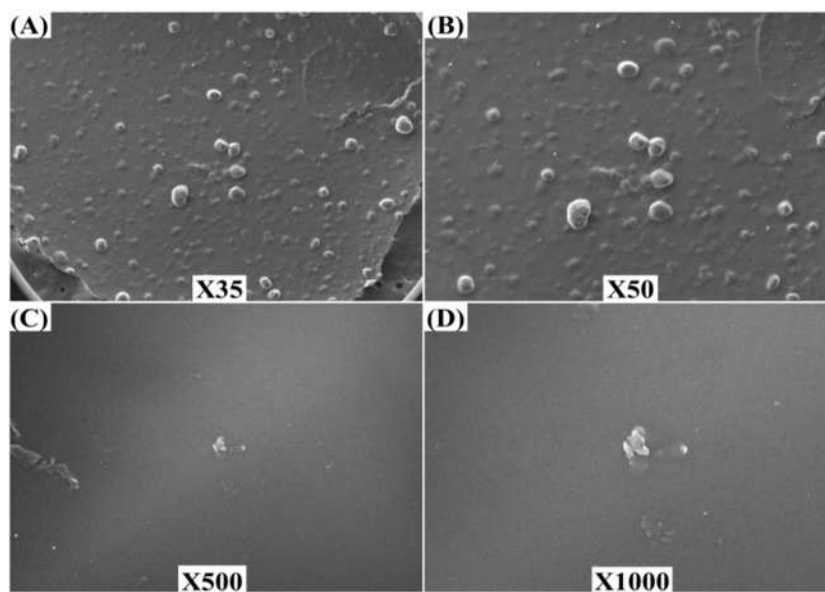


Figura 54. Micrografía de una película Qt-TiO₂ relación 1% p/v.

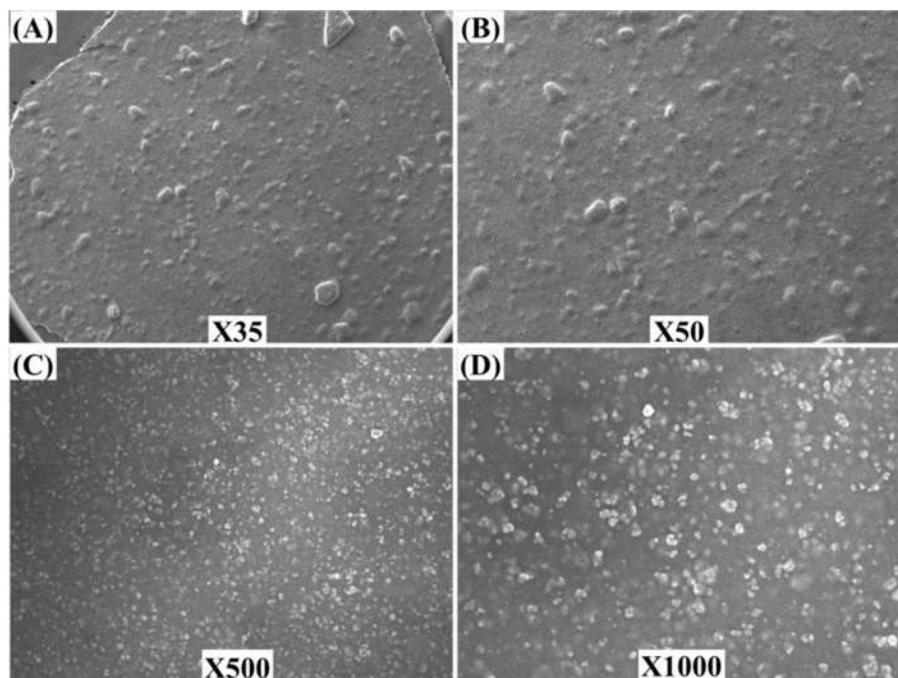


Figura 55. Micrografía de una película Qt-TiO₂ relación 3% p/v.

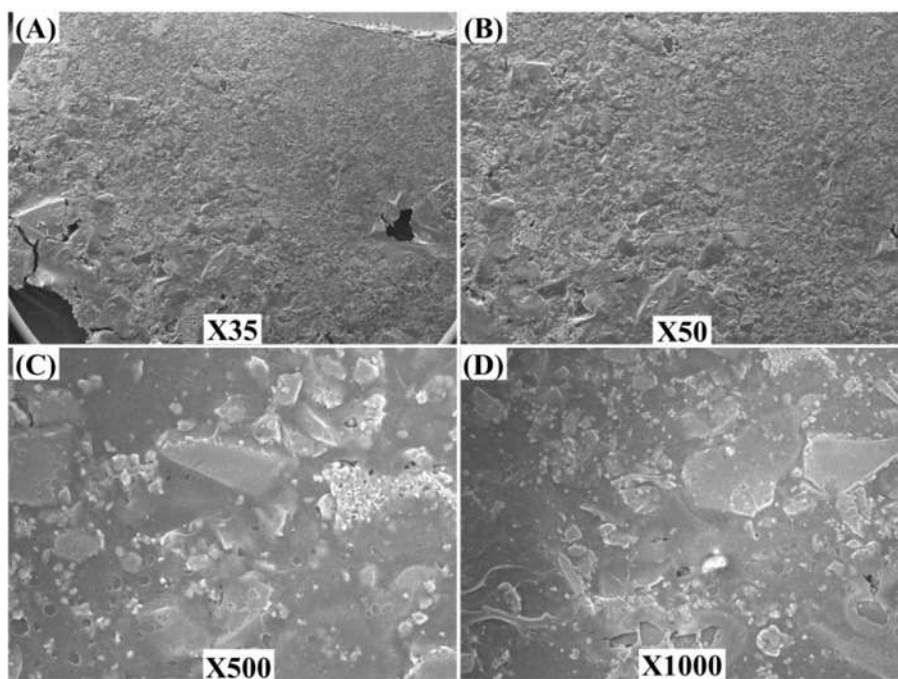


Figura 56. Micrografía de una película Qt-TiO₂ relación 5% p/v.

4.4.4 Contenido de humedad, hinchamiento, solubilidad y porosidad de las películas de quitosano-TiO₂

El contenido de humedad mostrado en la **Tabla 20** muestra que los valores de las películas Qt-TiO₂ varía según la concentración de TiO₂. A 1% p/v, el contenido de humedad es de 13.49%, mientras que a 3% p/v disminuye a 11.74%, y a 5% p/v disminuye a 10.60%. Esta tendencia puede deberse a la mayor cantidad de TiO₂ en las películas, lo que podría afectar la capacidad de absorción de agua debido a las interacciones físicas y químicas entre el TiO₂ y el quitosano (Scarpelli et al., 2018). Es posible que a mayores concentraciones de TiO₂, el contenido de humedad disminuya porque el TiO₂ puede actuar como un agente deshidratante debido a sus propiedades higroscópicas, o bien, puede haber una reducción en la capacidad de la matriz de quitosano para absorber agua debido a la mayor presencia de partículas inorgánicas.

Tabla 20. Contenido de humedad de las películas Qt-TiO₂

Qt-TiO ₂	Contenido de humedad
1 % p/v	13.4912 ± 0.7889*
3 % p/v	11.7449 ± 0.3638*
5% p/v	10.6067 ± 0.5280*

% p/v: Porcentaje peso de TiO₂ en solución de Qt al 2% p/v en solución de ácido acético al 1 % v/v;

%v/v: Porcentaje volumen-volumen

*Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

El hinchamiento de las películas (**Tabla 21**) muestra una disminución conforme aumenta la concentración de TiO₂. A 1% p/v, el hinchamiento es de 81.43%, mientras que a 3% p/v disminuye a 77.02% y a 5% p/v se reduce aún más a 56.19%. Esto indica que la incorporación de TiO₂ afecta la capacidad de las películas para hincharse en presencia de agua. El TiO₂, al ser una partícula inorgánica, puede restringir la expansión de la matriz de quitosano debido a su naturaleza más rígida en comparación con los polímeros orgánicos (Scarpelli et al., 2018). La disminución del hinchamiento con mayores concentraciones de TiO₂ puede también estar relacionada con la formación de una red más densa, lo que limita la penetración de agua y, por lo tanto, reduce el volumen de hinchamiento.

Tabla 21. Hinchamiento de las películas Qt-TiO₂

Qt-TiO ₂	Hinchamiento
1 % p/v	81.4323 ± 0.8614*
3 % p/v	77.0175 ± 1.0522*
5% p/v	56.1894 ± 0.9623*

% p/v: Porcentaje peso de TiO₂ en solución de Qt al 2% p/v en solución de ácido acético al 1 % v/v;

%v/v: Porcentaje volumen-volumen

*Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

Los valores de solubilidad de las películas de Qt-TiO₂ mostrados en la **Tabla 22** también muestran una ligera tendencia a disminuir con el aumento en la concentración de TiO₂. A 1% p/v, la solubilidad es de 63.49%, mientras que a 3% p/v disminuye ligeramente a 61.83% y a 5% p/v se reduce aún más a 57.83%. Esto podría deberse a que el TiO₂ en la película actúa como una barrera física, reduciendo la capacidad de disolución del quitosano al interferir en la estructura del polímero y formar una película más compacta y menos susceptible a la disolución. Esto concuerda con estudios previos que han demostrado que la adición de partículas inorgánicas como el TiO₂ puede disminuir la solubilidad de los polímeros al aumentar la interacción polímero-partícula (Bhandari et al., 2019; Anwar et al., 2020).

Tabla 22. Solubilidad de las películas de Qt-TiO₂.

Qt-TiO ₂	Solubilidad
1 % p/v	63.4937 ± 0.7891*
3 % p/v	61.8271 ± 0.7990*
5% p/v	57.8345 ± 0.8448*

% p/v: Porcentaje peso de TiO₂ en solución de Qt al 2% p/v en solución de ácido acético al 1 % v/v;

%v/v: Porcentaje volumen-volumen

*Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

La porosidad de las películas de Qt-TiO₂ (**Tabla 23**), también muestra una disminución con el aumento de la concentración de TiO₂. Para 1% p/v, la porosidad es de 21.99%, mientras que para 3% p/v baja a 17.08% y para 5% p/v se reduce aún más a 16.40%. El TiO₂ al estar presente en mayores concentraciones, probablemente actúa como un agente compactante

dentro de la matriz de quitosano, reduciendo el espacio disponible para los poros. Esto puede ser una consecuencia de la formación de una estructura más densa y menos permeable, lo que restringe la formación de poros y por lo tanto reduce la porosidad general. Este comportamiento es consistente con otros estudios que reportan que la incorporación de nanopartículas como el TiO_2 en matrices de polímeros tiende a reducir la porosidad debido a la compactación de la estructura del material (González et al., 2019; Tohidi et al., 2018).

Tabla 23. Porosidad de las películas de Qt- TiO_2 .

Qt- TiO_2	Porosidad
1 % p/v	$21.9877 \pm 0.4949^*$
3 % p/v	$17.0768 \pm 0.6801^*$
5% p/v	$16.4001 \pm 0.9977^*$

% p/v: Porcentaje peso de TiO_2 en solución de Qt al 2% p/v en solución de ácido acético al 1 % v/v;

%v/v: Porcentaje volumen-volumen

*Los resultados son expresados en promedio (n=10) $\pm$ SD (desviación estándar).

4.4.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) de las películas de quitosano- TiO_2

La **Figura 57** muestra los termogramas de las películas de Qt- TiO_2 . La película Qt- TiO_2 al 1% p/v tiene una pérdida de peso de 22.18% en el rango de 50 °C -200 °C, atribuida a la evaporación de agua y a la deshidratación de la matriz de quitosano. La presencia de TiO_2 en la película podría haber afectado el comportamiento térmico al ofrecer una cierta estabilidad frente a la pérdida de agua, ya que las nanopartículas de TiO_2 pueden restringir parcialmente el movimiento de las moléculas de agua dentro de la estructura del polímero (Bhandari et al., 2019). Posteriormente, entre 200 °C y 500 °C, se observa una gran pérdida de peso de 69.32%, que probablemente está asociada con la descomposición térmica del quitosano, que es conocido por degradarse a temperaturas relativamente bajas debido a la ruptura de sus enlaces glicosídicos. A temperaturas más altas, los grupos funcionales de quitosano se descomponen, liberando productos volátiles (Li et al., 2020). Finalmente, entre 500 °C y 590 °C, la película presenta una pérdida de 6.79%, asociada con la descomposición residual de cualquier componente no completamente descompuesto. La masa residual de 1.71% es baja, lo que indica una descomposición gradual.

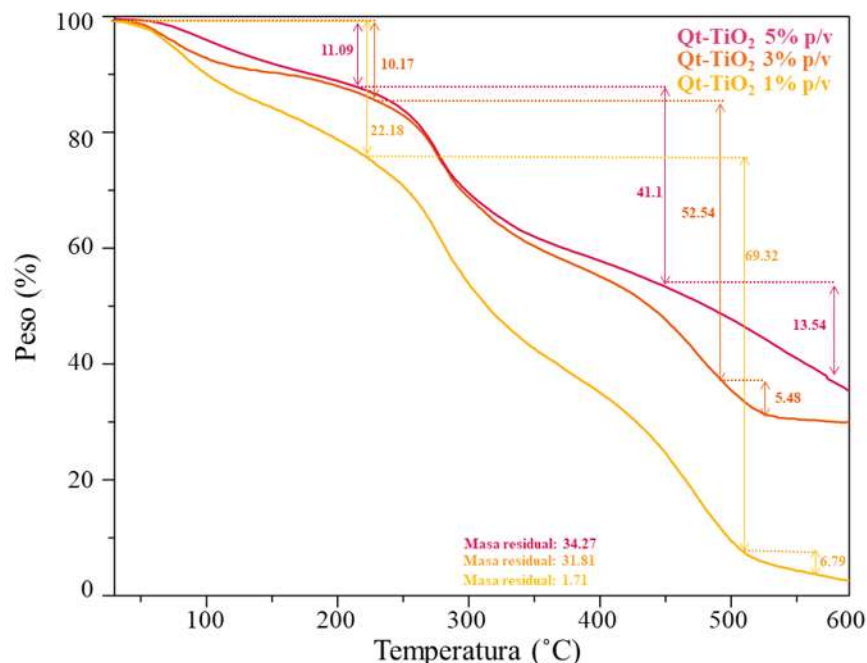


Figura 57. Termograma (TGA) de las películas Qt-TiO₂ a diferentes concentraciones p/v.

En la película Qt-TiO₂ al 3% p/v, su pérdida de peso en el rango de 50°C -200°C es menor, con solo 10.17%, por la mayor concentración de TiO₂ que ofrece una mayor estabilidad térmica a la película, ya que las nanopartículas de TiO₂ podrían estar actuando como una barrera térmica que restringe la evaporación de agua de la matriz de quitosano. Esto es consistente con estudios previos que han demostrado que las nanopartículas inorgánicas como el TiO₂ pueden mejorar la estabilidad térmica de las películas biopoliméricas (Chen et al., 2018). Entre 200°C y 450°C, se pierde un peso de 52.54%, ya que el quitosano comienza a descomponerse significativamente, donde TiO₂ parece ralentizar el proceso de degradación. Entre 450°C y 590°C, hay una pérdida adicional de 5.48%, que representa la descomposición continua de los residuos. La masa residual de 31.81% es mucho más alta en comparación con la película al 1% de TiO₂, debido a una mayor estabilidad de la película con una mayor concentración de TiO₂, lo que puede estar relacionado con la interacción entre el TiO₂ y el quitosano, que refuerza la red estructural y la hace menos susceptible a la descomposición a temperaturas elevadas. En el termograma de la película Qt-TiO₂ al 5% p/v, la pérdida de peso en el rango de 50°C - 200°C es de 11.09%, que es similar a la observada en la película al 3% p/v. Este comportamiento sugiere que el TiO₂ sigue ofreciendo una protección similar contra

la deshidratación de la matriz de quitosano a concentraciones más altas. Entre 200°C - 450°C, la película muestra una pérdida de peso de 41.1%, la cual es más baja que la de la película al 1% p/v, pero más alta que la de la película al 3% p/v. Entre 450°C - 590°C, la película presenta una pérdida de peso de 13.54%, lo que representa una descomposición residual más importante, aunque la masa residual final de 34.27% es más alta que la de las otras dos concentraciones. Así, la película de Qt-TiO₂ al 5% p/v es más estable y conserva una mayor cantidad de material no descompuesto a temperaturas elevadas, por una mayor carga de TiO₂, que refuerza la estructura de la película y reduce la tasa de descomposición del quitosano.

La **Figura 58** presenta el DTGA de películas de quitosano con TiO₂, evidenciando su efecto estabilizador térmico. A mayor concentración de TiO₂, aumenta la estabilidad térmica, especialmente a altas temperaturas. La película con 5% p/v de TiO₂ alcanza la mayor temperatura de descomposición, indicando que estas nanopartículas protegen la matriz de quitosano de descomposición prematura, mejorando su resistencia térmica para aplicaciones de altas temperaturas (Chen et al., 2018).

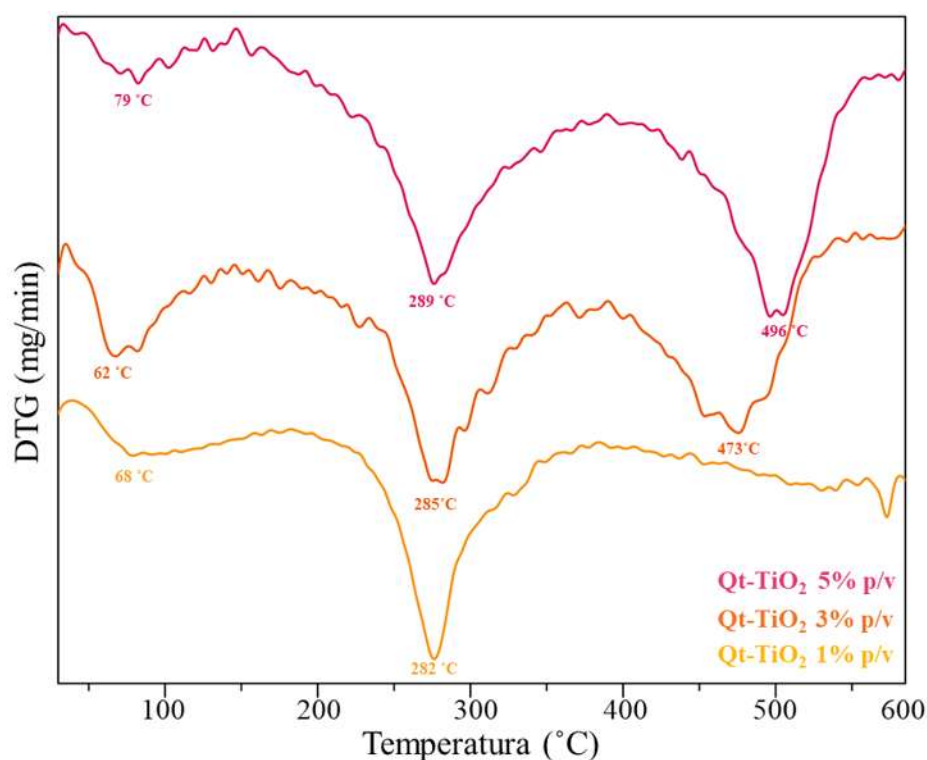


Figura 58. Termograma (DTGA) de las películas Qt-TiO₂ a diferentes concentraciones p/v.

