



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

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

**DISEÑO DE MATERIALES NANOCOMPUESTOS BASE
QUITOSANO Y SUS POTENCIALES APLICACIONES EN
ENERGÍA**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS
APLICADAS**

JOSUE ABRAHAM LARA ZAVALA

ASESOR

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS

CO-ASESOR

DRA. ESTELA SARMIENTO BUSTOS

CUERNAVACA, MORELOS

DICIEMBRE, 2022

Cuernavaca, Morelos, 22 de marzo de 2022.

DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: Diseño de materiales nanocompuestos base quitosano y sus potenciales aplicaciones en energía, que presenta el alumno **Josué Abraham Lara Zavala**, para obtener el título de **Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente
Por una humanidad culta

DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN

DRA. MARISOL GUIZADO RODRÍGUEZ

DRA. ALBANELLY SOTO QUINTERO

DRA. ESTELA SARMIENTO BUSTOS

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS

Se adiciona efirma UAEM



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

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

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

Sello electrónico

JORGE URUCHURTU CHAVARIN | Fecha:2022-03-22 13:12:58 | Firmante

UIN5x6GM/KWzaPZEp6lisS8Ogu9kr1mPA1mNwuGRr+JSGeYJO7P6iHUWWCmWdPj/OXrOXd+agr/DbRrgdwLhfAcra9ZOuAzTrrf5nHg8a6Kwbkp1aQOJirfniNYUffFkBy38Agl9xOVRKku6S87ltsrtsVhX5RyXwKYI4Lc1Wp96NYuW6gwU1SAH5HlxwGJRmcb6IZtxDablTIWxn3iCNja4zk0yOg3x/0t81oKH5V8NKWPFw3KBgrATvAmziddwtliqFvEU2kn5DHgVA96P/78WUJ3L+8oqi0rOYBRx5li861Yq9X0VXIzdl4efnEzHMmqRMB4PaqX2B3cG0ZQ==

ALBANELLY SOTO QUINTERO | Fecha:2022-03-22 13:28:11 | Firmante

BsR8u9vgAuDQb8jbl9nKtZxgHnQmVg/XixyCUZJJE6TCGFkXtFj2NtEb3naYPsK4NQ/Fwz8qQ8I1O8aZaWQ15NK8EWHMw9zKmCnQo5MwQEZ+ewTcdDs1X0z+075t3u2lkc254CB0Zm40lADfTuf1pNgdVzEvPRPND3ahieG11+NYER7fqABMjKNCpftHqo0pNLEvdKETZojK2JKhe7rmVJoYY9003lkzsq5EhdFX7bCyxQMEepo3WfZcgXskso/tpA6zljA6zqj0Jh6sGs9ami7atRaD72T0bLv3bTfEa4ZcLnmqoYzUqYOUN1bwRaMbljeEov/fxaMMRu4hr6w==

ESTELA SARMIENTO BUSTOS | Fecha:2022-03-25 09:05:58 | Firmante

eixm5UWk781BRj8odihOCGLTibRCeOez9FEtUBhWINqBxkj7+kwHEqqeHlfWzq6bhbn5bqWsb6w/OTVYmZ2yF/ke9geOEibsl6LVbiJgWtLpdcpfQ2Cmtf5WHq9JvZlpK3mGqYUS4rNiQlrah4B93CDWYr9c+IIU/3xwFW54+qljQViV8nMRFQNAumgMkmM2wwK9eQ9aDBb1cqvxmvrwb6zY6e0aYdZPjGdGkVcFzIDT3BbbUQ9jPmj64V62uZZRJZrKIIOHvFv6z/oa6MUg2CryfAs9JNtmJ5qtirGr4bu+LPLCnmWqdDgdTeXDKk1qubnGRBBKIMzrDSv==

MARISOL GUIZADO RODRIGUEZ | Fecha:2022-12-05 13:02:04 | Firmante

MoHw9lUcc3cNnv3fFej/vf5XuBzOHh/11507JAAG0tHgfFwv6gfCgtN1483gBc6743PiRuOyGg9fWGHqoz3A+cAl8733T8T9AadyDiuYg3ZVFzjNfHtDshTkXBI44ld0iN7NKYMW/2lwgZYENcmfQGRrez2RpV0uExFa2DoaecBAAdS1bkJA0tv2T6ZiXci2HlxvYt/pGYnjv4oM3J1A1h/bzQzblDUet7S6xulGKNb58jK+Zsdi1DbcSJWsjGghiju1ILOHcRiv7PnOI6JuVellzusOH8zUQPXi9TtwVYtErkYVe8AmErTcdBDGhkyBEs2pW20SX+Z84+4iKHRJeeg==

ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS | Fecha:2022-12-05 13:40:08 | Firmante

hgfk3aayj2LAp0G8XpjsOojM+o/I2IY1trDmokmu9s4+dVqa2wHgf2CTaeFPZINCB6zpOxc3KvYnZ784x/oNGk/05+5Co5Rst8vj7Clw9snDAuteVacchrcCvblGXb8oye7vMBW8boaYLOtYlgSwqH6yADNhob+14vauh1yIkPRKIMURnnRqOsLhIEnt0uJZH5/0Q8nP1c1DGZx824ygX8W2l2gPyeFs/6heqOXQsHI3+RgDsG9QPidSrE4BEp3fR4Kq9iiCXgCIAX7yub66+6ITh2A6RTT7hUDYCOvKLIbBG4S5/Brpsg7XI6O/N0SEVwbQ4Zxv0ScaEe6tyg==

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



inp4TQzFU

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/fQW9tREPIlvkmrlIqo9NLDMdHhZsSe0Z>





Resumen

Se estudiaron los parámetros de extracción de quitina y quitosano a partir de desechos restauranteros por el método termoquímico, con el fin de obtener un quitosano altamente soluble que pudiese ser electrohilado y estabilizado mecánicamente con nylon 6,6, adicionalmente se sintetizaron partículas de óxido de zinc con el objeto de formar de membranas electrolíticas fabricadas por electrohilado. Los materiales obtenidos fueron caracterizados con técnicas espectroscópicas como infrarrojo con transformada de Fourier, ultravioleta visible, energía dispersiva y voltamperometría cíclica. Los análisis morfológicos se llevaron a cabo por microscopia electrónica de barrido, mientras que los químicos por medio de valoración potenciométrica e impedancia. Se obtuvieron nanocompuestos base quitosano con potenciales aplicaciones en energía.



Abstract

The extraction parameters of chitin and chitosan were studied from restoration wastes by the thermochemical method, in order to obtain a highly soluble chitosan that could be electrospun and mechanically stabilized with nylon 6,6; additionally, zinc oxide particles were synthesized in order to form electrolytic membranes manufactured by electrospinning. The obtained materials were characterized with spectroscopic techniques such as Fourier transform infrared, ultraviolet visible, energy dispersive and cyclic voltammetry. Morphological analyses were carried out by scanning electron microscopy, while chemical analyses were performed by potentiometric and impedance titration. Chitosan-based nanocomposites with potential energy applications were obtained.



Agradecimientos

-De corazón, palabra y pensamiento-

-Al centro de investigación en ingeniería y ciencias aplicadas (CIICAp) por su apoyo en el desarrollo de esta tesis-

-A la Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos por su enorme paciencia y apoyo incondicional en la dirección de esta tesis-

-Al Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín por su amabilidad y comprensión, porque siempre me brindo su apoyo hasta el final-

-A la Dra. Estela Sarmiento Bustos, quien más que nadie siempre estuvo ahí desde que empecé este camino y hasta el final, siempre me brindo su apoyo incondicional en más de un sentido y jamás lo voy a olvidar-

-A la Dra. Manuela Calixto y Dra. Adriana Reyes que sé siempre estuvieron ahí para ayudarme-

-Al Dr. René Guardian por las micrografías de SEM y DRX-

-Mi agradecimiento a mis amigos del CIICAp porque con ellos la vida fue buena, fue más fácil y sobre todo divertida-

-Mi profundo agradecimiento a mi familia porque nunca me dejaron caer-

-Por último, quisiera agradecer a todos los profesores que tuve en el instituto y aunque algunos ya no están, siempre los llevare conmigo-



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Dedicatoria

- A mi familia que ya no está conmigo físicamente, que me enseñaron mucho de la vida y que siempre recuerdo con alegría-
- A mi hermana que siempre ha sido una luz en mi vida-
- A mis padres porque mucho de ellos vive en mi-
- A Lizbeth Albarrán por su amor, apoyo, confianza, consejos y palabras de aliento-



Índice

Resumen	
Abstract	
Agradecimientos	
Dedicatoria	
Índice de tablas	
Índice de figuras	
Capítulo I: Antecedentes	1
1.2 Planteamiento del problema	4
1.3 Hipótesis	5
1.4 Objetivos	5
1.4.1 Objetivo general.....	5
1.4.2 Objetivos específicos	5
Capítulo II: Marco teórico	6
2. Quitina.....	6
2.1 Quitosano.....	8
2.1.1 Desacetilación química	9
2.2 Métodos de caracterización para quitosanos	11
2.2.1 Espectroscopia infrarroja	11
2.2.2 Valoración potenciométrica.....	13
2.2.3 Difracción de rayos x	15
2.2.4 Microscopia electrónica de barrido	16
2.2.5 Espectroscopia ultravioleta-visible	17



2.3 Aplicaciones del quitosano.....	18
2.3.1 Aplicaciones biológicas.....	19
2.3.2 Aplicaciones en energía.....	20
2.3.3 Técnicas de caracterización para quitosanos en aplicaciones energéticas.	21
2.3.3.3 Ruido electroquímico	27
2.4 Electrohilado	28
2.5 Nylon 6,6.....	31
2.6 Óxido de Zinc.....	33
2.6.1 Síntesis verde de partículas de óxido de zinc.....	34
2.6.2 Mecanismo para la formación de partículas de óxido de zinc por síntesis verde.....	37
2.7 Caracterización de partículas de óxido de zinc.....	38
2.7.1 Espectro infrarrojo de las partículas de óxido de zinc.....	38
2.7.2 Propiedades ópticas -Espectroscopia UV-Visible característica del óxido de zinc.	39
2.7.3 Difracción de rayos X.....	39
Capítulo III: Desarrollo experimental	41
3.1 Obtención de quitosano a partir de cáscaras de camarón provenientes de residuos restauranteros	41
3.1.2 Recolección	41
3.1.3 Despigmentación.	42
3.1.4 Desmineralización.....	44
3.1.5 Desproteínización	44
3.1.6 Desacetilación parcial	45
3.2 Obtención de partículas de óxido de zinc por síntesis verde.	46



3.3 Obtención de fibras nylon-quitosano-óxido de zinc.....	48
3.4 Equipo y material usado para la caracterización.....	51
Capítulo IV: Resultados.....	53
4.1 Caracterización de quitosano.....	53
4.1.1 Solubilidad y morfología.....	53
4.1.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.	55
4.1.3 Difracción de rayos X.....	57
4.1.4 Valoración potenciométrica.....	58
4.2 Caracterización de partículas de óxido de zinc.....	60
4.2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.....	60
4.2.2 Difracción de rayos X.....	61
4.2.3 Espectroscopia ultravioleta visible.....	62
4.2.4 Microscopia electrónica de barrido.....	63
4.3 Nylon 6,6 Caracterización.....	66
4.4. Caracterización de nanofibras de nylon-quitosano-óxido de zinc.	67
4.4.1 Microscopia electrónica de barrido.....	67
4.4.2 Espectroscopia infrarroja del compuesto nylon -quitosano-óxido de zinc.	69
4.4.3 Pruebas electroquímicas.	72
4.4.4 Ruido electroquímico.	74
Capítulo V: Conclusiones.....	79
Recomendaciones.....	81
Referencias.....	82



Índice de tablas

Tabla 1 Parámetros de fabricación que tienen influencia en la producción de fibras.	29
Tabla 2 Soluciones nylon-quitosano.....	50
Tabla 3 Valoración potenciométrica	59
Tabla 4 partículas de óxido de zinc, análisis elemental.....	64

Índice de figuras

Figura 1 Estructura química de la quitina.	6
Figura 2 Principales fuentes de quitina en la naturaleza	7
Figura 3 Estructura primaria de la quitina y quitosano.	8
Figura 4 Proceso de obtención de quitosanos mediante desacetilación química..	11
Figura 5 Espectro infrarrojo característico del quitosano (Fernandes Queiroz M, 2015)	13
Figura 6 Representación gráfica de una valoración potenciométrica.	14
Figura 7 Típico patrón de difracción de rayos X para quitosanos.....	16
Figura 8 Microscopia característica de un quitosano (Subhani Bandara, 2018) ...	17
Figura 9 Espectro UV-Visible para un quitosano convencional (línea marrón “CS”) (A.A. Menazea, 2020).	18
Figura 10 Quitosano fosforilado	19
Figura 11 Arreglo instrumental para efectuar la impedancia electroquímica.	22
Figura 12 Señal utilizada en voltamperometría cíclica.	25
Figura 13 Ejemplo de un voltamograma cíclico.....	26
Figura 14 Fluctuaciones en el tiempo (Quintero, 2011).....	27
Figura 15 Representación gráfica de un equipo de electrohilado.....	29
Figura 16 Nylon 6,6.	32
Figura 17 FTIR del nylon 6,6 (Nor Khorihha Eliysa Mohd Khor, 2020).....	32
Figura 18 a) Flores, b) Barras, c-d) Alambres (Kołodziejczak & Jesionowski, 2014)	34
Figura 19 Síntesis verde para la obtención partículas de óxido de zinc.....	36
Figura 20 Espectro característico infrarrojo del óxido de zinc.	38
Figura 21 Espectro característico UV-visible para ZnO (Juan Estrada-Urbina, 2018).	39
Figura 22 Patrón de rayos x características del óxido de zinc (A Khorsand Zak, 2011).	40



Figura 23 Litopenaeus vannamei.	41
Figura 24 Exoesqueletos de litopenaeus vannamei.	42
Figura 25 Exoesqueletos de camarón en una solución de etanol al 85%.	43
Figura 26 Exoesqueleto de camarón completamente limpio.	43
Figura 27 Exoesqueletos de camarón pulverizados.	44
Figura 28 Desmineralizado.	44
Figura 29 Desproteínización.	45
Figura 30 Quitina.	45
Figura 31 Quitosano.	45
Figura 32 Coriandrum sativum	46
Figura 33 Extracto de coriandrum sativum	46
Figura 34 Color característico de una solución de ZnO.	47
Figura 35 Partículas de ZnO	47
Figura 36 Equipo de electrohilado.	48
Figura 37 Condiciones de electrohilado para nylon 6,6.	49
Figura 38 Electrodo con partículas de óxido de zinc.	51
Figura 39 Equipo para la caracterización de compuestos nylon, quitosano, óxido de zinc.	52
Figura 40 Quitosano, microscopia electrónica de barrido.	53
Figura 41 Quitosano disuelto en vinagre blanco y de manzana.	54
Figura 42 Quitosano disuelto en ácido acético glacial.	54
Figura 43 a) Cáscara de camarón, b) Quitina Sigma Aldrich, c) Quitina, d) Quitina desproteínizada, e) Quitosano.	55
Figura 44 Quitosano obtenido vs Quitosano comercial (Moacir Fernandes Queiroz, 2015)	56
Figura 45 Patrón de difracción de rayos X, para el quitosano obtenido vs patrón de referencia (Dey, 2016).	58
Figura 46 Curva de titulación pH para quitosano.	59
Figura 47 Curva de titulación del quitosano, primera derivada.	60
Figura 48 Espectro infrarrojo de las partículas de óxido de zinc.	61



Figura 49 Difractograma de las partículas de óxido de zinc obtenido vs referencia (A Khorsand Zak, 2011)	62
Figura 50 Espectroscopia UV-Vis de las partículas de óxido de zinc obtenido vs espectro referencia (Juan Estrada-Urbina, 2018).....	62
Figura 51 Morfología de las partículas de óxido de zinc	63
Figura 52 diámetro promedio de las partículas de óxido de zinc.....	64
Figura 53 Espectroscopia de energía dispersiva, partículas de óxido de zinc.	65
Figura 54 EDS, partículas de óxido de zinc.....	65
Figura 55 Micrografía de las fibras obtenidas por electrohilado.	67
Figura 56 Espesor promedio de las fibras nylon-quitosano-óxido de zinc.....	68
Figura 57 Análisis elemental del compuesto nylon, quitosano, óxido de zinc.	69
Figura 58 a) Nylon 6,6 b) ZnO, c) Quitosano.....	70
Figura 59 Fibras compuestas de nylon, quitosano y óxido de zinc. a) Nylon 6,6 - ZnO, b) N-Quitosano 5%-ZnO, c) N-Quitosano 10% -ZnO, d) N- Quitosano 15%-ZnO y e) N-Quitosano 20%-ZnO	70
Figura 60 Interacción, nylon 6,6-quitosano	72
Figura 61 Voltametría cíclica, compuesto nylon-quitosano 5%-óxido de zinc, velocidad de barrido.	74
Figura 62 Acero al carbón (blanco).	¡Error! Marcador no definido.
Figura 63 Nanofibras de nylon 6,6	¡Error! Marcador no definido.
Figura 64 Compuesto nylon 6,6+ZnO	¡Error! Marcador no definido.
Figura 65 Compuesto nylon 6,6/ZnO/Quitosano 5%	¡Error! Marcador no definido.
Figura 66 Compuesto nylon 6,6/ZnO/Quitosano 10%	¡Error! Marcador no definido.
Figura 67 Compuesto nylon 6,6/ZnO/Quitosano 15%	¡Error! Marcador no definido.
Figura 68 Compuesto nylon 6,6/ZnO/Quitosano 20%	¡Error! Marcador no definido.
Figura 69 Series de corriente-tiempo de ruido electroquímico .	¡Error! Marcador no definido.
Figura 70 Series de potencial-tiempo de ruido electroquímico.....	76



Figura 71 . Series de resistencia-tiempo de ruido electroquímico 77

Figura 72 Series resistencia eléctrica vs frecuencia, impedancia electroquímica . 78

Capítulo I: Antecedentes

La palabra quitina es una palabra de origen griego que significa “túnica o cubierta”, una palabra que nos dice mucho sobre su función en la naturaleza; la de proteger. La quitina es un homopolisacárido conformado por unidades de N-acetil-D-glucosamina, unidas por enlaces del tipo β , mayormente presente en el exoesqueleto de los artrópodos.

Los artrópodos son la familia más numerosa y diversa del mundo animal, pues está conformada por insectos, arácnidos y crustáceos, debido a esto se dice que después de la celulosa, la quitina es el biopolímero natural más abundante en la corteza terrestre (Sherin M. Joseph, 2021).

La función natural de la quitina es de carácter estructural, pues se encuentra en forma de microfibras cristalinas que dan sostén y dureza los organismos que la poseen (Crini, 2019). Hasta ahora las principales fuentes comerciales de quitina son los caparazones de cangrejos y camarones. Es importante mencionar que el interés por la quitina surge a cuenta de que en nuestro país el camarón se produce al punto que somos considerados como uno de los principales productores a nivel mundial (CONAPESCA, 2021). Los camarones forman parte importante de nuestra cultura culinaria, todo el año en toda la república mexicana se consume este crustáceo, sin embargo, se aprovecha poco o nada el exoesqueleto que queda tras haber consumido el contenido cárnico, los residuos suelen tener mala disposición y no solo terminan en basureros, sino que también como agentes potencialmente contaminantes de ríos, lagos, y playas (Cogollo-Herrera K., 2018).

Estos residuos son ricos en quitina, proteínas, minerales y carotenoides que pueden ser extraídos y reaprovechados como materias primas para la fabricación de productos con alto valor agregado, este ejercicio de reaprovechamiento ha tomado

interés en diferentes partes del mundo debido a las propiedades tan interesantes que posee el principal derivado de la quitina, el quitosano.

El quitosano es la forma parcialmente desacetilada de la quitina y debido a esta condición es que sus propiedades funcionales y fisicoquímicas son de amplio interés en la industria cosmética, agrícola, energética, textil y médica (Prasanna S. Bakshi, 2020).

El quitosano se puede obtener por métodos termoquímicos y biotecnológicos, siendo el primero el más ampliamente utilizado por su factibilidad a nivel laboratorio e industrial, pues no requiere de equipos especializados y su materia prima proviene de los desechos de la industria camaronera (Hakima El Knidri, 2018).

Actualmente los quitosanos están en la mira de la nanotecnología y es que cuando los materiales se encuentran dentro de esta escala (0-100 nm) en al menos una de sus dimensiones exhiben propiedades únicas (Rajasree Shanmuganathan, 2019). Son variadas las técnicas en las que se ha estudiado al quitosano en esta escala, una de ellas es la del electrohilado (Katayoon Kalantari, 2019). Electrohilado es una técnica fascinante para la producción de micro y nanofibras poliméricas, mediante este método es posible diseñar materiales ligeros, porosos y con gran área superficial cuya naturaleza puede modularse de forma sencilla y eficiente, es quizá uno de los procesos más versátiles para la obtención de fibras a partir de casi cualquier polímero que pueda disolverse o fundirse (Deng-Guang Yu, 2019).

Las aplicaciones del quitosano en forma de micro y nanofibras han estado centradas en aplicaciones biomédicas y para tratamiento de aguas residuales, sin embargo, recientemente también se le han encontrado prometedoras aplicaciones en el campo de la energía ya que este material suele otorgar la biodegradabilidad a los compuestos (Shivani S. Vedula, 2021).



Cabe hacer énfasis en que los quitosanos por sí mismos tienen ciertas propiedades electrolyticas (Taha Umair Wani, 2021) que suelen ser potenciadas en presencia de partículas metálicas. Es importante mencionar que las propiedades mecánicas de los quitosanos suelen ser débiles por lo que en estado sólido es difícil obtener un compuesto rígido, así que es común encontrarlo en presencia de otros materiales que resuelvan estas deficiencias.

Debido a todo lo mencionado anteriormente es que resulta interesante la búsqueda de posibles aplicaciones en energía de nanocompuestos base quitosano fabricados por el método de electrohilado.



1.2 Planteamiento del problema

Una de las principales fuentes de quitina es la proveniente de la industria camaronera, el interés que hay en particular por los camarones es debido a que es posiblemente el crustáceo más consumido en el mundo, y que posee cantidades importantes de este material en su exoesqueleto. México es uno de los productores más importantes de este crustáceo, lo que se traduce en cantidades residuales importantes de donde se puede obtener este material.

La producción de quitinas y quitosanos en aplicaciones de interés industrial se vuelve relevante ya que los residuos de camarón representan un recurso renovable con alto valor agregado, pues de ellos no solo se puede obtener la quitina sino también proteínas, minerales y carotenoides.

El reaprovechamiento de residuos que suelen ser considerados “basura”, es el inicio hacia una economía circular.

Una forma interesante de emplear estos biopolímeros en aplicaciones útiles para nuestra sociedad es mediante una técnica conocida como electrohilado que permite fabricar fibras de polímeros que pueden ser empleados en diferentes campos, como la medicina, agricultura, cosméticos, alimentos, energía, entre otras.

