



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



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

**ESTUDIO DEL EFECTO DE UN SOLVENTE IÓNICO
SOBRE LAS FIBRAS DE QUITINA**

TESIS

Presentada por:

MARTHA PATRICIA ZAPATA PEREZ

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como requisito parcial
para autorizar el desarrollo de la tesis para obtener el grado de:**

**MAESTRA EN CIENCIAS
DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Director: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Morelia, Mich.

Agosto 2018

Carta de Aceptación de impresión del trabajo de tesis



Asunto: Impresión de Tesis.
Oficio número 314/2018/2018.

Lic. Ulises Gutiérrez Vazquez
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.
P r e s e n t e.-

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "ESTUDIO DEL EFECTO DE UN SOLVENTE IÓNICO SOBRE LAS FIBRAS DE QUITINA". Después de haber revisado el manuscrito que presentó la alumna **Martha Patricia Zapata Pérez con matrícula 1643427C**, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de tesis.

Sin más por el momento me despido de usted, no sin antes agradecer la atención a la presente.

Presidente o Asesor: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García 02001420

Coasesor: Dra. Nelly Flores Ramírez 07000120

Vocales:

Dr. José Luis Rico Cerda 94000409

DR. Joel Vargas Ortega 18010038

M.C. Gabriel Martínez Herrera 83030689

A t e n t a m e n t e.

Morelia, Michoacán a 08 de agosto de 2018. **DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Dr. José Ma. Ponce Ortega,
Coordinador de la Maestría en Ciencias en
Ingeniería Química.



DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería Química / Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Francisco J. Mújica S/N / Col. Felicitas del Río / C.P. 58030 / Morelia, Michoacán / Tel. y Fax: 443. 327 3584 Ext. 1211
<http://posgrado.fiq.umich.mx/>

Resumen

ESTUDIO DEL EFECTO DE UN SOLVENTE IÓNICO SOBRE LAS FIBRAS DE QUITINA

Por

Ing. Martha Patricia Zapata Pérez

Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química

Agosto 2018

Dirigida por:

Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Dra. Nelly Flores Ramírez

La propuesta de este proyecto consiste en realizar un estudio comparativo del efecto que tiene un solvente iónico basado en NaOH/Urea sobre las fibras de quitina. El proceso de disolución de la quitina es altamente importante debido a que por su escasa solubilidad en casi todos los solventes ha sido muy poco utilizada, a pesar de que es el segundo polisacárido en abundancia, después de la celulosa, y que presenta propiedades como biodegradabilidad al medio ambiente, no toxicidad y biocompatibilidad. Por lo anterior este polisacárido es de gran importancia en el área farmacéutica, médica y electrónica. Así, tendiente a desarrollar un análisis de la solubilidad de la quitina sin afectar su estructura química, en este estudio se realizaron variantes en las disoluciones de quitina en un solvente iónico, así como en las condiciones de enfriamiento/calentamiento a las cuales las disoluciones de quitina fueron llevadas posteriormente. Para valorar estos cambios se empleó la microscopia electrónica de barrido (MEB), la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la difracción de rayos x (DRX), el análisis termogravimétrico (TGA), la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y la espectroscopía ultravioleta- visible (UV-VIS). Como resultado de los anteriores análisis se obtuvieron soluciones con hasta un 95% de solubilidad, viscosidades de 600 a 9800 cP, con un grado de acetilación máximo del 77%, además de que los arreglos cristalinos disminuyen al bajar las concentraciones de quitina.

Palabras clave: solvente iónico, quitina, acetilación

Abstract

STUDY OF THE EFFECT OF IONIC SOLVENT ON CHITIN FIBERS

By:

Ing. Martha Patricia Zapata Pérez

Postgraduate of the Faculty of Chemical Engineering

August 2018

Directed by:

Dr. Salomon Ramiro Vasquez Garcia

Dr. Nelly Flores Ramírez

The proposal of this project is to carry out a comparative study of the effect of an ionic solvent based on NaOH / Urea on chitin fibers. The process of dissolution of chitin is highly important because its poor solubility in almost all solvents has been very little used, although it is the second polysaccharide in abundance, after cellulose, and has properties such as biodegradability to the environment, non-toxicity and biocompatibility. Therefore, this polysaccharide is of great importance in the pharmaceutical, medical and electronic areas. Thus, tending to develop an analysis of the solubility of chitin without affecting its chemical structure, in this study variants were made in the solutions of chitin in an ionic solvent, as well as in the cooling / heating conditions at which the solutions of Chitin were subsequently taken. To evaluate these changes, scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), x-ray diffraction (XRD), thermo gravimetric analysis (TGA), infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR) were used. And ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS). As a result of the previous analyzes, solutions were obtained with up to 95% solubility, viscosities of 600 to 9800 cP, with a maximum degree of acetylation of 77%, in addition to the crystalline arrangements decreasing with decreasing concentrations.

Keywords: ionic solvent, chitin, acetylation.

Dedicatoria

A Dios principalmente por ponerme en los lugares indicados con las personas indicadas para el cumplimiento de su economía.

A mi madre por ser mi fortaleza en la vida, mi razón de seguir adelante.

A mi padre por ser mi pilar de carácter y responsabilidad.

A mis hermanas Xochitl y Mely por su cariño, locuras y apoyo incondicional.

A mi novio Bernardo que me ha acompañado en los peores momentos.

A mis hermanos en Cristo, especialmente a la Hna. Nereyda y el Hno. Santiago quienes me recibieron y confortaron durante las dificultades escolares y personales.

Proverbios 4:7

***El principio de la sabiduría es éste: Adquiere sabiduría;
y con todo lo que obtengas adquiere entendimiento***

Agradecimientos

Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT), por su generosa aportación que permitió el desarrollo del proyecto.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por haberme recibido con los brazos abiertos y dejarme ser parte de sus egresados y agregarme a su legado.

A mis asesores. Dr. Salomón Ramiro Vásquez García y la Dra. Nelly Flores Ramírez, por su tiempo, comprensión, apoyo y sus valiosas aportaciones para llevar a cabo la realización de este trabajo.

A los miembros de la mesa sinodal Dr. José Luis Rico Cerda, M.C. Gabriel Martínez Herrera y Dr. Joel Vargas Ortega por sus recomendaciones para que el proyecto saliera adelante.

A la Facultad de Tecnología de la Madera, a la Facultad de Ingeniería Química y Facultad de Materiales y Metalurgia y a la Universidad Nacional Autónoma de México por su apoyo en los Análisis de Caracterización.

A la planta docente y administrativa de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química.

A todos ustedes gracias por su apoyo este proyecto fue realizado.

Índice

Resumen	i
Abstract	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Índice	v
Índice de tablas	vii
Índice de figuras	vii
Nomenclatura	x
Glosario	xi
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Objetivos	2
1.1.1 Objetivo general	2
1.1.2 Objetivos específicos	2
1.2 Justificación.....	2
1.3 Hipótesis	2
Capítulo 2 Marco teórico	3
2.1 Polímeros.....	3
2.1.1 Caracterización de polímeros.....	3
2.1.2 Biopolímeros.....	5
2.2 Nanomateriales.....	7
2.3 Quitina	7
2.3.1 Aplicaciones de la quitina	11
2.3.2 Producción en México	12
Capítulo 3 Metodología	13
3.1 Reactivos y equipo	13
3.2 Pruebas Físicas	13
3.2.1 Disolución de la quitina.....	13
3.2.2 Pruebas de solubilidad	14