4.4.6 Ángulo de contacto y espesor de las películas de quitosano-TiO₂

La **Tabla 24** muestra los valores del ángulo de contacto, el cual es un indicador importante de la humedad y la hidrofobicidad de una película. En este caso, los resultados muestran que a medida que la concentración de TiO₂ aumenta, el ángulo de contacto disminuye, lo que sugiere una mayor afinidad con el agua. Para la película de Qt-TiO₂ al 1% p/v, el ángulo de contacto es de 93.86°, lo que indica una mayor hidrofobicidad en comparación con las concentraciones más altas de TiO₂. Este valor sugiere que la película es menos propensa a interactuar con el agua. Para la película de Qt-TiO₂ al 3% p/v, el ángulo de contacto disminuye a 87.79°, lo que sugiere que la adición de una mayor concentración de TiO₂ mejora la afinidad al agua. Esto podría ser una indicación de que las partículas de TiO₂ están interactuando con el quitosano, modificando las propiedades superficiales y favoreciendo la absorción de agua. Finalmente, la película de Qt-TiO₂ al 5% p/v tiene el ángulo de contacto más bajo, con 84.58°. Esto refuerza la tendencia observada: a mayores concentraciones de TiO₂, las películas muestran una mayor capacidad para interactuar con el agua, lo que puede indicar un cambio en la hidrofobicidad a una mayor hidrofiliaridad debido a la presencia de las partículas de TiO₂. (Zhang et al. 2020). Este comportamiento se puede relacionar con estudios previos que sugieren que las partículas de TiO₂ tienden a aumentar la humedad superficial de las películas poliméricas al mejorar la polaridad de la superficie, lo que afecta directamente al ángulo de contacto. En materiales como el quitosano, que tiene grupos hidroxilo en su estructura, la interacción con las partículas de TiO₂ podría facilitar la absorción de agua, lo que se refleja en la disminución del ángulo de contacto (Zhang et al. 2020), (Sánchez et al., 2019).

Tabla 24. Ángulo de las películas Qt-TiO₂.

Qt- TiO ₂	Ángulo de contacto (°)
1 % p/v	93.8562 ± 0.8413*
3% p/v	87.7914 ± 0.8236*
5% p/v	84.5820 ± 0.9317*

% p/v: Porcentaje peso-volumen de TiO₂ en solución de Qt- ácido acético al 2 % p/v en solución de ácido acético al 1% v/v;

%v/v: Porcentaje volumen-volumen.

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

La **Tabla 25** muestra los valores de espesor de las películas dopadas con TiO₂, las películas más concentradas con TiO₂ siguen una tendencia uniforme de aumento, lo que sugiere que la distribución de las partículas de TiO₂ forman una película homogénea.

Tabla 25. Espesor de las películas Qt-TiO₂.

Qt- TiO ₂	Espesor (mm)
1 % p/v	0.032 ± 0.0008*
3% p/v	0.045 ± 0.0007*
5% p/v	0.048 ± 0.0002*

% p/v: Porcentaje peso-volumen de TiO₂ en solución de Qt- ácido acético al 2 % p/v en solución de ácido acético al 1% v/v;

%v/v: Porcentaje volumen-volumen.

*Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

4.4.7 Dureza shore A y módulo de Young de las películas de quitosano-TiO₂

Los valores de dureza se presentan en la **Tabla 26**, se observa que para la película Qt-TiO₂ al 1% p/v, la dureza es de 69.50, lo que indica que la película tiene una flexibilidad considerable. Este valor es consistente con otros estudios donde se ha observado que películas con baja concentración de TiO₂ presentan baja dureza debido a la limitada interacción entre las partículas de refuerzo y la matriz de quitosano (Majeed et al., 2021). Para la película Qt-TiO₂ al 3% p/v, el valor de dureza aumenta a 77.25, lo que refleja un aumento en la rigidez del material con la adición de más TiO₂. Este aumento en la dureza se puede atribuir al refuerzo proporcionado por las partículas de TiO₂, que actúan como agentes estructurantes en la matriz de quitosano (Jiang et al., 2020). Finalmente, para la película Qt-TiO₂ al 5% p/v, se observa el valor más alto de dureza, 83.375, lo que indica una película más rígida y menos flexible. Este comportamiento también ha sido reportado en otros estudios donde las concentraciones más altas de TiO₂ refuerzan significativamente la estructura de los polímeros (Zhang et al., 2021).

Tabla 26. Dureza shore A de las películas Qt-TiO₂.

Qt- TiO ₂	Dureza shore A
1 % p/v	69.50 ± 0.7070*

3% p/v	77.250 ± 0.6610*
5% p/v	83.375 ± 0.4840*

% p/v: Porcentaje peso-volumen de TiO₂ en solución de Qt- ácido acético al 2 % p/v en solución de ácido acético al 1% v/v;
 %v/v: Porcentaje volumen-volumen.
 *Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

La **Tabla 27** muestra los valores del módulo de Young para las películas Qt-TiO₂. A 1% p/v, el módulo es de 9.846 MPa, indicando baja rigidez y buena flexibilidad (Liu et al., 2020). Con 3% p/v, aumenta a 14.974 MPa, reflejando mayor rigidez por la mayor concentración de TiO₂ (Sharma et al., 2021). Finalmente, a 5% p/v, alcanza 20.85 MPa, evidenciando una rigidez significativamente superior (Zhang et al., 2020).

Tabla 27. Módulo de Young de las películas Qt-TiO₂.

Qt- TiO ₂	Módulo de Young (MPa)
1 % p/v	9.846 ± 0.3840*
3% p/v	14.974 ± 0.5330*
5% p/v	20.8526 ± 0.5500*

% p/v: Porcentaje peso-volumen de TiO₂ en solución de Qt- ácido acético al 2 % p/v en solución de ácido acético al 1% v/v;
 %v/v: Porcentaje volumen-volumen.
 *Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

4.5 Caracterización de las membranas de quitosano-TiO₂

4.5.1 FTIR de las membranas de quitosano-TiO₂

La **Figura 59** presenta los espectros FTIR del quitosano en comparación con las membranas Qt-PVA-TiO₂ a diferentes concentraciones. En el quitosano puro, se observa una banda ancha a 3354 cm⁻¹ y 3263 cm⁻¹, correspondiente a las vibraciones de estiramiento de los enlaces –OH y –NH, respectivamente (Gobi et al., 2023). Las bandas de transmitancia características a 1648 cm⁻¹ y 1551 cm⁻¹ representan las vibraciones del enlace amida I (estiramiento C-O), amida II (flexión N-H) del quitosano, además, la banda de flexión simétrica del grupo -CH₃ en el quitosano es evidente a 1374 cm⁻¹, mientras que las bandas a 1156 cm⁻¹ se atribuyen al enlace O-C-O, la banda de glicósido de estiramiento C-O en la

estructura del sacárido se atribuye a 1064 cm^{-1} y 1027 cm^{-1} , además la banda que apareció en 896 cm^{-1} corresponde a la vibración de la estructura del sacárido (Gobi et al., 2023). Para cada una de las membranas, demuestran cambios en las bandas características de la mezcla Qt-PVA, lo que pare indicar un enlace OH intermolecular entre Qt y PVA (Gobi et al., 2023), en particular la desaparición de la banda a 2870 cm^{-1} se atribuye al estiramiento -CH de las membranas Qt-PVA, las bandas a 1415 cm^{-1} y 1329 cm^{-1} corresponden a la flexión C-H y al movimiento C-H del PVA. La banda de estiramiento C-O del glicósido se desplaza ligeramente a 1064 cm^{-1} y el pico a 2910 cm^{-1} se puede atribuir a las vibraciones de estiramiento C-H formadas en la mezcla Qt-PVA (Gobi et al., 2023). Los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre vibraciones de estiramiento del grupo -OH y NH_2 se encuentran dentro del rango de 3500 a 3100 cm^{-1} , en cada una de las membranas que contienen nanopartículas de TiO_2 a concentraciones variables, se observan bandas distintas a 400 y 800 cm^{-1} correspondientes a O-Ti-O (Gobi et al., 2023).

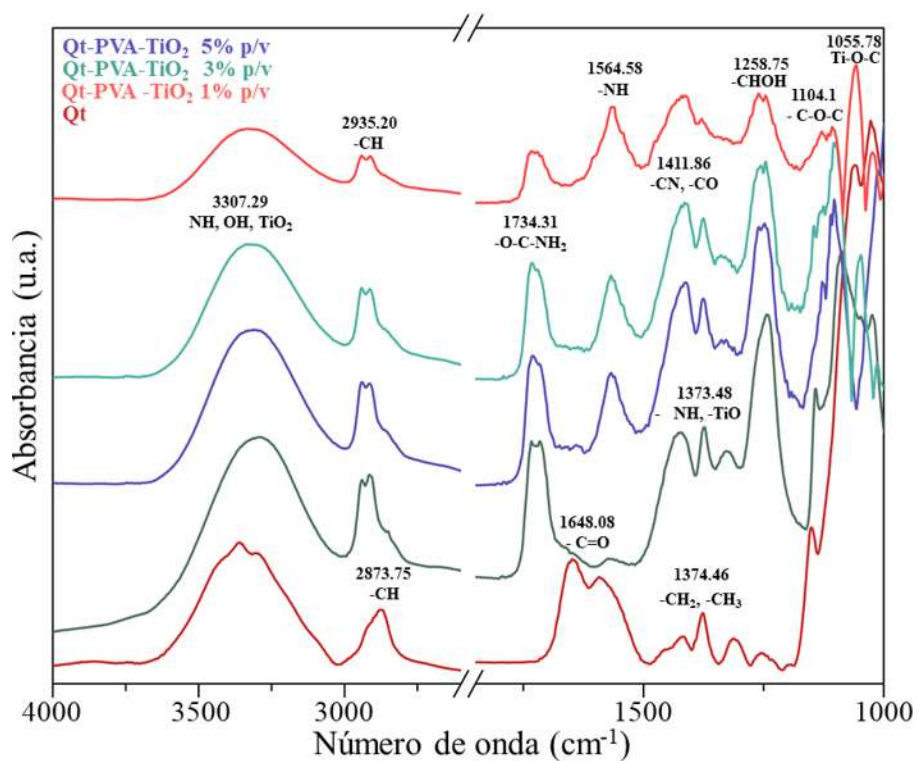


Figura 59. FTIR de las membranas Qt-PVA-TiO₂ a diferentes proporciones p/v

Además, las vibraciones de los enlaces -CH se asignan a 2971.73 cm^{-1} , 2945.56 cm^{-1} , 1426.21 cm^{-1} , 1378.47 cm^{-1} , 1329.02 cm^{-1} y 941.96 cm^{-1} . Las bandas a 1246 cm^{-1} y 1090 cm^{-1} están asociados con las vibraciones de los enlaces C-O y C-C del PVA. La vibración a 1731 cm^{-1} se atribuye al enlace de estiramiento C=O en el PVA, que corresponde al grupo acetato restante (Cheng et al., 2023). Las posiciones de las vibraciones de los grupos funcionales (C-H, C-O, -OH) en el PVA son similares a la de los grupos funcionales (-OH, -CH, -CO, -NH) del quitosano. Por lo tanto, al incorporar nanopartículas de TiO_2 en la matriz Qt-PVA resulta un ensanchamiento de las bandas en cada una de las membranas de Qt-PVA dentro del rango de 2250 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} , este ensanchamiento se puede atribuir a la interacción entre grupos funcionales, como -OH y -NH₂, presentes en las cadenas moleculares del PVA y del Qt, que forman enlaces de hidrogeno con TiO_2 (Wang et al., 2019). El aumento con el contenido de nanopartículas de TiO_2 en la matriz de Qt-PVA pudo haber mejorado el efecto de reticulación al tiempo que redujo la vibración de estiramiento de los grupos -COOH en las moléculas de polímero a 1708 cm^{-1} (Zhang et al., 2019). El pico característico de TiO_2 , que aparece a 1570 cm^{-1} - 1581 cm^{-1} , exhibió una intensidad mejorada con TiO_2 , por ello, los resultados revelaron la incorporación exitosa de TiO_2 en la estructura de las membranas, donde la interacción entre las nanopartículas de TiO_2 en la matriz de Qt-PVA se puede establecer a través de enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals (Zhang et al., 2019). Además, es evidente que los hallazgos implican fuertemente la existencia de nanopartículas de TiO_2 en interacción con la matriz Qt-PVA.

4.5.2 Microscopía óptica (MO) de las películas de las membranas - TiO_2

La **Figura 60, 61 y 62** se muestran las imágenes de la superficie de las membranas de Qt-PVA- TiO_2 al 1%, 3 y 5% en ellas revela una compleja morfología caracterizada por una notable concentración de agregados de nanopartículas de TiO_2 , conforme aumenta la concentración en las membranas. Estos agregados, de tamaño disperso, se distribuyen de manera aleatoria sobre la matriz polimérica de Qt-PVA. Cada vez que los aumentos son mayores, se aprecia una ligera presencia de fibras, posiblemente correspondientes, lo cual sugiere una cierta interacción entre las nanopartículas y la matriz polimérica.

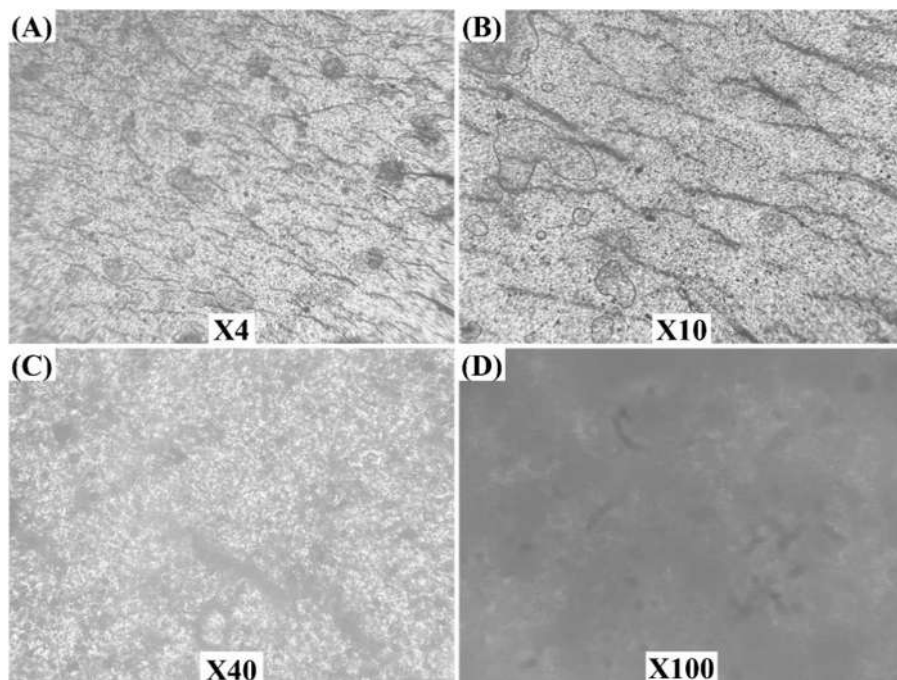


Figura 60. Microscopia óptica de una membrana Qt-PVA-TiO₂ relación 1% p/v.

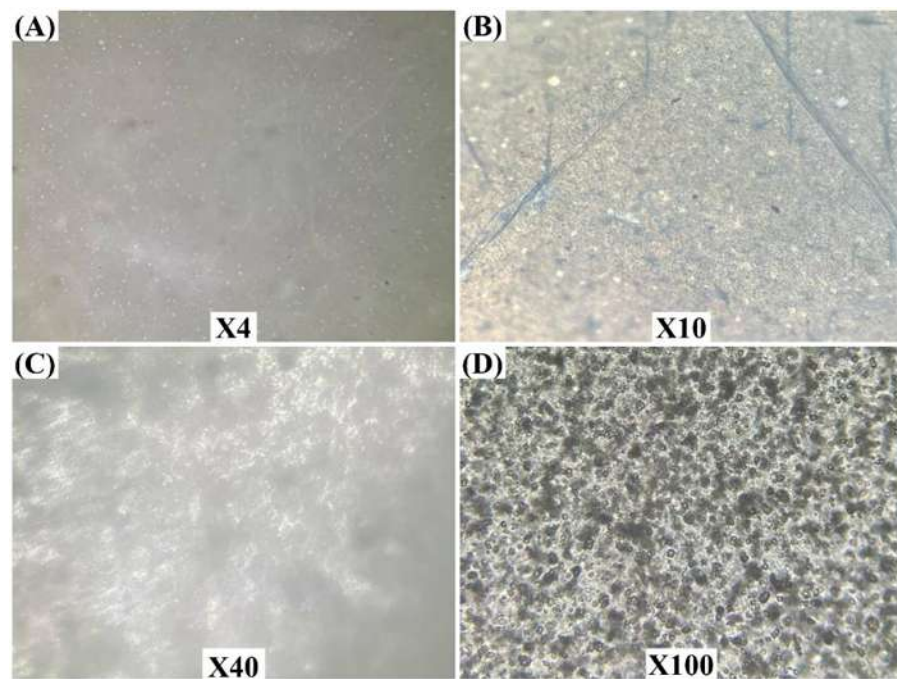


Figura 61. Microscopia óptica de una membrana Qt-PVA-TiO₂ relación 3% p/v

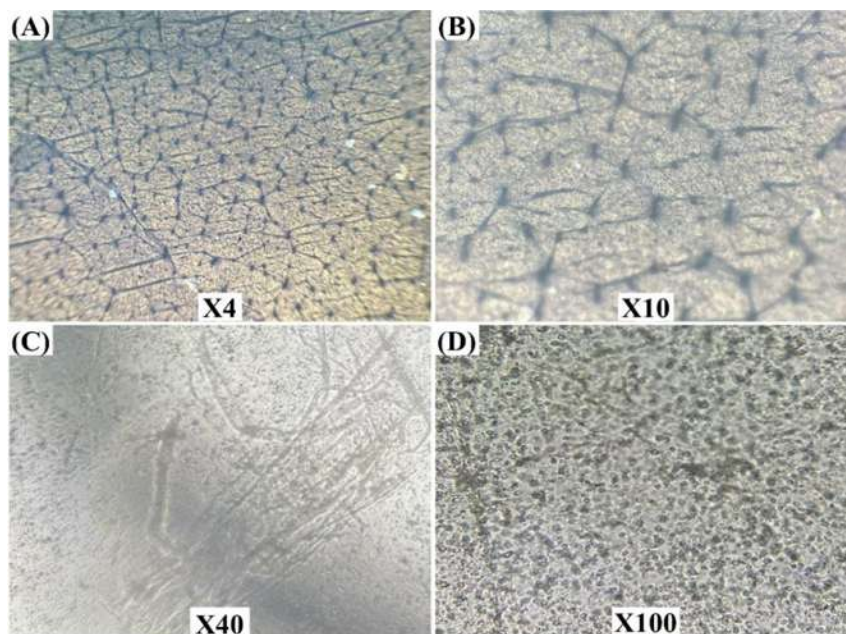


Figura 62. Microscopia óptica de una membrana Qt-PVA-TiO₂ relación 1% p/v

4.5.3 Microscopía electrónica de Barrido (MEB) de las membranas de quitosano-TiO₂

La **Figura 63** presenta imágenes de MEB de membranas con TiO₂, evidenciando que su morfología varía con el contenido de TiO₂. En la membrana Qt-PVA-TiO₂ se observa una reducción en la formación de fibras, con nanopartículas de TiO₂ visibles como agregados.