1.3 Hipótesis

La incorporación de partículas metálicas a un sistema electrohilado base quitosano, afectara sus propiedades fisicoquímicas, ampliando su espectro de aplicación en campos como el energético.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Diseñar compuestos a base de quitosano por medio de la técnica de electrohilado con partículas metálicas y evaluar sus posibles aplicaciones en energía.

1.4.2 Objetivos específicos

- Extraer quitina y quitosano a partir de exoesqueletos de camarón procedentes de residuos restauranteros.
- Diseñar fibras de nylon-quitosano por medio de la técnica de electrohilado.
- Sintetizar partículas de óxido de zinc.
- Estudiar las potenciales aplicaciones energéticas del compuesto nylon-quitosano-óxido de zinc.

Capítulo II: Marco teórico

2. Quitina

La quitina es un homopolisacárido formado por unidades N-acetilglucosamina unidas entre sí por enlaces del tipo β 1,4 (Figura 1).

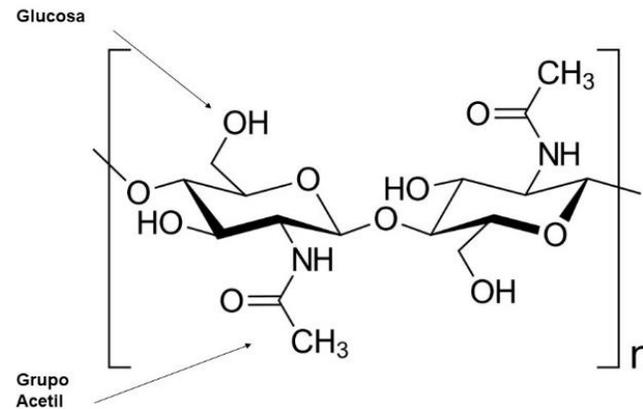


Figura 1 Estructura química de la quitina.

Su función en estado natural es de carácter estructural y se encuentra principalmente en los exoesqueletos de artrópodos, familia constituida principalmente por insectos, arácnidos y crustáceos (Figura 2). Es importante mencionar que la quitina no se encuentra en estado puro, sino que está ligada a otros componentes estructurales como minerales y proteínas que conforman los resistentes exoesqueletos de los organismos que la poseen, por lo que para su obtención es necesario llevar a cabo un proceso de extracción.



Figura 2 Principales fuentes de quitina en la naturaleza

Los procesos de extracción que suelen ser implementados son termoquímicos y biotecnológicos, siendo el primero el más ampliamente utilizado por ser más factible, pues no requiere de equipo ni personal altamente especializado.

El método termoquímico consiste en procesos sucesivos de desproteización en medio alcalino, desmineralización en medio ácido y blanqueo mediante agentes decolorantes, el orden de los dos primeros depende de los subproductos que se deseen obtener (Majid Pakizeh, 2021). Las proteínas se extraen generalmente con soluciones alcalinas de NaOH o KOH. La efectividad de la desproteización depende de la temperatura, la concentración del álcali y la proporción del desecho presente en solución se sabe que altas concentraciones de álcali y altas temperaturas de reacción, pueden producir la desacetilación e incluso degradación de la quitina (Mohammed Eddy, 2020). Para la desmineralización se suelen utilizar ácidos fuertes como el HCl, HNO₃ o H₂SO₄, el objetivo es la solubilización del carbonato de calcio, es posible la desmineralización completa cuando la concentración del ácido es estequiométricamente mayor que la cantidad de minerales. El blanqueo de la quitina solo suele realizarse cuando se busca tener un producto completamente puro, ya que el pigmento no afecta el comportamiento del polímero en solución, su reactividad o propiedades.

Por lo general para el blanqueo se utilizan soluciones de hipoclorito de sodio, acetona absoluta, cloroformo, peróxido de hidrogeno, acetato de etilo, etanol o una mezcla de ellos (F. Hisham, 2021).

2.1 Quitosano

Quitosano es el principal derivado de la quitina, un polímero lineal constituido por residuos de N-glucosamina y N-acetilglucosamina distribuidos al azar y unidos entre si mediante enlaces del tipo β 1,4, que producen una estructura rígida no ramificada (Figura 3).

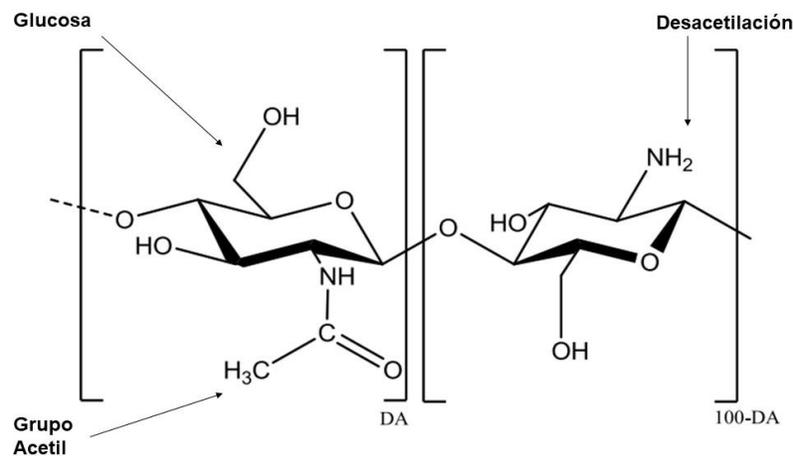


Figura 3 Estructura primaria de la quitina y quitosano.

El quitosano se diferencia de la quitina por el porcentaje de grupos acetilados presentes en la molécula, la frontera que divide uno del otro se encuentra con un grado de desacetilación $>50\%$, a partir de este rango las propiedades del quitosano se manifiestan, tales como su solubilidad en ácidos orgánicos (Bhardwaj, 2020). Las propiedades de los quitosanos dependen del estado en el que se encuentren, en estado sólido sus propiedades dependen de la accesibilidad y movilidad de las cadenas del polímero, parámetros relacionados con su cristalinidad y morfología. En solución las propiedades dependen de los parámetros de solubilidad y conformación de la cadena. El quitosano es soluble en ácidos orgánicos debido a la presencia de los grupos amino libres que al ser protonados generan repulsiones en



la cadena que promueven su solubilización, por esta razón es que el grado de desacetilación es de vital importancia en los quitosanos ya que influyen en sus propiedades físicas y químicas. Al incrementar el grado de desacetilación del quitosano el intervalo de pH en el que puede ser soluble aumenta, lo cual se debe a la variación del pKa ocasionado por su carácter policatiónico que le permite interactuar con polianiones produciendo complejos polielectrolíticos. Los ácidos más usados para su disolución son el ácido fórmico, acético, láctico, pirúvico y oxálico (J. Menegotto, 2019). El quitosano tiene una excelente capacidad para formar películas, fibras, hidrogeles, micro y nanopartículas (Divya, 2018).

2.1.1 Desacetilación química

El quitosano se obtiene por medio de la N-desacetilación parcial de la quitina en medios alcalinos, a lo largo de la historia han sido variados los estudios en los que se han evaluado diferentes combinaciones de temperaturas, concentraciones y tiempos de reacción para favorecer y optimizar el proceso. Estos parámetros deben ser estrictamente controlados pues influyen en el grado de desacetilación, peso molecular, distribución molecular, en sus propiedades fisicoquímicas y por lógica en las posibles aplicaciones del polímero resultante. En general existen dos tipos de desacetilación química, la homogénea y la heterogénea, la primera suele llevarse a cabo a temperatura ambiente durante largos periodos de tiempo, con lo que se busca cierta uniformidad en la reacción y la distribución de los grupos acetil es arbitraria. Por otro lado, está la heterogénea que es la que más suele utilizarse, esta se lleva a cabo en temperaturas de 100 a 140 grados Celsius, con ambos métodos es posible obtener quitosanos con grados de desacetilación entre 70 y 90%, tal y como se comercializan actualmente. La razón por la que se busca un grado de desacetilación más alto es porque entre mayor sea el grado de desacetilación, mayor solubilidad tendrá. Esto se debe a que un mayor grado de desacetilación indica una mayor concentración de grupos aminos en la molécula y la protonación del grupo $-NH_2$ es vital para manifestar su solubilidad.

Existe otra correlación interesante en los quitosanos y tiene que ver con su peso molecular y su respectiva capacidad de disolverse, la correlación es la siguiente: Un menor peso molecular, es igual a un quitosano con mayor solubilidad. Un quitosano con un peso molecular menor a 30kDa es prácticamente soluble en agua en forma de amina libre, sin necesidad alguna de acidificación. Cuando el peso molecular del quitosano es superior a 30kDA, la protonación del grupo amino por el ácido es realmente necesaria para disolver el material en agua. El ácido acético glacial es el más utilizado para este fin, aunque también existen otros como el ácido clorhídrico, láctico, cítrico y pirúvico. El único ácido de esta naturaleza con el que no se puede disolver el quitosano en agua es el ácido fosfórico.

En síntesis, los métodos para preparar quitosano por medio de desacetilación química, se dividen en tres etapas:

1. Desmineralización:

Eliminación de los minerales, principalmente el carbonato de calcio, la mayor parte de la literatura ha informado que es posible remover estos minerales con el uso de HCl en concentraciones de hasta 10% p/v durante 2-3 horas en agitación constante.

2. Desproteización:

Eliminación de proteínas y otras sustancias orgánicas diferentes de la quitina mediante una solución alcalina a temperaturas de 65-100 grados Celsius, típicamente NaOH en concentraciones que van del 1-10% p/v en periodos de tiempo que van de 30 minutos hasta 12 horas. En este punto el material obtenido es propiamente quitina.

3. Desacetilación química:

Transformación de quitina a quitosano, este proceso se puede lograr con soluciones alcalinas en concentraciones entre 40-50% p/p y a temperaturas de alrededor de 100 grados Celsius. La mayor parte de la literatura ha adoptado estos procesos en el siguiente orden (Figura 4):

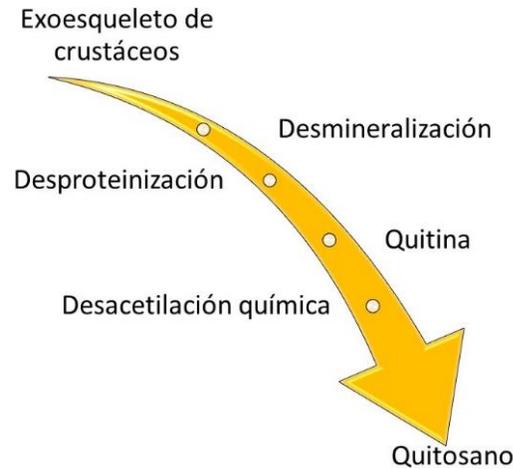


Figura 4 Proceso de obtención de quitosanos mediante desacetilación química.

Como se expresó anteriormente la principal característica que diferencia una quitina de un quitosano es su grado de desacetilación, por lo que es importante determinarla, existen varios métodos de caracterización tales como, titulaciones ácido-base, titulaciones conductimétricas, espectroscopia infrarroja y resonancia magnética de protón.

2.2 Métodos de caracterización para quitosanos

2.2.1 Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo son una de las herramientas más importantes para caracterizar los espectros vibracionales de las quitinas y quitosanos. La lógica del porque se usa esta técnica es la siguiente:

1. Los espectros vibraciones para las sustancias son únicas, por lo que es posible diferenciar un material de otro.
2. Los espectros serán diferentes si es que la distribución isotrópica, de la sustancia es diferente.
3. Los espectros serán diferentes si es que la configuración de una sustancia es diferente.



4. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
5. A partir de los espectros se puede inferir la estructura molecular de una sustancia.
6. Es una herramienta de análisis no destructiva.
7. El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro de infrarrojo es en orden de minutos.

Existen dos tipos de espectrómetros infrarrojos, los dispersivos y los de transformada de Fourier, para la caracterización de quitinas y quitosanos suele emplearse más este último.

La primera caracterización de quitinas y quitosanos con este método se hace generalmente en la etapa de la desprotección, ya que en esta parte del proceso se removieron pigmentos y sales inorgánicas presentes en la materia prima, así como trazas remanentes de etapas anteriores.

Suelen verse los picos de absorción correspondientes a la quitina: enlace C-O-C, enlace C=O y grupo amida, lo cual indica que en esta etapa se tiene la quitina.

El siguiente espectro para obtener es el de la muestra desacetilada, esta etapa es tan importante pues es cuando se lleva a cabo el cambio de quitina a quitosano. En este espectro han de observarse las bandas de los grupos funcionales característicos del quitosano en rangos cercanos a los siguientes: la banda del grupo amino a 1600 cm^{-1} , las bandas del grupo OH a 3400 cm^{-1} / 3600 cm^{-1} y N-H a 3200 cm^{-1} . También suelen apreciarse las bandas del grupo C-H a 2800 cm^{-1} , del grupo piranósico a 1000 cm^{-1} y el grupo C-O-C a 1000 cm^{-1} (M.L Duarte, 2002). Se espera que en todas las etapas del proceso se mantengan las señales al C-O-C, C-H y O-H, mientras que las bandas correspondientes al grupo NH de la amina se vayan definiendo conforme la muestra se somete al proceso químico (Figura 5).

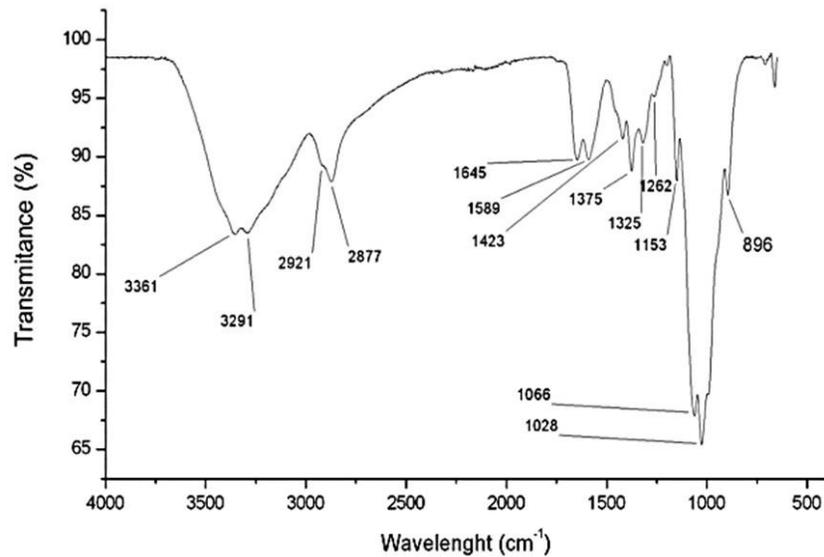


Figura 5 Espectro infrarrojo característico del quitosano (Fernandes Queiroz M, 2015)

2.2.2 Valoración potenciométrica

La potenciometría es un método que involucra todas las propiedades electroquímicas con las que cuenta una solución para así conocer la concentración del analito que se encuentra presente en ella.

Es decir, la potenciometría es un método electroquímico basado en la medida de la diferencia de potencial entre electrodos sumergidos en una solución, siendo el potencial de uno de los electrodos función de la concentración de determinados iones presentes en la solución. La medida de los potenciales permite entonces conocer de forma directa la concentración de una sustancia o seguir su evolución a lo largo de una reacción química, proceso que también es conocido como titulación.

La titulación es uno de los métodos más sencillos y confiables para obtener el grado de desacetilación de los quitosanos, para esto es necesario cumplir con algunas condiciones; la primera es que hay que conocer la estequiometría y que no tenga cambio, el equilibrio debe ser rápidamente establecido y sin reacciones

secundarias, así como mínimos errores de detección del punto final y que sea muy cercano al punto de equivalencia. El punto de equivalencia de la reacción se determina por la aparición de un punto de inflexión en la curva de valoración, potencial en función de la cantidad de reactivo añadido (Figura 6). Una valoración potenciométrica es una valoración basada en la medida del potencial de un electrodo indicador en función del volumen de un valorante.

Ahora bien, para llevar a cabo la valoración potenciométrica en quitosanos es necesario determinar el contenido de grupos amino. Para ello suele disolverse el polímero en ácido clorhídrico y se valora la mezcla con hidróxido de sodio, una vez producida la curva de titulación se toman los dos puntos de inflexión, cuyos valores han de determinarse con la primera derivada.

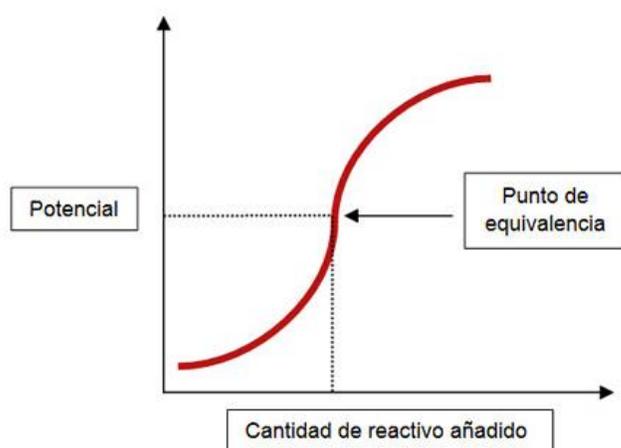


Figura 6 Representación gráfica de una valoración potenciométrica.

La diferencia entre los dos puntos de inflexión en la curva de titulación corresponde a la cantidad de ácido requerido para protonar los grupos amino del quitosano, la concentración de estos se determina utilizando la siguiente expresión:

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

donde y es el punto de inflexión mayor, x corresponde al punto de inflexión menor, ambos expresados como volúmenes de f que es la molaridad de la solución de NaOH, w el peso en gramos de la muestra y 16,1 es un valor relacionado con el peso equivalente del quitosano, este método es conocido como Kjeldahl (Hernandez Cocolletzi, 2009).

2.2.3 Difracción de rayos x

La difracción de rayos x (XRD) es una herramienta que nos permite determinar la geometría de materiales cristalinos. Esta técnica implica el uso de ondas electromagnéticas, es decir de rayos x que viajan a través de una estructura cristalina, estos rayos son difractados por las capas atómicas o moleculares que se encuentran presentes en ese cristal. Estos rayos difractados sufren interferencias constructivas o destructivas, se dice que una interferencia es constructiva cuando se suman los efectos de dos ondas en fase y se cumple con la ley de Bragg. Si Θ es el ángulo de incidencia de los rayos x en una estructura cristalina que tiene una distancia entre los planos “ d ”, entonces la longitud de onda λ de los rayos X se calcula como: $n\lambda = 2d\sin\Theta$.

Una vez que ocurre la difracción, la intensidad de los rayos x se puede evaluar con precisión y, por tanto, se puede generar un patrón de difracción en forma de gráfico. El patrón de difracción que se genera con esta técnica es único para cada material, por lo que esta técnica es sumamente útil para analizar la composición de una sustancia.

Los picos característicos de los quitosanos se encuentran en 2θ alrededor de 9,63 y 20,53 que son huellas típicas del quitosano semicristiano, tal y como se muestra en la (Figura 7), el cual es un patrón de difracción típico de los quitosanos.

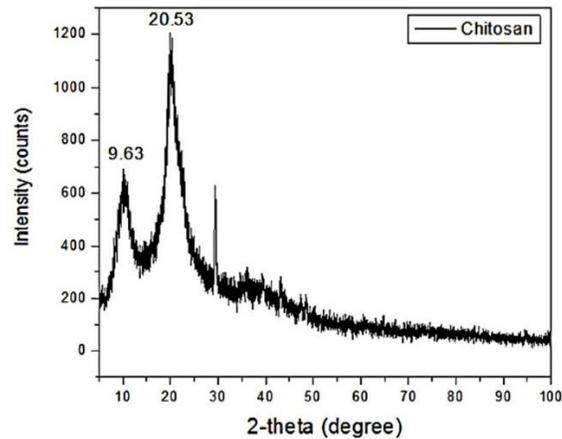


Figura 7 Típico patrón de difracción de rayos X para quitosanos.

2.2.4 Microscopia electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido se basa en el aprovechamiento de la incidencia de un haz de electrones sobre una muestra, de tal manera que permite caracterizar la morfología de la superficie, la estructura, grado de cristalinidad, defectos, degradación y textura de materiales orgánicos e inorgánicos en zonas microscópicas, obteniendo imágenes topográficas con una gran profundidad de campo. Adicionalmente nos permite obtener la composición de los materiales por medio de un análisis elemental, por medio de rayos x característicos. Las aplicaciones de esta herramienta para quitosanos son variadas puesto que es posible estudiar varias formas y compuestos de este biopolímero natural. El quitosano suele estudiarse disuelto en soluciones de ácido acético, en forma de película delgada, partícula o fibra. En la mayoría de sus formas el quitosano suele presentar superficies rugosas y porosas (Elena M. Ivan'kova, 2016),(Figura 8). Es importante mencionar que, para poder observar la morfología de los quitosanos por este método es necesario aplicarle a la muestra a analizar un recubrimiento que sea conductor para permitir el paso de electrones y evitar su acumulación en la superficie, ya que se otra forma seria difícil observar con claridad la muestra.

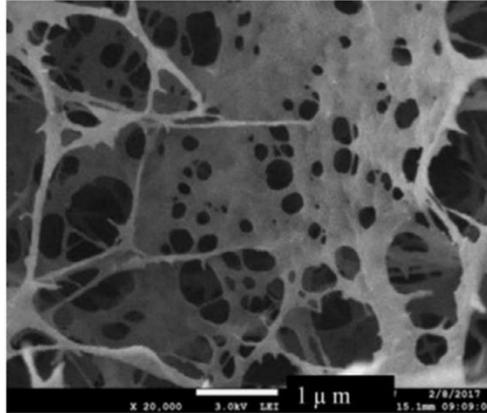


Figura 8 Microscopia característica de un quitosano (Subhani Bandara, 2018)

2.2.5 Espectroscopia ultravioleta-visible

La espectroscopia ultravioleta-visible es una técnica útil en el análisis cuantitativo y cualitativo de una sustancia. La región que abarca esta radiación es de 200 a 800 nm, los espectros que se obtienen de esta técnica nos dan idea de los grupos funcionales que se encuentran presentes en una molécula, suele emplearse en soluciones de metales de transición y compuestos orgánicos conjugados. Estos compuestos orgánicos e inorgánicos se pueden estudiar tanto en solución como en película (UNAM, 2021). En los quitosanos, resulta interesante el uso de esta técnica debido a que proporciona información importante sobre los grupos funcionales del material puro y compuesto, y su banda de energía, que nos da idea de cómo interactúa con otras sustancias. El quitosano puro se manifiesta con un pico en aproximadamente 230 nm (Figura 9).