3.2.3 Medición de viscosidad.....	14
3.2.4 Peso molecular	15
3.3 Equipos de caracterización.	17
3.3.1 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	17
3.3.2 Espectroscopía UV-VIS	18
3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	18
3.3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)	19
3.3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	19
3.3.6 Difracción de Rayos X	20
Capítulo 4 Resultados	22
4.1 Pruebas físicas.....	22
4.1.1 Disolución de la quitina en NaOH/urea/agua	22
4.1.2 Análisis de Solubilidad	23
4.1.3 Análisis de Viscosidad	24
4.1.4 Determinación de peso molecular	25
4.2 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	26
4.3 Espectroscopía UV-VIS	31
4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	32
4.5 Análisis Térmicos (TGA)	37
4.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	44
4.7 Difracción de rayos x (DRX)	49
Capítulo 5 Conclusiones.....	56
Anexos	58
Anexo 1 Hoja de especificaciones de quitina en copo.....	58
Anexo 2 FTIR Quitina copo y Quitosano en polvo.....	59
Anexo 3 FTIR de soluciones QS	60
Anexo 4 Medición de área bajo la curva de Espectros FTIR.....	63
Bibliografía	64

Índice de tablas

Tabla 2-1 Cantidad media de quitina en algunos organismos.	8
Tabla 3-1 Nomenclatura de Viscosidades de soluciones.....	15
Tabla 4-1 Concentraciones de las disoluciones de quitina.	22
Tabla 4-2 Solubilidad de soluciones QS	23
Tabla 4-3 Tiempo promedio de escurrimiento en viscosímetro de Ostwald.....	24
Tabla 4-4 Viscosidades de soluciones poliméricas	24
Tabla 4-5 Señales FTIR de quitina seca solubilizada en NaOH/urea/agua.	28
Tabla 4-6 Grado de acetilación de soluciones QS.....	30
Tabla 4-7 Resumen de eventos en TGA-dTGA.	42
Tabla 4-8 Resumen de picos de degradación	43
Tabla 4-9 Pérdida de cristalinidad.....	48
Tabla 4-10 Señales DRX de QS5 (2.00%)	50
Tabla 4-11 Señales DRX de QS4 (1.50%)	51
Tabla 4-12 Señales DRX de QS3 (1.00%)	52
Tabla 4-13 Señales DRX de QS2 (0.50%)	53
Tabla 4-14 Señales DRX de QS1 (0.25%)	54
Tabla 4-15 Porcentajes de cristalinidad.....	55

Índice de figuras

Figura 2.1 Estructura del polietileno.	3
Figura 2.2 Esquema de Transmisión FTIR.....	4
Figura 2.3 Esquema de ATR FTIR.....	4
Figura 2.4 Esquema de Espectrofotómetro UV-VIS.....	5
Figura 2.5 Aplicaciones de los biopolímeros.	6
Figura 2.6 a) Nanopartículas de Al 100nm, b) nanotubos-TiO ₂ 70 nm y c) nanofibras de NY6 45nm.	7
Figura 2.7 Estructura química de la quitina.....	7
Figura 2.8 Representación esquemática de las estructuras polimórficas de la quitina.....	9
Figura 2.9 Espectro FTIR a) α -quitina y b) β -quitina.....	10
Figura 2.10 Esquema de estiramiento del puente C=O - - HOCH ₂	10

Figura 2.11 Estructura química del quitosano	11
Figura 2.12 Principales estados productores de camarón en México.....	12
Figura 3.1 Viscosímetro de Ostwald	15
Figura 3.2 Determinación gráfica de viscosidad intrínseca.....	16
Figura 3.3 Equipo Perkin Elmer Spectrum 400.....	17
Figura 3.4 Lambda 25 UV/Visible Spectrophotometer.....	18
Figura 3.5 Microscopio Electrónico de barrido JEOL JSM-7600F.	19
Figura 3.6 TGA-DSC NETZSCH Jupiter STA 443 F3.....	20
Figura 3.7 Difractometro D2 Phaser Bruker.	21
Figura 4.1 Soluciones QS a) 0.25%, b) 0.50%, c) 1.00 %, d) 1.50% y e) 2.00%.	22
Figura 4.2 Equipo de filtración al vacío para análisis de solubilidad.....	23
Figura 4.3 Viscosidad absoluta de las soluciones de quitina.....	25
Figura 4.4 Viscosidad Intrínseca de soluciones QS obtenida por extrapolación	25
Figura 4.5 Espectro FTIR QS0 (α -quitina).....	26
Figura 4.6 FTIR: a) QS1 (0.25%), b) QS2 (0.50%), c) QS3 (1.00%).	27
Figura 4.7 Área bajo la curva de espectro FTIR banda 1675 cm^{-1}	29
Figura 4.8 Área bajo la curva de espectro FTIR banda 3186 cm^{-1}	29
Figura 4.9 Área bajo la curva de espectro FTIR banda 3450 cm^{-1}	30
Figura 4.10 Tendencia de %DA en relación a la concentración de quitina disuelta	31
Figura 4.11 Espectros UV-VIS de soluciones quitina.....	32
Figura 4.12 Tendencia de absorbancia de soluciones quitina.	32
Figura 4.13 QS0 a) 800X, b) 8000X y c) 20,000X.	32
Figura 4.14. MEB de QS5 (2.00%wt): a) fibras expuestas a 800X, b) fibras aisladas a 8,000X y c) fibras sumergidas a 8,000X.	33
Figura 4.15. MEB de QS5 (2.00%wt): a) 800X, b) 8,000X.....	33
Figura 4.16 QS4 (1.50%wt): a) zona amorfa 800X b) zona amorfa 8,000X y c) 8,000X zona cristalina,.	34
Figura 4.17 QS3 (1.00%wt): a) zona amorfa a 800X, b) zona amorfa a 8,000X y c) zona cristalina a 8,000X.....	34
Figura 4.18 QS2 (0.50%wt): a) zona amorfa a 800X, , b) zona amorfa a 8,000X y c) zona cristalina a 8,000X.....	35
Figura 4.19 QS1 (0.25%wt): a) zona amorfa a 800X, , b) zona amorfa a 8,000X, y c) zona cristalina a 8,000X.....	35

Figura 4.20 Mapeo Elemental a QS1 (0,25%wt) a 20,000X a)muestra original b) oxígeno, c) carbono y d) sodio.	36
Figura 4.21 TGA-dTGA QS0 (α -quitina).....	37
Figura 4.22 TGA-dTGA QS1 (0.25%wt).....	38
Figura 4.23 TGA-dTGA QS2 (0.50%wt).....	39
Figura 4.24 TGA-dTGA QS3 (1.00%wt).....	39
Figura 4.25 TGA-dTGA QS4 (1.50%).....	40
Figura 4.26 TGA-dTGA QS5 (2.00%wt).....	40
Figura 4.27 Comparativo de TGA de todas las muestras de QS.	41
Figura 4.28 Masa residual obtenida por TGA de todas las QS.	41
Figura 4.29 dTGA de todos los QS.	43
Figura 4.30 DSC QS0 (α -quitina).....	44
Figura 4.31 DSC QS5 (2.00 %wt).....	45
Figura 4.32 DSC QS4 (1.50%wt).....	45
Figura 4.33 DSC QS3 (1.00%wt).....	46
Figura 4.34 DSC QS2 (0.50%wt).....	47
Figura 4.35 DSC QS1 (0.25%).....	47
Figura 4.36 Pérdida de cristalinidad.	48
Figura 4.37 Difractograma QS0.	49
Figura 4.38 Difractograma de QS 5 (2.00%wt).....	50
Figura 4.39 Difractograma de QS 4 (1.50%).....	51
Figura 4.40 Difractograma QS 3 (1.00%)	52
Figura 4.41 Difractograma QS 2 (0.50%)	53
Figura 4.42 Difractograma QS 1 (0.25%)	54
Figura 4.43 Porcentajes de cristalinidad.....	55
Figura 4.44 Comparativo pérdida de cristalinidad por DSC y DRX.....	55

Nomenclatura

Siglas

NaOH	Hidróxido de Sodio
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier
ATR	Reflectancia Total Atenuada
QS0	Quitina en copo grueso
QT	Quitosano
QS1	Disolución de quitina en NaOH/Urea [1]
QS2	Disolución de quitina en NaOH/Urea [2]
QS3	Disolución de quitina en NaOH/Urea [2]
QS4	Disolución de quitina en NaOH/Urea [3]
QS5	Disolución de quitina en NaOH/Urea [4]
SV	Solvente NaOH/Urea/Agua [2]
hrs	Horas
°C	Grados centígrados
min	Minutos
h	Hora, horas
rpm	Revoluciones por minuto
seg	Segundos
kV	Kilovolts
mm	Milímetros
nm	Nanómetros
MEB	Microscopía electrónica de barrido
TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DRX	Difracción de rayos X
dTGA	Primera derivada de TGA
%DA	Porcentaje de Acetilación
cP	Centipoises
%wt	Porcentaje en peso

Glosario

Acetilación	Reacción que involucra la introducción del grupo acetilo ($\text{CH}_3\text{-C=O}$) en un compuesto químico.
Acetilación, grado	Parámetro de estructural indicativo del porcentaje de grupo acetilo presente en la molécula.
Biopolímero	Compuesto polimérico compatibles con el cuerpo humano obtenidos del reino animal, vegetal o fungi.
Criogénico, proceso	Proceso en donde generan bajas temperaturas para inducir la congelación del material.
Cristalinidad	Empaquetamiento de molecular, disposición molecular ordenada.
Depolimerización	Degradación de un polímero
Des-Acetilación	Reacción contraria a la acetilación, en donde el grupo acetilo es eliminado de la cadena principal del compuesto químico.