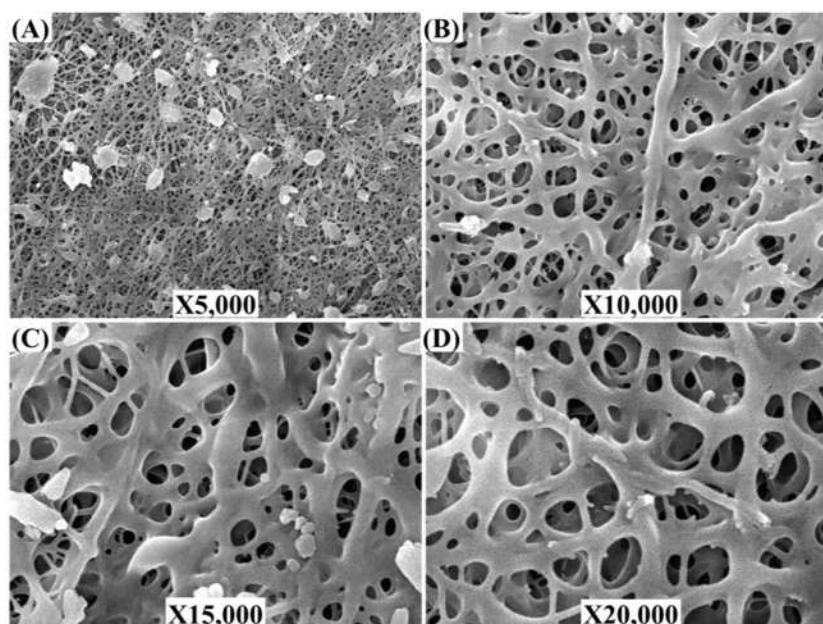


Figura 63. Micrografía de una membrana Qt-PVA-TiO₂ relación 1% p/v.

La **Figura 64** y **65** muestran la micrografía de las membranas Qt-PVA-TiO₂ a 3% y 5% p/v, respectivamente. Al aumentar el contenido de nanopartículas de TiO₂, de 1% a 3% y 5% p/v, se modifica la morfología de las fibras de heterogéneas con agregados de nanopartículas a fibras conectadas en perlas.

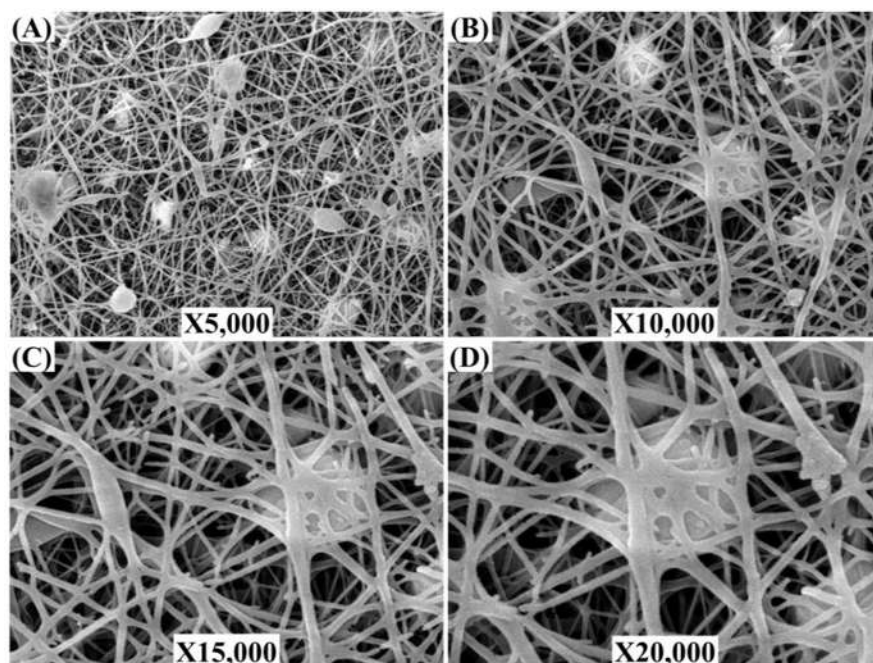


Figura 64. Micrografía de una membrana Qt-PVA-TiO₂ relación 3% p/v.

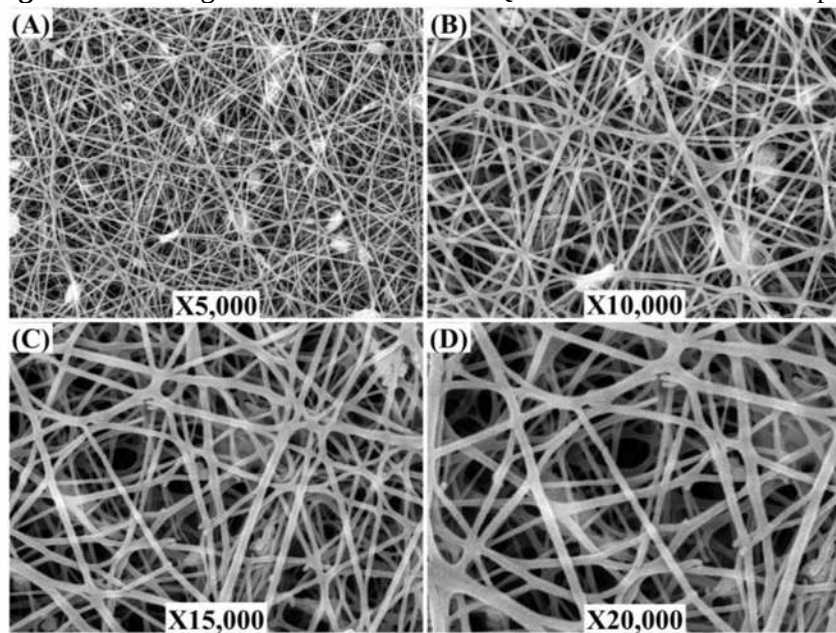


Figura 65. Micrografía de una membrana Qt-PVA-TiO₂ relación 5% p/v.

4.5.4 Contenido de humedad, hinchamiento, solubilidad y porosidad de las membranas de quitosano-TiO₂

La **Tabla 28** resume los resultados obtenidos para el contenido de humedad de las películas dopadas con TiO₂ se mantuvo relativamente constante en todas las concentraciones, con valores de 13.84%, 13.12% y 13.73% para las películas dopadas con 1%, 3% y 5% de TiO₂, respectivamente. Estos resultados indican que la incorporación de TiO₂ no afectó significativamente la capacidad de absorción de agua de las películas, lo que es consistente con lo que se reporta en la literatura, donde las nanopartículas de TiO₂ tienden a ser higroscópicas, pero no alteran drásticamente el contenido de humedad de los sistemas poliméricos (Kumar et al., 2016). La constante capacidad de absorción sugiere que la estructura del quitosano-PVA sigue siendo predominante, lo que permite que se mantenga el equilibrio entre las fases.

Tabla 28. Contenido de humedad de las membranas de Qt-PVA-TiO₂.

Qt-PVA-TiO ₂	Contenido de humedad
TiO ₂ 1 % p/v	13.8415 ± 0.9904*
TiO ₂ 3 % p/v	13.1187 ± 0.4932*
TiO ₂ 5% p/v	13.7322 ± 0.8193*

% p/v: Porcentaje en peso de TiO₂ en relación volumétrica 30-70 de Qt-PVA en solución de ácido acético al 90% v/v;

%v/v: Porcentaje volumen-volumen

*Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

Respectivamente al hinchamiento (**Tabla 29**), se observa que el valor de hinchamiento disminuye progresivamente a medida que aumenta la concentración de TiO₂: de 47.98% para la película dopada con 1% de TiO₂ hasta 35.13% para la película con 5%. Esto indica que la incorporación de TiO₂ podría estar restringiendo la expansión del material al interactuar con la red polimérica, lo que genera una reducción en la capacidad de absorción en comparación con las películas sin nanopartículas. El comportamiento de hinchamiento puede explicarse por la formación de una red de fibras más densa debido a las interacciones entre las partículas

de TiO₂ y las cadenas del polímero base. Estas interacciones pueden reducir la movilidad de las moléculas de agua dentro de la matriz (Berto et al., 2019).

Tabla 29. Hinchamiento de las membranas de Qt-PVA-TiO₂.

Qt-PVA-TiO ₂	Hinchamiento
TiO ₂ 1 % p/v	47.9833 ± 0.7734*
TiO ₂ 3 % p/v	41.8395 ± 0.5537*
TiO ₂ 5% p/v	35.1358 ± 0.6110*

% p/v: Porcentaje en peso de TiO₂ en relación volumétrica 30-70 de Qt-PVA en solución de ácido acético al 90% v/v;

%v/v: Porcentaje volumen-volumen

*Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

La solubilidad (**Tabla 30**) disminuye al aumentar la concentración de TiO₂: de 45.40% hasta 40.00%. Esta disminución en la solubilidad puede explicarse por el aumento de la compatibilidad entre las nanopartículas de TiO₂ y la matriz polimérica. El TiO₂, debido a su naturaleza hidrófoba, podría estar impidiendo la disolución del material al generar una estructura más robusta en la película, lo que también coincide con estudios previos que reportan una reducción en la solubilidad de materiales cuando se incorporan nanopartículas (Singh et al., 2018). Los valores de porosidad de la Tabla, muestra una disminución al aumentar la concentración de aproximadamente del 14.6%, la disminución de la porosidad se atribuye a la ocupación de los espacios por las partículas de TiO₂ dentro de la matriz, lo que reduce los espacios libres disponibles (Ravindra et al., 2017).

Tabla 30. Porosidad de las membranas de Qt-PVA-TiO₂.

Qt-PVA-TiO ₂	Porosidad
TiO ₂ 1 % p/v	65.8425± 0.6582*
TiO ₂ 3 % p/v	58.9235 ± 0.9346*
TiO ₂ 5% p/v	51.2385 ± 0.9725*

% p/v: Porcentaje en peso de TiO₂ en relación volumétrica 30-70 de Qt-PVA en solución de ácido acético al 90% v/v;

%v/v: Porcentaje volumen-volumen

*Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

4.5.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) de las membranas de quitosano-TiO₂

La **Figura 66**, muestra que las membranas de Qt-PVA-TiO₂ tienen tres degradaciones. La inicial de pérdida de peso ocurrió entre los 100°C -150°C, donde se observa una pérdida de peso de 11.25% y 10.11% y 8.1% para las membranas Qt-PVA-TiO₂ a concentraciones de 1%, 3% y 5% p/v, respectivamente, las cuales son atribuidas principalmente a la evaporación de moléculas de agua libre, volatilización de las impurezas y la humedad presentes en las membranas (Gobi et al., 2023). La segunda etapa de pérdida de peso ocurre entre los 250°C y los 370°C lo que representa el 75.59%, 61.23% y 54.31% de pérdida de peso para cada una de las membranas conforme aumenta la concentración de TiO₂, esta etapa está asociada con la descomposición de las cadenas laterales en la mezcla de polímeros (Rani et al., 2023) así como a la evaporación del agua ligada y descomposición del PVA (Ullah et al., 2019). La etapa final de descomposición indica una pérdida de peso del 8.63%, 14.18% y 12.73% entre los 470°C y 590°C para cada una de las membranas conforme aumenta la concentración de nanopartículas de TiO₂, esta etapa pudo haber correspondido a un proceso multifacético que abarca la degradación de la mezcla de Qt-PVA (Fan et al., 2023).

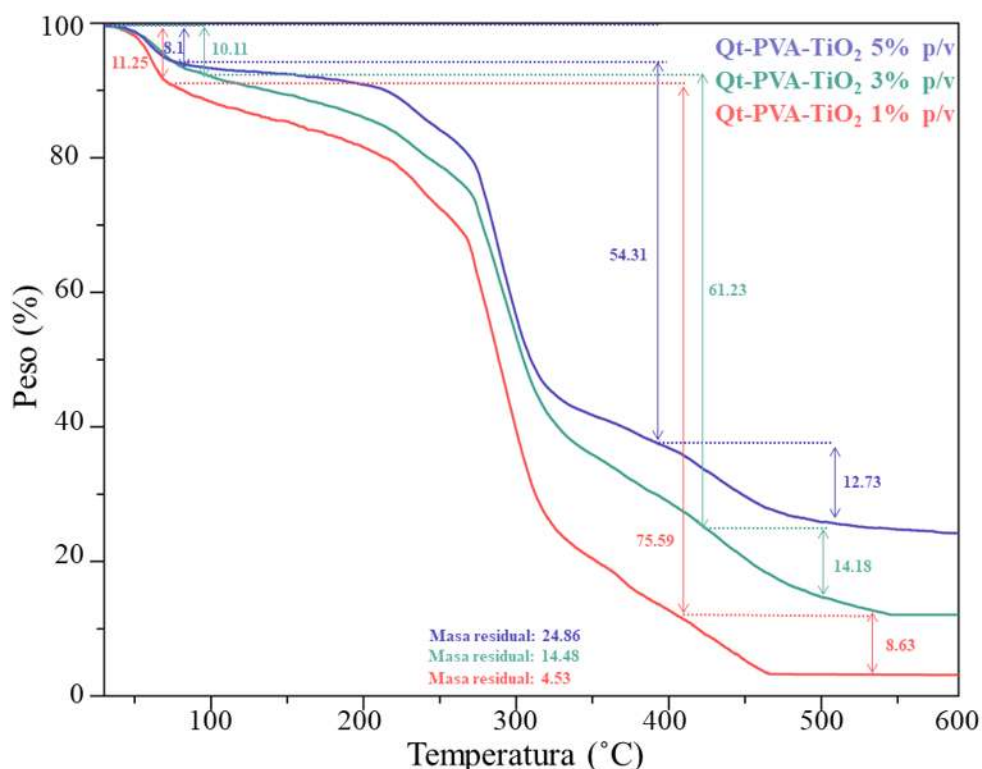


Figura 66. Termograma (TGA) de las membranas Qt-PVA-TiO₂ a diferentes proporciones p/v.

La **Figura 67** muestra los termogramas DTGA de las membranas de Qt-PVA-TiO₂, para cada una, el primer pico, centrado alrededor de los 59°C - 64°C, el cual se puede atribuir a la pérdida de agua adsorbida en la superficie de la membrana y en los poros, el segundo pico, localizado alrededor de los 285°C -300 °C, corresponde a la descomposición inicial de la matriz polimérica de Qt-PVA, en esta etapa, se produce la rotura de los enlaces químicos en la cadena polimérica, lo que lleva a la liberación de productos volátiles de menor peso molecular (El-Desoky et al., 2022). La temperatura a la cual ocurre este proceso está influenciada por la estructura cristalina del PVA, la distribución del tamaño de partícula del TiO₂ y las interacciones entre ambos componentes (Damoom et al., 2023).

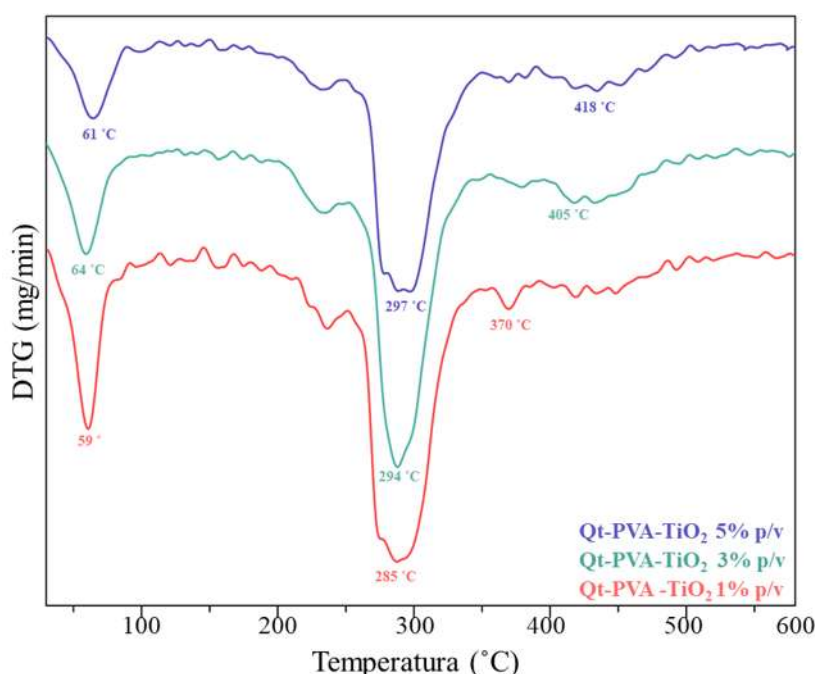


Figura 67. Termograma (DTGA) de las membranas Qt-PVA-TiO₂ a diferentes proporciones p/v.

El tercer pico, ubicado a temperaturas superiores a 370°C, se asocian a la descomposición completa de la matriz polimérica y la posible oxidación de las partículas de TiO₂. Se observa que la temperatura de este último pico aumenta al incrementar la concentración de TiO₂, a lo cual este comportamiento sugiere que la presencia de nanopartículas de TiO₂ en mayor proporción confiere una mayor estabilidad térmica a la membrana, lo que puede atribuirse a la formación de enlaces químicos o interacciones físicas entre las partículas de TiO₂ y la

matriz polimérica, como se ha reportado en estudios previos (Aravind et al., 2021). La concentración de TiO_2 tiene un efecto significativo en la estabilidad térmica de las membranas Qt-PVA- TiO_2 . Al aumentar la concentración de TiO_2 , se observa un desplazamiento de los picos hacia temperaturas más altas, lo que indica una mayor resistencia al calor, este fenómeno puede explicarse por la formación de una red más densa y rígida debido a las interacciones entre las partículas de TiO_2 y las cadenas poliméricas del PVA (Rahmanpour et al., 2022).

4.5.6 Ángulo de contacto y espesor de las membranas de quitosano- TiO_2

La **Tabla 31** muestra los valores de ángulo de contacto de las películas de Qt-PVA dopadas con TiO_2 muestra una disminución progresiva a medida que aumenta la concentración de TiO_2 . La disminución del ángulo de contacto con el aumento de la concentración de TiO_2 sugiere una mayor afinidad de las superficies por el agua, lo que podría interpretarse como una mejora en la hidrofiliidad de las películas, este comportamiento sugiere que las nanopartículas de TiO_2 generan una mayor polarización en la superficie, lo que aumenta la interacción con el agua y reduce el ángulo de contacto (Zhang et al., 2023).

Tabla 31. Ángulo de contacto de las membranas de Qt-PVA- TiO_2 .

Qt- PVA- TiO_2	Ángulo de contacto (°)
TiO_2 1 % p/v	81.6523 $\pm$ 0.7125*
TiO_2 3% p/v	77.9845 $\pm$ 0.9452*
TiO_2 5% p/v	74.3248 $\pm$ 0.8493*

% p/v: Porcentaje peso-volumen de TiO_2 en solución de Qt- ácido acético al 2 % p/v en solución de ácido acético al 1% v/v;

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) $\pm$ SD (desviación estándar).

Además, en trabajos recientes, como el de Younis et al. (2022), se observó que las nanopartículas de TiO_2 aumentan la hidrofiliidad de las películas poliméricas debido a sus características hidrofílicas inherentes, mejorando la interacción con el medio ambiente y facilitando la adhesión de agua a la superficie.