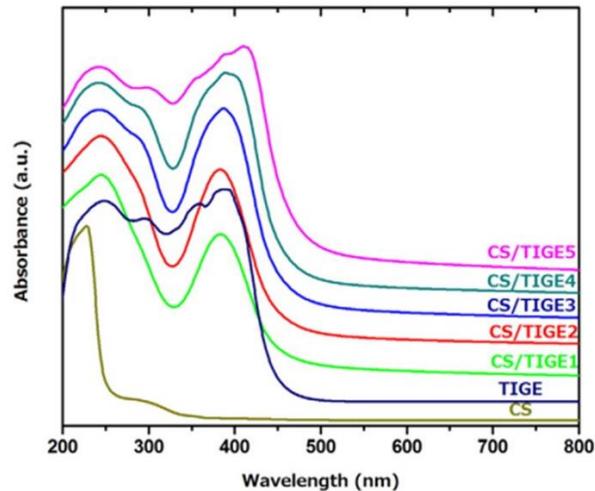


Figura 9 Espectro UV-Visible para un quitosano convencional (línea marrón “CS”) (A.A. Menazea, 2020).

2.3 Aplicaciones del quitosano

El interés que existe por el quitosano se debe las propiedades biológicas y tecnológicas que presenta este polímero natural. Estas propiedades están estrechamente relacionadas con su peso molecular y grado de desacetilación. El quitosano es el único polímero natural que posee plicaciones, su densidad de carga depende del grado de desacetilación y pH del medio. Su solubilidad depende de su grado de desacetilación, peso molecular, temperatura y la cristalinidad del polímero. Los oligómeros del quitosano suelen ser solubles en un amplio rango de pH, desde los ácidos hasta los básicos, mientras que los quitosanos con altos pesos moleculares solo suelen ser solubles en medios acuosos ácidos, incluso con grados altos de desacetilación. El principal problema del quitosano es su falta de solubilidad en pH neutro por lo que muchas de sus potenciales aplicaciones se han visto en apuros. La mejor forma de aumentar la solubilidad del quitosano es mediante una combinación de ruptura química y física de los enlaces de hidrogeno que se encuentran presentes en la molécula.

Otro parámetro a considerar a la hora de ver sus potenciales aplicaciones del quitosano es su viscosidad, ya que desde un punto de vista tecnológico las

soluciones que son muy viscosas suelen ser difíciles de manejar, por esta razón es que existen varios estudios donde se busca mejorar este aspecto del material a través de cosolventes (Mohammad R. Kasaii, 2000), uno de estos métodos es añadir isopropanol y etanol a una solución de quitosano en ácido acético al 1%, logrando disminuir su viscosidad intrínseca.

Las potenciales aplicaciones del quitosano se encuentran en la versatilidad que tiene este polímero pues posee varios grupos reactivos; el grupo amino primario, el grupo hidroxilo primario y secundario, así como el grupo acetamida más sus enlaces glicosídicos, grupos funcionales que permiten un gran número de modificaciones, produciendo polímeros con nuevas propiedades y comportamientos. Debido a esto es que han sido muy variados los resultados que se han obtenido de los derivados del quitosano, como, por ejemplo, el quitosano fosforilado que inhibe la corrosión (Figura 10), (Clément Coquery, 2019).

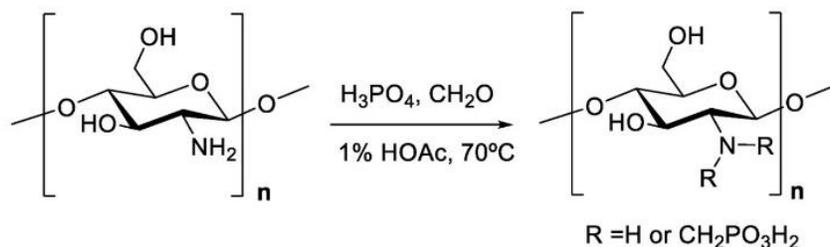


Figura 10 Quitosano fosforilado

2.3.1 Aplicaciones biológicas

El quitosano tiene muchas y variadas aplicaciones biológicas, las más importantes hasta el momento son antitumorales (Xiaoxiao Song, 2020), antimicrobianas (Chandrasekaran, Kim, & Chun, 2020), antioxidantes (Mohamed E. Abd El-Hack, 2020) y antiinflamatorias (Kim, 2018). El quitosano es resistente contra diferentes microorganismos, como bacterias, hongos y levaduras, pues inhibe su crecimiento (Raafat, 2008). Debido a esta propiedad antimicrobiana es que los quitosanos han encontrado aplicaciones en la industria cosmética, alimentaria y textil. El mecanismo exacto por el que tiene propiedades biológicas tan amplias aún es objeto de debate.

En cualquier caso, las evidencias apuntan a que lo más probable es que los mecanismos que se han propuesto no se excluyan mutuamente, sino que son el resultado de varios acontecimientos que están relacionados, aún hay mucho que explorar en el mundo de los quitosanos. Lo que es cierto es que hay algunas cuestiones interesantes, como, por ejemplo, se ha encontrado que hay cierta influencia en el peso molecular, el pH y sobre todo en su forma y dimensiones (nanopartícula, microfibras, películas delgadas etc.) que afectan en gran manera sus propiedades biológicas y aunque aún no existe una tendencia clara, sí que hay alguna relación que esta por descubrirse (H. Mellegård, 2011). En cuanto al grado de desacetilación, se sabe que cuanto menor sea este, mejores propiedades biológicas tendrán, aunque aún no se sabe a ciencia cierta el porqué (Jianhui Li, 2020).

2.3.2 Aplicaciones en energía.

Cada vez son mayores las demandas energéticas que tenemos como humanidad, esta enorme demanda ha dado lugar a nuevos contaminantes en el medio ambiente, lo que nos ha obligado a investigar recursos ecológicos que sean sostenibles. Debido a esto es que se han optado por nuevas y antiguas perspectivas, una de ellas; la nanotecnología. Y es que los nanocompuestos que se han logrado fabricar son versátiles y poseen una relación superficie/volumen que resulta ser apta para la absorción y modificación de contaminantes, lo que los hace atractivos para aplicaciones energéticas y medioambientales. Un nanocompuesto es entonces un material formado por dos o más elementos en los que al menos una de sus dimensiones se encuentra dentro de la escala nanométrica, la cual es típicamente de 0-100 nm, pues en este rango es cuando se manifiestan nuevas propiedades. El método por el que se produzcan estos materiales es determinante para sus aplicaciones. Son variadas las técnicas que existen para la producción de nanocompuestos base quitosano, este material resulta interesante puesto que son varios los grupos funcionales que se encuentran presentes, como el hidroxilo, acetil



y amino que dan lugar a una naturaleza catiónica natural en el material (Peter, 2020). Algunas de las aplicaciones más interesantes son: Biosensores (Yu Jiang, 2019), celdas de combustible (Muhmed, 2020), supercapacitores (Bijoy Krishna Roy, 2021), celdas solares (Noriah Abdul Rahman, 2021) y baterías ion litio (Hailun Jin, 2021). Los quitosanos resultan interesantes en este campo porque poseen una propiedad que los materiales convencionales carecen; la biodegradabilidad.

2.3.3 Técnicas de caracterización para quitosanos en aplicaciones energéticas.

Las técnicas más comunes para caracterizar las propiedades polielectrolíticas de los quitosanos es la impedancia electroquímica y la voltamperometría cíclica (Neethu Antony, 2020).

2.3.3.1 Impedancia electroquímica

El método de impedancia electroquímica permite estudiar el comportamiento de una interfaz metal-solución, y ofrece una visión de los fenómenos que ocurren en el lugar. Es el método electroquímico más utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal alterna que se aplica a un electrodo, dándonos como respuesta la cinética de los procesos que ocurren en el electrodo y los fenómenos de transferencia de masa. Esta técnica nos ofrece una ventaja ya que por este método tenemos la posibilidad de usar de señales de pequeña amplitud que, no representan una perturbación significativa del material en el que se harán las mediciones. Generalmente se emplean voltajes de más o menos 10mV en un intervalo de frecuencia de 0.01Hz a 10 KHz. Cuando son usados métodos de corriente directa como la polarización lineal, son útiles para obtener valores de resistencias totales de un sistema electroquímico, es decir resistencia a la polarización.

Por otro lado, cuando se emplea una señal de corriente alterna sobre un sistema sencillo de corrosión, la respuesta es más compleja que un resistor. Así este método es capaz de diferenciar cada contribución resistiva y capacitiva de un sistema. (Ramírez, 2011). Para hacer las mediciones electroquímicas se necesita de una celda electroquímica (Figura 11), la cual está compuesta por: un electrodo de trabajo (la muestra a analizar), un electrodo de referencia (normalmente Calomel o de Ag/AgCl), un electrodo auxiliar que suele ser una barra de grafito o un alambre de platino y finalmente un electrolito el cual es un medio continuo conductor de cargas eléctricas que pueden ser electrones o iones de solución. El equipo que se emplea para estas mediciones es un potenciostato y una fuente de poder. Los diagramas que se obtienen de esta técnica son conocidos como: Diagrama de Nyquist y Diagrama de Bode.

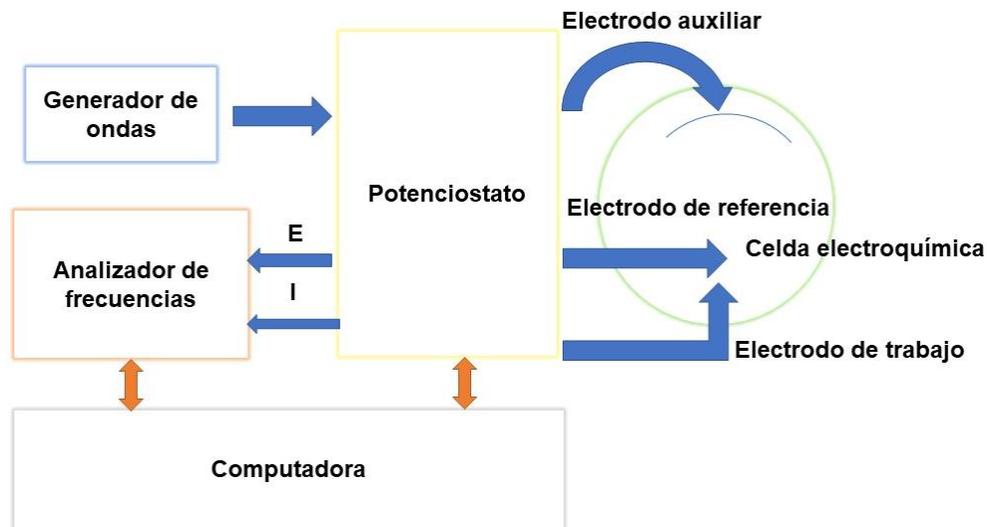


Figura 11 Arreglo instrumental para efectuar la impedancia electroquímica.

Los quitosanos normalmente presentan una baja conductividad eléctrica, por lo que este método en el medio correcto nos dará información invaluable sobre su comportamiento, la razón de su baja conductividad por cierto se debe a que los iones H^+ están fuertemente enlazados y por lo tanto no son móviles. Cuando se disuelve en ácido acético, el quitosano puede ser un conductor de protones ya que los iones H^+ y CH_3COO^- dispersos en una solución son móviles bajo un campo



eléctrico. Cuando los iones H^+ son más móviles que los iones de acetato, la película o fibra se convierte en un conductor de protones. Dado que la conductividad de los quitosanos suele aumentar con la temperatura, estas pueden ser una alternativa para la construcción de membranas de celdas de combustible y pilas. Al añadir un donador de protones, la conductividad eléctrica aumenta así que debería ser posible producir una película más conductora de iones aumentando la concentración del donador de hidrógenos y esta a su vez debería poder ser evaluada por técnicas electroquímicas.

Estudios anteriores han demostrado que el quitosano puede funcionar como matriz polimérica para la conducción iónica. Cada uno de los átomos de nitrógeno y oxígeno del quitosano tiene un par electrón en solitario que ayuda al transporte de iones en las matrices que finalmente pueden producir que fenómenos de complejación, reacciones en las que hay un ion metálico con un ligando (B. Aziz, 2020). En estas reacciones un metal o ion se une con ligandos formando compuestos de coordinación, dado que los quitosanos poseen varios de estos ligandos es que actúa como un polímero huésped para la solvatación de sales. Las interacciones continuas que tienen los grupos funcionales con los portadores de carga en el quitosano generan un movimiento en segmentos de la cadena polimérica, por lo tanto, hacen que el polímero sea más conductor. Debido a estas estos fenómenos tan complejos es que la técnica de impedancia resulta tan relevante pues se vuelve una luz para intentar comprender las propiedades polielectrolíticas de los quitosanos. Pues nos brindara información sobre la resistencia y capacitancia del electrolito, cómo podría ser el proceso de migración de iones de protones en la interfaz electrodo/electrolito (es decir las regiones de baja frecuencia).



2.3.3.2 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas electroquímicas más versátiles para el estudio de especies electroactivas. Esta técnica tiene una fuerte presencia en química orgánica, inorgánica, bioquímica etc.

Este método también es conocido como espectroscopia electroquímica debido a que los voltamogramas que se obtienen son característicos y dan información inequívoca de las propiedades electroquímicas individuales de los sistemas redox. Con esta técnica podemos obtener información cualitativa de los procesos de transferencia de electrones.

También se puede estudiar el comportamiento reversible e irreversible de un par redox, así como determinar el número de electrones transferidos en una oxidación o reducción, su mecanismo de reacción, propiedades electrocatalíticas, etc. Una técnica simplemente fantástica.

Para hacer efectiva esta técnica se requiere de una celda de trabajo, la mayoría de estos usan tres electrodos; el de trabajo que es donde tiene lugar las reacciones de interés y está constituido por un material generalmente inerte, comúnmente de platino, aunque también se puede utilizar oro o carbón vitrificado. El electrodo de referencia, que tiene un potencial conocido, los más usados son el calomel saturado o de Ag/AgCl. Y un contraelectrodo (electrodo auxiliar) que generalmente es de platino u otro material inerte, el electrodo de trabajo se mide contra el electrodo de referencia y la corriente fluye entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Las terminales de los tres electrodos utilizados son conectados a un potencióstato donde se controla el potencial del electrodo de trabajo y mide la corriente resultante. Con este sistema es posible minimizar los errores de voltaje por caídas óhmicas a través de la solución.

El potenciostato aplica una rampa lineal de potencial al electrodo de trabajo gradualmente para luego invertir el sentido y retornar a su posición inicial. La forma de la señal se muestra en la (Figura 12).

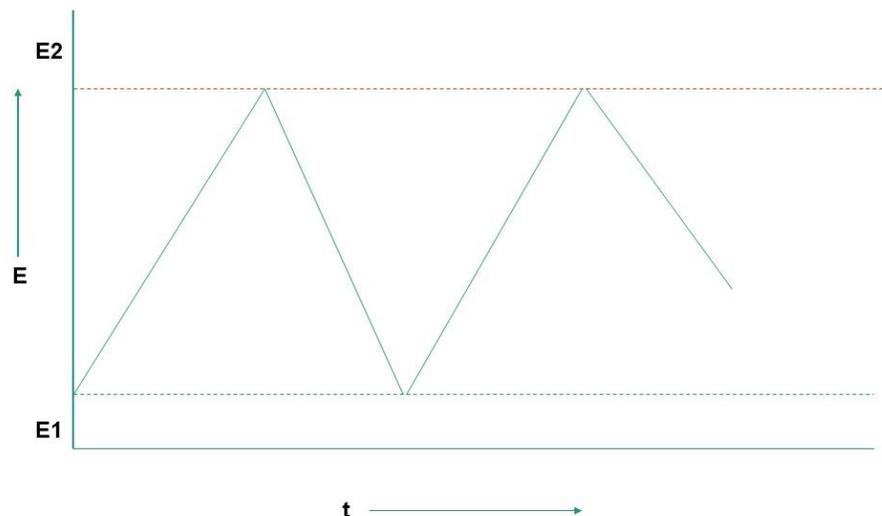


Figura 12 Señal utilizada en voltamperometría cíclica.

El electrolito que se emplea en esta técnica es una solución que se añade para evitar corrientes de migración debido al movimiento de las partículas cargadas en el campo eléctrico, y asegurar la conductividad.

Los electrolitos más usados en electroquímica son las sales de tetralquimonios debido a su solubilidad en solventes orgánicos, para soluciones acuosas hay mayor variedad de soluciones usadas, por ejemplo, soluciones tampón obtenidas a partir de un ácido débil y su base conjugada (fosfato, borato y acetato) las cuales permiten tener un pH fijo.

Los gráficos que se obtienen de esta técnica son típicamente conocidos como voltamogramas, los cuales muestran la variación de la corriente versus el voltaje aplicado, como se muestra en la (Figura 13).

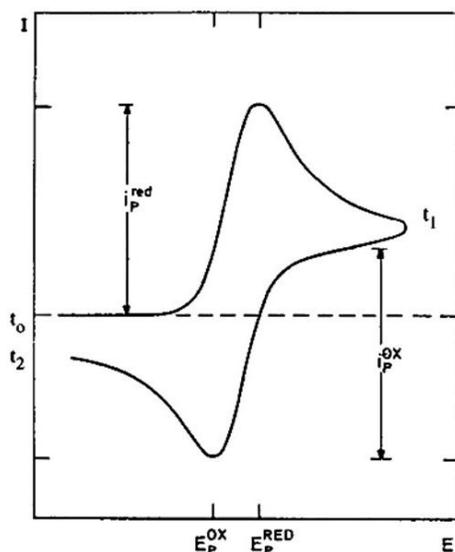


Figura 13 Ejemplo de un voltamograma cíclico.

La parte inicial de la curva “corriente-potencial” muestra una onda catódica a medida que la corriente crece y llega hasta un punto máximo E_p^{Red} (potencial de pico catódico), en donde la corriente disminuye a medida que el potencial sigue creciendo.

Esto se debe a que la especie que posee propiedades electroactivas se van agotando en la vecindad de la superficie del electrodo. Cuando se llega al potencial máximo (t_1) la corriente catódica comienza a disminuir.

Después de t_1 , el sentido del barrido potencial se invierte, pero sigue circulando una corriente catódica debido a que el potencial es lo suficientemente negativo para que la sustancia siga reduciéndose. Cuando el potencial se vuelve menos negativo, la sustancia reducida presente en la capa superficial del electrodo empieza a oxidarse hasta el punto E_p^{a} (potencial de pico anódico E_p^{OX}) dando como resultado una onda anódica. A medida que la especie se consume, la corriente anódica regresa a su valor inicial. Una vez obtenido el voltamograma se determinan parámetros que son importantes como, por ejemplo, identificar si la reacción es reversible o no. En muchas investigaciones se requiere saber si existen cambios químicos conforme

transcurre el tiempo, esto se logra corriendo varios ciclos, de esta manera se puede detectar si se llevan a cabo reacciones posteriores. De todo lo expuesto, anteriormente podemos concluir que esta técnica ciertamente es interesante e ideal para hacer mediciones a materiales compuestos con aplicaciones energéticas.

2.3.3.3 Ruido electroquímico

El ruido electroquímico trata con oscilaciones en el potencial y corriente electroquímica. El ruido electroquímico en potencial se refiere a las oscilaciones del potencial electroquímico de un electrodo con respecto a un electrodo referencia, mientras que por otra parte un ruido electroquímico en corriente es una oscilación de una corriente electroquímica. Ambas mediciones pueden hacerse de forma simultánea. Una medición simultánea nos permite obtener la resistencia de ruido electroquímico y mediante un análisis espectral su respectiva impedancia. La resistencia que se obtiene es equivalente a la resistencia de polarización, en ella se pueden observar transferencias de carga.

El ruido electroquímico obtiene mayor cantidad de información a bajas frecuencias (menor de 10 Hz). Las características del ruido electroquímico tienden a variar con el tiempo, por esta razón la señal es no estacionaria. Las oscilaciones que se registran son de pequeñas amplitudes que van de los micro a los milivolts para potencial, nano y micro amperes para ruido en corriente.

Las fluctuaciones que se obtienen a través del tiempo se pueden medir con un voltímetro y graficar como en la (Figura 14).

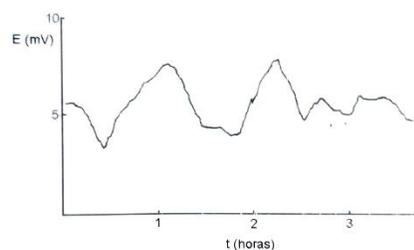


Figura 14 Fluctuaciones en el tiempo (Quintero, 2011)

2.4 Electrohilado

El electrohilado es una técnica de fabricación de fibras poliméricas que puede llevarse a cabo con casi cualquier polímero que pueda disolverse o fundirse. Este método es utilizado para fabricar fibras con diámetros que van de micras a nanómetros de espesor. Esta técnica puede ejercer un alto grado de control sobre la estructura y el tamaño de las fibras. Las fibras fabricadas por electrohilado exhiben alta superficie específica, porosidad controlable, alto rendimiento mecánico, flexibilidad etc.

A nivel laboratorio, el equipo de electrohilado (Figura 15), trabaja con un voltaje en el intervalo de 1 a 30kV que proporciona una carga eléctrica a un polímero disuelto en una jeringa con una aguja metálica que se encuentra conectada a una fuente de poder (polo positivo). En el otro extremo, se localiza un colector metálico (polo negativo) conectado a tierra (aluminio, cobre etc.) lugar donde se depositan las fibras.

El proceso de electrohilado comienza cuando se aplica voltaje a la punta de la aguja donde se forma una gota, esta gota experimenta fuerzas electrostáticas de repulsión entre las cargas superficiales y las fuerzas coulombicas ejercidas por el campo eléctrico externo. Estas fuerzas generan progresivamente un alargamiento que genera un cono de Taylor como consecuencia de la polarización.

Cuando la fuerza del campo eléctrico es mayor que la tensión superficial, la solución del polímero es expulsada hacia el colector, en este trayecto el solvente se evapora para dar lugar a la formación de una fibra que se deposita en el colector, como si fuese una membrana no tejida (Romero, 2021).

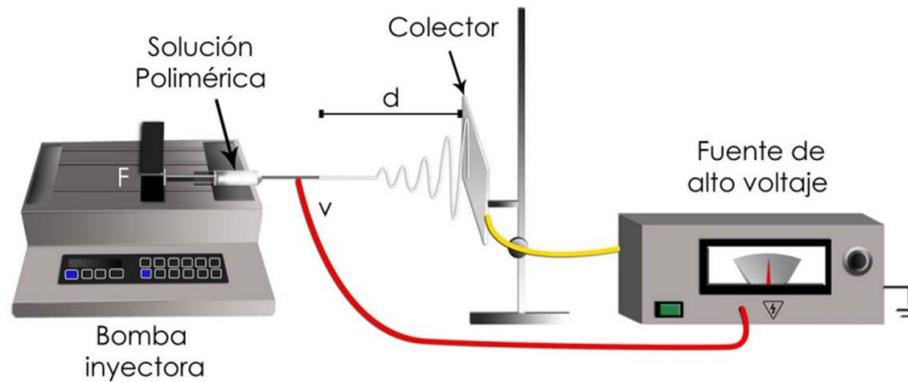


Figura 15 Representación gráfica de un equipo de electrohilado.