Capítulo 1 Introducción

La quitina es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza después de la celulosa y es posible encontrarlo en exoesqueletos de crustáceos y en algunos hongos por su facilidad para formar películas y fibras, se ha convertido en uno de los biopolímeros naturales más atractivos debido a su actividad biológica (biodegradable y biocompatible) y medicinal, ya que presenta una alta estabilidad térmica y permeabilidad al oxígeno. En contraste a su importancia, es escasamente utilizada ya que es insoluble en casi todos los solventes, además que es inelástica y por lo tanto presenta muy baja resistencia mecánica. En la actualidad es posible encontrar membranas hiladas utilizadas en el área médica como matrices extracelulares para cartílago y hueso ya que el biopolímero por sí mismo propicia el crecimiento de las células [5]. Sin embargo, se ha reportado la formación de nanofibras de quitina con un diámetro cercano a los 110 nm usando solventes específicos (hexafluoro-2-propanol)[6, 7]. Adicionalmente la quitina puede disolverse en soluciones acuosas de NaOH/urea [1]. Considerando que la quitina se disuelve en solventes acuosos (NaOH/urea/Agua) y que presenta afinidad con los iones metálicos, el presente proyecto realizará un estudio de los efectos del solvente NaOH/urea/Agua sobre las fibras de quitina.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Analizar el efecto de un solvente iónico a base de NaOH/urea/agua sobre las fibras de quitina para determinar el arreglo de las cadenas en una asociación quitina/Na.

1.1.2 Objetivos específicos

- i. Solubilizar la quitina en un solvente a base de NaOH/Urea.
- ii. Conocer las propiedades fisicoquímicas de las disoluciones de quitina como viscosidad, densidad, solubilidad y peso molecular.
- iii. Determinar morfología de la quitina libre de solvente mediante MEB.
- iv. Establecer los grupos funcionales presentes en la quitina mediante FTIR
- v. Estimar el cambio en el grado de acetilación (%DA) en la molécula de quitina como consecuencia del solvente empleado en su disolución.
- vi. Identificar la resistencia térmica de la quitina por medio de TGA
- vii. Calcular la cristalinidad las disoluciones de la quitina mediante DSC y DRX

1.2 Justificación

La industria médica demanda polímeros versátiles y de bajo costo, recientemente ha habido gran interés en los biopolímeros debido a que son biodegradables, biocompatibles, inocuos, estables química y térmicamente, y que ayudan a la regeneración de tejidos. La quitina atiende estas exigencias y adicionalmente ofrece una mayor área superficial con la formación de nanoestructuras. Así, los resultados de esta investigación pueden contribuir a la obtención de nanofibras con uso en el área de la salud.

1.3 Hipótesis

La quitina disuelta en una mezcla acuosa NaOH/Urea forma películas de una alta cristalinidad. Así una solución de quitina aportará mayor cristalinidad mejorando con esto su resistencia lo que la habilitaría para competir con los polímeros sintéticos comerciales.

Capítulo 2 Marco teórico

2.1 Polímeros

La palabra polímero tiene un origen griego poli, muchos y meros, partes. Así, los polímeros son moléculas de gran tamaño molecular constituidas por la unión de unidades repetitivas llamadas monómeros; estas unidades están unidas por enlaces covalentes entre átomos de carbono quienes forman la cadena principal. Existen dos grupos para clasificarlos; los polímeros sintéticos y los polímeros naturales. A su vez los sintéticos pueden ser orgánicos o inorgánicos y los naturales suelen ser biopolímeros. Todos estos polímeros son muy útiles en la vida cotidiana; por ejemplo, la palabra plástico es sumamente reconocida de manera popular. Sin embargo, además de la “plasticidad” que ayuda a los polímeros en la fabricación de tuberías, envases y contenedores, estos también son utilizados para la producción de fibras, espumas, películas, adhesivos y recubrimientos[8].

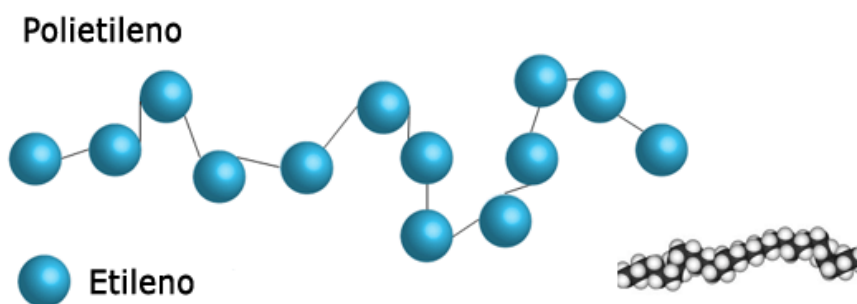


Figura 2.1 Estructura del polietileno.

Debido a los avances de la tecnología es posible sintetizar materiales poliméricos con características específicas y de esta manera obtener mejores propiedades para las diferentes aplicaciones.

2.1.1 Caracterización de polímeros

La caracterización de los polímeros se suele dividir en espectroscópica, física, térmica y mecánica.

2.1.1.1 Espectroscópicas

La espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) es una de las técnicas más utilizadas por ser un método rápido, muy sensible y de fácil muestreo, donde los espectros dan información sobre las tensiones moleculares, la cuales son muy valiosas para determinar estructura química del material. Existen dos técnicas para la obtención de espectros infrarrojos: Transmisión y Reflectancia Total Atenuada (ATR).

En la técnica de transmisión se prepara una pastilla delgada con la muestra pulverizada y una sal higroscópica (generalmente KBr). Esta pastilla es atravesada por el haz infrarrojo hacia los sensores receptores (figura 2.2). De la misma manera si el material forma películas translúcidas es posible colocarlas directamente en el anillo de transmisión. Por su parte la técnica ATR (figura 2.3) se utiliza para materiales con granos grandes, o películas grumosas y líquidos, donde la incidencia del haz infrarrojo sobre la muestra no es afectada por el grosor de la muestra [8, 9].

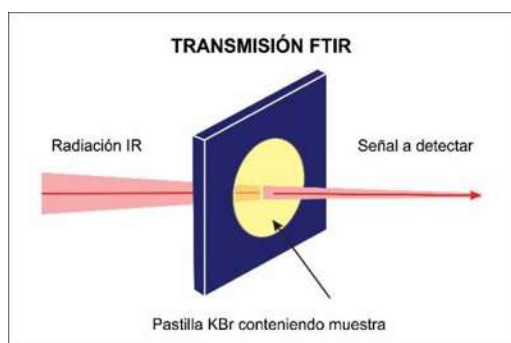


Figura 2.2 Esquema de Transmisión FTIR.