Por otra parte, los valores de espesor de las películas mostrados en la **Tabla 32**, también presenta una variabilidad en función de la concentración de TiO₂. Se observa que las películas con presentan espesores de 0.0209 mm, 0.0214 mm y 0.0227 mm conforme aumenta la concentración de TiO₂, respectivamente, estos valores indican que el espesor de las películas aumenta ligeramente a medida que se incrementa la concentración de TiO₂.

Tabla 32. Espesor de las membranas de Qt-PVA-TiO₂.

Qt- PVA-TiO ₂	Espesor (mm)
TiO ₂ 1 % p/v	0.0209± 0.0005*
TiO ₂ 3% p/v	0.0214± 0.0008*
TiO ₂ 5% p/v	0.0227± 0.0002*

% p/v: Porcentaje peso-volumen de TiO₂ en solución de Qt- ácido acético al 2 % p/v en solución de ácido acético al 1% v/v;

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

Aunque la diferencia no es muy grande, esta variación puede ser atribuida a la presencia de las nanopartículas, que influyen en la formación de la red polimérica y modifican su estructura física. El aumento en el espesor con la mayor concentración de TiO₂ también puede estar relacionado con una mejor distribución y cohesión de las partículas dentro de la matriz, lo que contribuye a un mayor volumen de la película, aunque no es suficiente para generar una variación drástica en el espesor (Lin et al., 2021 & Patel et al. 2023).

4.5.7 Dureza shore A y módulo de Young de las membranas de quitosano-TiO₂

La dureza shore A (**Tabla 33**) muestra un incremento notable con el aumento de la concentración de TiO₂. Las películas con 1% de TiO₂ tienen una dureza de 74.50, mientras que las de 3% y 5% alcanzan 86.13 y 96.38, respectivamente. Este comportamiento refleja el efecto de refuerzo que las nanopartículas de TiO₂ tienen sobre la matriz de quitosano, proporcionando una mayor resistencia a la deformación. El TiO₂ mejora las propiedades

mecánicas de los polímeros al actuar como puntos de refuerzo dentro de la estructura, mejorando la rigidez general del material (Lin et al., 2021 & Xie et al., 2023).

Tabla 33. Dureza shore A de las membranas de Qt-PVA-TiO₂.

Qt- PVA-TiO ₂	Dureza shore A
TiO ₂ 1 % p/v	74.500 ± 0.6670*
TiO ₂ 3% p/v	86.1250 ± 0.7815*
TiO ₂ 5% p/v	96.3754 ± 0.4845*

% p/v: Porcentaje peso-volumen de TiO₂ en solución de Qt- ácido acético al 2 % p/v en solución de ácido acético al 1% v/v;.

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

Los valores del módulo de Young en la **Tabla 34**, se observa que también un aumento progresivo con la cantidad de TiO₂. Las películas aumentaron 29.24% MPa entre la película dopada al 1% y la de 5 % de TiO₂, respectivamente. Esto demuestra que las nanopartículas de TiO₂ refuerzan la red polimérica, resultando en una mayor resistencia a la deformación. (Patel et al., 2022).

Tabla 34. Módulo de Young de las membranas de Qt-PVA-TiO₂.

Qt- PVA-TiO ₂	Módulo de Young (MPa)
TiO ₂ 1 % p/v	12.9041 ± 0.7542*
TiO ₂ 3% p/v	24.2129 ± 1.0184*
TiO ₂ 5% p/v	42.1377 ± 1.1119*

% p/v: Porcentaje peso-volumen de TiO₂ en solución de Qt- ácido acético al 2 % p/v en solución de ácido acético al 1% v/v;.

* Los resultados son expresados en promedio (n=10) ± SD (desviación estándar).

4.6 Estudio de la actividad catalítica y fotocatalítica de las películas y membranas de quitosano dopadas con nanopartículas de TiO₂

Con el propósito de medir la actividad fotocatalítica de las películas y membranas de quitosano dopadas con nanopartículas de TiO₂, se realizaron pruebas de degradación de NM, en función de la concentración.

4.6.1 Determinación de la máxima absorción de luz del NM

La **Figura 68** muestra los resultados del barrido espectral (190-600 nm) de una serie de soluciones acuosas de NM a concentraciones de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 ppm para encontrar la longitud de onda a la cual el NM a pH neutro absorbe la mayor cantidad de luz ($\lambda_{\text{máx}}$). La cual evidencio que para cada una de las concentraciones de NM a pH neutro la $\lambda_{\text{máx}}$ fue de 465 nm.

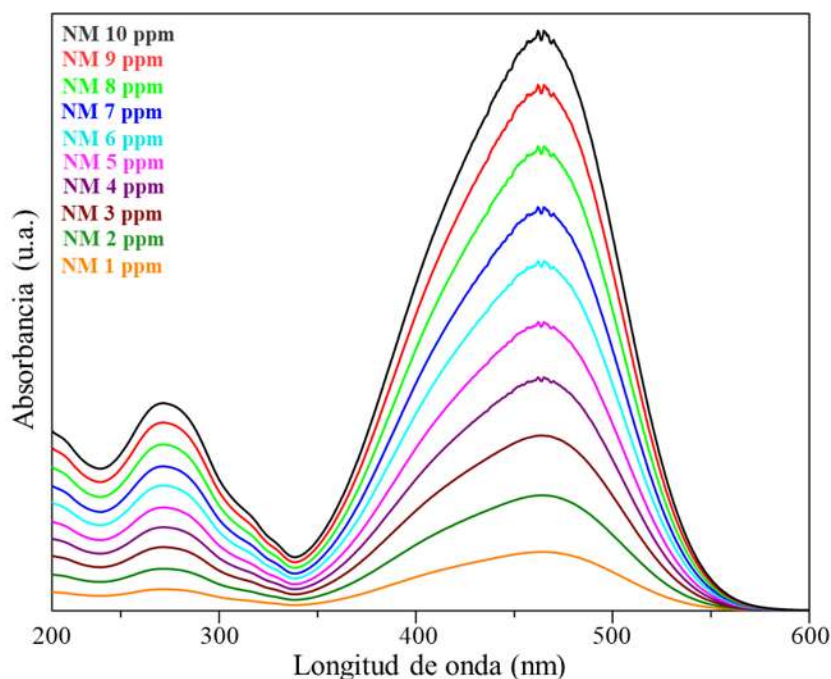


Figura 68. Barrido espectral de las soluciones variables de NM.

4.6.2 Preparación de la curva de calibración

La **Tabla 35** resume los valores de absorbancia utilizados para generar la curva de calibración del NM.

Tabla 35. Valores de concentración y absorbancia utilizados para la curva de calibración.

Concentración (ppm)	Absorbancia (u.a.)
1	1.182
2	2.319

3	3.519
4	4.692
5	5.802
6	7.029
7	8.112
8	9.336
9	10.569
10	11.658

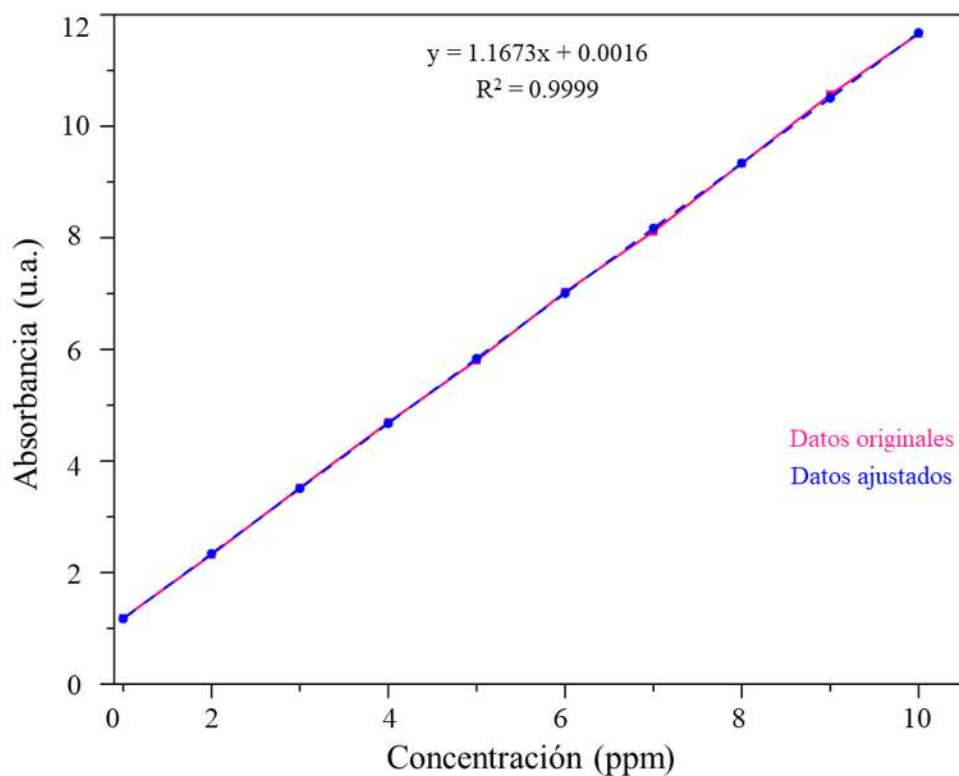


Figura 69. Curva de calibración para el NM de 1 a 10 ppm ($\lambda_{\text{máx}} = 495\text{nm}$).

Dicha curva mostró un comportamiento lineal el cual se ajustó a la ecuación $y = 1.1673x + 0.0016$ con un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9999$.

4.6.3 Ensayos de remoción

En la **Figura 70** y **Figura 71** se muestran los barridos espectrales de los ensayos de remoción de NM en las películas (Qt-CH₃COOH, Qt-TiO₂ a concentraciones de 1, 3 y 5% p/v) y

membranas electrohiladas de quitosano (Qt-PVA en relación 30-70, Qt-PVA-TiO₂ a concentraciones de 1, 3 y 5% p/v) sin irradiación directa de luz UV en función de la concentración inicial. Se visualiza que la película Qt-CH₃COOH presentan la mayor remoción de NM en relación a las películas dopadas con TiO₂ y membranas de quitosano.

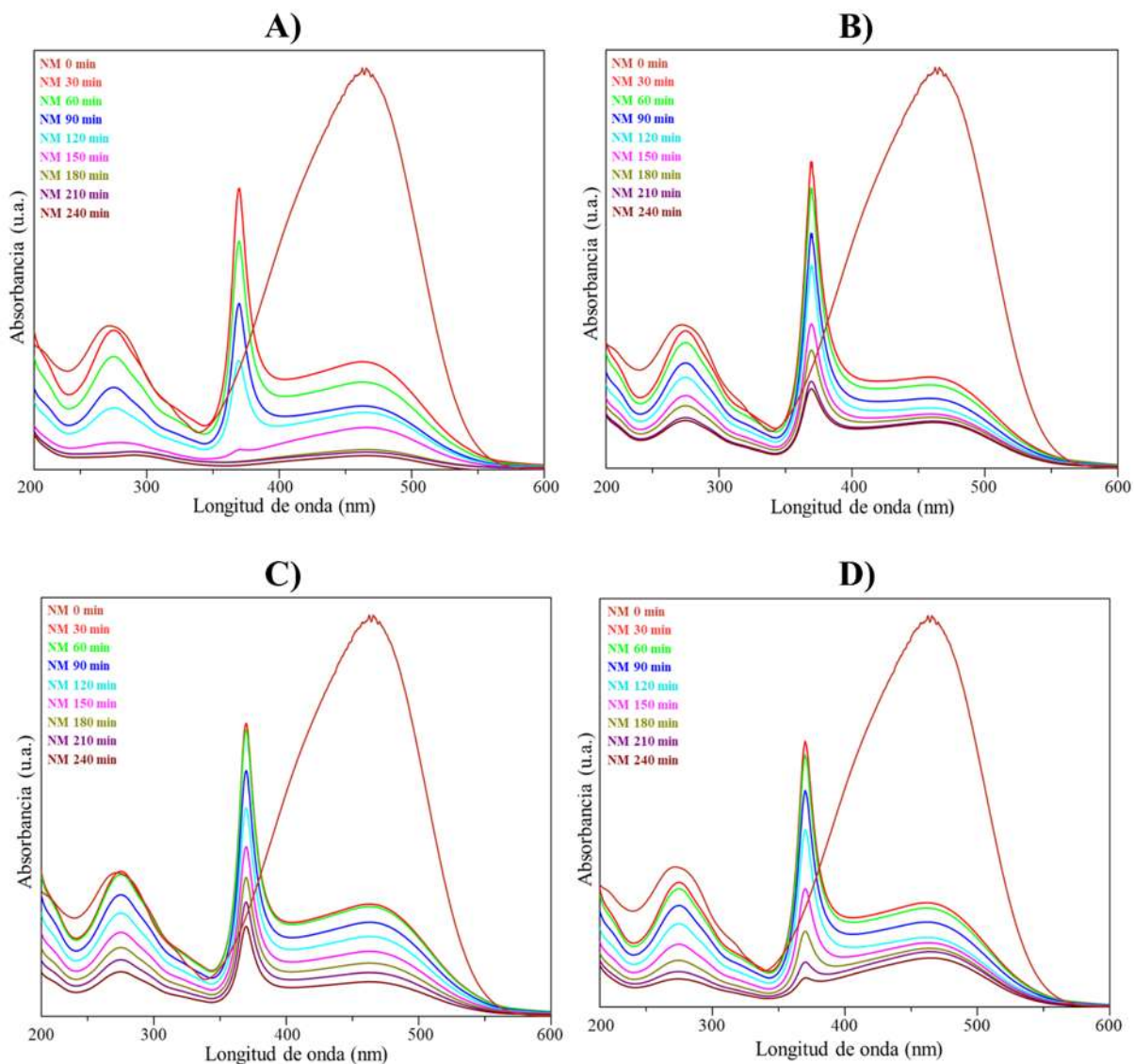


Figura 70. Barrido espectral del NM utilizando películas de Qt-CH₃COOH y Qt-TiO₂ en diferentes tiempos.

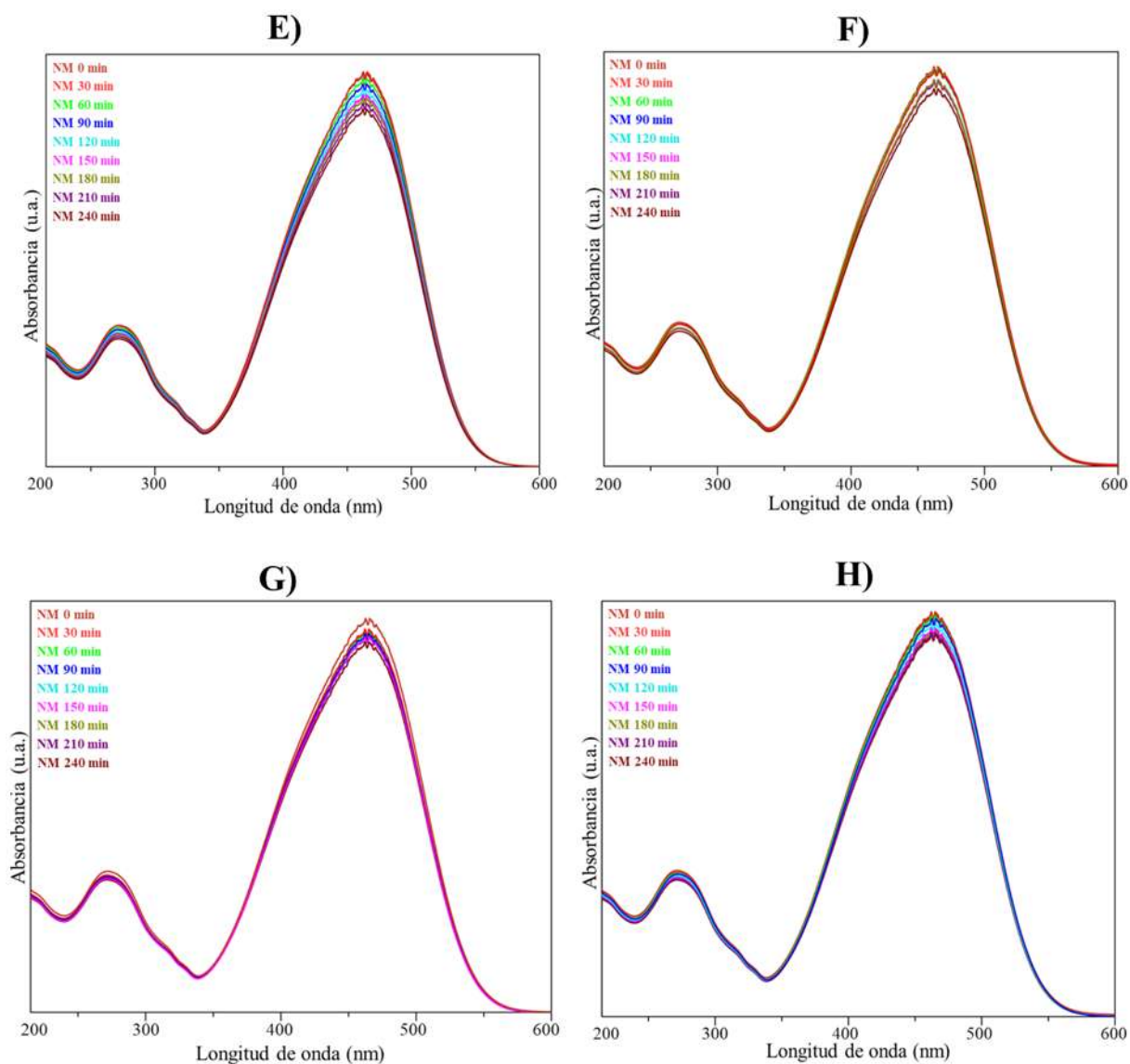


Figura 71. Barrido espectral del NM utilizando membranas de Qt-PVA y QtPVA-TiO₂ en diferentes tiempos.

Posteriormente, la **Figura 72** muestra los resultados de los ensayos de remoción en función de la concentración inicial del NM. Las eficiencias de remoción de NM por las películas de quitosano fueron comparadas con las eficiencias de remoción de las membranas de quitosano electrohilado tanto las películas como las membranas no dopadas con nanopartículas se consideraron en el análisis. Previo a estos ensayos todas las películas y membranas se introdujeron en las soluciones de NM en ausencia de luz con el propósito de establecer el

equilibrio de adsorción y desorción del colorante dentro de las películas y membranas. Se determinó que a lo largo de los 240 min la remoción del NM en las membranas fue mínima con respecto a las películas (**Figura 72a** y **Figura 72b**), mientras que cuando se usaron las películas de quitosano y las películas dopadas con TiO_2 en los primeros 20-30 min se observó una fuerte reducción de la absorbancia y posteriormente ya no se observaron cambios significativos, lo cual indicó que con las películas de quitosano sí hubo adsorción del NM y que por lo tanto, 30 min fueron suficientes para alcanzar el equilibrio.