Dependiendo de la aplicación pueden ser empleadas diferentes configuraciones de colectores: objetivo fijo, en movimiento, vertical, horizontal en agua etc.

Generalmente el uso de un objetivo fijo resultara en la formación de fibras orientadas al azar. Por otra parte, un objetivo móvil tiene la posibilidad de generar fibras alineadas. Es importante mencionar conductividad y porosidad de los colectores tiene un fuerte impacto en la densidad de embalaje de las fibras.

A pesar de que la técnica de electrohilado parece relativamente fácil, en realidad no lo es. Existe una serie de variables en el proceso (Tabla 1) que son determinantes en la formación de fibras como el voltaje aplicado, la velocidad de flujo, y la distancia entre la aguja, el colector y por supuesto el tipo de solución polimérica a electrohilar.

Tabla 1 Parámetros de fabricación que tienen influencia en la producción de fibras.

Variable	Parámetro	Efecto
Solución	Concentración	El aumento en la concentración eleva la viscosidad de la solución y por consecuencia el diámetro de la fibra. Por el contrario, si la solución es poco concentrada, esta rompe en gotas y no forma la fibra
	Tensión superficial	Depende del polímero y del disolvente, al ir reduciéndose se disminuye la posibilidad de formación

		de gotas.
	Conductividad	Experimentalmente se ha demostrado que al aumento de la conductividad se disminuye el diámetro de la fibra
	Efecto dieléctrico	Cuando se cuenta con constantes dieléctrica elevada, se reduce la posibilidad de generar gotas en las fibras y el diámetro de estas disminuye.
Proceso	Voltaje	Un alto voltaje favorece la formación de fibras más delgadas y evita la formación de gotas
	Flujo de salida	Un bajo flujo de salida permite que se genere el cono de Taylor en el sistema, logrando que se evapore el solvente de forma gradual, evitando la formación de defectos en la fibra. Al aumentarse el flujo de salida, el diámetro de la fibra también se eleva.
	Distancia inyector vs Colector	Está ligada a las propiedades de la solución, y debe determinarse una distancia ideal, ni muy cerca o muy lejos que origine la formación de gotas.
	Humedad	Al aumentarse la humedad se favorece la existencia de poros circulares en la superficie de las fibras.

Con la experimentación se han encontrado ciertas relaciones que parecen ser constantes independientemente del tipo de polímero que se use, una de estas tiene que ver con la viscosidad, un aumento en la viscosidad de la solución aumenta los diámetros de las fibras. Por el contrario, la falta de viscosidad tendrá la tendencia a distorsionar su forma. La conductividad es otro parámetro importante en el proceso de formación de fibras. Un aumento de la conductividad tiende a provocar una disminución del diámetro de la fibra. Por el contrario, una conductividad demasiado baja hace casi imposible la formación de las fibras. La conductividad depende de la constante dieléctrica del disolvente, así como de las sales presentes en la disolución de polímero a electrohilar. Añadir una sal a la disolución ayuda a que no se produzcan acumulaciones en las fibras. Además de los parámetros experimentales como el voltaje, el flujo del polímero, el disolvente, el polímero, la distancia de la punta al colector, también hay que tomar en cuenta las condiciones



medioambientales, como la humedad y temperatura. Todo lo mencionado anteriormente nos lleva a concluir que, es vital tener un balance definido de los parámetros de fabricación para cada sistema y para los requisitos propios de la aplicación del material. A pesar de que es un proceso en más de un sentido complicado, una vez conocidos los parámetros la producción de fibras se lleva a cabo con facilidad, actualmente hay una gran cantidad de polímeros que ha podido ser electrohilados, incluyendo los polímeros naturales como la celulosa y el quitosano.

Es importante mencionar que el quitosano en particular es un material extremadamente difícil de electrohilar, debido a sus propiedades físicas es que se han buscado estabilizadores mecánicos tales como el nylon o el polivinil alcohol. Las mezclas resultantes exhibirán propiedades de ambos materiales. En el caso del nylon 6,6 este resulta interesante debido a que puede formar enlaces con el quitosano y que de hecho el quitosano puede modificar las propiedades biológicas y mecánicas del nylon pues forma nuevas redes de enlaces de hidrogeno en los polímeros.

2.5 Nylon 6,6

El nylon 6,6 es un polímero sintético que pertenece a las poliamidas, es un material excelente para la formación de fibras fuertes y elásticas (Shakiba, 2021). Es soluble en fenol y ácido fórmico. Es posible obtener el nylon mediante la policondensación de un diácido y una amina. El nylon 6,6 porque cada unidad repetitiva de la cadena polimérica tiene dos extensiones de átomos de carbono, cada una con una longitud de seis átomos de carbono. El nylon 6,6 (Figura 16), se fabrica con los monómeros de cloruro de adipilo y hexametilén diamina.

Algunas de sus propiedades más interesantes son: alta resistencia mecánica, resistencia al calor y alta resistencia química. Recordando que el nylon es una poliamida y las poliamidas son polímeros lineales y por consecuencia son materiales termoplásticos, es decir es un material que puede volver a fundirse una vez formado

el producto. El nylon es un polímero semicristalino, lo cual quiere decir que tiene fases cristalinas y amorfas cuando se solidifica a partir de una masa fundida. El grado de cristalinidad es inversamente proporcional su dureza y flexibilidad. Se sabe que el nylon es absorbente de agua, es resistente a la radiación ultravioleta y resistente a la mayoría de los medios ácidos y alcalinos diluidos.

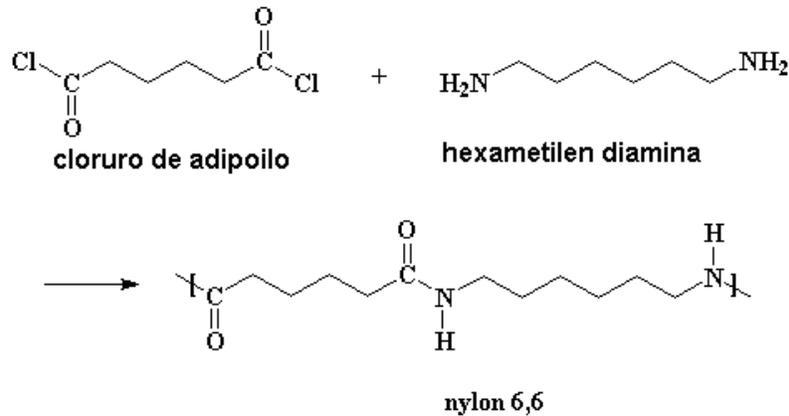


Figura 16 Nylon 6,6.

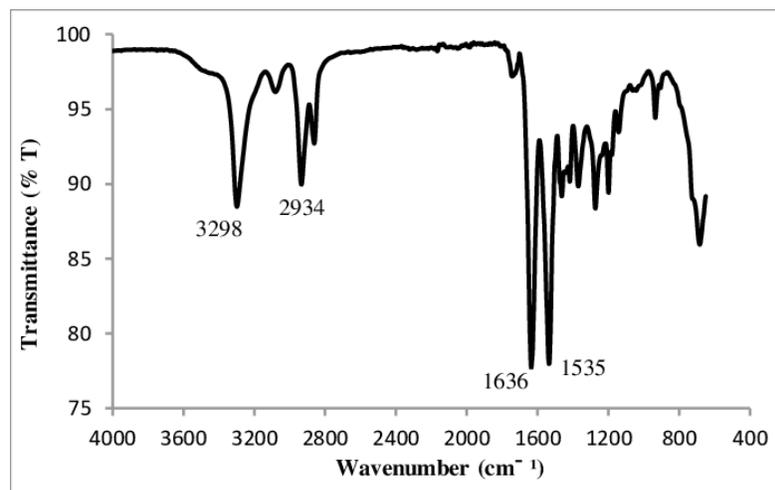


Figura 17 FTIR del nylon 6,6 (Nor Khorihá Eliysa Mohd Khorí, 2020)

El espectro infrarrojo característico del nylon 6,6 (Figura 17) tiene una banda media en el pico 3298cm⁻¹ que se atribuye al estiramiento N-H de grupos amino. Una vibración de estiramiento C-H debido al grupo alcanos en 2934cm⁻¹. En 1636cm⁻¹ y 1535cm⁻¹, se suelen observar dos picos pronunciados, después de 1500cm⁻¹, todos los picos se debilitan en intensidad. Los picos fuertes se forman en el rango de

1500cm^{-1} a 1700cm^{-1} , debido a las bandas de amida I y II. En 1636cm^{-1} , el estiramiento $\text{C}=\text{O}$ del grupo carbonilo puede unirse con el grupo amino para formar enlaces de hidrógeno intramoleculares, haciendo que el estiramiento $\text{C}=\text{O}$ que normalmente se forma en 1760cm^{-1} a 1665cm^{-1} se desplace a 1636cm^{-1} . Mientras tanto, la banda de la amida II en el pico 1535cm^{-1} aparece debido al estiramiento $\text{C}-\text{N}$ y al enlace $\text{N}-\text{H}$.

2.6 Óxido de Zinc

El óxido de zinc es un material multifuncional pues posee propiedades físicas y químicas excepcionales, como su estabilidad química, alto coeficiente de acoplamiento electroquímico, su amplia gama de absorción de la radiación y su alta fotoestabilidad.

En la ciencia e ingeniería de materiales el óxido de zinc es clasificado como un semiconductor del grupo II-IV, cuya covalencia está en el límite entre los semiconductores iónicos y covalentes. Es portador de una amplia banda de energía (3.37 eV), una elevada energía de enlace (60meV), estabilidad térmica y mecánica a temperatura ambiente.

Una de las propiedades más interesantes del óxido de zinc es su propiedad piezoeléctrica y piroeléctrica, debido a esto es que ha encontrado aplicaciones como sensor, convertidor, generador de energía y fotocatalizador.

En la nanotecnología el óxido de zinc se ha reinventado, pues ha encontrado muchas formas distintas. Este material puede presentarse en estructuras 1,2 y 3D. Las estructuras unidimensionales (1D) constituyen el grupo más numeroso. El óxido de zinc ofrece uno de los catálogos más variados de estructuras de partículas (Figura 17). Existen muchos métodos de producción de partículas de óxido de zinc, como la deposición química de vapor, precipitación en solución acuosa, síntesis hidrotermal, proceso sol-gel, síntesis química, síntesis verde etc. Las propiedades

finales de las partículas de óxido de zinc dependen del método de síntesis, los principales atributos de este material es su semiconductividad, actividad antimicrobiana y absorción de rayos UV.

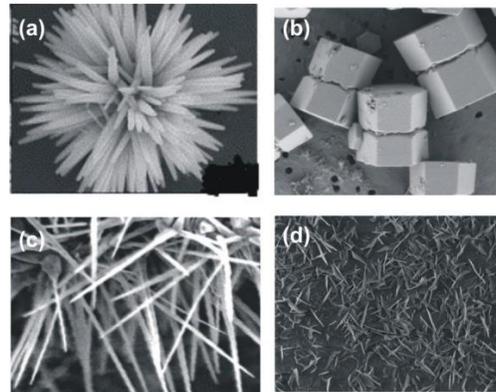


Figura 18 a) Flores, b) Barras, c-d) Alambres (Kołodziejczak & Jesionowski, 2014)

2.6.1 Síntesis verde de partículas de óxido de zinc.

La síntesis verde de partículas metálicas y de óxidos metálicos es un método en el que se busca sustituir o reducir el uso de reductores químicos y físicos que suelen utilizarse en la industria. A pesar de que son amplias las publicaciones sobre síntesis verde, es importante mencionar que debido a que los extractos biológicos son sumamente complejos, ha sido difícil explicar el mecanismo exacto por el que funcionan como reductores e incluso como estabilizadores químicos.

Como se mencionó antes son tres los métodos por los que es posible obtener partículas de óxidos metálicos estos son: químicos, físicos y biológicos. Para el óxido de zinc los más ampliamente utilizados son los químicos, como el sol-gel, precipitación, micro emulsión, técnicas hidrotérmicas y la reducción química, sin embargo, estos métodos pueden suponer un consumo considerable de energía, cuando se requieren condiciones de presión o temperatura en el proceso. Para la obtención de estas partículas es necesario una sal precursora (nitrato, sulfato o cloruro) y un reactivo químico con el que se pueda regular la solución y evitar la precipitación del $Zn(OH)_2$, para finalmente pasar por un tratamiento térmico para



obtener su forma ZnO. Los estabilizadores químicos que se emplean para el óxido de zinc suelen ser citratos o polímeros, los cuales se añaden al proceso de síntesis para controlar el tamaño de partícula y evitar su aglomeración. Un factor importante que considerar en la síntesis química es que las concentraciones de los precursores impactan en el tamaño y forma de la partícula. Por otro lado, los métodos físicos para la obtención de partículas de óxido de zinc requieren de equipos costosos y altos consumos de energía. Por esta razón es que los métodos verdes han cobrado especial relevancia, ya que son procesos alternativos respetuosos con el medio ambiente. Las ventajas que ofrecen las síntesis verdes son principalmente dos: menos consumo de energía y reductores químicos menos contaminantes.

La química verde está basada en 12 principios:

1. Reacciones más eficientes
2. Mayor eficiencia energética
3. Productos químicos más seguros, menos tóxicos.
4. Prevención, menor generación de residuos peligrosos.
5. Materias primas renovables.
6. Diseño de productos biodegradables.
7. Síntesis química menos peligrosa, diseño de nuevas rutas de síntesis.
8. Reducción del uso de reductores químicos convencionales.
9. Amigable con el medio ambiente.
10. Disolventes y auxiliares más seguros.
11. Catálisis
12. Prevención de accidentes.

Ahora bien, volviendo a la realidad, la química verde sí tiene estos beneficios más sin embargo escalar la producción de partículas mediante este método no es tan fácil. Sin embargo, las investigaciones continúan y eventualmente se llevará a nivel industrial. Se han logrado avances en la comprensión sobre como interactúan los extractos biológicos con los iones metálicos. Estamos en el camino correcto.

En síntesis, la esencia de la síntesis verde es, usar sustratos biológicos como plantas, hongos, bacterias y algas para reducir o sustituir disolventes, estabilizadores y reductores químicos, con el objetivo de reducir la toxicidad tanto del producto como del proceso.

La síntesis de partículas de óxido de zinc es muy sencilla, a un sustrato o extracto biológico se le añade una sal de zinc (nitrato o acetato), tras la reacción la solución obtenida se purifica y se somete a un tratamiento térmico, para obtener polvo de partículas de óxido de zinc (Figura 19).

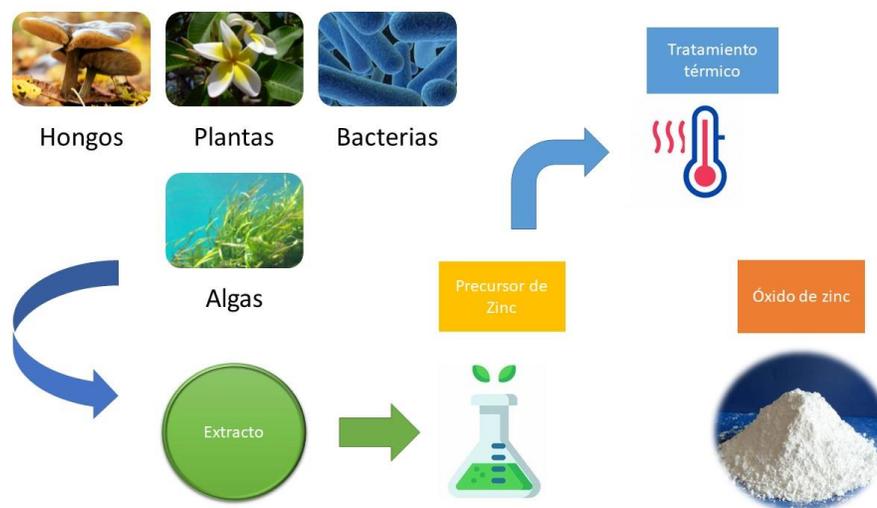


Figura 19 Síntesis verde para la obtención partículas de óxido de zinc

En este proceso las variables a controlar son: la calidad el sustrato o extracto, concentraciones de las soluciones, pH, temperatura y tiempo de reacción.

El tratamiento térmico impacta en la morfología y cristalinidad de las partículas obtenidas, la relación que existe es que a temperaturas más altas mayor aumento tasa de nucleación de la formación de cristales, la temperatura debe hacerse con alto grado de control pues define el tamaño de partícula.



El pH impacta en la morfología y tamaño de partícula, diversos estudios apuntan a que el pH ideal es uno neutro, o cercano a este, sin embargo, en el caso de la síntesis verde no suele considerarse tanto este aspecto ya que casa extracto o sustrato biológico tienen composiciones y valores de pH distintos, esto no quiere decir que no sea importante si no que aún nos queda un largo camino por recorrer. Lo que si sabemos es que concentraciones mínimas de le precursor (65g/L), temperaturas máximas de 200 grados Celsius en tiempos de reacción de no más de 2 horas, conducen a máximos rendimientos. En todos los parámetros que se han evaluado, la constante es que la concentración del precursor de zinc define el tamaño de partícula.

2.6.2 Mecanismo para la formación de partículas de óxido de zinc por síntesis verde.

Las plantas son el sustrato más utilizado para la obtención de partículas de iones metálicos, esto es debido a que los sustratos vegetales son más rentables, más fáciles de procesar, y menos tóxicos. Los extractos de las plantas pueden obtenerse fácilmente, solo hay que poner en contacto a la planta con un disolvente, el cual suele ser agua desacetilada o etanol. Para ello se aplican diferentes partes de la planta como hojas, raíces, semillas y frutos.

Las plantas son portadoras de altas concentraciones de compuestos activos como metilxantinas, ácidos fenólicos, flavonoides y saponinas. Estos compuestos son antioxidantes ya que pueden neutralizar especies reactivas de oxígeno y radicales libres. Debido a esto se cree que las plantas son responsables de una bio-reducción o quelar los iones metálicos y actuar como estabilizadores de las partículas metálicas. Esta creencia viene a raíz de que analíticamente es difícil determinar analíticamente la cantidad exacta de todas las moléculas que se extraen de la planta, ya que contienen una enorme cantidad de compuestos activos. En consecuencia. La definición de la ruta de mecanismo preciso de la biosíntesis de metales y óxidos metálicos utilizando sustratos vegetales es todavía un reto para

superar. Ahora bien, para el óxido de zinc la teoría es que los compuestos presentes en el extracto de la planta al reaccionar con una sal de zinc se reducen y forman complejos con el metal. Se cree que los antioxidantes quelan el zinc y forman complejos coordinados con el metal que posteriormente al ser tratados térmicamente estos complejos se degradan y forman el óxido de zinc.

Las partículas obtenidas por estos métodos tienen potenciales aplicaciones en medicina, fotocatalisis, energía y en particular en el desarrollo de nanocompuestos.

2.7 Caracterización de partículas de óxido de zinc.

2.7.1 Espectro infrarrojo de las partículas de óxido de zinc.

En la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, el espectro característico del óxido de zinc según el (NIST, 2021) es el siguiente (Figura 20).

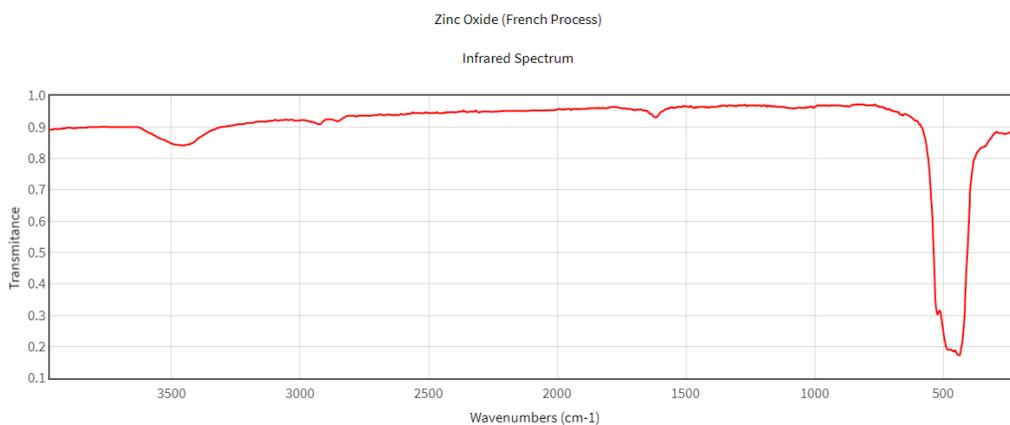


Figura 20 Espectro característico infrarrojo del óxido de zinc.

Se observa la banda característica para las partículas de óxido de zinc, las cuales manifiestan en 400-500 cm⁻¹, vibración característica Zn-O, propio de la fase hexagonal wurzita. Hay presencia de otros picos, pero estos resultan ser insignificantes y atribuibles al CO₂ absorbido de la atmosfera.

2.7.2 Propiedades ópticas -Espectroscopia UV-Visible característica del óxido de zinc.

La espectroscopia Uv-Visible se emplea para examinar las propiedades ópticas de los materiales. El espectro característico de las partículas de óxido de zinc se encuentra en el pico de absorción de 376 nm (3,30 eV) (Figura 21), que puede asociarse a la banda de energía del ZnO.

Este pico agudo indica la naturaleza monodispersa de la distribución de partículas y que además la mayoría de estas se encuentran en nanoescala.

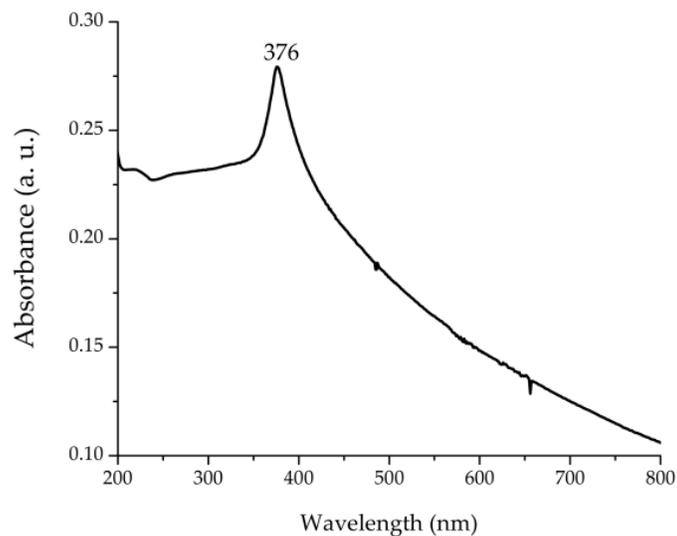


Figura 21 Espectro característico UV-visible para ZnO (Juan Estrada-Urbina, 2018).