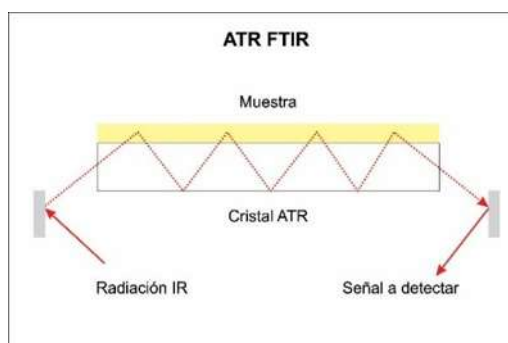


Figura 2.3 Esquema de ATR FTIR.

La espectrofotometría por ultravioleta-visible (UV-VIS) consiste en aplicar un haz de luz en los rangos visible y adyacentes (ultravioleta cercano e infrarrojo cercano), de esta manera se someten las moléculas a transiciones electrónicas. Habitualmente la espectrofotometría UV-VIS es aplicada para determinaciones cuantitativas de soluciones de iones metálicos y compuestos orgánicos muy conjugados. Mediante la intensidad de luz que pasa a través de una muestra y la luz que se irradia se obtiene una relación llamada transmitancia y generalmente se expresa en un porcentaje (%T), la absorbancia se basa en la transmisión.

Ecuación 2:1

$$A = -\log(\%T)$$

Esencialmente el UV-VIS se interpreta mediante un gráfico de absorbancia frente a la longitud de onda, en donde es posible predecir concentraciones y hacer correlaciones del comportamiento de las muestras sometidas. En la figura 2.4 se muestra el esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro UV-VIS.

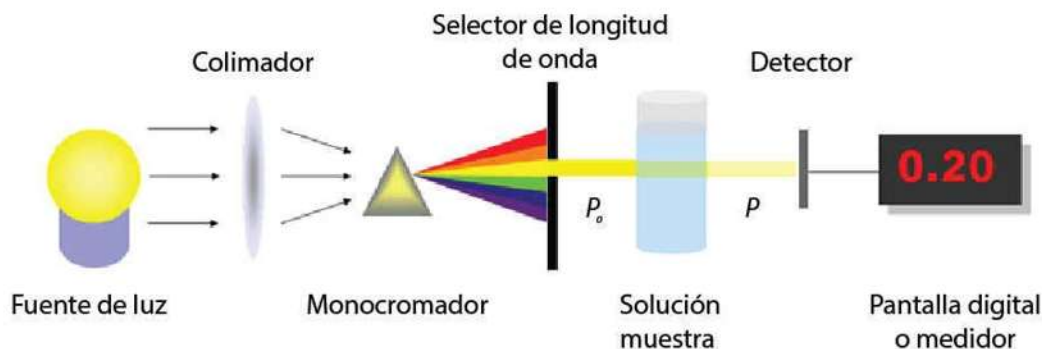


Figura 2.4 Esquema de Espectrofotómetro UV-VIS.

2.1.1.2 Propiedades Físicas

Existen varios métodos para determinar las propiedades físicas de los materiales, entre ellos la medición de pH, viscosidad, densidad y la solubilidad.

2.1.1.3 Propiedades térmicas y mecánicas

El análisis térmico se realiza mediante el análisis termogravimétrico (TGA), que consiste en la medición de la pérdida de masa en relación al tiempo y la temperatura, además también es útil para determinar las temperaturas de degradación y formulaciones; la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utiliza para obtener información relacionada al arreglo cristalino de las moléculas de la muestra, así como de temperaturas de transición vítrea y de cinéticas de reacción. Las propiedades mecánicas pueden ser determinadas por varios métodos, por ejemplo, para películas flexibles el análisis mecánico diferencial (DMA) simula un esfuerzo sobre la muestra y mediante sensores es posible obtener el módulo y la resistencia al estiramiento de la película.

2.1.2 Biopolímeros

En los últimos 20 años, se ha incrementado la demanda de polímeros biocompatibles y biodegradables, por ser muy versátiles al contar con propiedades específicas a través de la síntesis

y procesado. El uso de polímeros naturales o biopolímeros obtenidos de fuentes naturales ha evolucionado con el avance tecnológico de la síntesis, análisis y purificación de los mismos, posibilitando la ingeniería de tejidos [10].

En la actualidad los biopolímeros son utilizados en la industria farmacéutica en la fabricación de cápsulas para la liberación controlada de medicamentos, a su vez se fabrican membranas o películas para realizar injertos en mucosas y en piel para la regeneración de las células del cuerpo, así como en dispositivos para hueso como reemplazo de tendones, ganchos de fijación, prótesis entre otros, de igual forma en injertos cardiovasculares como electrodos de marcapasos, válvulas de corazón, entre otros[11, 12]. En la figura 2.5 se muestra un esquema de las aplicaciones de los biopolímeros.

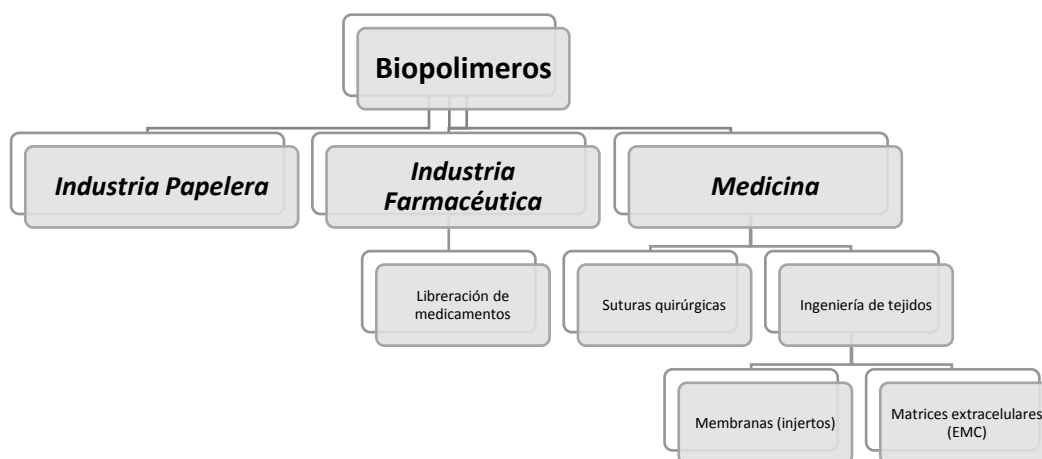


Figura 2.5 Aplicaciones de los biopolímeros.

2.2 Nanomateriales

Los nanomateriales se describen como aquellos con más de un componente que poseen un tamaño en rangos de entre 1 a 100 nm, entre ellos están las nanopartículas (NP), las nanofibras (NF) y los nanotubos (NT). Las nanoestructuras además de aportar los beneficios que el material otorgan, ofrece una muy alta superficie de contacto, con lo cual se han empleado desde refuerzo en materiales de construcción hasta la regeneración de tejidos para aplicaciones médicas [5, 13].

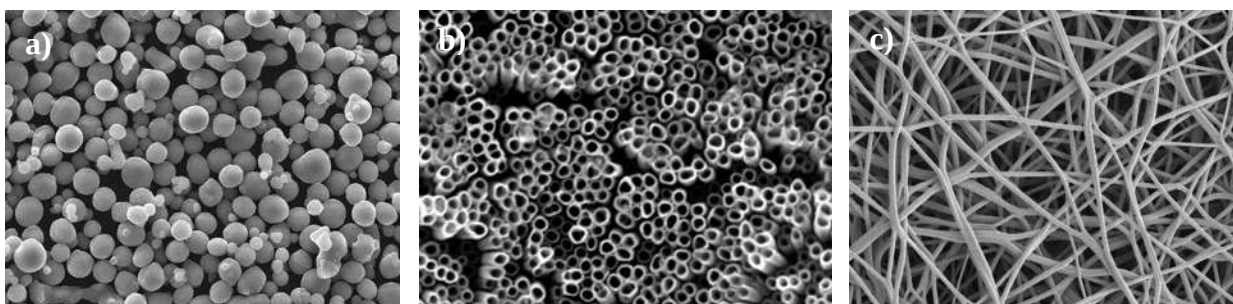


Figura 2.6 a) Nanopartículas de Al 100nm, b) nanotubos-TiO₂ 70 nm y c) nanofibras de NY6 45nm.