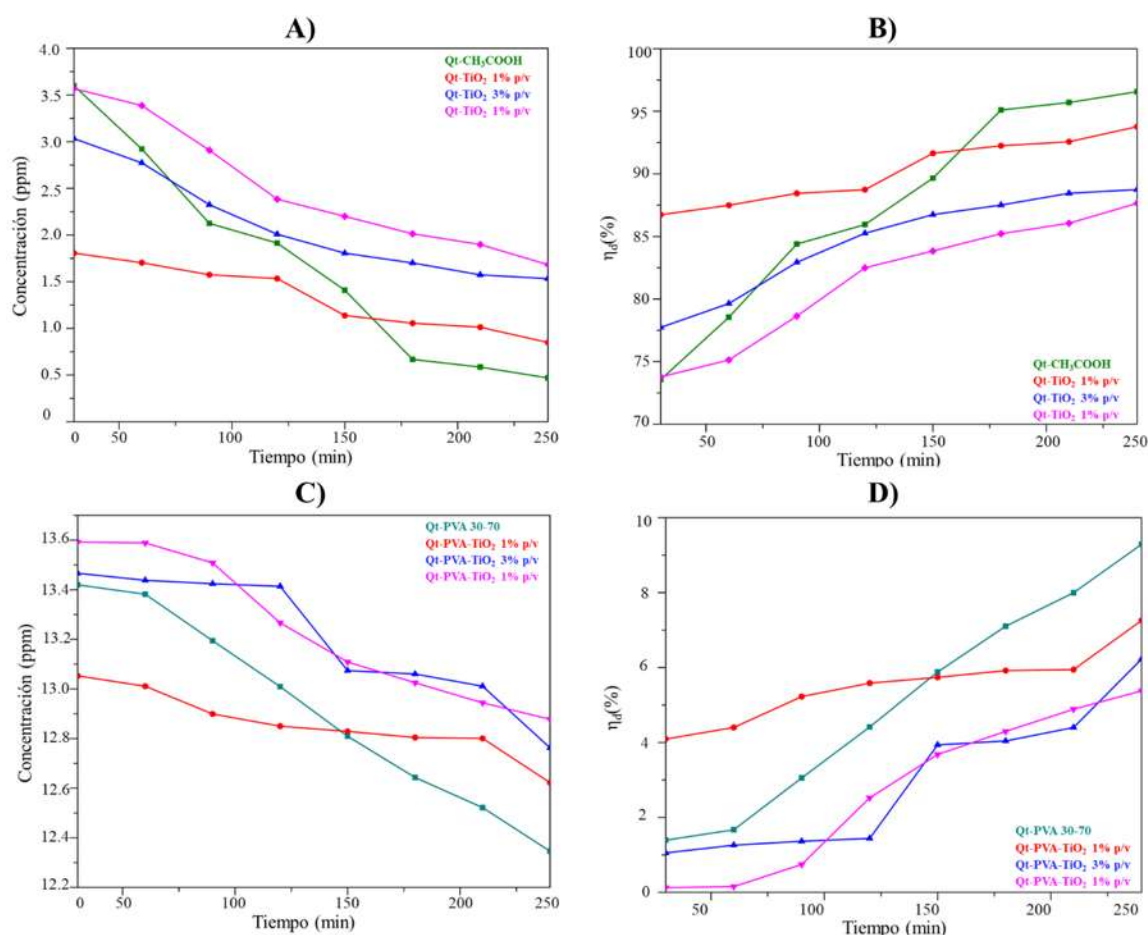


Figura 72. Efecto de la concentración inicial sobre la eficiencia de remoción (η_r), A) y B) las películas de quitosano, C) y D) las membranas de quitosano electrohilado.

Adicionalmente, en el caso de las membranas electrohiladas la absorbancia del NM permaneció constante en 1.271 unidades, es decir, sin variaciones entre el minuto 60 y el 240. En el caso de las películas de quitosano las curvas de eficiencia contra tiempo (**Figura 72b**)

exhibieron que a los 240 min las η_r obtenidas para cada concentración estudiada alcanzaron, 96.56%: 0.4685 ppm, 93.77%: 0.8484 ppm, 88.74%: 1.5331 ppm y 87.64%: 1.6825 ppm, posteriormente para las membranas se obtuvieron los valores de 9.28%: 12.346 ppm, 7.25%: 12.62 ppm, 6.22%: 12.7625 ppm, 5.37%: 12.8781 ppm. Así, se determinó que la máxima eficiencia de remoción del NM la obtuvo la película de quitosano que no contenía nanopartículas de TiO_2 , esto debido a que los grupos del quitosano (oxígeno y nitrógeno) pueden dar a las películas sitios más básicos y formar una superficie con carga más positiva, mejorando las fuerzas de interacción entre las películas y el colorante aniónico NM a través de enlaces de hidrógeno, enlaces covalentes e interacciones electrostáticas (Maji et al., 2023). Sin embargo, para las demás muestras los porcentajes de remoción disminuyeron conforme el porcentaje de TiO_2 aumentaba en las muestras, esta disminución en la capacidad de remoción de NM puede atribuirse a la superposición o agregación de nanopartículas de TiO_2 en los posibles sitios de interacción que resultan en una disminución en el área de superficie total de la matriz de quitosano disponible para el NM (Huang et al., 2017).

4.6.4 Ensayos de degradación fotocatalítica

En la **Figura 73** se muestran los barridos espectrales de los ensayos de actividad de las películas y membranas dopadas con TiO_2 en función de la concentración inicial de NM.

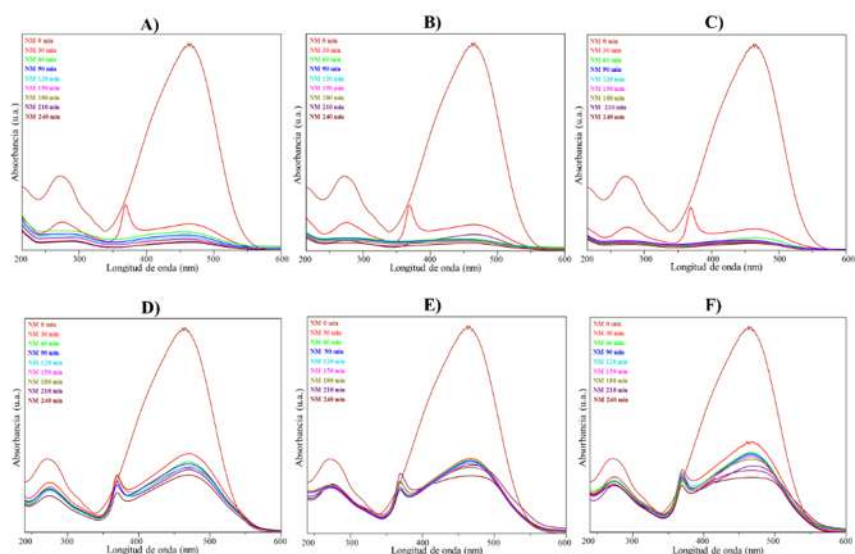


Figura 73. Barridos espectrales del NM utilizando las películas de Qt- TiO_2 y las membranas de Qt-PVA- TiO_2 a diferentes concentraciones

La **Figura 74** se muestra los resultados obtenidos después de la degradación del NM por fotólisis utilizando las películas (Qt-TiO₂) y las membranas (Qt-PVA-TiO₂) a diferentes concentraciones, 1%, 3% 5% de catalizador, respectivamente. Para una concentración inicial de 10 ppm, la cual para las todas las películas Qt-TiO₂, se observó que después de los 60 min de reacción, la curva de degradación sigue la misma tendencia en comparación con las membranas (Qt-PVA-TiO₂) que conforme avanza el tiempo no presentan un patrón en la tendencia de degradación del NM hasta pasados los 180 min. Así, se determinó que, para las películas (Qt-TiO₂) y las membranas (Qt-PVA-TiO₂) la degradación fotocatalítica del NM se pudo deber a una fotólisis directa ($\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet$) y que después de este tiempo a un proceso de hidroxilación ($\text{OH}^\bullet + \text{h}^+ \rightarrow \text{OH}^\bullet$) (Ali et al., 2023).

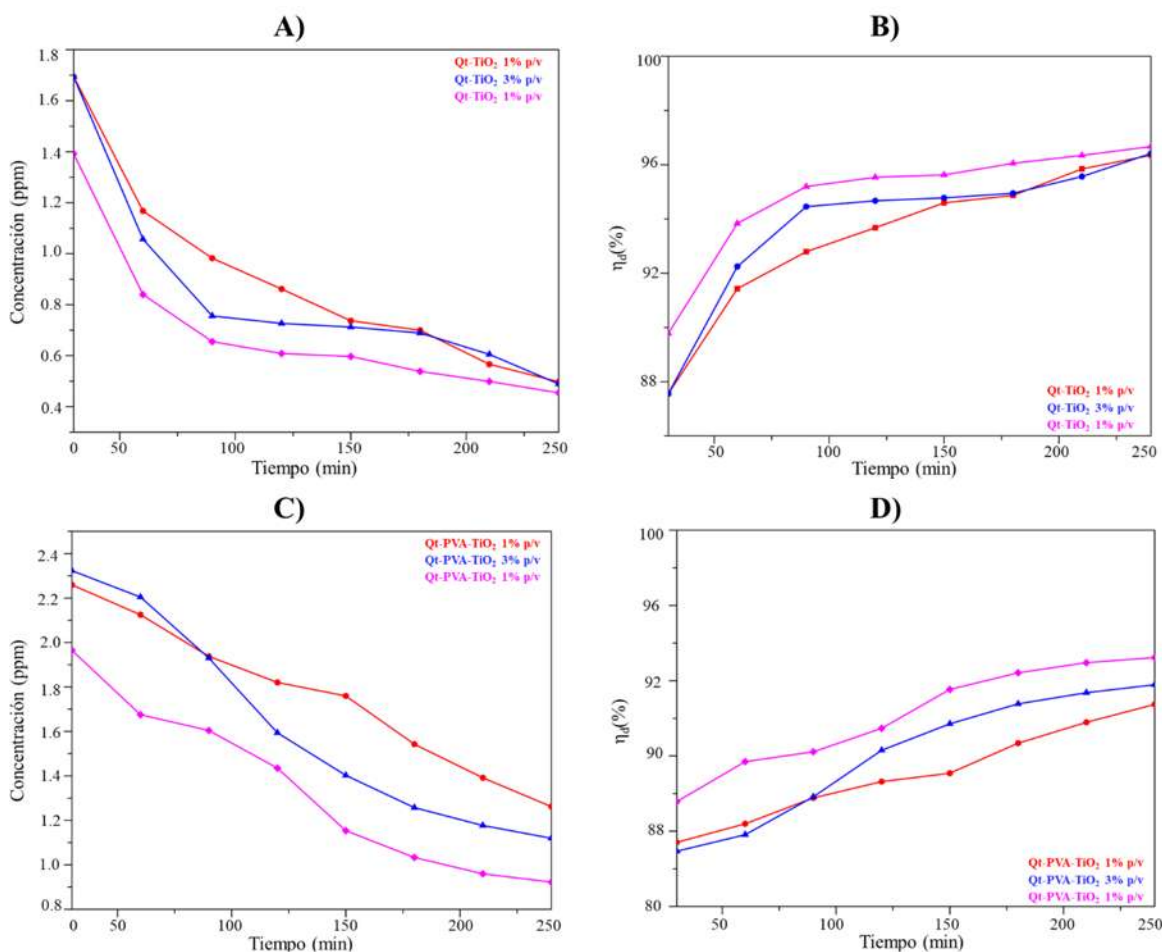


Figura 74. Efecto de la fotodegradación y eficiencia de remoción (η_r), A) y B) las películas de quitosano, C) y D) las membranas de quitosano electrohilado.

En las películas (Qt-TiO₂) las curvas de eficiencia contra tiempo (Figura b) fueron después de 60 min de reacción las eficiencias, manteniéndolas casi constantes para cada uno de los porcentajes de catalizador. Al término de la reacción se obtuvieron las siguientes eficiencias y concentraciones: Qt-TiO₂ 1%p/v 96.35%:0.4977 ppm, Qt-TiO₂ 3% p/v 96.41:0.4895 ppm, Qt-TiO₂ 5% p/v 96.67%:0.4545 ppm en comparación. Los ensayos de fotodegradación también se realizaron para las membranas (Qt-PVA-TiO₂) donde la eficiencia de fotodegradación del NM a los 240 min para cada una de las membranas alcanzaron los siguientes valores y concentraciones: Qt-PVA-TiO₂ 1%p/v 90.73%:1.26 ppm, Qt-PVA-TiO₂ 3% TiO₂ 91.78%:1.11 ppm y Qt-PVA-TiO₂ 5% p/v 93.23:0.9225 ppm, se observa que conforme aumenta el contenido de catalizador en la membrana la fotodegradación del NM es mayor, esto se puede deber a que mientras la concentración del catalizador no sature a la membrana, el número de sitios catalíticos no es un factor limitante y tanto las eficiencias como las velocidades de degradación son favorecidas (Ahmed et al., 2019). La diferencia en las eficiencias entre la película (Qt-TiO₂) y membrana (Qt-PVA-TiO₂) a mayor concentración de catalizador, es apenas del 3.44%, esta diferencia puede deberse a las propiedades fisicoquímicas previamente estudiadas, donde influye la forma en que las nanopartículas de TiO₂ están agregadas en la matriz de quitosano así como el método de obtención de la película o la membrana, Okamoto et al. (2017) mencionaron que entre más iones OH se adsorban sobre la superficie de las películas o membranas, más OH[•] podrían generarse ($\text{OH}^{\cdot} + \text{h}^{+} \rightarrow \text{OH}^{\cdot}$) por lo tanto, la formación de OH[•] debería ser el paso controlante de la velocidad de fotodegradación. Así, cuando se trabaja con bajas concentraciones iniciales muchos OH[•] disponibles en la solución son adsorbidos además de las interacciones que la película o membrana puede tener con el medio acuoso debido a sus grupos funcionales, tal es el caso del quitosano con sus grupos -OH y -NH₂ que pueden formar atracciones moleculares dependiendo de la afinidad que tenga con el compuesto, es por ellos, que las eficiencias de degradación son altas. Caso contrario, cuando a concentraciones iniciales más altas, las moléculas del NM compiten con los iones OH[•] por los sitios catalíticos, los cuales se adsorben sobre la superficie y reducen la generación de sitios activos lo que impacta en la producción de OH[•], teniendo como resultado una disminución en las eficiencias de fotodegradación (Hailei et al. 2022).

5. CONCLUSIONES

Siendo el propósito de esta investigación desarrollar una membrana híbrida de quitosano a través de un proceso de electrohilado conteniendo nanoesferas de TiO_2 , para fijar y degradar naranja de metilo por fotocátalisis. A continuación, se exponen los alcances de obtenido basados en los objetivos planteados:

- Mediante el método sol-gel se sintetizaron nanopartículas de dióxido de titanio, con un diámetro promedio de 25 nm.
- En películas de quitosano, su grupo amino se protonó a concentraciones mayores al 3% v/v de ácido acético, como se observó por FTIR. Sin embargo, la media de su concentración para formar películas no parece ser significativo, ya que presenta un valor estadístico de 0.05. En contraste, la media de quitosano es significativamente diferente (0.05).
- Las películas dopadas con nanopartículas de TiO_2 y su actividad de fotodegradación fue constante con un valor próximo al 96% para el NM, con un coeficiente de correlación del 88.59%.
- En el caso de las membranas de quitosano electrohilado dopadas con nanopartículas de TiO_2 , mostraron una actividad de fotodegradación superior al 90% para el NM. Este valor fue mayor al incrementarse la concentración de nanopartículas de TiO_2 , con eficiencias de 90.73%, 91.78% y 93.23%, para 1%, 3% y 5% de p/v de nanopartículas de TiO_2 , con un coeficiente de correlación del 99.12%.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Achanta, N. S. K., Rajpoot, K., & Tekade, R. K. (2021). *Drug metabolic kinetics. In Biopharmaceutics and Pharmacokinetics Considerations* (pp. 335-353). Academic Press.
- Ali H, Khan E, Ilahi I. (2019). *Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation*. J Chem-NY. 2019; 2019:6730305.
- Ali I, Suhail M, Alothman ZA, & Alwarthan (2019). *A. Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures*. RSC Adv. 2018 Aug 24;8(53):30125-30147. doi: 10.1039/c8ra06517a. PMID: 35546837; PMCID: PMC9085470.
- Al-Madhagy G, Alghoraibi I, Darwich K, et al. (2022). *Evaluation of the Chemical, Morphological, Physical, Mechanical, and Biological Properties of Chitosan/Polyvinyl Alcohol Nanofibrous Scaffolds for Potential Use in Oral Tissue Engineering*. Cureus 14(10): e29850. DOI 10.7759/cureus.29850
- Alsantali, R. I., Raja, Q. A., Alzahrani, A. Y., Sadiq, A., Naeem, N., Mughal, E. U., ... & Ahmed, S. A. (2022). *Miscellaneous azo dyes: a comprehensive review on recent advancements in biological and industrial applications*. Dyes and pigments, 199, 110050.
- Amiri, Nafise & Rozbeh, Zohreh & Afrough, Toktam & Tabassi, Sayyed & Moradi, Ali & Movaffagh, Jebraeel. (2018). *Optimization of Chitosan-Gelatin Nanofibers Production: Investigating the Effect of Solution Properties and Working Parameters on Fibers Diameter*. BioNanoScience. 8. 10.1007/s12668-018-0540-5.
- Annu, Ahmed, S., Ahmed, S., & Ikram, S. (2017). *Chitin and chitosan: history, composition and properties*. Chitosan: Derivatives, Composites and Applications, 1-24.
- Aravind, M., Amalanathan, M., & Mary, M. S. M. (2021). *Synthesis of TiO₂ nanoparticles by chemical and green synthesis methods and their multifaceted properties*. SN Applied Sciences, 3, 1-10.
- Argüello, L., Hernandez-Martínez, A., Rodríguez, A., Molina, G., Esparza, R. & Estevez, M. (2016). *Novel chitosan/polyurethane/anatase titania porous hybrid composite for removal of metal ions waste*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 91: 2185-2197
- Barbosa Ferreira, M.; Sales Solano, A.M.; Vieira Dos Santos, E.; Martínez-Huitle, C.A. & Ganiyu, S.O. (2020). *Coupling of Anodic Oxidation and Soil Remediation Processes: A Review*. Materials, 13, 4309
- Basavaraj, N., Sekar, A., & Yadav, R. (2021). *Review on green carbon dot-based materials for the photocatalytic degradation of dyes: fundamentals and future perspective*. Materials Advances, 2(23), 7559-7582.
- Ben Mansour, H., Ayed-Ajmi, Y., Mosrati, R., Corrolier, D., Ghedira, K., Barillier, D., & Chekir-Ghedira, L. (2010). *Acid violet 7 and its biodegradation products induce chromosome aberrations, lipid peroxidation, and cholinesterase inhibition in mouse bone marrow*. Environmental Science and Pollution Research, 17, 1371-1378.
- Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). *Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes*. Heliyon, 6(1).
- Besednjak, A. (2005) *Conceptos generales, en materiales compuestos. Procesos de fabricación de embarcaciones*, pp. 15–18.

Cano, L., Pollet, E., Avérous, L., & Tercjak, A. (2017). *Effect of TiO₂ nanoparticles on the properties of thermoplastic chitosan-based nano-biocomposites obtained by mechanical kneading*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 93, 33-40.

Chen L, Hao HY, Zhang WT, Shao ZQ. (2020). *Adsorption mechanism of copper ions in aqueous solution by chitosan-carboxymethyl starch composites*. J Appl Polym Sci. 137:48636.

Chen, J., Lin, J., Chen, X. (2010). *Self – Assembled TiO₂ nanotube arrays with U – shaped profile by controlling anodization temperature*. Journal of Nanomaterials, 4.