2.7.3 Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos x característicos del óxido de zinc en su fase wurzita (Figura 22).

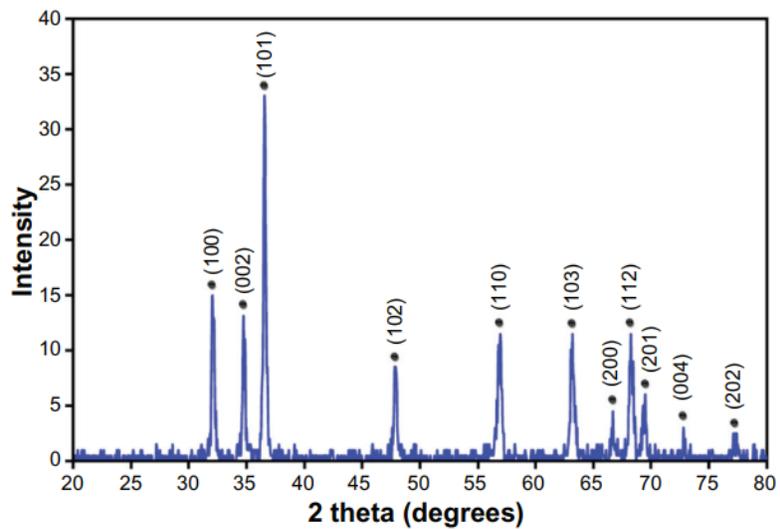


Figura 22 Patrón de rayos x características del óxido de zinc (A Khorsand Zak, 2011).

Capítulo III: Desarrollo experimental

3.1 Obtención de quitosano a partir de cáscaras de camarón provenientes de residuos restauranteros

3.1.2 Recolección

Los residuos de exoesqueletos de camarón fueron donados por el restaurante Waikiki, ubicado en Temixco, Morelos.

Las cáscaras de camarón pertenecen a la especie *Litopenaeus vannamei* (Figura 23). Este crustáceo presenta un color blanquecino a amarillento con la parte dorsal del caparazón un poco más oscura.



Figura 23 *Litopenaeus vannamei*.

Alcanza una longitud de 23cm, con caparazón de 9 cm. Su cuerpo está protegido por una cubierta gruesa de quitina que necesita muda para poder crecer; son organismos mandibulados con apéndices articulados, dos pares de antenas, branquias y caparazón. Esta es la especie más producida en México.

Se recolecto alrededor de 1 kilogramo de residuos (Figura 24) con los que se empezó el proceso de extracción de la quitina y su principal derivado, quitosano.

Cabe hacer énfasis en que fueron varias las especies de camarón con las que se trabajó, todas provenientes de desechos restauranteros y de diferentes lugares. Este proceso se escribe en retrospectiva. Pues fue con esta especie y no otra, con la que se lograron estos resultados. Por eso es imperativo que antes de aplicar este proceso se tome en cuenta la especie de camarón con la que se va a trabajar ya que, en nuestra experiencia, las variaciones fueron muchas y muy grandes, aunque la obtención de la quitina y quitosano está asegurada, la calidad del producto obtenido y sus propiedades (principalmente su capacidad para disolverse) podrían ser muy distintas.



Figura 24 Exoesqueletos de *litopenaeus vannamei*.

3.1.3 Despigmntación.

Una vez obtenidos los desechos, estos fueron lavados repetidamente con agua común, se retiró la mayor cantidad de contenido cárnico, residuos alimenticios o cualquier otro material diferente del exoesqueleto.

Posteriormente se pusieron a reposar en una solución de etanol al 85%, (Figura 25). Este proceso duró 2 horas a temperatura ambiente.



Figura 25 Exoesqueletos de camarón en una solución de etanol al 85%.

La relación camarón-etanol fue de 1:15 p/v. Posteriormente filtramos con agua destilada hasta que quedaron completamente limpios a la vista (Figura 26). Para su secado dejamos las cáscaras de camarón dentro de un horno de mufla a 65 grados Celsius hasta peso constante, estas condiciones se aplican en todo el proceso. La temperatura de secado es muy importante, intentar secar las cáscaras con mayor temperatura y menor tiempo podría tener resultados no deseados. No lo recomendamos.



Figura 26 Exoesqueleto de camarón completamente limpio.

Una vez secas, las cáscaras de camarón fueron pulverizadas hasta obtener partículas lo más finas posibles (Figura 27). Para esto se empleó un mortero de laboratorio. Aunque también es posible hacerlo con otros métodos, el punto es tener partículas finas con las cuales se pueda trabajar. En esta parte del proceso recomendamos hacer las partículas finas, ya que se obtienen mejores resultados en los procesos de desmineralización, desproteinización y desacetilación.



Figura 27 Exoesqueletos de camarón pulverizados.

3.1.4 Desmineralización

Para desmineralizar, se empleó una solución de HCl al 1.5 M con una relación de 1:10 p/v en agitación suave durante dos horas a temperatura ambiente. Posteriormente filtramos con agua destilada, la solución estará lista cuando adquiera un aspecto semejante a la siguiente imagen (Figura 28). Y con un pH 6.5-7, procedemos a filtrar y a secar a 65 grados Celsius hasta peso constante. En este paso nuestro principal objetivo es la eliminación del carbonato de calcio. Es sumamente importante lograr el pH neutro, de otra forma afectará a los otros procesos.



Figura 28 Desmineralizado.

3.1.5 Desproteínización

El proceso de desproteínización se lleva a cabo mediante una solución de NaOH al 1M con una relación 1:10 p/v durante una hora a 80 grados Celsius y con agitación

suave y constante. Filtramos hasta pH 6.5-7 y secamos hasta peso constante. Obtendremos una solución con el siguiente aspecto (Figura 29). El material que obtenemos en este paso es propiamente quitina (Figura 30).



Figura 29 Desproteínización.



Figura 30 Quitina.

3.1.6 Desacetilación parcial

Con una solución de NaOH al 50%, una relación 1:12 p/v con agitación suave durante 2 horas a una temperatura de 100 grados Celsius. Filtramos hasta pH 6.5-7, secamos hasta peso constante. El material que obtenemos es propiamente quitosano. (Figura 31).



Figura 31 Quitosano.

3.2 Obtención de partículas de óxido de zinc por síntesis verde.

Las partículas de óxido de zinc fueron sintetizadas usando extracto de las hojas de *Coriandrum sativum* “típicamente conocido como cilantro”. El proceso fue el siguiente:

1. Se seleccionaron las hojas más frescas que se pudieron encontrar en el mercado local, posteriormente 30 gramos de estas hojas se depositaron en un matraz con 150 ml de agua desionizada durante 20 min a 70 grados Celsius (Figura 31).



Figura 32 *Coriandrum sativum*

2. El extracto obtenido se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se filtró y se pasó a una solución de etanol (Figura 33).

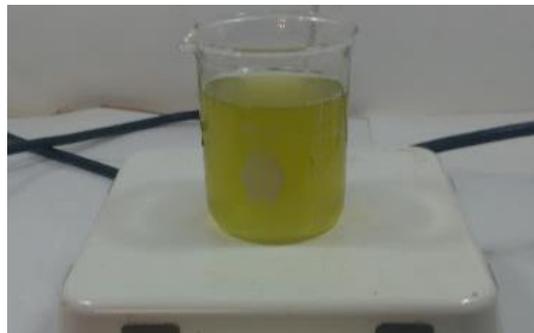


Figura 33 Extracto de *coriandrum sativum*

3. A 100ml de este extracto se le añadieron 100 ml de acetato de zinc 0.1 M.
4. La solución se agitó suavemente durante 10 min.
5. Se le añadieron por goteo y en agitación continua 20 ml de una solución 1 M de NaOH.
6. La solución se mantuvo en agitación durante 6 horas a temperatura ambiente (Figura 34).
7. El precipitado obtenido se lavó con etanol para eliminar impurezas y se puso a secar a temperatura ambiente.

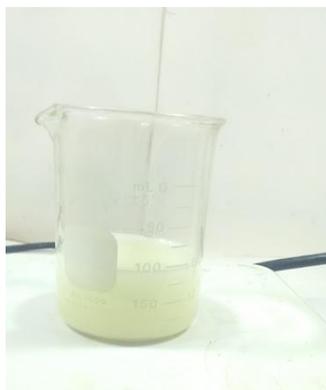


Figura 34 Color característico de una solución de ZnO.

8. El precipitado ya seco se sometió a un tratamiento térmico de 400 grados Celsius durante una hora.
9. Un polvo blanco es obtenido, correspondiente a partículas de óxido de zinc (Figura 35).



Figura 35 Partículas de ZnO

3.3 Obtención de fibras nylon-quitosano-óxido de zinc.

Equipo para electrohilado (Figura 36). Un equipo de electrohilado consta de tres componentes principales: una fuente de alto voltaje, una bomba de inyección compuesta con una jeringa y un colector. Los parámetros que se consideraron para la elaboración de estas fibras fueron: concentración de los polímeros, viscosidad, solventes, conductividad, tensión superficial, voltaje, distancia entre electrodos, velocidad de inyección, tipo de colector, temperatura y humedad. De hecho, este fue el problema más grande al que nos enfrentamos pues, determinar un sistema de disolventes adecuado para polímeros con gran cantidad de enlaces de hidrogeno como el nylon 6,6. Además del impacto que tenía la mezcla de dos polímeros en la viscosidad de la solución.

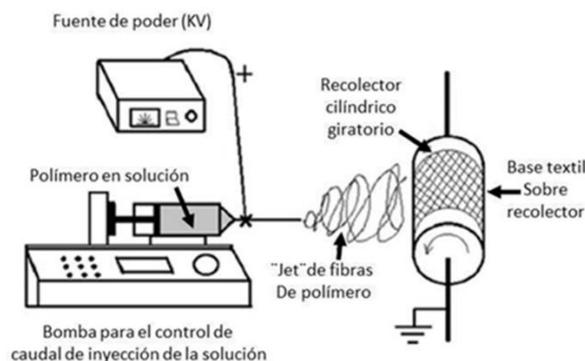


Figura 36 Equipo de electrohilado.

El equipo de electrohilado se preparó como se muestra en la figura, el colector en forma de rodillo fue cubierto con papel aluminio para poder depositar sobre este las fibras. Las condiciones de trabajo para la obtención de las fibras serán descritas a continuación:

Paso 1. Nylon, 6,6.

1.2 gramos de pellets de Nylon 6,6 se disolvieron en 7.1 ml de ácido fórmico, se dejó en agitación suave durante 12 horas. Con esto se obtuvo una solución

polimérica homogénea con la que es posible formar fibras por medio de la técnica de electrohilado. Después de varias pruebas (con base a trabajos previos en el laboratorio) se determinó que las condiciones ideales de electrohilado para este tipo de nylon, se encontraban en con 12 kV a una distancia de 12 cm y con un flujo de 2ml/h (Figura 37).



Figura 37 Condiciones de electrohilado para nylon 6,6.

Paso 2. Quitosano

5 gramos de quitosano fueron disueltos en una solución de ácido acético glacial al 1% (Figura 38), se obtuvo una solución viscosa, aparentemente con buenas características para electrohilar, se jugaron con todos los parámetros para intentar formar las fibras de quitosano en estado puro, sin embargo, no fue posible. En primera instancia se tenía el deseo de electrohilar las fibras de nylon y quitosano por separado, sin embargo, no fue posible. Se tenía conocimiento de que electrohilar quitosanos en estado puro es difícil, por esta razón se buscó formar la mezcla nylon-quitosano. Las mezclas que se llevaron a cabo con quitosanos para el proceso de electrohilado fueron 4, con 5, 10, 15 y 20% de quitosano respectivamente. La solución para disolver el nylon tal y como se describe en el paso anterior fue, afortunadamente óptima para obtener estas mezclas.

Las mezclas se intentaron electrohilar con los mismos parámetros que las fibras de nylon, sin embargo, no fue posible por lo que fue necesario hacer diferentes

experimentos, haciendo variaciones de cada parámetro. Finalmente obtuvimos los correctos para poder electrohilar fibras de nylon quitosano, los cuales son los siguientes: 21 kV a una distancia (punta-colector) de 15 cm con una velocidad de flujo de 0.1 ml/h (Tabla 2)

Tabla 2 Soluciones nylon-quitosano

Parámetros de electrohilado	Soluciones (en ácido fórmico)
21 kV-15 cm (punta a colector)- velocidad-0.1ml/h	Nailon 6,6
	Nailon 6,6 + Quitosano 5%
	Nailon 6,6 + Quitosano 10%
	Nailon 6,6 + Quitosano 15%
	Nailon 6,6 + Quitosano 20%

Paso 3. Incorporación de partículas de ZnO al sistema electrohilado nylon 6,6 – quitosano.

Se hicieron varios intentos para incorporar las partículas de óxido de zinc directamente al sistema electrohilado. Sin embargo, no fue posible. Por lo que el método que se tomó fue el siguiente: En primera instancia fue importante definir el blanco, es decir el lugar donde se depositaría el compuesto nylon, quitosano, óxido de zinc para poder ser evaluado electroquímicamente. Se optó por un electrodo fabricado con resina epoxi-50. El metal elegido para esto fue acero al carbón (una varilla de 3/8) al cual se le agrego un cable unipolar del número 14. Las dimensiones del electrodo fueron 4.5 cm de largo por 2 cm de ancho. La cara del electrodo se pulió a espejo. Sobre esta cara del electrodo se electrohilaron fibras de nylon 6,6-quitosano con los parámetros descritos anteriormente. Este proceso se hizo en de 15 min de electrohilado. Entre cada capa se depositaron 200 microlitros de partículas de óxido de zinc por centímetro cuadrado de nanofibras electrohiladas en el electrodo, es decir ; (200 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$), se consideró un área de contacto equivalente a de 1 cm^2 .

Las partículas se encontraban en una solución de etanol al 99%, se depositaron con ayuda de una pipeta, en una sola exhibición, se dejaron secar a temperatura

ambiente para luego depositar una segunda capa y así hasta completar 5. Una vez formada la membrana se dejó reposar durante una hora para posteriormente hacer mediciones electroquímicas (Figura 38).



Figura 38 Electrodo con partículas de óxido de zinc.

3.4 Equipo y material usado para la caracterización

Los equipos utilizados para la caracterización de los materiales obtenidos fueron los siguientes:

Equipo	Caracterización
ALPHA -Bruker	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (EITF)
LEO 1450VP (Presión variable)	Microscopia electrónica de barrido (MEB)
D2 PHASER-Bruker	Difracción de rayos X (DRX)
GillAC- ACM Instruments	Espectroscopia electroquímica
GENESYS 10S-Thermo Scientific	UV-Visible

Los equipos empleados se muestran en la (Figura 39).

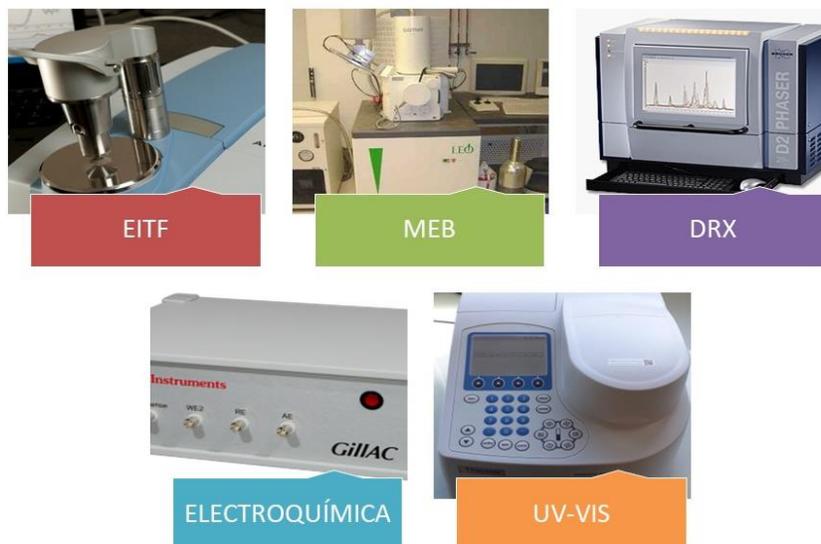


Figura 39 Equipo para la caracterización de compuestos nylon, quitosano, oxido de zinc.

Capítulo IV: Resultados

4.1 Caracterización de quitosano

4.1.1 Solubilidad y morfología

Una característica interesante que se obtuvo del quitosano obtenido fue su solubilidad en ácido acético glacial al 1% (Figura 42). Este quizá fue el logro más significativo, La obtención de un quitosano tan soluble. Aunque no pudimos caracterizar adecuadamente su viscosidad, podemos asegurar que es una solución ideal para la formación de películas delgadas. Algo que sí pudimos realizar fue su caracterización con microscopía electrónica de barrido. El método fue sencillo, solo agregamos unas gotas sobre un pedazo de papel aluminio y dejamos que se seque a temperatura ambiente. Lo que obtuvimos fue una especie de película delgada transparente altamente adherente. Las imágenes que obtuvimos revelan el rostro de un material poroso y fibrilar, característico del quitosano, como se muestra en la (Figura 40).

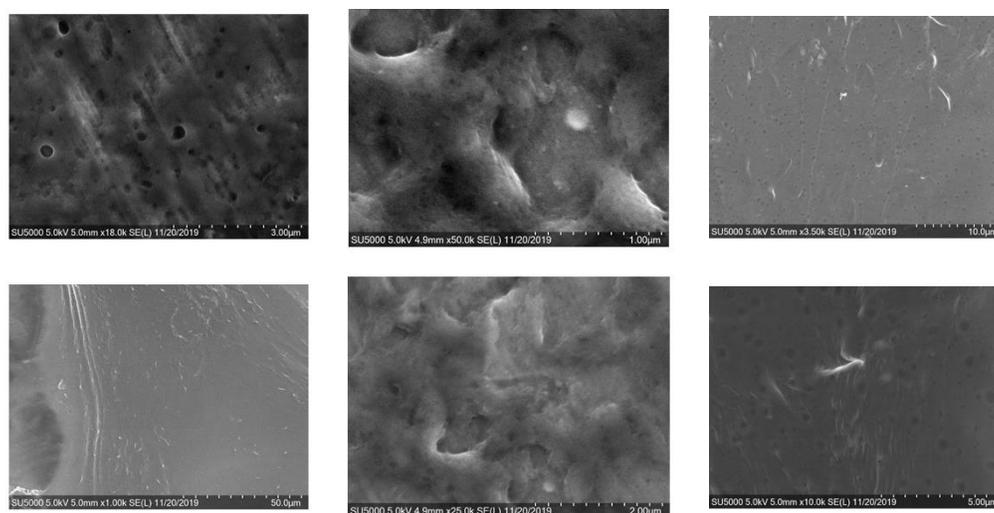


Figura 40 Quitosano, microscopía electrónica de barrido.

Con el quitosano hicimos otras pruebas, como intentar disolverlo con vinagre blanco y de manzana. El resultado fue positivo (Figura 41), y tiene lógica debido a que los vinagres, son científicamente ácidos acéticos naturales que se forman por la fermentación acética del alcohol. Suelen tener concentraciones totales de ácido acético al 3 y 5%.



Figura 41 Quitosano disuelto en vinagre blanco y de manzana.

En conclusión, el quitosano obtenido puede ser disuelto fácilmente con vinagres naturales, lo que se traduce en la posibilidad de obtener disoluciones de quitosano con un disolvente económico, sencillo, natural, de fácil obtención y amigable con el medio ambiente. Adicionalmente observamos que las películas delgadas que fueron obtenidas con los vinagres naturales eran más resistentes, menos flexibles y más adherentes, que las obtenidas con el ácido acético glacial, esto se le podría atribuir a los otros compuestos que están presentes en los vinagres naturales. Esta disolución de quitosano en vinagre podría ser útil en otras aplicaciones que requieran, por ejemplo, una capa gruesa y resistente de quitosano, quizá como inhibidor o protector contra la corrosión, ya que se sabe, que el quitosano es útil también en esta área (Umoren, 2013).



Figura 42 Quitosano disuelto en ácido acético glacial.

4.1.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.

A continuación, se presenta el espectro característico de la cáscara del camarón “*Litopenaeus vannamei* “(antes del proceso de despigmentación), una muestra comparativa de quitina procedente de sigma aldrich, la quitina obtenida, quitina desproteinizada, y finalmente el quitosano obtenido. Es decir, la ruta completa de transformación desde la recolección del exoesqueleto del camarón hasta la obtención del quitosano, la cual es la siguiente (Figura 43).

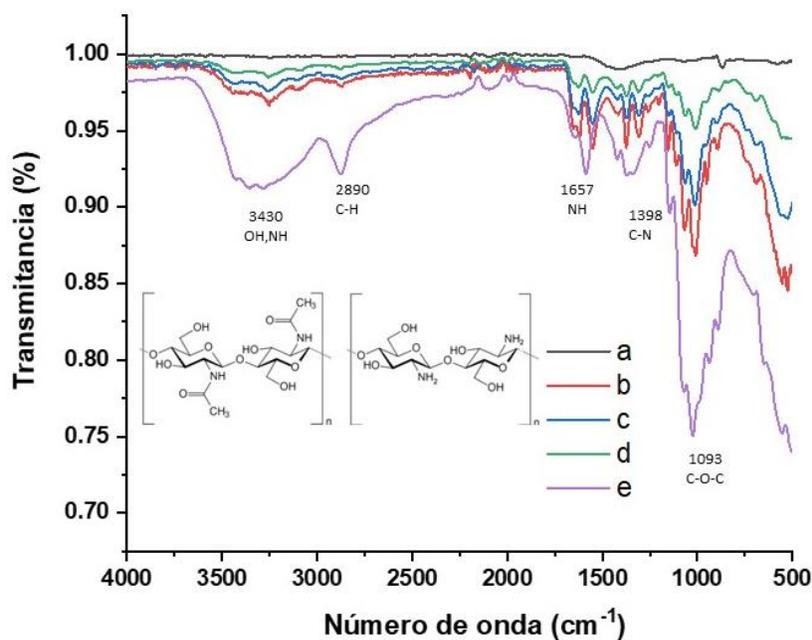


Figura 43 a) Cáscara de camarón, b) Quitina Sigma Aldrich, c) Quitina, d) Quitina desproteinizada, e) Quitosano

Los espectros de infrarrojo de las quitinas y quitosanos mostraron entre 1000 y 1200 cm^{-1} , tres bandas características de la huella dactilar de los grupos funcionales OH- para todos los polisacáridos.

En las quitinas se observaron tres señales características del grupo funcional amida a 1554, 1614 y 1668.

Se ha reportado que los espectros de las quitinas se caracterizan por tres bandas, que corresponden al doble enlace C=O (para la transmitancia localizada en el número de onda 1657 cm^{-1}). La señal ubicada a 1619 cm^{-1} es generada por el estiramiento vibracional del enlace C-N del grupo C=O superpuesto, como un grupo OH- por un enlace puente de hidrogeno. La banda presente a 1554 cm^{-1} es promovida por la flexión del enlace N-H en el grupo amida (Figura 44).