2.3 Quitina

La quitina es un biopolímero muy abundante en la naturaleza, de nombre sistemático β (1-4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa, su estructura química se muestra en la figura 2.7. Es posible encontrar a la quitina en el exoesqueleto de animales como los insectos, crustáceos y arácnidos, también es posible obtenerlo de algunos moluscos, hongos y microalgas.

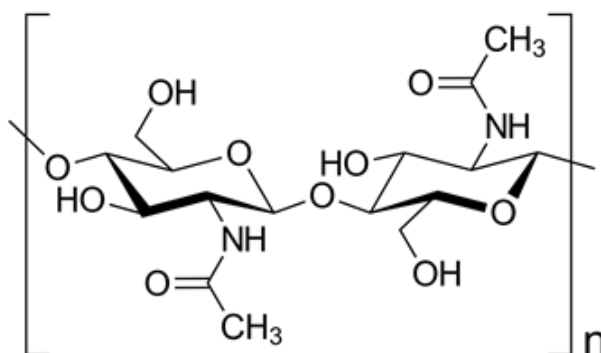


Figura 2.7 Estructura química de la quitina.

El contenido de quitina en la naturaleza es desde un 0.4% hasta un 72% en masa (wt%), en la tabla 2-1 se muestran algunas de las especies que son fuentes en quitina.

La muestra más antigua de quitina pertenece a un escorpión atrapado en ámbar del oligoceno, con una edad aproximada de 25 millones de años, la naturaleza ha creado una amplia variedad de estructuras a base de quitina, desde membranas de algunas larvas, hasta aquellos considerados entre los más fuertes de origen biológico como los caparazones y tenazas de algunos crustáceos. Se estima que su producción natural es de aproximadamente 1350 millones de toneladas por año[14].

Tabla 2-1 Cantidad media de quitina en algunos organismos.

Crustáceos	Quitina (% en masa)
<i>Cancer</i> (cangrejo)	72.1 ^(c)
<i>Carcinus</i> (cangrejo)	0.4-3.3 ^(a)
<i>Callinectes</i> (cangrejo azul)	14.0 ^(a)
<i>Chionectes</i> (cangrejo Matsuba)	25.9 ^(d)
<i>Erimacrus</i> (cangrejo)	18.4 ^(d)
<i>Paralithodes</i> (cangrejo rey)	10.6 ^(d)
<i>Pleutoncodes</i> (cangrejo Vermelho)	35.0 ^(b) , 10.4 ^(a) , 1.3-1.8 ^(b)
Camarón de Alaska	28.0 ^(d)
<i>Crangon</i> (camarón)	5.8 ^(d) , 11.6 ^(d) , 69.1 ^(c)
<i>Macrobrachium rosenbergii</i> (camarón de agua dulce)	25.3±0.2 ^(c) , 24.4±1.0 ^(f)
<i>Metapeneus</i>	32.4 ^(d)
<i>Nephrops</i> (langosta)	69.8 ^(c)
<i>Homarus</i> (langosta)	60.8-77.0 ^(c)
<i>Peneus</i>	25.0 ^(d)
<i>Lepas</i>	58.3 ^(c)
“Krill” (zooplancton de mares fríos) (concha desmineralizada)	40.2-42.0 ^(d)
Insectos	
<i>Blattella</i> (cucaracha)	10, ^(b) 18.4 ^(c) , 35 ^(c)
<i>Bombyx</i> (bicho de seda)	44.2 ^(c)
<i>Coleoptera</i> (escarabajo)	5.0-15.0 ^(b)
<i>Diptera</i> (mosca real)	54.8 ^(c)
<i>Galleria</i> (lombriz)	33.7 ^(c)
Saltamontes	2.0-4.0 ^(a)
Escarabajo de mayo	16.0 ^(b)
<i>Periplaneta</i> (cucaracha)	2.0 ^(c)
<i>Pieris</i> (mariposa)	64.0 ^(c)
Araña	38.2 ^(d)
Moluscos	
Concha de molusco	6.1
Concha de ostra	3.6
Tentáculos de calamar	40.0
Hongos	
<i>Aspergillus niger</i>	42.0 ^(g)
<i>Lactarius vellereus</i> (seta)	19.0

<i>Mucor rouxii</i>	44.5
<i>Penicillium chrysogenum</i>	20.1 ^(g)
<i>Penicillium notatum</i>	18.5 ^(g)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	2.9 ^(g)

(a) masa húmeda del cuerpo, (b) masa seca del cuerpo, (c) fracción orgánica de cutícula, (d) masa seca total de cutícula, (e) masa seca de abdomen, (f) masa seca caparazón, (g) masa seca de pared celular[2]

La quitina exhibe características positivas múltiples para ser considerada en la medicina regenerativa y la ingeniería de tejidos, como suturas quirúrgicas y andamios o matrices extracelulares en implantes de hueso; sin embargo es escasamente utilizada dado que es prácticamente insoluble en la mayor parte de los solventes convencionales, aunque existen algunos solventes selectivos donde es posible disolverla como es el 1,1,1,3,3,3-hexafluoruro, 2-propanol. Mas allá, recientes estudios han demostrado que es posible disolver la quitina en una solución acuosa a base de NaOH y urea, realizando tratamientos criogénicos [1, 7].

Existen tres tipos de quitina por el arreglo de sus cadenas poliméricas, α -quitina, β -quitina y γ -quitina (figura 2.8).

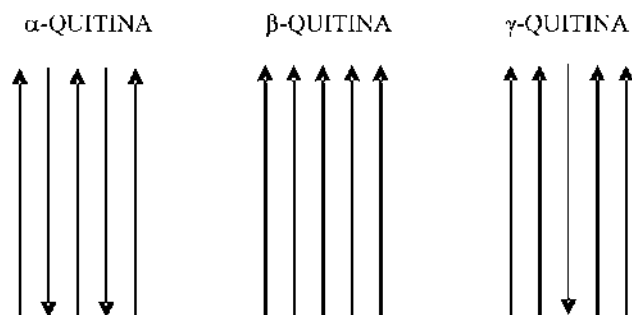


Figura 2.8 Representación esquemática de las estructuras polimórficas de la quitina

La α -quitina se encuentra en estructuras fuertes y resistentes como las cutículas de los crustáceos y artrópodos. La β y γ -quitina provienen de estructuras flexibles y resistentes, de igual manera los calamares; la α -quitina es más abundante y resulta ser el arreglo más estable, ya que la β y γ -quitina están en constante transformación pues la reacción entre ellas es reversible a tiempos cortos.

La estructura de la α -quitina presenta un mayor empaquetamiento de las cadenas, por lo que es la fase más cristalina del biopolímero [2]. Es posible diferenciar éstas tres fases cristalinas mediante

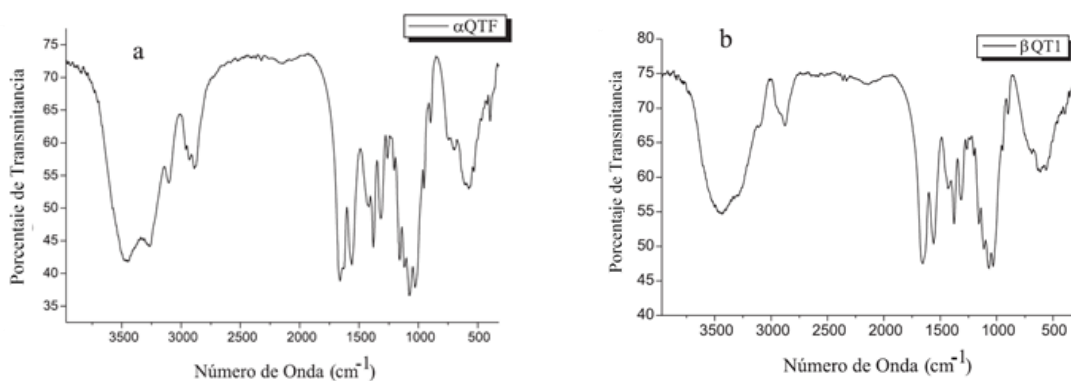


Figura 2.9 Espectro FTIR a) α -quitina y b) β -quitina.

un análisis de espectroscopia Infrarroja (FTIR) en donde se visualizan los grupos funcionales presentes en cada una.