Chen, Y., Chen, J., Liu, J., Lin, Z., Hu, X., Lin, X., ... & Zeb, A. (2022). *Metal-organic framework-derived mixed-phase anatase/rutile TiO₂ towards boosted lithium storage: Surface engineering and design strategy through crystal phase transition*. Materials Today Nano, 20, 100265.

Chung, K. T. (2016). *Azo dyes and human health: A review*. Journal of Environmental Science and Health, Part C, 34(4), 233-261.

Damoom, M. M., Saeed, A., Alshammari, E. M., Alhawsawi, A. M., Yassin, A. Y., Abdulwahed, J. M., & Al-Muntaser, A. A. (2023). *The role of TiO₂ nanoparticles in enhancing the structural, optical, and electrical properties of PVA/PVP/CMC ternary polymer blend: nanocomposites for capacitive energy storage*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 108(3), 742-755.

Dutta, S. K., Amin, M. K., Ahmed, J., Elias, M., & Mahiuddin, M. (2022). *Removal of toxic methyl orange by a cost-free and eco-friendly adsorbent: Mechanism, phytotoxicity, thermodynamics, and kinetics*. South African Journal of Chemical Engineering, 40, 195-208.

El-Desoky, M. M., Morad, I., Wasfy, M. H., & Mansour, A. F. (2020). *Synthesis, structural and electrical properties of PVA/TiO₂ nanocomposite films with different TiO₂ phases prepared by sol–gel technique*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31(20), 17574-17584.

Fan, S., Wang, D., Wen, X., Li, X., Fang, F., Richel, A., & Zhang, D. (2023). *Incorporation of cinnamon essential oil-loaded Pickering emulsion for improving antimicrobial properties and control release of chitosan/gelatin films*. Food Hydrocolloids, 138, 108438.

Farré, M., Pérez, S., KantianI, L., Barceló, D., (2008). *Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment*. Trends Anal. Chem. 27, 991–1007.

Farzana, M. H., & Meenakshi, S. (2015). *Photocatalytic aptitude of titanium dioxide impregnated chitosan beads for the reduction of Cr (VI)*. International journal of biological macromolecules, 72, 1265-1271.

Ferreira, V. R. A., Azenha, M. A., Pereira, C. M., & Silva, A. F. (2022). *Crystallization of hollow TiO₂ into anatase at mild conditions, for improved surface recognition in selective photocatalysis*. Applied Catalysis A: General, 648, 118912.

Gobi, R., & Babu, R. S. (2023). *In-vitro study on chitosan/PVA incorporated with nickel oxide nanoparticles for wound healing application*. Materials Today Communications, 34, 105154.

Gobi, R., & Babu, R. S. (2023). *In-vitro study on chitosan/PVA incorporated with nickel oxide nanoparticles for wound healing application*. Materials Today Communications, 34, 105154.

Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V. K., Chaminda, G. T., An, A. K., & Kumar, M. (2018). *Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review*. Groundwater for Sustainable Development, 6, 169-180.

Grcic, I., Vrsaljko, D., Katancic, Z. & Papic, S. (2015). *Purification of household greywater loaded with hair colorants by solar photocatalysis using TiO₂ coated textile fibers coupled flocculation with chitosan*. Journal of Water Process Engineering, 5: 15-27.

Habiba, U., Islam, M. S., Siddique, T. A., Afifi, A. M., & Ang, B. C. (2016). *Adsorption and photocatalytic degradation of anionic dyes on Chitosan/PVA/Na-Titanate/TiO₂ composites synthesized by solution casting method*. Carbohydrate polymers, 149, 317-331.

Haldorai, Y., & Shim, J. J. (2014). *Novel chitosan-TiO₂ nanohybrid: Preparation, characterization, antibacterial, and photocatalytic properties*. Polymer Composites, 35(2), 327-333.

Hamden, Z., Bouattour, S., Ferraria, A.M., Ferreira, D.P., Vieira Ferreira, L.F., Botelho Do Rego, A.M., Boufi, S. (2016). *In situ generation of TiO₂ nanoparticles using chitosan as a template and their photocatalytic activity*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 321: 211–222.

Hashemi, S. H., & Kaykhaii, M. (2022). *Azo dyes: sources, occurrence, toxicity, sampling, analysis, and their removal methods*. In *Emerging freshwater pollutants* (pp. 267-287). Elsevier.

Homa Homayoni, Seyed Abdolkarim Hosseini Ravandi, Masoumeh Valizadeh (2009). *Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization*, Carbohydrate Polymers, Volume 77, Issue 3, Pages 656-661, ISSN 0144-8617, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.02.008>.

Hong, D., Cao, G., Qu, J., Deng, Y., & Tang, J. (2018). *Antibacterial activity of Cu₂O and Ag co-modified rice grains-like ZnO nanocomposites*. Journal of Materials Science & Technology, 34(12), 2359-2367.

Huang CL, Huang HY, Lu YC, Cheng CJ, Lee TM. (2023). *Development of a flexible film made of polyvinyl alcohol with chitosan based thermosensitive hydrogel*. J Dent Sci. Apr;18(2):822-832. doi: 10.1016/j.jds.2023.01.007. Epub 2023 Jan 21. PMID: 37021246; PMCID: PMC10068578.

Hussein, E., Desoky, W., Hanafy, M., & Guirguis, O. (2021). *Effect of TiO₂ nanoparticles on the estructural configurations and thermal, mechanical and optical properties of chitosan/TiO₂ nanoparticle composites*. Journal of Physics ans Chemistry of Solids, 152(109983), 2-16. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.109983>

Islam, S., Bhuiyan, M. R., & Islam, M. N. (2017). *Chitin and chitosan: structure, properties and applications in biomedical engineering*. Journal of Polymers and the Environment, 25, 854-866.

Jbeli, A., Ferraria, A., Botelho do Rego, A., Boufi, S., & Bouatto, S. (2018). *Hybrid chitosan-TiO₂/ZnS prepared under mild conditions with visible-light driven photocatalytic activity*. International Journal of Biological Macromolecules, 116, 1098-1104. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.141>

Jiang, Y., et al. (2019). *Effect of polyvinyl alcohol on the thermal stability of chitosan composites*. International Journal of Biological Macromolecules, 129, 993-1000.

Kaewklin, P., Siripatrawan, U., Suwanagul, A., & Lee, Y. S. (2018). *Active packaging from chitosan-titanium dioxide nanocomposite film for prolonging storage life of tomato fruit*. International journal of biological macromolecules, 112, 523-529.

Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., (2009). *The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters*. Water Res. 43, 363–380. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>.

Kavitha, K., Sutha, S., Prabhu, M., Rajendran, V., & Jayakumar, T. (2013). *In situ synthesized novel biocompatible titania–chitosan nanocomposites with high surface area and antibacterial activity*. Carbohydrate Polymers, 93(2), 731-739.

Kiernan, J. A. (2001). *Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes*. Biotechnic & histochemistry, 76(5-6), 261-278.

Kim, S. K. (Ed.). (2010). *Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivatives: biological activities and applications*. CRC Press.

Klaykruayat, B., Siralermukul, K., & Srikulkit, K. (2010). *Chemical modification of chitosan with cationic hyperbranched dendritic polyamidoamine and its antimicrobial activity on cotton fabric*. Carbohydrate Polymers, 80(1), 197-207.

Kozicki, Z. A., & Baiyasi-Kozicki, S. J. (2019). *The survival of mankind requires a water quality and quantity index (WQI) and water applied testing and environmental research (WATER) centers*. World Water Policy, 5(1), 55-70.

Kubota, N., & Eguchi, Y. (1997). *Facile preparation of water-soluble N-acetylated chitosan and molecular weight dependence of its water-solubility*. Polymer journal, 29(2), 123-127.

Kulig D, Król-Kilińska Ż, Bobak Ł, Żarowska B, Jarmoluk A, Zimoch-Korzycka A. (2023) *Functional Properties of Chitosan Oligomers Obtained by Enzymatic Hydrolysis*. Polymers (Basel);15(18):3801. doi: 10.3390/polym15183801. PMID: 37765659; PMCID: PMC10534541.

Kumar, A., et al. (2016). *Synthesis and characterization of chitosan-based biopolymer films for food packaging applications*. International Journal of Biological Macromolecules, 86, 739-747.

Kumar, M. N. R. (2000). *A review of chitin and chitosan applications*. Reactive and functional polymers, 46(1), 1-27.

Kurita, K., Kamiya, M., & Nishimura, S. I. (1991). *Solubilization of a rigid polysaccharide: controlled partial N-acetylation of chitosan to develop solubility*. Carbohydrate Polymers, 16(1), 83-92.

Kursunlu, A. N., Acikbas, Y., Ozmen, M., Erdogan, M., & Capan, R. (2020). *Fabrication of LB thin film of pillar [5] arene-2-amino-3-hydroxypyridine for the sensing of vapors*. Materials Letters, 267, 127538.

Lárez, C. (2003). *Algunos Usos del Quitosano en Sistemas Acuáticos*. Revista Iberoamericana de Polímeros. 4.

Li, Q., Su, H., Tan, T. (2008). *Synthesis of ion-imprinted chitosan-TiO₂ adsorbent and its multi-functional performances*. Biochemical Engineering Journal 38: 212–218.

Lian, H., Peng, Y., Shi, J., & Wang, Q. (2019). *Effect of emulsifier hydrophilic-lipophilic balance (HLB) on the release of thyme essential oil from chitosan films*. Food Hydrocolloids, 97, 105213.

Lofrano, G., Libralato, G., Meric, S., Vaiano, V., Sacco, O., Venditto, V., Carotenuto, M., (2020). *Occurrence and potential risks of emerging contaminants in water*. In: *Visible Light Active Structured Photocatalysts for the Removal of Emerging Contaminant*. Elsevier, ISBN 9780128183342, pp. 1–25. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818334-2.00001-8>

Lozano, I., Pérez-Guzmán, C., Mora, A., Mahlknecht, J., López Aguilar, C., Cervantes Avilés, P., (2022). *Pharmaceuticals and personal care products in water streams: occurrence, detection, and*

removal by electrochemical advanced oxidation processes. *Sci. Total Environ.* 827, 154348 <https://doi.org/10.1016/j>

Manka Marycleopha, Bachir Yaou Balarabe, Irédon Adjama, Hassimi Moussa, Harishchander Anandaram, Moumouni Wagé Abdoul Razak. (2023). *Anhydrous sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles: Evaluating their impact on protein interactions in biological systems*, *Journal of Trace Elements and Minerals*, Volume 7, 100114, ISSN 2773-0506, <https://doi.org/10.1016/j.jtemin.2023.100114>.

Martinez-Robinson, K. G., Martínez-Inzunza, A., Rochín-Wong, S., Rodríguez Córdova, R. J., Vasquez-Garcia, S. R., & Fernández-Quiroz, D. (2022). *Physicochemical study of chitin and chitosan obtained from California brown shrimp (Farfantepenaeus californiensis) exoskeleton*. *Biotechnia*, 24(2), 28–35. <https://doi.org/10.18633/biotechnia.v24i2.1616>.

Menazea, A. A., Ismail, A. M., Awwad, N. S., & Ibrahim, H. A. (2020). *Physical characterization and antibacterial activity of PVA/Chitosan matrix doped by selenium nanoparticles prepared via one-pot laser ablation route*. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 9598-9606.

Mohandas, A., Deepthi, S., Biswas, R., & Jayakumar, R. (2018). *Chitosan based metallic nanocomposite scaffolds as antimicrobial wound dressings*. *Bioactive materials*, 3(3), 267-277.

Mokhtar Mohamed, M., AL-Sharif, M.S. (2013). *Visible light assisted reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol on Ag/TiO₂ photocatalysts synthesized by hybrid templates*. *Applied Catalysis B: Environmental* 142– 143: 432 – 441.

Moulahoum, H., Ghorbanizamani, F., Sakarya, S., Timur, S., & Bouattour, S. (2022). *Lightless catalytic layered chitosan coating film using doped TiO₂@metal ions nanoparticles for highly efficient dye degradation in aqueous media and disinfection applications*. *Progress in Organic Coatings*, 169, 1-8. doi:<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106923>

Muscat, J., Swamy, V., Harrison, Nm. (2002). *First principles calculations of the phase stability of TiO₂*. *Phys. Rev. B*, 65:224112.

N.S. Thomaidis, A.G. Asimakopoulou, A.A. Bletsou, (2016). *Emerging contaminants: A tutorial mini-review*, *Global Nest Journal*, 14, 72-79

Nawi, M. A., Jawad, A. H., Sabar, S., Wan Ngah, W. S. (2011). *Immobilized bilayer of TiO₂/Chitosan system for the removal of phenol under irradiation by a 45 watt compact fluorescent lamp*. *Desalination* 280: 288-296

Nawi, M.A., Sabar, S., Sheilatina. (2012). *Photocatalytic decolourisation of Reactive Red 4 dye by an immobilized TiO₂/chitosan layer by layer system*. *Journal of Colloid and Interface Science* 372: 80–87.

No, H. K., & Prinyawiwatkul, W. (2009). *Stability of chitosan powder during long-term storage at room temperature*. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(18), 8434-8438.

Nurul Liyana Lukman Hekiem, Aliza Aini Md Ralib, Maziati Akmal Mohd Hatta, Farah B. Ahmad, Anis Nurashikin Nordin, Rosminazuin Ab Rahim, Nor Farahidah Za'bah, Nwe, N., Furuike, T., & Tamura, H. (2014). *Isolation and characterization of chitin and chitosan from marine origin*. *Advances in food and nutrition research*, 72, 1-15.

OMS (2017), *Water pollution control: A guide to the use of water quality management principles*.

OMS. Water Scarcity. (2014). *International Decade of Action "WATER FOR LIFE" 2005-2015*. <http://www.un.org/waterforlifedecade/scarcity.shtml>

Paints & coatings (2024). Recuperado el 03 de noviembre del 2024: <https://www.fortunebusinessinsights.com/dyes-pigments-market-102333>

Parrino, F., Bellardita, M., Paola, A., & Palmisano, L. (2017). *TiO₂ brookite: Properties, synthesis and applications*. *Titanium Dioxide Nanoparticles: Characterizations, Properties and Syntheses*, 23-70.

Pillai, C. K., Paul, W., & Sharma, C. P. (2009). *Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation*. *Progress in polymer science*, 34(7), 641-678.

Praveen, R., & Ramaraj, R. (2019). *Facile synthesis of hetero-nanostructured cuprous oxide-gold composite material for sensitive enzymeless glucose detection*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 851, 113454.

Qu, L., Chen, G., Dong, S., Huo, Y., Yin, Z., Li, S., & Chen, Y. (2019). *Improved mechanical and antimicrobial properties of zein/chitosan films by adding highly dispersed nano-TiO₂*. *Industrial Crops and Products*, 130, 450-458.

Rahmanpour, A., Farahpour, M. R., Shapouri, R., Jafarirad, S., & Rahimi, P. (2022). *Synthesis and characterization of alumina-based nanocomposites of TiO₂/Al₂O₃/Chitosan with antibacterial properties accelerate healing of infected excision wounds*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 644, 128839.

Rajpoot, K., Tekade, R. K., Sharma, M. C., Safavi, M., & Tekade, M. (2021). *Pharmacokinetics modeling in drug delivery*. In *Biopharmaceutics and Pharmacokinetics Considerations* (pp. 279-334). Academic Press.

Rani, P., Deshmukh, K., Kadlec, J., Karthik, T. K., & Pasha, S. K. (2023). *Dielectric properties of graphene/nano-Fe₂O₃ filled poly (vinyl alcohol)/Chitosan blends*. *Materials Chemistry and Physics*, 295, 126986.

Raveendra, R. S., Prashanth, P. A., Krishna, R. H., Bhagya, N. P., Nagabhushana, B. M., Naika, H. R., ... & Prasad, B. D. (2014). *Synthesis, structural characterization of nano ZnTiO₃ ceramic: An effective azo dye adsorbent and antibacterial agent*. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2(4), 357-365.

Ravi, B. N., Keshavayya, J., Mallikarjuna, N. M., Kumar, V., & Zahara, F. N. (2021). *Synthesis, spectral characterization, anticancer and cyclic voltammetric studies of azo colorants containing thiazole structure*. *Chemical Data Collections*, 33, 100686.

Razmi, F.A.; Ngadi, N.; Wong, S.; Inuwa, I.M.; OPOTU, L.A. (2019). *Kinetics, thermodynamics, isotherm and regeneration analysis of chitosan modified pandan adsorbent*. *J. Clean. Prod.*, 231, 98–109

Reszczyńska, J., Arenas, D., Gazda, M., Zaleska, A. (2014) *Pr-Doped TiO₂. The effect of metal content on photocatalytic activity*. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 50 (2): 515–524.

Rinaudo, M. (2006). *Chitin and chitosan: Properties and applications*. *Progress in polymer science*, 31(7), 603-632.

Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). *Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review*. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361-380.

Ronderos-Lara, J., Saldarriaga-Norena, ~ H., Guillermo Reyes-Romero, P., Alberto Chávez Almazán L., Vergara-Sánchez, J., Alfonso Murillo-Tovar, M., Torres-Segundo, C., (2020). *Emerging*

Compounds in Mexico: Challenges for Their Identification and Elimination in Wastewater. In: Emerging Contaminants, vols. 1–12. <https://doi.org/10.5772/intechopen.93909>

Rout, P. R., Zhang, T. C., Bhunia, P., & Surampalli, R. Y. (2021). *Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review*. Science of the Total Environment, 753, 141990.

S.D. Richardson, A. Morse, K.Y. Bell, M. (2019). *Emerging pollutants*, Water Environ. Res. 81, 2211-2254

Sahoo, S., et al. (2019). *Thermogravimetric analysis of chitosan-based nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 136(1), 1-8.

Saravanan, R., Aviles, J., Gracia, F., Mosquera, E., & Gupta, V. K. (2018). *Crystallinity and lowering band gap induced visible light photocatalytic activity of TiO₂/CS (Chitosan) nanocomposites*. International journal of biological macromolecules, 109, 1239-1245.

Sathiyaseelan, A., Saravanakumar, K., Mariadoss, A. V. A., & Wang, M. H. (2021). *Antimicrobial and wound healing properties of FeO fabricated chitosan/PVA nanocomposite sponge*. Antibiotics, 10(5), 524.

Scarpelli, F., Mastropietro, T. F., Poerio, T., & Godbert, N. (2018). *Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art*. InTech. doi: 10.5772/intechopen.74244

Schatz, C., Viton, C., Delair, T., Pichot, C. & Domard, A. (2003). *Typical Physicochemical Behaviors of Chitosan in Aqueous Solution*. Biomacromolecules. 43(3): 641-648.

Selvaraj, V., Karthika, T. S., Mansiya, C., & Alagar, M. (2021). *An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications*. Journal of molecular structure, 1224, 129195.

Shahbazi, Y. (2017). *The properties of chitosan and gelatin films incorporated with ethanolic red grape seed extract and Ziziphora clinopodioides essential oil as biodegradable materials for active food packaging*. International Journal of Biological Macromolecules, 99, 746-753.

Sharma, S., et al. (2020). *Thermal and mechanical characterization of electrospun chitosan-based fibers for biomedical applications*. Carbohydrate Polymers, 234, 115877.

Shen, D., Lan, T., Zhang, H., Li, W., Xiong, P., Li, Y., & Wei, M. (2023). *Cube-like anatase TiO₂ mesocrystals as effective electron-transporting materials toward high-performance perovskite solar cells*. Journal of Colloid and Interface Science, 635, 535-542.