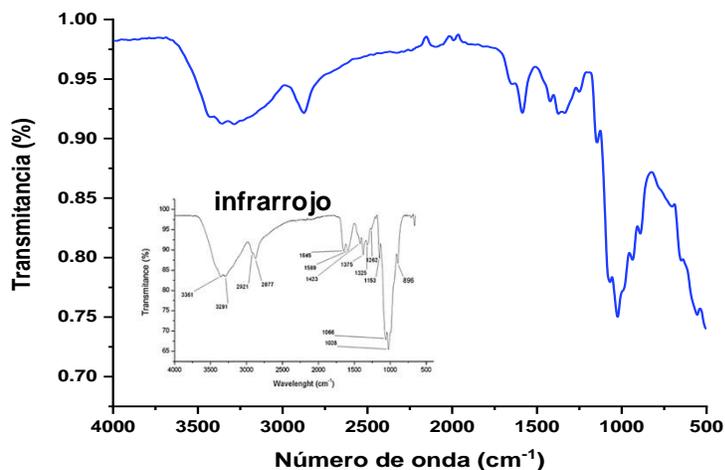


Figura 44 Quitosano obtenido vs Quitosano comercial (Moacir Fernandes Queiroz, 2015)

Cabe señalar que la banda de 1668 cm^{-1} corresponde al grupo amida I, la cual es característica para quitinas con conformación cristalina tipo α .

Los espectros del quitosano presentaron una señal más intensa a 1554 cm^{-1} , lo cual indico la desacetilación que sufrió la quitina al pasar a quitosano. Esto fue confirmado por la disminución de la intensidad en la banda ubicada a 1657 cm^{-1} como consecuencia de una eliminación de los grupos acetilo (COCH_3) en el polímero, dejando más grupos amino (NH_2) expuestos.

Las bandas presentes entre 3500 y 2800 cm^{-1} en los espectros de quitina y quitosano son congruentes con la literatura reportada (Julian G. Domszy, 1985).



Estas bandas son el resultado de las tensiones vibracionales del grupo funcional OH debido a la captación de moléculas de agua y la presencia de OH de las estructuras de la quitina y quitosano. La banda observada a 3430 cm^{-1} corresponde a la vibración del estiramiento de los grupos OH por moléculas de agua presentes en las muestras con una extensión en la banda ubicada a 3263 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los NH_2 presentes en ambos polisacáridos. En cuanto a las bandas localizadas a 2935 y 2890 cm^{-1} , estas se pueden atribuir a la presencia de grupos COCH_3 y al estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces.

La intensidad de estas bandas depende mucho del contenido de agua presente en la muestra, lo cual puede afectar la absorción IR en las bandas de estiramiento CH de la quitina y del quitosano en los grupos amida I y amida II, aún y para números de onda más pequeños de 1500 cm^{-1} . La meseta entre 2800 y 1700 cm^{-1} indicó que las interacciones de hidrogeno están menos pronunciadas y evidencio la presencia de grupos hidroxilo libres. Mientras que la deformación de los grupos CO-NH y CH_2 (correspondientes al grupo funcional amida III), se debieron a la formación de un grupo CO-NH . La banda observada a 1398 cm^{-1} correspondió a una deformación simétrica del grupo CH_3 del grupo acetyl, y la banda ubicada en 1657 cm^{-1} fue resultado del estiramiento de N-H y la deformación de la amina II. también se observó una banda en el número de onda 1093 cm^{-1} , el cual se debió al estiramiento producido por la vibración del C-O en el alcohol secundario y la banda a 1014 cm^{-1} , se debió a la vibración del estiramiento del C-O en el alcohol primario. Finalmente, en los números de onda de 897 y 665 cm^{-1} se mostraron los CH fuera del plano de vibración y la vibración de torsión de NH , respectivamente.

4.1.3 Difracción de rayos X

En la (Figura 45) se muestran los difractogramas del quitosano obtenido a exoesqueletos de camarón. La muestra obtenida exhibió los picos característicos de este material en $2\theta=10.66$ y 20.24 .

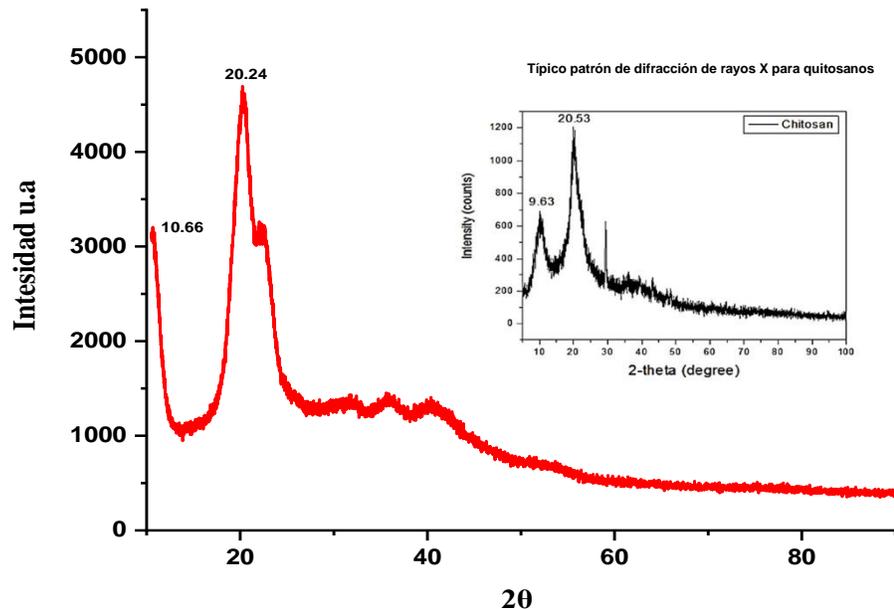


Figura 45 Patrón de difracción de rayos X, para el quitosano obtenido vs patrón de referencia (Dey, 2016)

Se puede apreciar que el quitosano obtenido presenta fase cristalina y amorfa, lo cual coincide con lo reportado en la literatura (Nurul Amira Ahmad Yusof, 2019). Las moléculas del quitosano están organizadas en regiones cristalinas, y coexisten con regiones amorfas, lo que demuestra que el material tiene cierta estabilidad estructural a pesar del proceso de desacetilación parcial.

4.1.4 Valoración potenciométrica

El proceso consistió en disolver 0.3 gramos de quitosano en 3.5 ml de ácido clorhídrico a 0.3 M, para que ocurra la protonación del grupo amino que se encuentra libre en el quitosano y posteriormente se valoró con una solución de hidróxido de sodio al 0.1M, midiendo el cambio del pH cada 2ml hasta que el pH se mantuvo estable, esto ocurrió en pH 12.

El objeto de esta prueba es obtener una curva de pH en función del volumen base añadida. Esta curva de titulación presenta dos puntos de inflexión, la diferencia de estos dos puntos es la cantidad de ácido que se requirió para protonar los grupos amino del quitosano. Es decir, el primer punto corresponde al ácido clorhídrico en exceso y el segundo al quitosano protonado, la diferencia de estos dos puntos corresponde a la cantidad de ácido requerido para protonar los grupos amino del quitosano, estos valores se determinaron según el criterio de la primera derivada. Esta concentración de grupos amino se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\% NH_2 = \frac{16.1 * (y - x)}{w} f$$

Donde:

16.1 es un valor relacionado con el peso del grupo amino, y es el punto de inflexión mayor y x es el menor (expresados en volumen), f es la molaridad de la solución y w es la masa en gramos de la muestra. Los resultados se muestran en la (tabla 3).

Tabla 3 Valoración potenciométrica

Quitosano (w)	y (mL)	x (mL)	y-x (mL)	NH ₂ (%)	f (NaOH)
0.3 g	111	95	16	85.86	0.1 M

A continuación, la curva de titulación pH para quitosano (Figura 46):

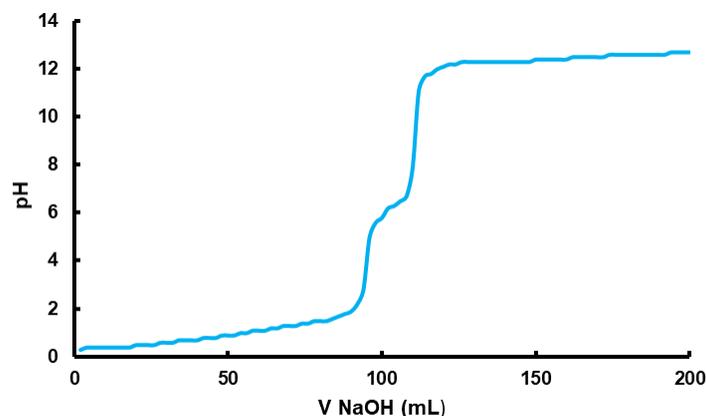


Figura 46 Curva de titulación pH para quitosano.

Y su primera derivada (Figura 47):

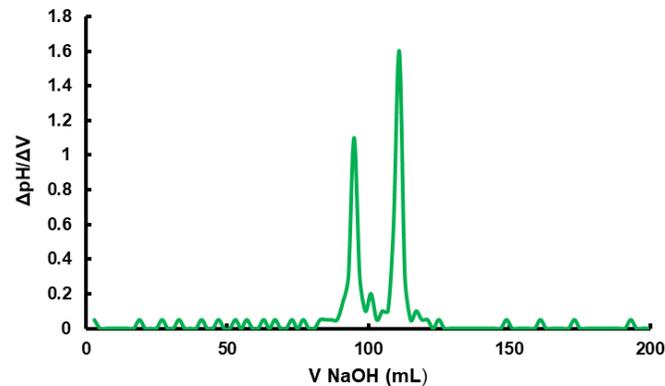


Figura 47 Curva de titulación del quitosano, primera derivada.

Con este método pudimos determinar que el quitosano obtenido, tuvo un grado de desacetilación de aproximadamente 86%.

4.2 Caracterización de partículas de óxido de zinc

4.2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

El espectro de las partículas de óxido de zinc se corrió en el rango de 4000 a 500 cm^{-1} y se muestra en la (Figura 48).

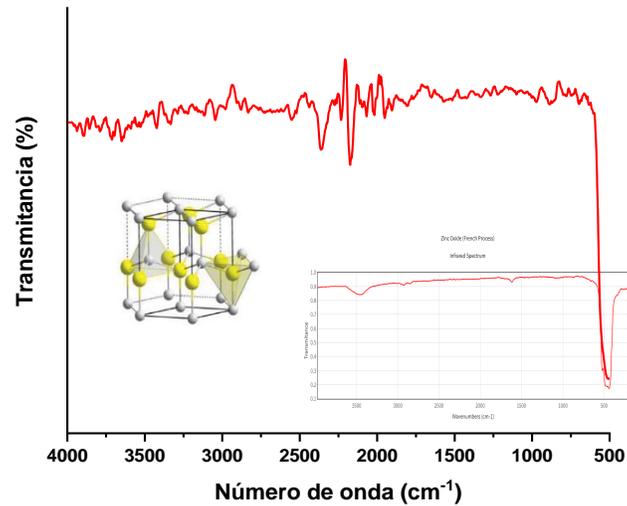


Figura 48 Espectro infrarrojo de las partículas de óxido de zinc.

En el podemos observar la banda de vibración característica del enlace Zn-O a 500cm^{-1} , propio de la fase wurzita.

4.2.2 Difracción de rayos X

El difractograma que se obtuvo de las partículas de óxido de zinc es el que se muestra en la (Figura 49). La mayor intensidad de pico se observó en $2\theta = 36.1924$. El pico más alto corresponde a los índices de Miller (101) para ángulo de Bragg 36.19 . Los otros índices observados son (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), ((004) y (202) para los ángulos de difracción 31.74 , 34.41 , 36.23 , 47.52 56.57 , 62.82 , 66.35 , 67.91 , 69.05 , 72.61 y 76.88 respectivamente. Todos los picos de difracción eran consistentes, nítidos y coincidían con la ficha técnica a JCPDS No. 00- 036-1451, estructura hexagonal wurzita.

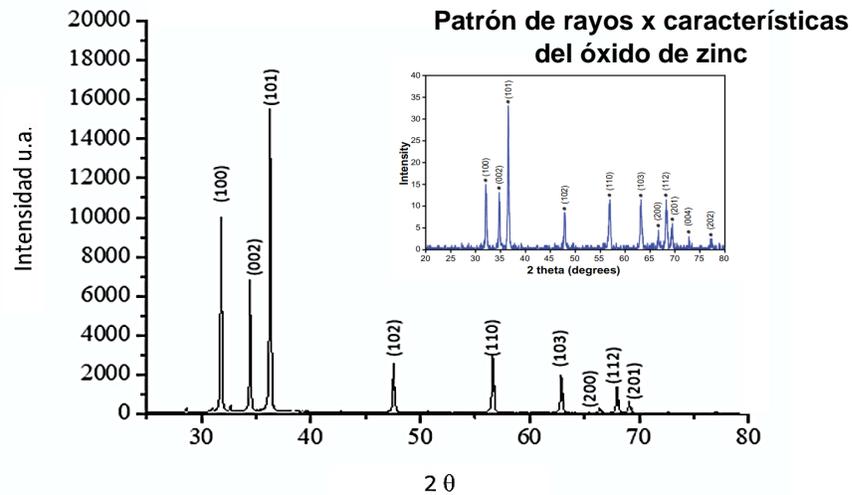


Figura 49 Difractograma de las partículas de óxido de zinc obtenido vs referencia (A Khorsand Zak, 2011)

4.2.3 Espectroscopia ultravioleta visible

El pico de absorción de las partículas se encontró a 380 nm y se muestra en la (Figura 50). Esta absorción es característica de las nanopartículas de óxido de zinc.

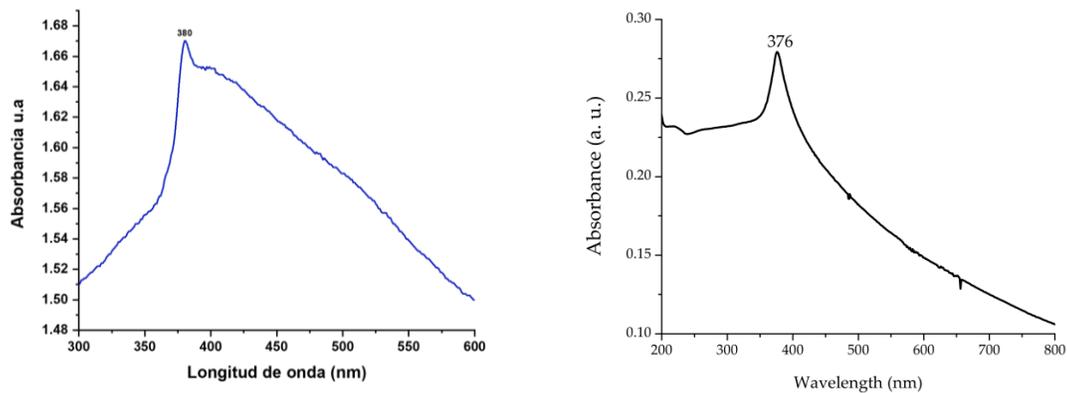
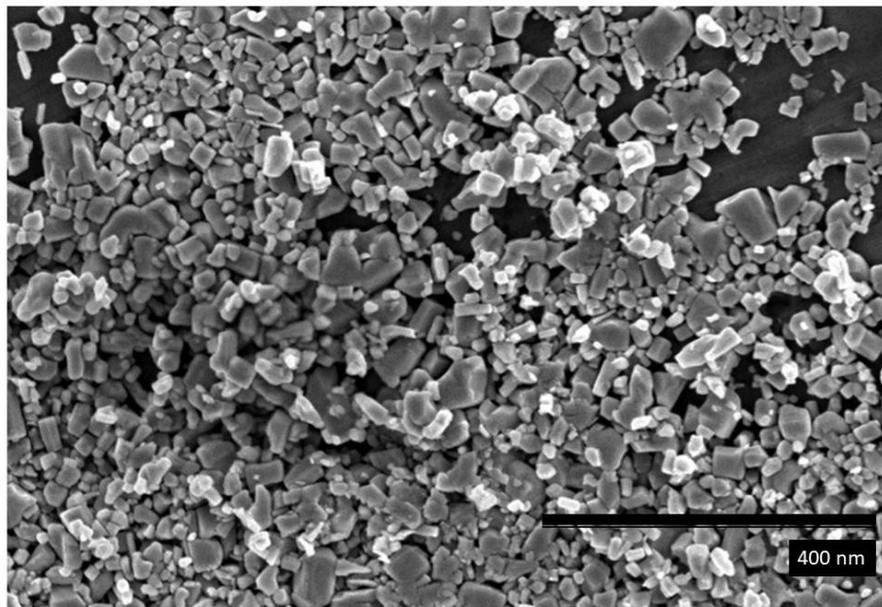


Figura 50 Espectroscopia UV-Vis de las partículas de óxido de zinc obtenido vs espectro referencia (Juan Estrada-Urbina, 2018)

4.2.4 Microscopia electrónica de barrido

La caracterización morfológica de las partículas de óxido de zinc obtenidas se llevó a cabo por microscopia electrónica de barrido (Figura 51).



17

Figura 51 Morfología de las partículas de óxido de zinc

En esta imagen podemos observar que se obtuvieron micro y nanopartículas de óxido de zinc, de tamaños y formas diferentes. Con ayuda del programa ImgeJ se analizaron las imágenes obtenidas para obtener el promedio del tamaño de partículas, el cual fue de 20.62 nm (Figura 52).

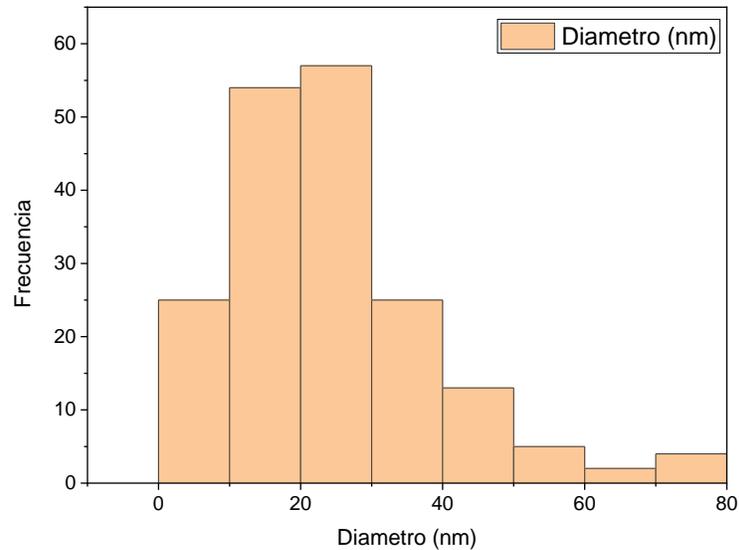


Figura 52 diámetro promedio de las partículas de óxido de zinc.

A estas muestras se le hicieron análisis elemental para corroborar la presencia del zinc, los resultados que se obtuvieron se muestran en la (Figura 53), donde se observa la presencia de este elemento en su forma de óxido, el aluminio corresponde al sustrato donde se depositaron las partículas para hacer las mediciones, mientras que el carbono es atmosférico (Tabla 4).

Tabla 4 partículas de óxido de zinc, análisis elemental.

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Aluminium	13	135819	71.75	67.48	69.56	3.35	4.67
Oxygen	8	5259	7.96	7.49	13.01	1.26	15.83
Zinc	30	6521	22.80	21.45	9.12	0.85	3.73
Carbon	6	605	3.81	3.59	8.31	1.03	26.92
		Sum	106.32	100.00	100.00		

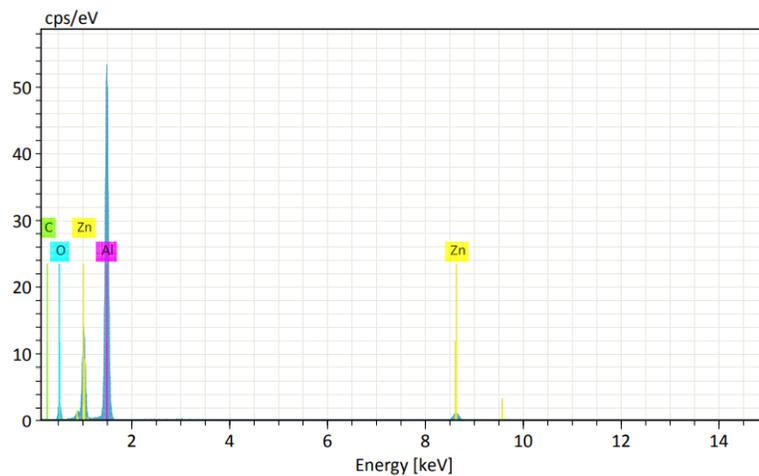


Figura 53 Espectroscopia de energía dispersiva, partículas de óxido de zinc.

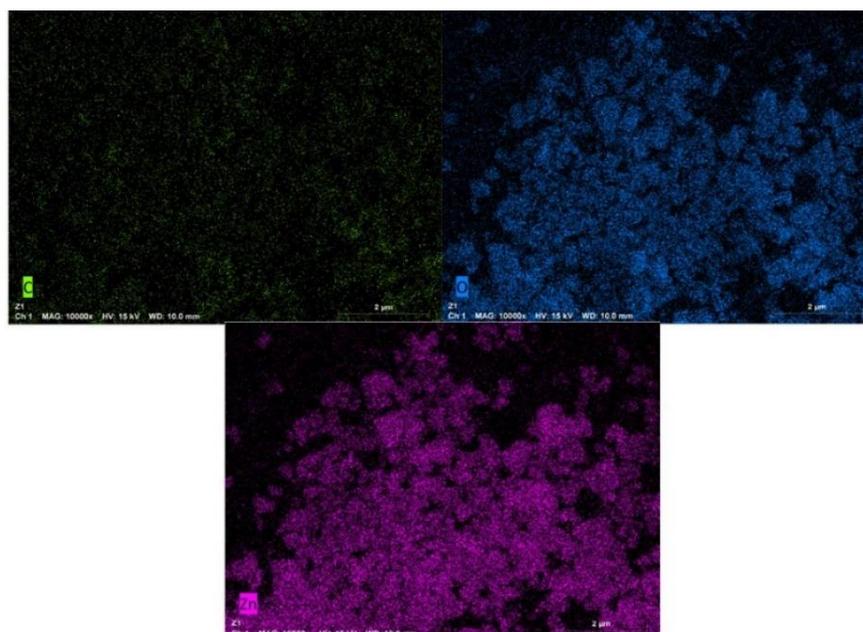


Figura 54 EDS, partículas de óxido de zinc.

Las imágenes del análisis (Figura 54) revelan la presencia del elemento zinc en toda la muestra (color violeta), del oxígeno (color azul), mientras que, el carbono tiene nula presencia sobre la muestra, confirmando que obtuvimos óxido de zinc.