La figura 2.9a muestra el espectro típico de la quitina en su fase cristalina α , las bandas 3400-3200 cm^{-1} ubican los grupos N-H y O-H son picos de alta intensidad y muy definidos, a su vez comparados con la figura 2.9b, las mismas bandas son menos intensas y menos definidas lo que indica que la molécula se fracciona en cadenas más cortas dando lugar a la β -quitina; de la misma manera la banda 1650 cm^{-1} ubica el grupo carbonilo, C=O, que permanece constante en intensidad en ambas fases cristalinas. Sin embargo, para la α -quitina se presenta un doble pico característico y en la β -quitina es un solo pico, cambio indicativo de la transformación de fase.

En la fase α , el grupo carbonilo presenta un pequeño hombro en 1619 cm^{-1} , en la fase β la vibración de estiramiento entre las bandas del grupo carbonilo y amino en 1650 y 3400 cm^{-1} respectivamente, son atribuidas a las fuerzas intermoleculares entre C=O - -HOCH₂ debido al cambio en el arreglo cristalino (figura 2.10).

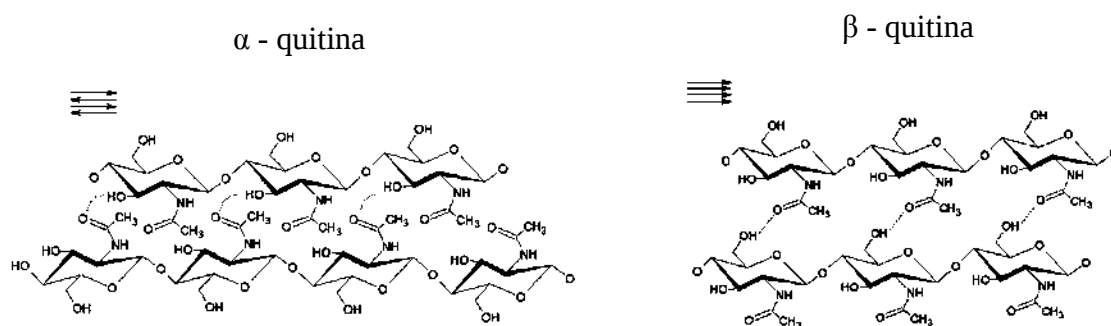


Figura 2.10 Esquema de estiramiento del puente C=O - - HOCH₂.

El grado de acetilación es un parámetro importante en el análisis de este polímero dado que a medida que el grupo acetilo es retirado de la cadena principal la quitina se transforma en quitosano (figura 2.11). Para considerar que el compuesto es quitina debe tener de entre 100 a 50% de grado de acetilación, por debajo del 50% es considerado quitosano (QT) [15].

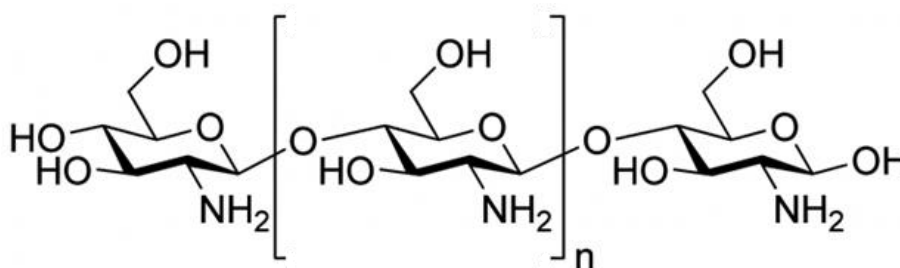


Figura 2.11 Estructura química del quitosano

2.3.1 Aplicaciones de la quitina

Como resultado de sus propiedades (no toxicidad, biodegradabilidad y biocompatibilidad con órganos humanos), la quitina puede ser usada en el tratamiento de aguas dado que elimina el olor a cloro. La quitina es considerada un material con muy alto potencial en la medicina regenerativa especialmente en la ingeniería de tejidos.

Actualmente, la quitina es utilizada en la sutura quirúrgica ya que es absorbible por el organismo humano. En vendajes de alta tecnología ha demostrado acelerar el proceso de curación hasta en un 75% pues se obtiene una controlada liberación de la glucosamina vía degradación enzimática. Adicionalmente, inhibe la fibroplasia y promueve la generación del tejido selectivo, además de estimular los componentes inflamatorios responsables del curado de las heridas. Por sus propiedades curativas, en el área médica se aplica como acelerador en la curación de heridas por quemadura, tanto como agente antiparasitario como por sus propiedades bacteriológicas[15].

En ingeniería de tejidos la quitina se utiliza como materia prima para la elaboración de matrices extracelulares (ECM) en donde se realiza la expansión celular y la diferenciación para posteriormente realizar su implantación en el órgano. En la elaboración de andamios o soportes celulares en injertos de hueso y cartílago. Entre otras aplicaciones, la quitina es utilizada en la farmacéutica como soporte liberador de medicamentos [10].

2.3.2 Producción en México

Según la SAGARPA (Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación) México ocupa el noveno lugar a nivel mundial en la producción de camarón, con un promedio de 211 mil 96 toneladas por año en los últimos 4 años, promedio superado en 2016; durante 2013 a 2016 su producción aumento en un 65.5% lo que convierte al camarón en el segundo producto más importante del sector pesquero del país. Los principales estados productores se muestran en la figura 2.12

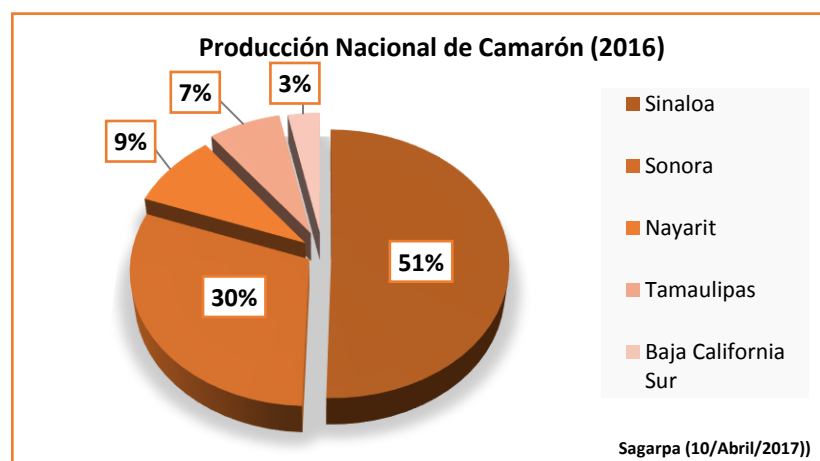


Figura 2.12 Principales estados productores de camarón en México.

El camarón contiene entre un 15 a un 30% en peso de quitina, lo que significa aproximadamente 63 mil 300 toneladas anuales de residuos marinos.

Capítulo 3 Metodología

3.1 Reactivos y equipo

A continuación, se indican los reactivos empleados en este trabajo.

Quitina	β (1-4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa (presentación copo grueso), %DA ($\geq 95\%$), alto peso molecular [16] CAS: 1398-61-4, Sigma – Aldrich.
NaOH	Hidróxido de sodio en perlas, CAS:1310-73-2, Macron Fine Chemicals.
Urea	Carbamida, [16], CAS: 57-13-6, Sigma –Aldrich.
Agitador mecánico	BDC 2002, Caframo Compact Digital.
Refrigerador	Congelador Modelo FFU21C4CW1 [R134A], Fisher-Scientific.
Bomba de Vacío	BUCHI Bomba de Vacío V-700.
Estufa	Isotemp Vacuum Oven Model 282 ^a , Fisher Scientific.
Centrifuga	CL2 Centrifuge, Thermo Scientific.