Shindy, A. (2017). *Problems and solutions in colors, dyes and pigments chemistry: a review*. Chem. Int, 3(2), 97-105.

Siripatrawan, u., & Kaewklin, P. (2018). *Fabrication and characterization of chitosan-titanium dioxide nanocomposite film as ethylene scavenging and antimicrobial active food packaging*. Food Hydrocolloids, 84, 125-134. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.049>

Siripatrawan, U., & Kaewklin, P. (2018). *Fabrication and characterization of chitosan-titanium dioxide nanocomposite film as ethylene scavenging and antimicrobial active food packaging*. Food Hydrocolloids, 84, 125-134.

Skocaj M, Filipic M, Petrovic J, Novak S. (2011). *Titanium dioxide in our everyday life; is it safe?* Radiol Oncol. 45(4), 2011, 227-247.

-
- Sogias, I. A., Khutoryanskiy, V. V., & Williams, A. C. (2010). *Exploring the factors affecting the solubility of chitosan in water*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211(4), 426-433.
- Song, G., Lang, X., Huo, C., Ren, S., Wang, Y., Tang, Z., & Chen, X. (2023). *Mechanism of photocatalytic reduction of CO₂ to CH₄ on F-doped defective anatase TiO₂ (101) surface: A density functional theory study*. *Surface Science*, 730, 122247.
- Sood, S., Umar, A., Mehta, S.K., KansaL, S.K. (2015). *Highly effective Fe-doped TiO₂ nanoparticles photocatalysts for visible light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds*. *Journal of Colloid and Interface Science* 450:213–223.
- Spoiala, A., Ilie, C.-I., Dolete, G., Croitoru, A.-M., Surdu, V.-A., & Trusca, R.-D. (2022). *Preparation and Characterization of Chitosan/TiO₂ Composite Membranes as Adsorbent Materials for Water Purification*. *Membranes*, 12(8), 804-829. doi:<https://doi.org/10.3390/membranes12080804>
- Srivastava, A., Shukla, S., Jangid, N. K., Srivastava, M., & Vishwakarma, R. (2022). *World of the Dye*. In I. Management Association (Ed.), *Research Anthology on Emerging Techniques in Environmental Remediation* (pp. 493-507). IGI Global Scientific Publishing. <https://doi.org/10.4018/978-1-6684-3714-8.ch026>
- Sui, Y., Zeng, J., Shi, Z., Lu, S., Zhang, X., Wang, B., ... & Wu, L. (2022). *Superior sodium storage in anatase/bronze TiO₂ nanofibers through surface phosphorylation*. *Applied Surface Science*, 606, 154982.
- Szymańska, E., & Winnicka, K. (2015). *Stability of chitosan—a challenge for pharmaceutical and biomedical applications*. *Marine drugs*, 13(4), 1819-1846.
- T. Oki, (2013). *The Hydrologic Cycles and Global Circulation*.
- Taheri, M., Ghiaci, M., & Shchukarev, A. (2018). *Cross-linked chitosan with a dicationic ionic liquid as a recyclable biopolymer-supported catalyst for cycloaddition of carbon dioxide with epoxides into cyclic carbonates*. *New Journal of Chemistry*, 42(1), 587-597.
- Tambe, V., Desai, N., Rajpoot, K., & Tekade, R. K. (2021). *Organ-on-a-chip-based physiologically relevant pharmacokinetic models*. In *Biopharmaceutics and Pharmacokinetics Considerations* (pp. 643-673). Academic Press.
- Tang R., Chen M. J., Ding G. D., Chen X. J., Han X. M., Zhou K., Chen L. M., Xia L. M., Tian Y., Wang X. R. (2013). *Associations of prenatal exposure to phenols with birth outcomes*. *Environmental Pollution*. 178, 115-120.
- Tang, C. W., Zhen, J. W., Wu, R. C., Ou, P. Y., Wang, C. C., & Wang, C. B. (2020). *Study on toluene adsorption and desorption performance on nanostructured manganese dioxide-coated quartz crystal microbalance*. *Materials Letters*, 273, 127942.
- Tang, W. J., Zhang, J. X., Wen, M. L., Wei, Y., Tang, T. T., Yang, T. T., ... & An, M. W. (2023). *Preparation of polyvinyl alcohol/chitosan nanofibrous films incorporating graphene oxide and lanthanum chloride by electrospinning method for potential photothermal and chemical synergistic antibacterial applications in wound dressings*. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 148, 106162.
- Taspika, M., R., D. D., Mahardika, M., Sugiarti, E., & Abral, H. (2020). *Influence of TiO₂/Ag particles on the properties of chitosan film*. *Advances. Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 9. doi:10.1088/2043-6254/ab790e

Thilagam, H., Gopalakrishnan, S., 2022. *Environmental deterioration due to existing and emerging persistent organic pollutants: an overview*. In: Vasanthy, M., Sivasankar, V., Sunitha, T.G. (Eds.), *Organic Pollutants. Emerging Contaminants and Associated Treatment Technologies*. Springer, Cham, pp. 59–89. https://doi.org/10.1007/978-3-030-72441-2_3

Tran, N., Reinhard, M., Yew-Hoong GIN, K., (2018). *Occurrence and Fate of Emerging Contaminants in Municipal Wastewater Treatment Plants from Different Geographical Regions-A Review*, vol. 133. Water Research, pp. 182–207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>. ISSN 0043-1354

Triyana, K., Sembiring, A., Rianjanu, A., Hidayat, S. N., Riowirawan, R., Julian, T., & Roto, R. (2018). *Chitosan-based quartz crystal microbalance for alcohol sensing*. Electronics, 7(9), 181

Tsaih, M. L. AND Chen R. H. (2003). *Effect of Degree of Deacetylation of chitosan on the Kinetics of Ultrasonic Degradation of Chitosan*. Journal of Applied Polymer Science. 90(13): 3526-3531.

Tsaih, M. L., & Chen, R. H. (2003). *The effect of reaction time and temperature during heterogenous alkali deacetylation on degree of deacetylation and molecular weight of resulting chitosan*. Journal of applied polymer science, 88(13), 2917-2923.

Udayakumar, G. P., Muthusamy, S., Selvaganesh, B., Sivarajasekar, N., Rambabu, K., Sivamani, S., ... & Hosseini-Bandegharai, A. (2021). *Ecofriendly biopolymers and composites: Preparation and their applications in water-treatment*. Biotechnology Advances, 52, 107815.

Ullah, K., Sohail, M., Murtaza, G., & Khan, S. A. (2019). *Natural and synthetic materials based cmch/PVA hydrogels for oxaliplatin delivery: Fabrication, characterization, in-vitro and in-vivo safety profiling*. International journal of biological macromolecules, 122, 538-548.

UNEP (2019). *Fresh Water for the future*.

Unnikrishnan, G., Joy, A., Megha, M., Thomas, J., Haris, M., Kolanthai, E., & Muthuswamy, S. (2024). *Preparation and characterizations of antibacterial and electroactive polymeric composites for wound healing applications*. Polymer Composites, 45(1), 267-285.

USGS (2013) *El ciclo del agua*.

V. K. Thakur & M. K. Thakur (2014). *Processing and characterization of natural cellulose fibers thermoset polymer composites*. Carbohydrate Polymers, vol. 109, pp. 102– 117.

Venkataprasanna, K. S., Prakash, J., Vignesh, S., Bharath, G., Venkatesan, M., Banat, F., ... & Venkatasubbu, G. D. (2020). *Fabrication of Chitosan/PVA/GO/CuO patch for potential wound healing application*. International journal of biological macromolecules, 143, 744-762.

Wu, T., Zheng, H., Kou, Y., Su, X., Kadasala, N. R., Gao, M., ... & Yang, J. (2021). *Self-sustainable and recyclable ternary Au@ Cu₂O–Ag nanocomposites: application in ultrasensitive SERS detection and highly efficient photocatalysis of organic dyes under visible light*. Microsystems & nanoengineering, 7(1), 23.

Xiao, G., Su, H., Tan, T. (2015). *Synthesis of core-shell bioaffinity chitosan-TiO₂ composite and its environmental applications*. Journal of Hazardous Materials 283: 888-896.

Xie, D. F., Martino, V. P., Sangwan, P., Way, C., Cash, G. A., Pollet, E., & Avérous, L. (2013). *Elaboration and properties of plasticised chitosan-based exfoliated nano-biocomposites*. Polymer, 54(14), 3654-3662.

Xu, L., Xu, X., Xu, Y., Mingyuan, H., & Li, Y. (2023). *Release mechanism of UV responded chitosan-decorated TiO₂ microcapsules: Regulation of humidity*. Food Chemistry, 433, 1-36. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.137170>

Yaghobi, N., & Hormozi, F. (2010). *Multistage deacetylation of chitin: Kinetics study*. Carbohydrate Polymers, 81(4), 892-896.

Yang, Y., Ma, Z., Xu, L., Wang, H., Fu, N. (2016). *Preparation of reduced graphene oxide/meso-TiO₂/AuNPs ternary composites and their visible-light-induced photocatalytic degradation n of methylene blue*. Applied Surface Science 369: 576–583.

Zhang, B., Wang, H., Luo, J., Liu, S., & Tian, Y. (2023). *Anatase W-doped TiO₂ nanocrystals with improved Mg²⁺-excited electrochromic properties*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 930, 117159.

Zhang, W., Chen, J., Chen, Y., Xia, W., Xiong, Y. L., & Wang, H. (2016). *Enhanced physicochemical properties of chitosan/whey protein isolate composite film by sodium laurate-modified TiO₂ nanoparticles*. Carbohydrate polymers, 138, 59-65.

Zhang, W., Khan, A., Ezati, P., Priyadarshi, R., Sani, M. A., Rathod, N. B., ... & Rhim, J. W. (2024). *Advances in sustainable food packaging applications of chitosan/polyvinyl alcohol blend films*. Food Chemistry, 138506.

Zhang, X., Liu, Y., Yong, H., Qin, Y., Liu, J., & Liu, J. (2019). *Development of multifunctional food packaging films based on chitosan, TiO₂ nanoparticles and anthocyanin-rich black plum peel extract*. Food hydrocolloids, 94, 80-92.

Zhang, X., Xiao, G., Wang, Y., Zhao, Y., Su, H., & Tan, T. (2017). *Preparation of chitosan-TiO₂ composite film with efficient antimicrobial activities under visible light for food packaging applications*. Carbohydrate Polymers, 169, 101-107.

Zhu, H., Huang, C., Chen, Y., Lu, Z., Zhou, H., Chen, C., ... & Jin, M. (2016). *Quantitative Determination of Four Azo Dyes in Rat Plasma with Solid-Phase Extraction and UFLC–MS-MS Analysis: Application to a Pharmacokinetic Study*. Journal of chromatographic science, 54(9), 1522-1531.

Zhu, H., Jiang, R., Fu, Y., Guan, Y., Yao, J., Xiao, L., Zeng, G. (2012). *Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation*. Desalination 286: 41–48.

Zubieta, C., Messina, P., Luengo, C., Dennehy, M., pieroni, O., Schulz, P. (2008). *Reactive dyes remotion by porous TiO₂-chitosan materials*. Journal of Hazardous Materials 152: 765-777.

7. ANEXOS

Análisis estadístico de varianza (ANOVA) y prueba de comparación de medias utilizando el método:

Hipótesis nula	Todas las medias son iguales
Hipótesis alterna	No todas las medias son iguales
Nivel de significancia	$\alpha = 0.05$

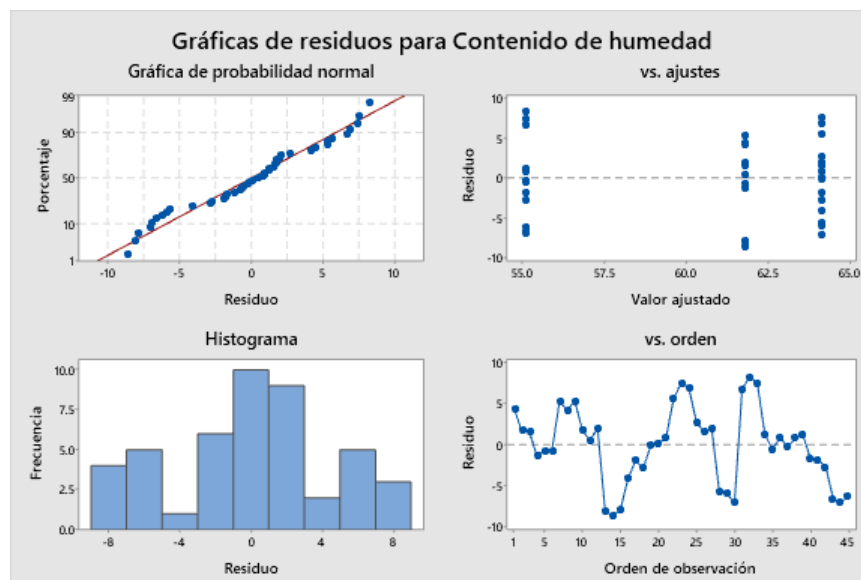
Se presupuso igualdad de varianzas para el análisis.

1. Contenido de humedad

1.1 ANOVA de un solo factor: Contenido de humedad vs. Concentración de Qt

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Concentración Qt	2	667.6	333.81	14.99	0.000
Error	42	935.3	22.27		
Total	44	1602.9			

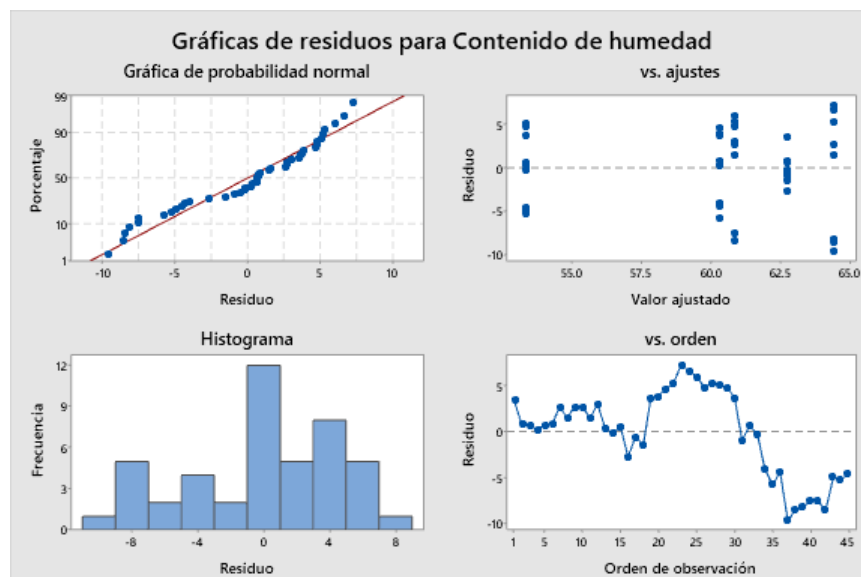
1.2 Gráficas de residuos para contenido de humedad



1.3 ANOVA de un solo factor: Contenido de humedad vs. Concentración de ácido

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Concentración ácido	4	650.1	162.53	6.82	0.000
Error	40	952.8	23.82		
Total	44	1602.9			

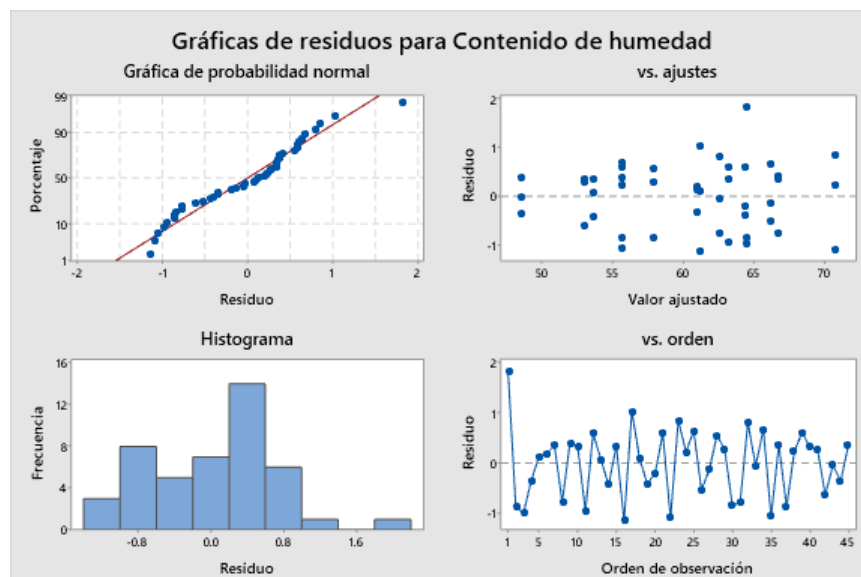
1.4 Gráficas de residuos para contenido de humedad



1.5 Modelo lineal general: Contenido de humedad vs. Concentración de Qt, Concentración de ácido

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Concentración Qt	2	667.62	333.810	511.01	0.000
Concentración ácido	4	650.14	162.535	248.81	0.000
Concentración Qt*Concentración ácido	8	265.59	33.199	50.82	0.000
Error	30	19.60	0.653		
Total	44	1602.94			

1.6 Gráficas de residuos para concentración de humedad

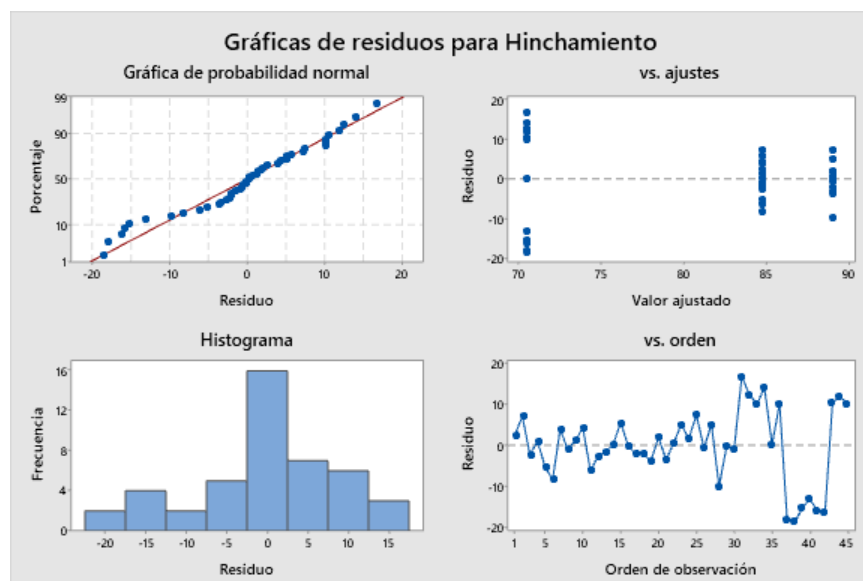


2. Hinchamiento

2.1 ANOVA de un solo factor: Hinchamiento vs. Concentración de Qt

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Concentración Qt	2	2860	1430.13	17.95	0.000
Error	42	3347	79.69		
Total	44	6207			