4.3 Nylon 6,6 Caracterización

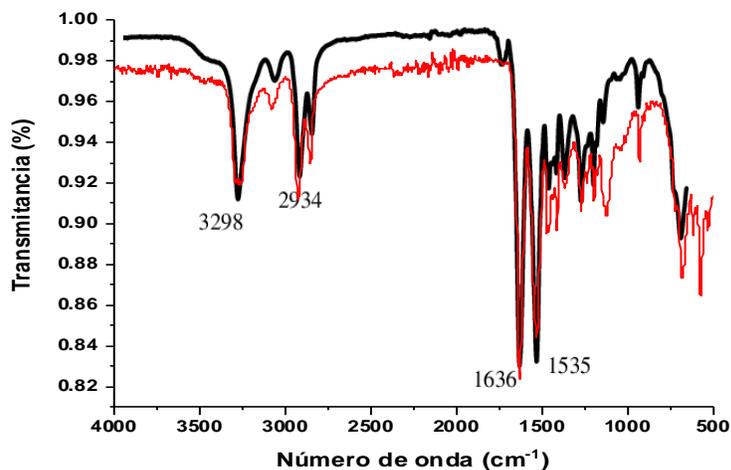


Figura 55 Comparación del espectro IR del nylon utilizado (Nor Khorihah Eliysa Mohd Khorihah, 2020)

El nylon 6,6 manifiesta una señal de intensidad media en 3298cm^{-1} que es atribuida a las vibraciones N-H del grupo amino. También presenta señales de estiramiento C-H debido al grupo alcano con un pico de intensidad media a 2934cm^{-1} . En 1636cm^{-1} y 1535cm^{-1} se manifiestan dos picos intensos. En 1636cm^{-1} y 1535cm^{-1} , se presentan dos picos fuertes, y después de 1500cm^{-1} , todos los picos se debilitaron en intensidad. Las señales fuertes se formaron en el rango 1500cm^{-1} a 1700cm^{-1} , debido a las bandas de amida I y II. En 1636cm^{-1} , el estiramiento C=O del grupo carbonilo puede unirse con el grupo amino para formar enlaces de hidrógeno intramoleculares, haciendo que el estiramiento C=O que normalmente se forma entorno a 1760cm^{-1} a 1665cm^{-1} que se desplaza a 1636cm^{-1} . Mientras tanto, la banda de la amida II en 1535cm^{-1} apareció debido al estiramiento C-N y al enlace N-H.

4.4. Caracterización de nanofibras de nylon-quitosano-óxido de zinc.

4.4.1 Microscopia electrónica de barrido

Para la caracterización morfológica de las microfibras de nylon-quitosano-óxido de zinc se empleó la técnica de microscopia electrónica de barrido, la muestra fue preparada sobre un sustrato de aluminio al cual se le deposita una capa delgada de oro por evaporación. Los resultados (Figura 56) revelan la presencia de micro y nanofibras del compuesto nylon-quitosano-óxido de zinc. En la primera imagen N-66 se refiere a las fibras producidas únicamente con nylon 66, podemos observar la formación de fibras homogéneas, con espesores que van de 70 a 120 nanómetros.

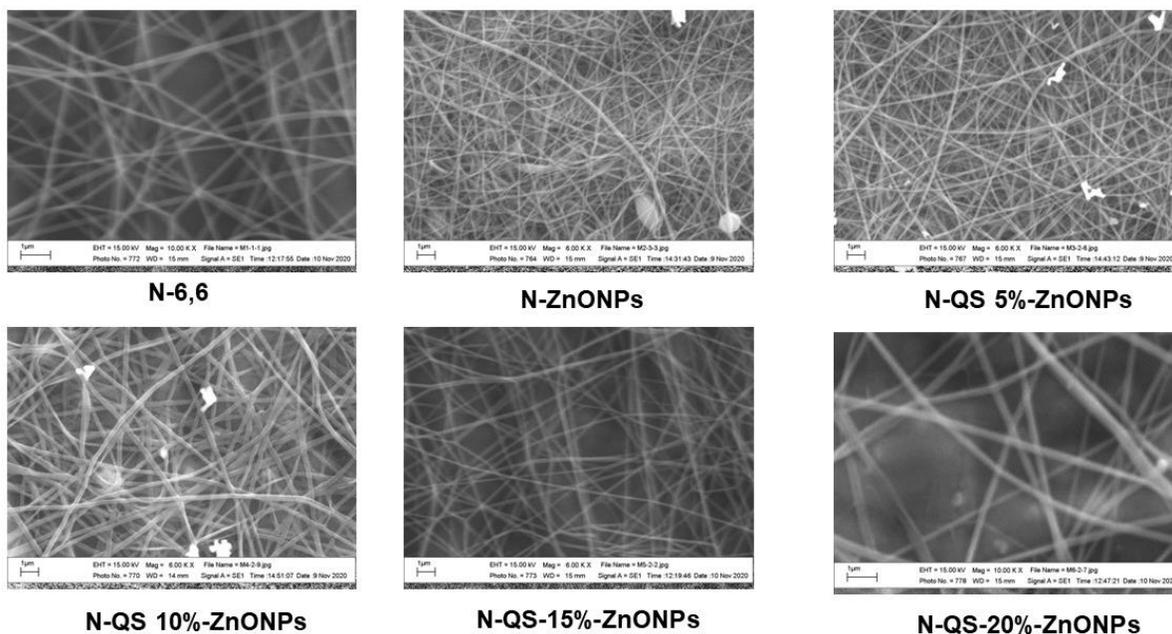


Figura 56 Micrografía de las fibras obtenidas por electrohilado.

Conforme aumentó la concentración del quitosano la morfología y diámetro medio de las fibras cambiaron significativamente con respecto a la concentración de la solución de la mezcla. Se observó que la morfología de las fibras cambiaba gradualmente de una estructura de perlas a la forma de una fibra uniforme con el

aumento de la concentración. El diámetro de las fibras disminuyó al reducirse la concentración. Encontramos al 15% de quitosano las fibras mostraron homogeneidad y buena cohesión con las partículas de óxido de zinc, obteniendo un espesor promedio de 110 nm (Figura 57). Con otros porcentajes como 5, 10 y 20% se presentaron más aglomeraciones y mayor espesor en el tamaño de fibra, a pesar de que las condiciones de electrohilado y deposición de partículas fueron las mismas, y es que el quitosano es un polisacárido catiónico con grupos amino que son ionizables en condiciones de pH ácido o neutro. Por lo que, a nuestro entendimiento, la morfología y diámetro de las fibras electrohiladas se verán fuertemente influenciadas por la proporción en peso del quitosano. Aunque aquí no se muestre, sí algo aprendimos es que, debajo de 4% y más de 30% de quitosano en la mezcla es imposible electrohilar con nylon 6,6, (al menos con este sistema). Quizá se deba a que el quitosano es un polielectrolito iónico y posee una alta densidad de cargas en la superficie, lo que afecta al proceso de electrohilado. Si hay mayores cantidades de carga, hay mayor imposición a las fuerzas de elongación bajo el campo eléctrico, creemos que se debe a que la tensión de las fibras depende de la auto repulsión del exceso de cargas presentes en el proceso de hilado.

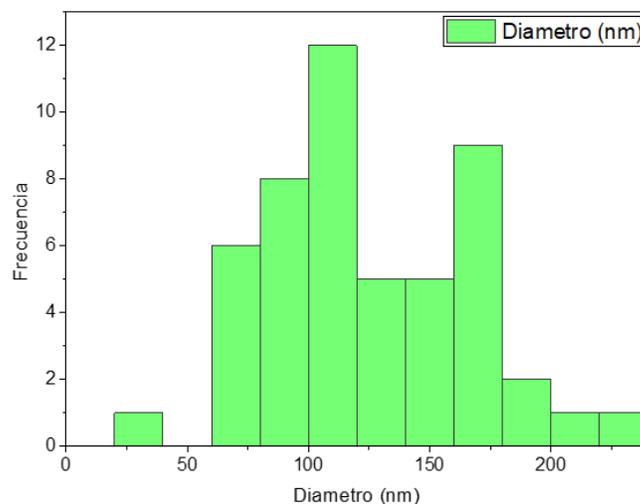


Figura 57 Espesor promedio de las fibras nylon-
quitosano-óxido de zinc.

Al igual que las partículas de óxido de zinc, también se llevó a cabo un análisis elemental en las fibras obtenidas, los resultados fueron los siguientes (Figura 58). En el espectrograma se puede observar la presencia de nitrógeno, oxígeno, aluminio (sustrato), carbono y zinc, los cuales son señales pertenecientes a nylon 66, quitosano, y óxido de zinc.

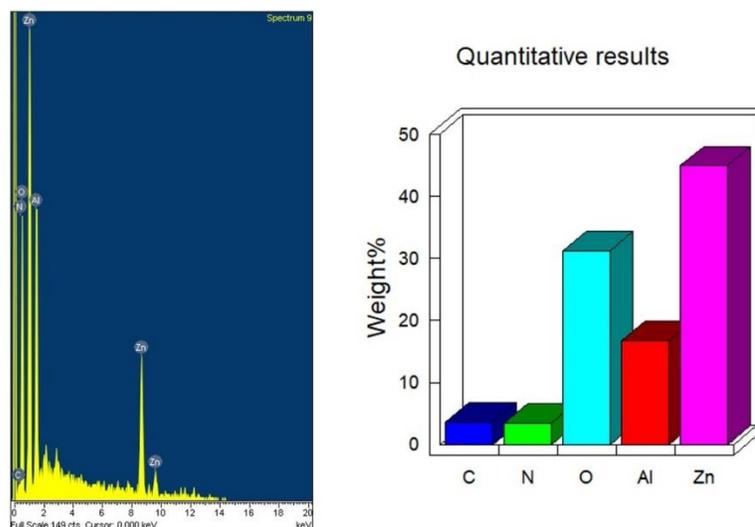


Figura 58 Análisis elemental del compuesto nylon, quitosano, óxido de zinc.

4.4.2 Espectroscopia infrarroja del compuesto nylon -quitosano-óxido de zinc.

La caracterización espectroscópica del compuesto de nylon-quitosano-óxido de zinc, se llevó a cabo por separado (Figura 59) y en conjunto, es decir, primero se hicieron mediciones de las fibras puras de nylon 66, partículas de óxido de zinc y quitosano posteriormente se midieron las muestras electrohiladas con los diferentes porcentajes de quitosano (5,10,15 y 20%).

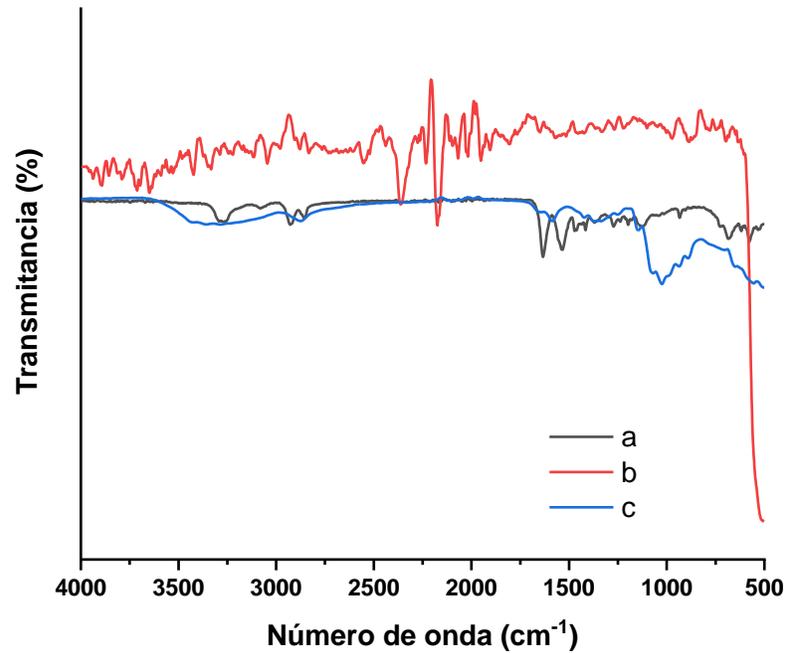


Figura 59 a) Nylon 6,6 b) ZnO, c) Quitosano.

Las señales más pronunciadas del compuesto se dieron con concentraciones entre 10 y 15% de quitosano.

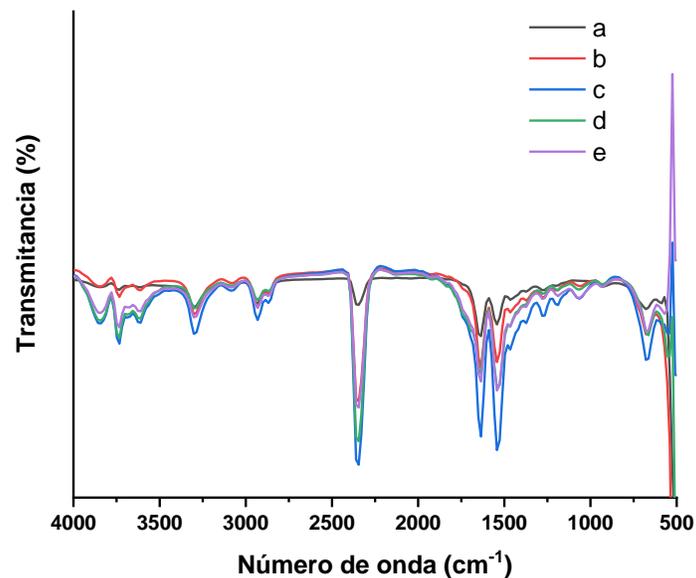


Figura 60 Fibras compuestas de nylon, quitosano y óxido de zinc. a) Nylon 6,6 -ZnO, b) N-Quitosano 5%-ZnO, c) N-Quitosano 10% -ZnO, d) N-Quitosano 15%-ZnO y e) N-Quitosano 20%-ZnO



Ahora bien, este es un espectro en el espectro del quitosano las bandas de absorción fueron las siguientes: en torno a 898 y 1150 cm^{-1} se muestran picos que corresponden a la estructura polisacárida de la macromolécula. Las bandas que aparecen entre 1060 y 1029 cm^{-1} corresponden al estiramiento del C-O, el pico característico del grupo amino en 1255 cm^{-1} , para la absorción de (O-H) y C-O-C, el pico se mostró a 1380 cm^{-1} y tiene que ver con la deformación simétrica $-\text{CH}_3$. Dos bandas más aparecen a 1655 y 1590 cm^{-1} que pueden atribuirse al carbonilo. Una banda ancha en el rango de 3400-3100 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento N-H y OH-O y al enlace de hidrógeno intermolecular del polisacárido, además se muestran las bandas características de los grupos amida y segmentos de metileno del nylon-6 las cuales son: 3300 cm^{-1} (vibración de estiramiento N-H del enlace H), 3080 cm^{-1} (flexión N-H en el plano), 1640 cm^{-1} (amida I, estiramiento C-O), 1540 cm^{-1} (amida II, estiramiento C-N y flexión CO-N-H), 940 cm^{-1} (amida IV, estiramiento C-CO). La figura 57 muestra los espectros de las fibras con diferentes proporciones de peso de nylon-66 y quitosano. En comparación con los espectros del quitosano puro o de la membrana de nylon puro, el pico de absorción de las fibras nylon-quitosano es mayor. El pico de absorción de las nanofibras mezcladas en 1255 y 1160 cm^{-1} , correspondientes a las bandas C-O-C, casi desapareció. Se observó un nuevo pico de absorción a 1400 cm^{-1} , que representa la banda $-\text{COO}-$. Esto sugiere que podrían formarse sales de amina entre el quitosano y el ácido fórmico. La formación de sales destruye las fuertes interacciones entre las moléculas de quitosano. En comparación con el quitosano puro, las bandas de las amidas I y II se desplazan a frecuencias más bajas. Desplazando el pico de la amida II de 1590 a 1550 cm^{-1} en el espectro de la membrana electrohilada. Y esto puede deberse a que la carga de electrones en el electrohilado facilita la reacción entre el $-\text{NH}_2$ del quitosano y el $-\text{COOH}$ del ácido fórmico. Estos resultados implicarían que pueden formarse nuevos enlaces de hidrógeno o interacciones intermoleculares entre el quitosano y las mezclas con ácido fórmico durante el proceso de electrohilado (Figura 61).

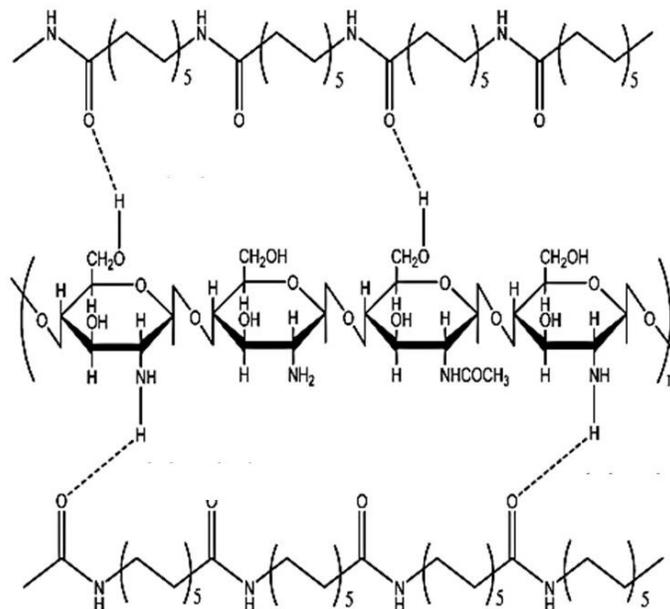


Figura 61 Interacción, nylon 6,6-quitosano

El aumento de la frecuencia de la banda N-H sugeriría que la adición de quitosano atenúa el enlace de hidrógeno entre las cadenas de poliamida. Por otro lado, la presencia del óxido de zinc se mantiene a 500 cm^{-1} debido a que la concentración de este material es la misma en todas las muestras parece no haber variación alguna.

4.4.3 Pruebas electroquímicas.

Se llevaron a cabo voltamperometrías cíclicas a temperatura ambiente en una celda electroquímica de tres electrodos, un alambre de platino como electrodo auxiliar, un electrodo de plata/cloruro de plata como electrodo de referencia y acero al carbón recubierto con fibras de nylon-quitosano-óxido de zinc a 5,10,15 y 20% de quitosano (electrodo de trabajo). Los resultados se obtuvieron en una solución de sulfato de sodio 0.1 M y con un barrido de 0.5 mV/s a 100 mV/s (Figura 62).

Mediante la corriente originada por una reacción de transferencia de electrones, la cual se da en la superficie del electrodo en función del potencial aplicado al mismo.

En función del objetivo de su aplicación, la capacitancia específica puede ser referida a la masa del electrodo (F/g), a su volumen (F/cm³) o a su área superficial (F/cm²) y para calcularse se puede utilizar la ecuación 5.

$$C = \frac{(I)(A)}{(w)(V)} \quad (5)$$

Donde I representa la corriente dada por un potencial aplicado (A/cm²), A el área superficial expuesta del electrodo (cm²), w el peso del electrodo (g) y V la velocidad de barrido (V/s).

La figura 59 muestra las voltametrías del sistema nylon-quitosano-óxido de zinc, a diferentes velocidades de barrido para determinar la velocidad óptima donde la gráfica aparece más amplia.

En sistemas energéticos, el estudio de la capacitancia específica con respecto a un rango de potencial aplicado puede mostrar respuestas voltamétricas capacitivas. Esto se observa en la figura 60 (las 3 en una) donde la mejor relación de los componentes presenta una gráfica más amplia. De igual forma, se puede observar que la capacitancia específica se encuentra en función de la velocidad de barrido; a menor velocidad de barrido mayores son los valores de capacitancia específica obtenidos para estos sistemas, ya que a menor velocidad de barrido se da tiempo a que se lleven a cabo fenómenos como: la transferencia de carga y transferencia de masa, los cuales tienen lugar en la doble capa electroquímica, presente entre el electrolito y la superficie del electrodo.

De la expresión $C = I / mV$ donde I la corriente, m es la masa del material, y V es el potencial de barrido. La capacitancia específica del recubrimiento compuesto electrohilado puede obtenerse a través de la corriente en función del potencial originada por la reacción de transferencia de electrones, que tiene lugar en la superficie del electrodo.

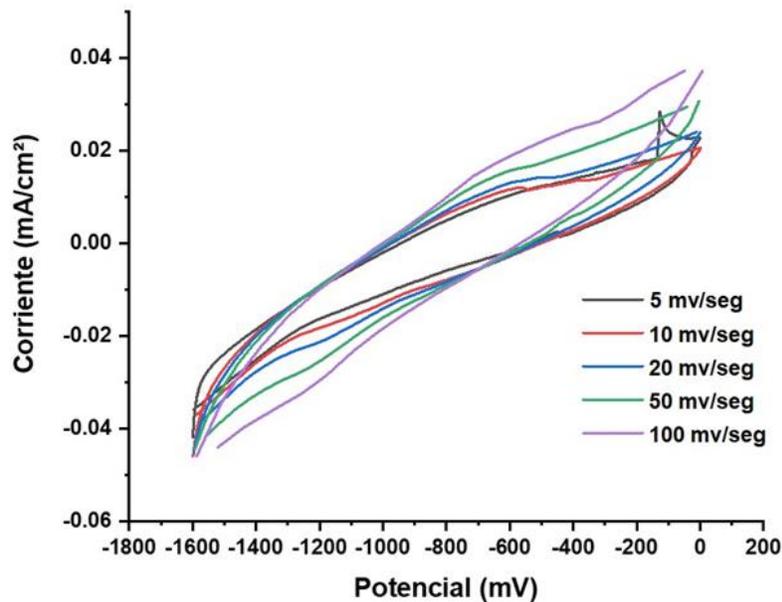


Figura 62 Voltametría cíclica, compuesto nylon-quitosano-óxido de zinc.

4.4.4 Ruido electroquímico.

La (Figura 63) presenta el ruido electroquímico de corriente en función del tiempo para los diferentes sistemas estudiados. Se pueden observar los valores más altos de corriente de 10^{-2} mA/cm² para la mayoría de las muestras, incluyendo el *blanco* de acero, lo que significa que el recubrimiento puede ser conductor, y el valor más bajo corresponde al sistema nylon-quitosano 20%-ZnONPs, cuya aplicación puede ser como película protectora. Caso especial es la señal obtenida de la muestra Ny-QS 20% la cual presenta al inicio valores de 10^{-3} mA/cm², pero que disminuye súbitamente a valores de 10^{-7} mA/cm² con oscilaciones de gran amplitud hasta alrededor de 10^{-4} mA/cm². Esto significa que los recubrimientos de electrohilado pueden ser protectores contra la corrosión metálica, o conductores para funciones específicas de electrodos metálicos utilizados en baterías y en celdas de combustible del sector energético.