3.2 Pruebas Físicas

3.2.1 Disolución de la quitina

Se preparó una solución de NaOH/Urea/Agua 11:4:85 %wt dispersando la quitina en agitación ininterrumpida durante 36 h, subsecuentemente se sometieron a ciclos criogénicos que consisten en congelación de temperatura ambiente (23 °C) a -30°C durante 4 h, para continuar con un descongelamiento total seguido de agitación durante 30 min, a 500 rpm; hasta obtener una solución translúcida. [1, 17].

3.2.2 Pruebas de solubilidad

De las disoluciones de quitina se tomó una alícuota de aproximadamente 4gr se centrifugó a 3200 rpm durante 20 min a 10°C. Posteriormente esta solución se lleva a filtración a vacío y enseguida se realizan dos lavados, el primero con solución acuosa de NaOH/Urea/Agua 11:4:85 %wt y el segundo con agua destilada. Como resultado de lo anterior se calcula la quitina insoluble empleando la ecuación 3:1 [1]:

Ecuación 3:1

$$Qx\ insx = \left[\frac{PQ_{inicial} - PQ_{seco}}{PQ_{inicial}} \right] 100$$

Donde:

Q_{insx} Peso de la quitina insoluble en x solución

PQ_{inic} Peso de la quitina inicial (4gr.).

PQ_{seco} Peso de la quitina resultante posterior al lavado y secado

3.2.3 Medición de viscosidad

Se utilizó un viscosímetro de Ostwald (figura 3.1): Esta medición consistió en introducir el fluido en el bulbo S₁ hasta llenar la mitad aproximadamente, luego, mediante succión por la abertura B llevar por encima de la marca M₁, enseguida se utilizó () un cronómetro y se comenzó a medir el tiempo a partir de que el fluido pasara por la M₁, y llega a la M₂. Se realizó el mismo proceso para un fluido de referencia con las mismas condiciones.

Con los datos experimentales obtenidos, mediante la ecuación 3:2 determinar la viscosidad[18].

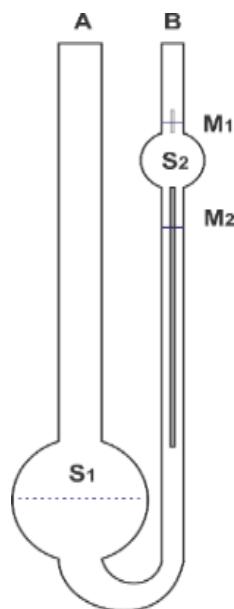


Figura 3.1 Viscosímetro de Ostwald

Ecuación 3:2

$$\frac{\eta_{ref}}{\eta_{f1}} = \frac{\rho_{ref} * t_{ref}}{\rho_{f1} * t_{f1}}$$

Donde:

η_{ref} , ρ_{ref} y t_{ref} viscosidad, densidad y tiempo transcurrido de M₁ a M₂ respectivamente del fluido de referencia.

η_{f1} , ρ_{f1} y t_{f1} viscosidad, densidad y tiempo transcurrido de M₁ a M₂ respectivamente del fluido analizado

3.2.4 Peso molecular

La determinación del peso molecular se llevó a cabo mediante el método viscosímetro de Staudinger, válido para moléculas lineales ligeramente ramificadas, utilizando viscosímetros capilares y en soluciones a bajas concentraciones.

Tabla 3-1 Nomenclatura de Viscosidades de soluciones.

Nombre común	Nombre recomendado	Símbolo y Ecuación que lo define	Definición
Viscosidad relativa	Relación viscosidad	$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0}$	Relación entre las viscosidades de la disolución y el solvente puro. Varía en menor grado que la viscosidad absoluta.
Viscosidad específica	Viscosidad específica	$\eta_{esp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ $\approx \frac{t - t_0}{t_0}$	Es la variación relativa de la viscosidad de la disolución.
Viscosidad reducida	Número de viscosidad o coeficiente de viscosidad	$\eta_{red} = \eta_{esp}^c$ $\eta_{red} [=] cc/g$	Es la variación relativa de la viscosidad por unidad de concentración de polímero, es decir, la viscosidad específica por unidad de concentración.

Viscosidad inherente	Número logarítmico de viscosidad	$\eta_{inh} = (\mathcal{L}n\eta_{rel})/c$	Número únicamente importante para $c \rightarrow 0$, ya que se comprueba matemáticamente $[\eta]$.
Viscosidad intrínseca	Número de viscosidad límite	$[\eta] = (\eta_{esp}^{1/c})_{c=0}$	Viscosidad límite o índice de Staudinger. Es el valor de la viscosidad extrapolada a una disolución infinita, donde $c \rightarrow 0$.

Con las viscosidades de las soluciones se graficó la viscosidad reducida en función de la concentración obteniendo el gráfico indicado en la figura 3.2.

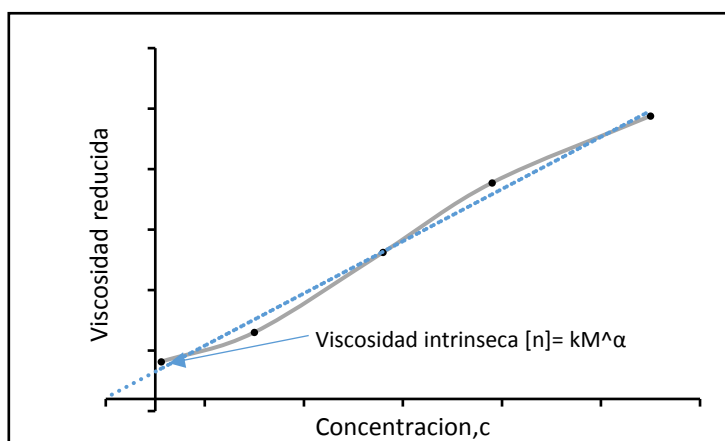


Figura 3.2 Determinación gráfica de viscosidad intrínseca

Mediante la Ecuación de Kuhn-Mark-Houwink (Ec. 3:3).

Ecuación 3:3

Donde:

$$[\eta] = kM^\alpha$$

$[\eta]$ Viscosidad Intrínseca
k y α Constantes de relación polímero-solvente

3.3 Equipos de caracterización.

3.3.1 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

El FTIR proporciona un espectro con las señales de los grupos funcionales de las muestras, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales. Se utilizó un Equipo Perkin Elmer Spectrum 400 (figura 3.3) con un rango de onda de 650 a 4000 cm^{-1} por medio de reflectancia total atenuada (ATR) con medición de absorbancia. Preparando previamente las muestras, realizando películas libres de humedad a 105°C hasta peso constante posteriormente pulverizadas para su análisis.



Figura 3.3 Equipo Perkin Elmer Spectrum 400.

Grado de Acetilación por FTIR

Fue posible obtener el grado de acetilación (DA) de la quitina y quitosano mediante una técnica espectroscópica, realizando una medición apropiada de las áreas bajo la curva del espectro infrarrojo. El valor de DA depende de varios factores, como la línea base, de la región de referencia de las bandas, de la ecuación y sus limitantes de medición. La ecuación utilizada para este proyecto fue la siguiente:

Ecuación 3:4

$$\%DA = \left[\frac{A_{1630}}{A_{3450}} \right] * 115$$

($R^2 = 0.99$)

Donde:

A_{1630} Área bajo la curva de FTIR en la banda 1630

A_{3450} Área bajo la curva de FTIR en la banda 3450

DA Grado de acetilación

115 Constante de regresión

Según J.Brugnerotto y A. Baxter es posible obtener el grado de acetilación por medio del espectro infrarrojo característico para la medición de entre 0 y 100% DA [19-22].

3.3.2 Espectroscopía UV-VIS

El análisis UV-VIS se realizó en un equipo Lambda 25 UV/Visible Spectrophotometer, Perkin Elmer con un rango de 100 a 1100 nm en celdas plásticas (figura 3.4), realizando un barrido de 600 a 250 nm a las soluciones de quitina a temperatura ambiente.