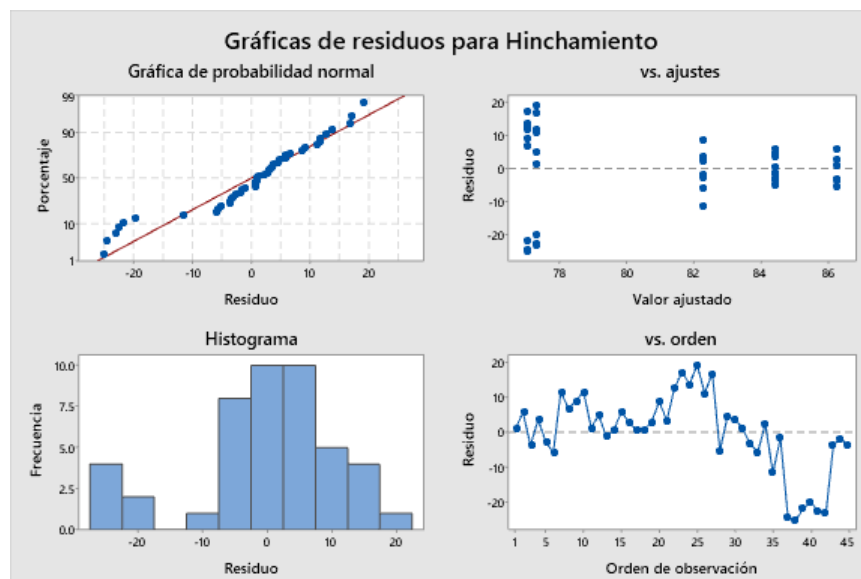
2.2 Gráficas de residuos para hinchamiento



2.3 ANOVA de un solo factor: Hinchamiento vs. Concentración de ácido

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Concentración ácido	4	624.5	156.1	1.12	0.361
Error	40	5582.6	139.6		
Total	44	6207.2			

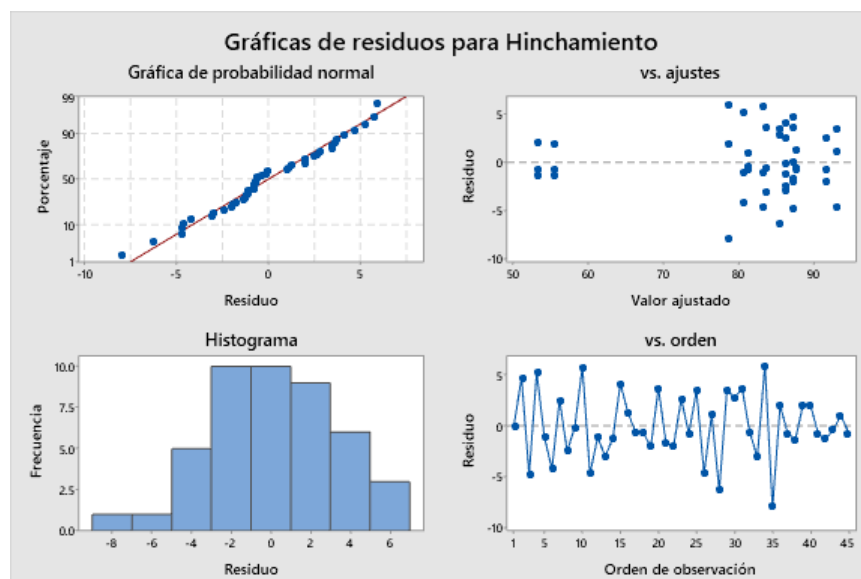
2.4 Gráficas de residuos para hinchamiento



2.5 Modelo lineal general: Hinchamiento vs. Concentración de Qt, Concentración de ácido

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Concentración Qt	2	2860.3	1430.13	93.45	0.000
Concentración ácido	4	624.5	156.14	10.20	0.000
Concentración Qt*Concentración ácido	8	2263.3	282.91	18.49	0.000
Error	30	459.1	15.30		
Total	44	6207.2			

2.6 Gráficas de residuos para concentración de humedad



3 Solubilidad

3.1 ANOVA de un solo factor: Solubilidad vs. Concentración de Qt

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Concentración Qt	2	89.98	44.988	37.19	0.000
Error	42	50.81	1.210		
Total	44	140.79			

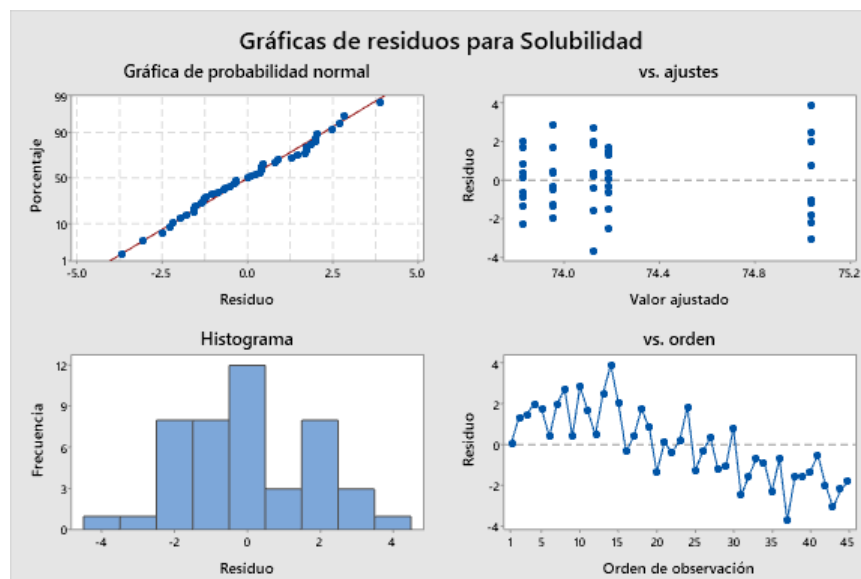
3.2 Gráficas de residuos para solubilidad



3.3 ANOVA de un solo factor: Solubilidad vs. Concentración de ácido

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Concentración ácido	4	8.236	2.059	0.62	0.650
Error	40	132.552	3.314		
Total	44	140.788			

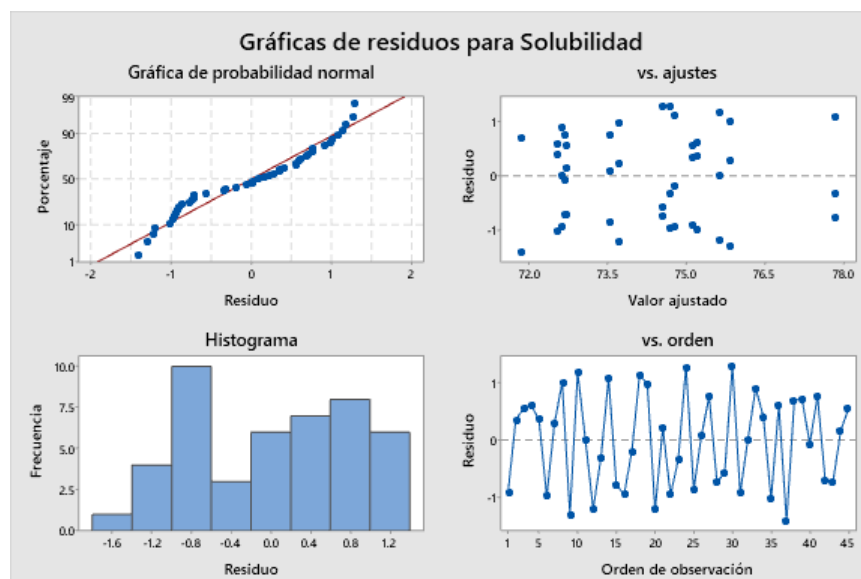
3.4 Gráficas de residuos para solubilidad



3.5 Modelo lineal general: Solubilidad vs. Concentración de Qt, Concentración de ácido

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Concentración Qt	2	89.977	44.9885	45.12	0.000
Concentración ácido	4	8.236	2.0591	2.07	0.110
Concentración Qt*Concentración ácido	8	12.661	1.5827	1.59	0.170
Error	30	29.914	0.9971		
Total	44	140.788			

3.6 Gráficas de residuos para concentración de solubilidad

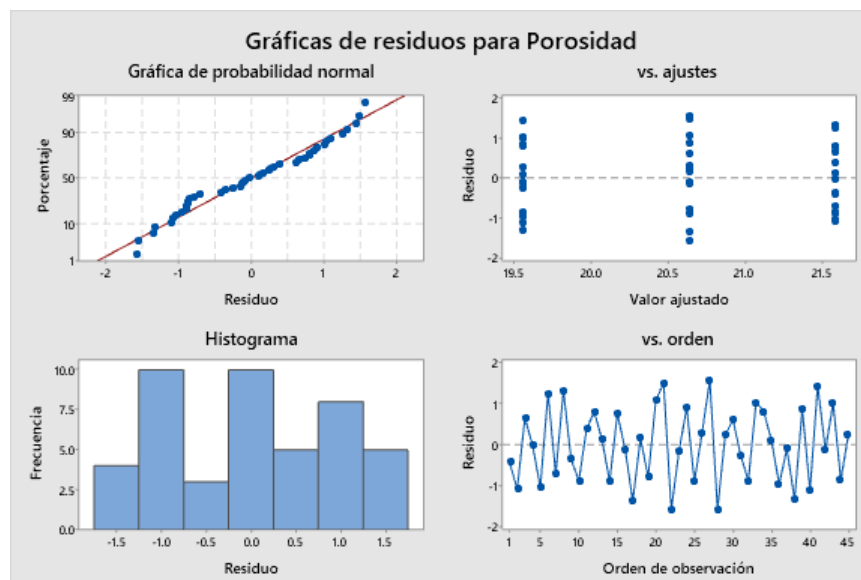


4 Porosidad

4.1 ANOVA de un solo factor: Porosidad vs. Concentración de Qt

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Concentración Qt	2	31.54	15.7692	18.18	0.000
Error	42	36.43	0.8674		
Total	44	67.97			

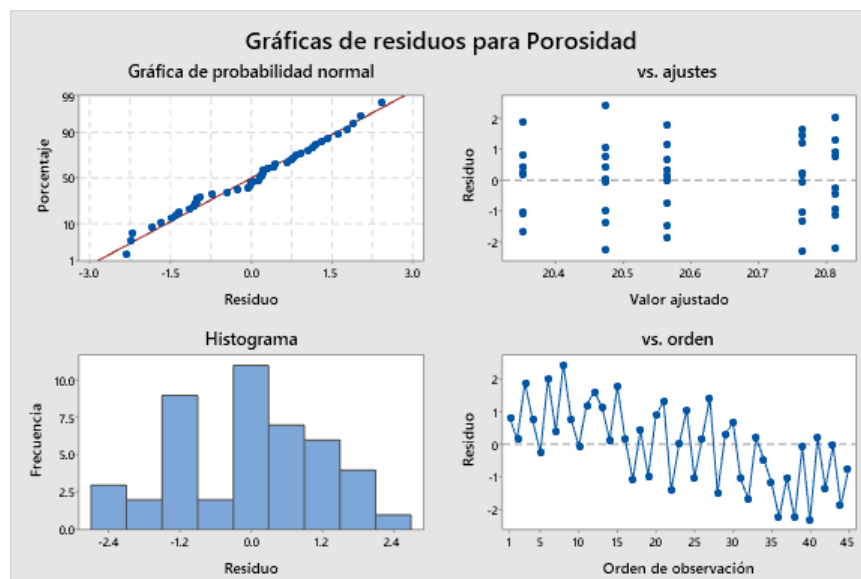
4.2 Gráficas de residuos para porosidad



4.3 ANOVA de un solo factor: Porosidad vs. Concentración de ácido

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Concentración ácido	4	1.384	0.3460	0.21	0.933
Error	40	66.586	1.6647		
Total	44	67.970			

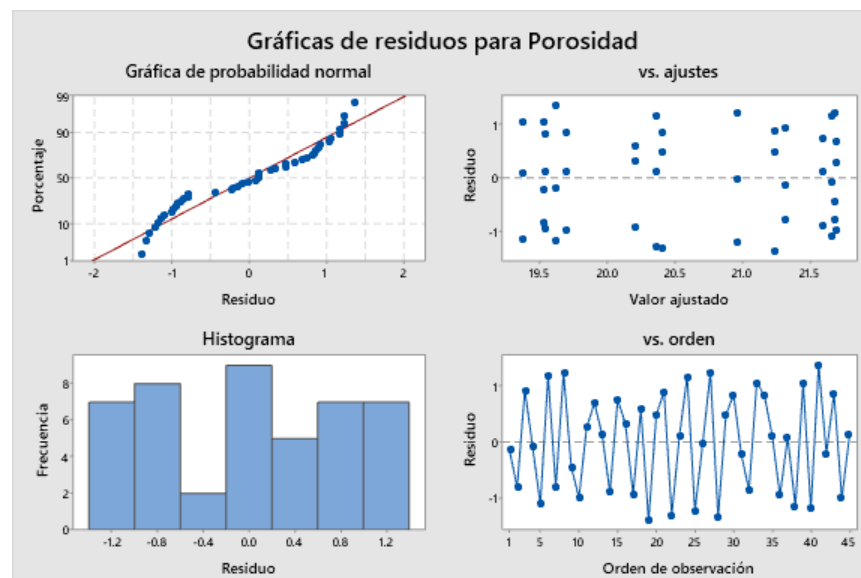
4.4 Gráficas de residuos para porosidad



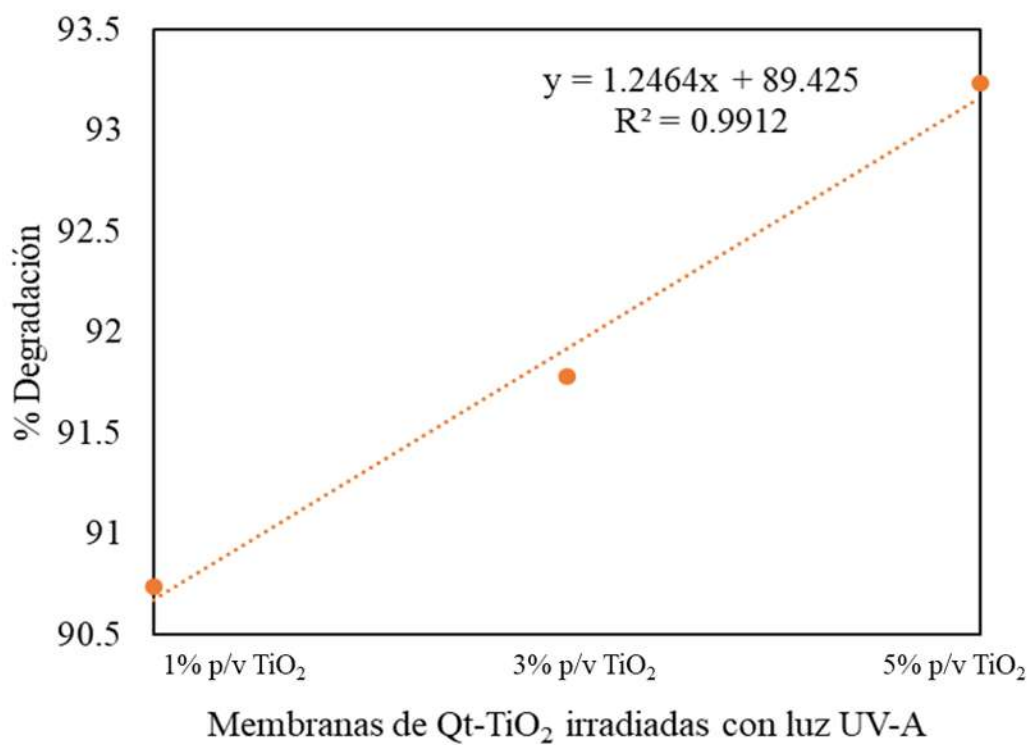
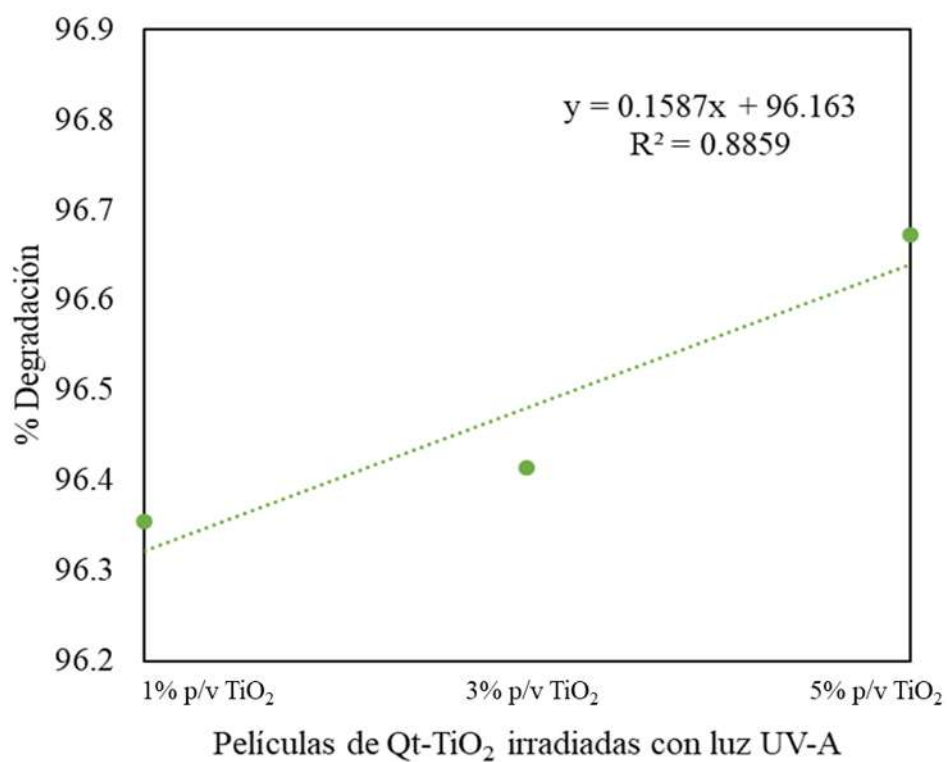
4.5 Modelo lineal general: Porosidad vs. Concentración de Qt, Concentración de ácido

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Concentración Qt	2	31.538	15.7692	14.09	0.000
Concentración ácido	4	1.384	0.3460	0.31	0.870
Concentración Qt*Concentración ácido	8	1.472	0.1840	0.16	0.994
Error	30	33.576	1.1192		
Total	44	67.970			

4.6 Gráficas de residuos para porosidad



Estimación lineal de degradación de NM de películas y membranas de Qt-TiO₂ irradiadas con luz UV-A



18% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para sa...

Filtrado desde el informe

- Bibliografía

Fuentes principales

- 17%  Fuentes de Internet
- 8%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

No se han detectado manipulaciones de texto sospechosas.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

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	Síntesis y estudio de un material híbrido quitosano-nanoesferas de TiO_2 para remover naranja de metilo en medio acuoso acoplado procesos de fotocatalisis heterogénea	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Oscar Rendon Heredia	1719011b@umich.mx
Director	Salomón Ramiro Vásquez García	salomon.vasquez@umich.mx
Codirector	Nelly Flores Ramírez	nelly.flores@umich.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	Sí	Coherencia de información

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	No	
Traducción a otra lengua	No	
Revisión y corrección de estilo	No	
Análisis de datos	No	
Búsqueda y organización de información	No	
Formateo de las referencias bibliográficas	No	
Generación de contenido multimedia	No	
Otro	No	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Oscar Rendon Heredia
Lugar y fecha	12 de febrero de 2025, Morelia, Michoacán, México.