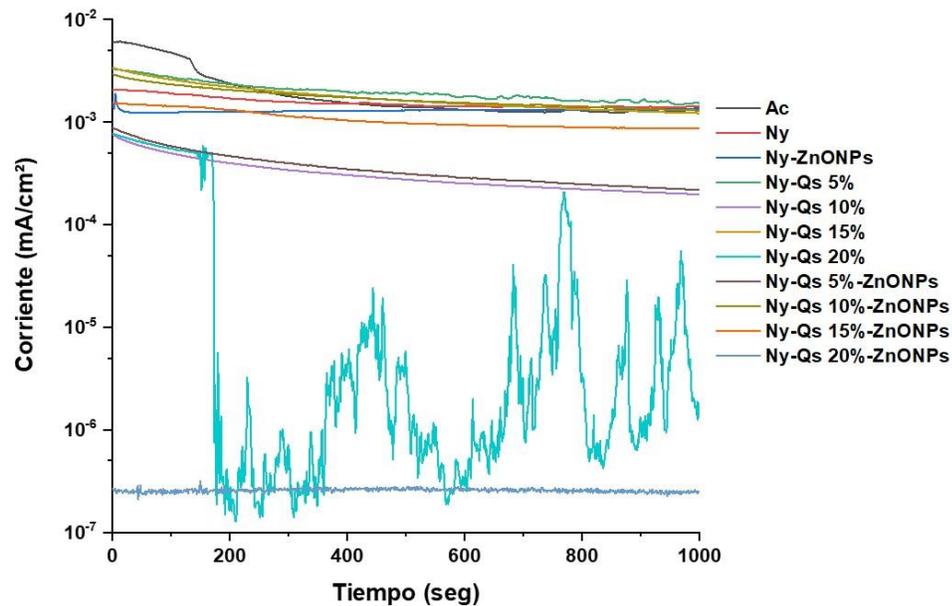


Figura 63 Series de corriente-tiempo de ruido electroquímico

La (Figura 64) presenta las gráficas de potencial en función del tiempo de ruido electroquímico de los sistemas estudiados, las cuales presentan los potenciales más nobles (más positivos) para los sistemas Ny-QS10% y Ny-QS10%-ZnONPs, que significan materiales más estables, y los potenciales más activos (más negativos) para la mayoría de las muestras, lo que significa que son más reactivos. De la misma manera que en los resultados de las gráficas anteriores, la muestra Ny-QS20% presenta valores nobles al inicio de la prueba, cayendo a valores más activos a partir de aproximadamente 200s y alcanzando un valor de potencial de -800 mV.

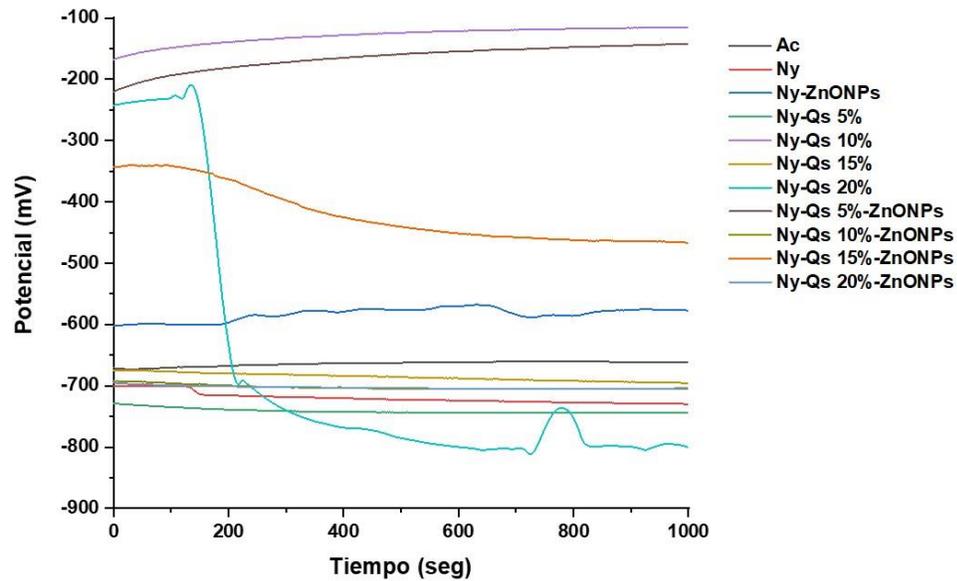


Figura 64 Series de potencial-tiempo de ruido electroquímico

Mediante los valores de corriente y potencial, y por analogía a la ley de Ohm, se obtienen los valores de resistencia electroquímica para los sistemas estudiados. La (Figura 65) muestra que el sistema más resistivo es el de Ny-QS20%-ZnONPs, y los más conductivos el resto de los sistemas, excepto el caso especial de Ny-QS20%, que al inicio de la prueba presenta valores bajos de resistencia y aumentan drásticamente de manera variable hasta el final de la prueba.

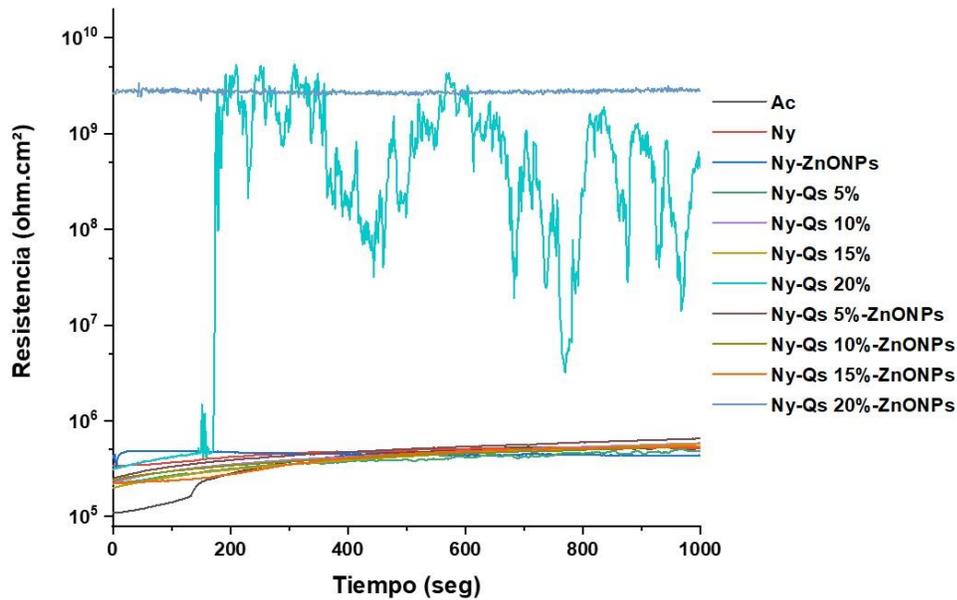


Figura 65 . Series de resistencia-tiempo de ruido electroquímico

La (Figura 66) presenta la impedancia electroquímica de los diferentes sistemas, en la que se pueden observar valores por encima de 100,000 Ohms-cm² para los sistemas Ny-QS20%, Ny-QS10%, Ny-QS15%-ZnONPs, y los valores más bajos para los sistemas Ny-QS10% y Ny-QS15%. Los demás sistemas presentan amplitudes de impedancia entre 100 y 1000 Ohms-cm². Con los valores de impedancia se puede obtener la capacitancia de la doble capa a partir de la siguiente expresión:

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f R_{tc}}$$

Donde C_{dc} es la capacitancia de la doble capa, f es la frecuencia y R_{tc} es la resistencia de transferencia de carga o de polarización para cualquier sistema considerado.

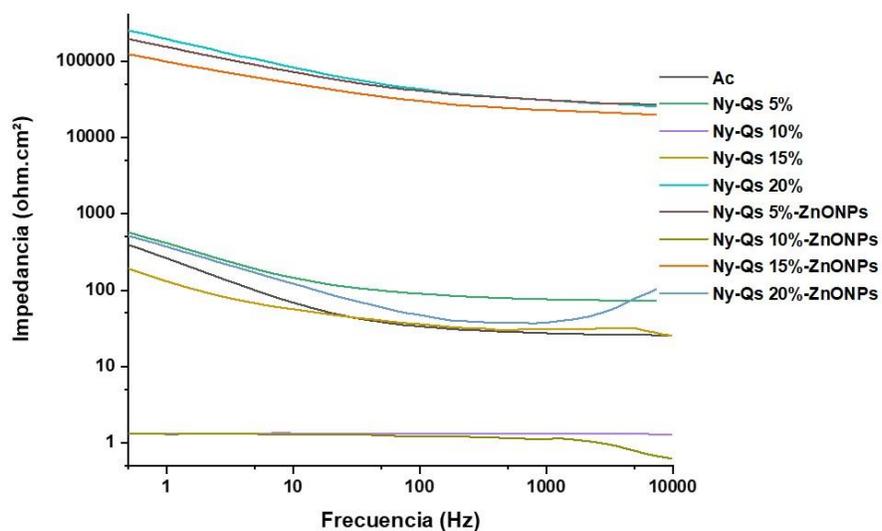


Figura 66 Series resistencia eléctrica vs frecuencia, impedancia electroquímica

Capítulo V: Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos podemos concluir que :

- Se obtuvo quitina y quitosano a partir de exoesqueletos de camarón provenientes de residuos restauranteros.
- La valoración potenciométrica nos revelo que el método aplicado fue eficiente debido a que obtuvimos un quitosano con un grado de desacetilación del 85%, comparable al grado de desacetilación que se emplea comercialmente en aplicaciones biomédicas y energéticas.
- Las caracterizaciones microscópicas y espectroscópicas nos arrojaron evidencia de que a pesar de provenir de residuos restauranteros el material obtenido por este método tiene un grado de calidad semejante al comercial.
- Fue posible la disolución del quitosano obtenido en vinagre de manzana y vinagre blanco, abriendo la posibilidad de emplear soluciones de este polímero para la formación de películas delgadas/recubrimientos con disolventes económicos y naturales.
- Fue importante la especie de camarón con la que se trabajó, a pesar de que fue posible la obtención de quitosano con otras especies, solo con el “*Litopenaeus vannamei* “ fue posible la obtención de un quitosano capaz de disolverse en ácido fórmico electrohilado en presencia de nylon 6,6, esto fue positivo debido a que el tener la posibilidad de añadir el quitosano en estado solido en la etapa de solubilización del nylon 6,6 conlleva a una menor perdida del biopolímero para su diseño, lo que se traduce en la formación nanofibras con altas concentraciones de quitosano.
- Nuestro proceso para electrohilar nylon 6,6-quitosano tiene otra ventaja, ya que en comparación con la literatura (Khang, 2021) donde se suelen utilizar otros disolventes para lograr la solubilidad y viscosidad necesaria para la obtención de nanofibras como es el caso típico de la mezcla hexafluoruro 2-



propanol + ácido fórmico (9:1), en nuestro proceso no fue necesario el hexafluoruro, con lo que se reducen costos.

- Es extremadamente difícil electrohilar quitosano puro, por lo que para reforzar sus propiedades mecánicas es necesario combinarlo con otros polímeros.
- Las condiciones adecuadas para electrohilar nylon 6,6 /quitosano es aplicando un potencial de 21 kV y una distancia de 15 cm, potenciales por cierto más bajos que los reportados en la literatura (Ritu Jain, 2020).
- El diámetro promedio de las fibras obtenidas fue de 110 nm.
- Los espectros de infrarrojo confirmaron la miscibilidad de las mezclas nylon 6,6/quitosano.
- Fue posible la obtención de partículas de óxido de zinc por síntesis verde empleando “coriandrum sativum” como reductor y estabilizador químico a temperatura ambiente, obteniendo tamaños de partícula promedio de 20.62 nm, los métodos de síntesis verde permiten la obtención de nanopartículas, con diferentes morfologías a bajo costo y a que en el caso del reductor/estabilizador, la inversión fue de apenas 5 pesos mexicanos, además del ahorro energético que suele ser empleado por otros métodos.
- Los patrones de difracción de rayos x, infrarrojo , análisis elemental, ultravioleta visible y microscopia electrónica confirmaron la formación de las partículas de óxido de zinc.
- Las espectroscopias y análisis elemental confirmaron la incorporación de las partículas metálicas al sistema electrohilado.
- Las pruebas electroquímicas apuntan a que estos nanocompuestos base quitosano poseen potenciales aplicaciones energéticas como membranas polielectrolíticas , pero también en el campo de la protección contra la corrosión, ya que pueden ser protectores contra la corrosión metálica, o conductores para funciones específicas de electrodos metálicos utilizados en baterías y en celdas de combustible del sector energético.

Recomendaciones

Las recomendaciones para trabajos futuros son las siguientes:

- Es necesario tener siempre presente que la especie del camarón tiene un fuerte impacto en las propiedades del quitosano a obtener.
- Es importante que los exoesqueletos que se usen estén lo más limpios posibles, ya que tiene cierta influencia en sus propiedades finales.
- Las concentración , tiempo y temperatura son determinantes en el proceso de desacetilación.
- El proceso de electrohilado con quitosanos es más fácil si se trabaja primero con los potenciales, y luego las velocidades de flujo. Recomendamos mantener una distancia mínima de 15 centímetros de la punta de la aguja al objetivo, ya que a estas distancias encontramos que es más fácil observar lo que ocurre.
- Es importante el calibre de la aguja, al menos en nuestro caso fue más fácil con una aguja del calibre 21 G X 32 mm de color verde. No recomendamos en absoluto las agujas más finas.
- Recomendamos tener bien claro cuál será el objetivo y el cómo se llevará a cabo el proceso de electrohilado ya que, las variables son muchas, y podrían encontrarse en momentos desafortunados.
- La viscosidad y la capacidad de disolución del quitosano con el polímero son sumamente importantes, en nuestra experiencia podríamos comparar la viscosidad de nuestro quitosano al de la miel (quitosano disuelto en 1% de ácido acético, o al 3% en vinagre de manzana comercial). Si tiene esa consistencia y transparencia se tienen altas posibilidades de tener un biopolímero electrohilable.

Referencias

- A Khorsand Zak, R. R. (2011). Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*, 1399–1403.
- A.A. Menazea, M. E. (2020). Synthesis, characterization, and evaluation of antimicrobial activity of novel Chitosan/Tigecycline composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 194-199.
- B. Aziz, S. M.-Z. (2020). From Cellulose, Shrimp and Crab Shells to Energy Storage EDLC Cells: The Study of Structural and Electrochemical Properties of Proton Conducting Chitosan-Based Biopolymer Blend Electrolytes. *Polymers*.
- Bhardwaj, S. B. (2020). Effect of degree of deacetylation of chitosan on its performance as surface application chemical for paper-based packaging. *Cellulose*, 5337–5352.
- Bijoy Krishna Roy, I. T. (2021). Chitosan-based materials for supercapacitor applications: a review. *Journal of materials chemistry* .
- Chandrasekaran, M., Kim, K., & Chun, S. (2020). Antibacterial Activity of Chitosan Nanoparticles: A Review. *Processes*, 8, 1173.
- Clément Coquery, C. N. (2019). Synthesis of new high molecular weight phosphorylated chitosans for improving corrosion protection. *Pure and Applied Chemistry*, 509-521.
- Cogollo-Herrera K., B.-A. H.-M.-B.-D. (2018). Techno-economic Sensitivity Analysis of Large Scale Chitosan Production Process from Shrimp Shell Wastes . *Chemical Engineering Transactions*, 2179-2184.



- CONAPESCA. (2021). Comisión Nacional de Acuacultura y Pesca. Obtenido de <https://www.gob.mx/conapesca/articulos/conapesca-registra-una-produccion-de-7-943-1-toneladas-de-camaron-de-altamar-hasta-el-20-de-octubre-en-la-temporada-de-captura-2020-21?idiom=es>
- Crini, G. (2019). Historical review on chitin and chitosan biopolymers. *Environ Chem Lett*, 1623–1643 .
- D. P. Chattopadhyay, M. S. (2011). Aqueous Behaviour of Chitosan. *International Journal of Polymer Science*.
- Deng-Guang Yu, M. W.-M. (2019). Multifluid electrospinning for the generation of complex nanostructures. *Wires, nanomedicine and nanotechnology* .
- Dey, S. &.-A. (2016). Preparation, characteriation and performance evaluation of chitosan as an adsorbent for remazol red . *International Journal of Latest Research in Engineering and Technology*, 52-62.
- Divya, K. J. (2018). Chitosan nanoparticles preparation and applications. *Environ Chem Lett*, 101–112.
- Elena M. Ivan'kova, I. P. (2016). In-situ cryo-SEM investigation of porous structure formation of chitosan sponges. *Polymer Testing*, 41-45.
- F. Hisham, M. M. (2021). Facile extraction of chitin and chitosan from shrimp shell. *Materials Today: Proceedings*, 2369-2373.
- Fernandes Queiroz M, M. K. (2015). Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation? . *Marine Drugs*, 141-158.
- H. Mellegård, S. S. (2011). Antibacterial activity of chemically defined chitosans: Influence of molecular weight, degree of acetylation and test organism. *International Journal of Food Microbiology*, 48-54.
- Hailun Jin, M. Z. (2021). Alkaline chitosan solution as etching phase to design Si@SiO₂@N-Carbon anode for Lithium-ion battery. *Applied Surface Science*.



- Hakima El Knidri, R. B. (2018). Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1181-1189.
- Hernandez Cocoletzi, H. (2009). Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón. *Superficies y vacío*, 57-60.
- J. Menegotto, F. P. (2019). Impact of acid type for chitosan dissolution on the characteristics and biodegradability of cornstarch/chitosan based films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 693-703.
- Jianhui Li, S. Z. (2020). Antibacterial activity of chitosan and its derivatives and their interaction mechanism with bacteria: Current state and perspectives. *European Polymer Journal*.
- Juan Estrada-Urbina, A. C.-A.-G.-A.-D. (2018). Nanoscale Zinc Oxide Particles for Improving the physiological and sanitary quality of a Mexican Landranse of Maize. *Nanomaterials* .
- Julian G. Domszy, G. A. (1985). Evaluation of infrared spectroscopic techniques for analysing chitosan. *Macromolecular chemistry and physics* , 1671-1677.
- Katayoon Kalantari, A. M. (2019). Biomedical applications of chitosan electrospun nanofibers as a green polymer. *Carbohydrate Polymers*, 588-600.
- Kim, S. (2018). Competitive Biological Activities of Chitosan and Its Derivatives: Antimicrobial, Antioxidant, Anticancer, and Anti-Inflammatory Activities. *Polysaccharides for Biomedical Applications*.
- Kołodziejczak, R. A., & Jesionowski, T. Z. (2014). From Synthesis to Application: A Review. *Materials*, 2833-2881.
- M.L Duarte, M. F. (2002). An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1-8.



- Majid Pakizeh, A. M. (2021). Chemical extraction and modification of chitin and chitosan from shrimp shells. *European Polymer Journal*, Volume 159 .
- Moacir Fernandes Queiroz, K. R. (2015). Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney ? *Marine drugs*, 141-158.
- Mohamed E. Abd El-Hack, M. T.-S.-H.-S. (2020). Antimicrobial and antioxidant properties of chitosan and its derivatives and their applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2726-2744.
- Mohammad R. Kasaai. (2000). Intrinsic viscosity–molecular weight relationship for chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, 2591-2598.
- Mohammad R. Kasaai, J. A. (2000). Intrinsic viscosity–molecular weight relationship for chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, 2591-2598.
- Mohammed Eddy, B. T.-H. (2020). A comparison of chitosan properties after extraction from shrimp shells by diluted and concentrated acids. *Heliyon*, Volume 6, Issue 2.
- Muhmed, S. N. (2020). Emerging chitosan and cellulose green materials for ion exchange membrane fuel cell: a review. *Energ. Ecol. Environ*, 85-107.
- Neethu Antony, S. M. (2020). Electrochemical inspection of polypyrrole/chitosan/zinc oxide hybrid composites. *Journal of applied polymer science* .
- NIST, N. I. (2021). Zinc oxide. IUPAC.
- Nor Khorihha Eliysa Mohd Khor, S. H. (2020). A combination of waste biomass activated carbon and nylon nanofiber for removal of triclosan from aqueous solutions. *Journal of environmental treatment techniques*, 1036-1045.
- Noriah Abdul Rahman, S. A. (2021). Chitosan as a paradigm for biopolymer electrolytes in solid-state dye-sensitised solar cells. *Polymer*, Volume 230.
- Nurul Amira Ahmad Yusof, N. M. (2019). Synthesis of ZnO nanoparticles with chitosan as stabilizing agent and their antibacterial properties against Gram-

- positive and Gram-negative bacteria. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1132-1136.
- Peter, S. L. (2020). Chitin and Chitosan Based Composites for Energy and Environmental Applications: A Review. *Waste Biomass Valor*, 4777–4804.
- Prasanna S. Bakshi, D. S. (2020). Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1072-1083.
- Quintero, A. S. (2011). Sistema inteligente de nanofibras polimericas electrohiladas como películas anticorrosivas . Cuernavaca, Morelos : Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp).
- Raafat, D. V. (2008). Insights into the mode of action of chitosan as an antibacterial compound. *Applied and environmental microbiology*, 3764-3773.
- Rajasree Shanmuganathan, T. N. (2019). Chitosan nanopolymers: An overview of drug delivery against cancer. *International Journal of Biological Macromolecules*, 727-736.
- Ramírez, R. J. (2011). Métodos Experimentales en la Ciencia de la Corrosión Impedancia Electroquímica. Veracruz : Universidad Veracruzana .
- Romero, J. (2021). Departamento de Materiales Avanzados . Obtenido de <https://centrosconacyt.mx/objeto/electrohilado/>
- Shakiba, M. (2021). Nylon—A material introduction and overview for biomedical. *Polymers for advanced technologies*.
- Sherin M. Joseph, S. K. (2021). A review on source-specific chemistry, functionality, and applications of chitin and chitosan. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, Volume 2.
- Shivani S. Vedula, G. D. (2021). Chitosan-based membranes preparation and applications: Challenges and opportunities. *Journal of the Indian Chemical Society*, Volume 98, Issue 2.



- Subhani Bandara, C.-a. C. (2018). Synthesis and characterization of Zinc/Chitosan-Folic acid complex. *Heliyon*, 2405-8440.
- Taha Umair Wani, A. H. (2021). Polyelectrolytic nature of chitosan: Influence on physicochemical properties and synthesis of nanoparticles. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, Volume 65.
- Umoren, S. B.-G. (2013). Inhibition of mild steel corrosion in HCl solution using chitosan. *Cellulose*, 2529–2545.
- UNAM. (Noviembre de 2021). Enlace UNAM, Innovacion, Tecnologías y Servicios . Obtenido de <https://enlace.unam.mx/espectroscopia-de-uv-visible/>
- Xiaoxiao Song, Y. C. (2020). Effect of molecular weight of chitosan and its oligosaccharides on antitumor activities of chitosan-selenium nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, Volume 231.
- Yu Jiang, J. W. (2019). Recent development in chitosan nanocomposites for surface-based biosensor applications. *Electrophoresis* .