Figura 3.4 Lambda 25 UV/Visible Spectrophotometer.

3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El MEB es un equipo que utiliza un haz de electrones (en lugar de luz) para formar una imagen amplia para caracterizar la superficie de sólidos. Con su gran profundidad de campo enfoca gran parte de la muestra, reportando la geometría, estructura, diámetro y enredo de las nanofibras.

El análisis para este trabajo se realizó con un Microscopio Electrónico de barrido JEOL JSM-7600F (figura 3.5), voltaje de aceleración de 1 a 30 kV y resolución máxima de 5nm. Tomando micrografías a 800, 8000 y 20 000X. Preparando previamente las muestras, realizando películas libres de humedad a 105°C hasta peso constante.



Figura 3.5 Microscopio Electrónico de barrido JEOL JSM-7600F.

3.3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la técnica TGA la muestra, se somete a altas temperaturas a condiciones controladas como velocidad de calentamiento y atmósfera; mide la pérdida de masa de la muestra respecto a la temperatura. Mediante la derivada de la pérdida de peso se puede determinar las temperaturas máximas de degradación.

3.3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El análisis DSC permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una muestra cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. Este análisis térmico aporta entre otra información, la temperatura de transición vítrea (T_g) de fusión (T_f) de cristalinidad (T_f) de oxidación, así como las reacciones químicas que se desarrollan en las muestras [23].

Para el presente estudio, los análisis térmicos fueron realizados en un analizador TGA-DSC Jupiter STA 443 F3 (figura 3.6) con un rango de temperaturas de 30 a 600°C en atmósfera inerte de nitrógeno de ultra alta pureza a un flujo de 20 ml/min con una velocidad de calentamiento de 10°C/min con un pesaje promedio de 6.5 mg y utilizando crisoles de aluminio.

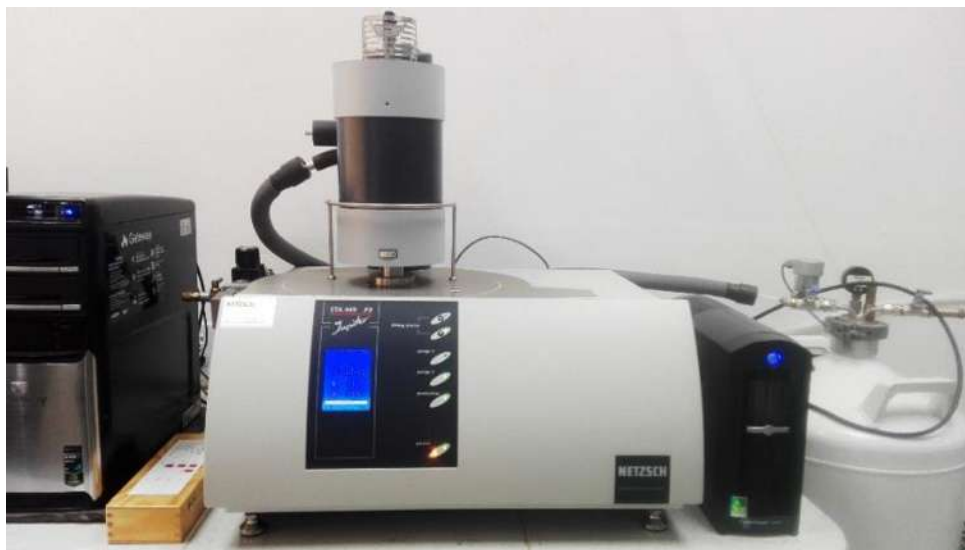


Figura 3.6 TGA-DSC NETZSCH Jupiter STA 443 F3

Mediante en software NETZSCH Proteus Thermal Analysis se obtiene el porcentaje de cristalinidad de cada una de las muestras por medio de la ecuación 3:5.

Ecuación 3:5

$$\% \text{ Cristalinidad} = 100 \left[\frac{\text{Entalpía de fusión} * \text{Entalpía de cristalización}}{\text{Entalpía de fusión del material al 100\%}} \right]$$

3.3.6 Difracción de Rayos X

El análisis por difracción de rayos X (DRX) permite conocer la cristalinidad de las muestras después del proceso de disolución.

El análisis DRX por fue realizado en un difractómetro D2 Phaser Bruker, utilizando un porta muestras de teflón para polvos, en un rango 2θ de 7 a 50° a un paso de $0.06^\circ/\text{s}$ [1, 2].



Figura 3.7 Difractómetro D2 Phaser Bruker.

Capítulo 4 Resultados

4.1 Pruebas físicas

4.1.1 Disolución de la quitina en NaOH/urea/agua

Se prepararon vasos de precipitado con diferente concentración de quitina en una solución que contenía NaOH:urea:agua en una relación en peso de 11:4:85 (solución SV) respectivamente. En estas soluciones se determinó el número de grupos OH presentes; en la tabla 4-1 se muestran las concentraciones de quitina en cada solución.

Tabla 4-1 Concentraciones de las disoluciones de quitina.

Código	Concentración de quitina (%wt)	Concentración de NaOH/Urea (%wt)	Concentración de NaOH (%wt)*
QS1	0.25%	99.75%	10.97%
QS2	0.50%	99.50%	10.95%
QS3	1.00%	99.00%	10.89%
QS4	1.50%	98.50%	10.84%
QS5	2.00%	98.00%	10.78%

* SV = Solvente NaOH/urea/agua [11:4:85]

Las soluciones fueron sometidas a 4 crio-tratamientos consecutivos obteniendo disoluciones translúcidas lo que de manera visual indica que se obtiene un alto grado de solubilidad, ya que al término de la agitación inicial todas las soluciones fueron turbias y con partículas suspendidas. En la figura 4.1 se observa la quitina solubilizada a diferentes concentraciones. Con el aumento de la concentración, el color de la solución se torna ligeramente amarillo, pero aun translucido, además las soluciones tienen a ser más viscosas en relación al incremento de la concentración de quitina.

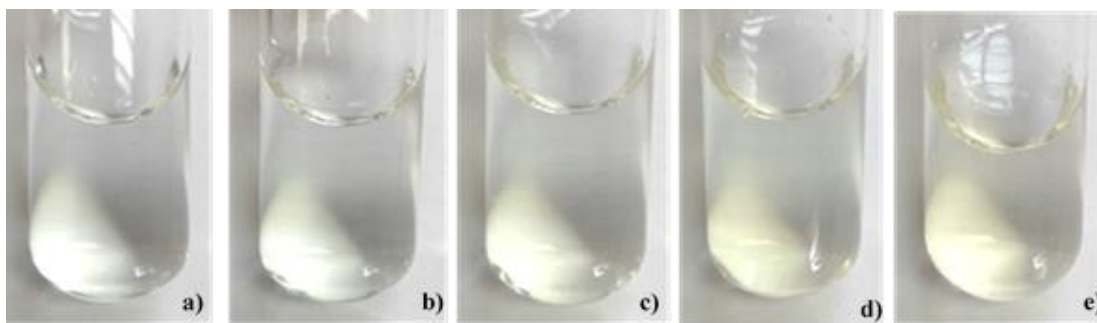


Figura 4.1 Soluciones QS a) 0.25%, b) 0.50%, c) 1.00 %, d) 1.50% y e) 2.00%.

4.1.2 Análisis de Solubilidad

Para realizar las pruebas de solubilidad, en un tubo de ensayo se pesaron 4gr. aproximadamente de las soluciones de quitina disuelta en la solución de NaOH/Urea/agua [11:4:85]. Los tubos se llevaron a 10°C y posteriormente se centrifugaron por 20 min a 3200 rpm. Cada muestra se filtró a vacío (figura 4.2) haciendo dos lavados continuos, primero con NaOH/Urea/agua [11:4:85] y el segundo con agua destilada, al finalizar los lavados el filtro se lleva a secar a 90°C hasta obtener un peso constante.



Figura 4.2 Equipo de filtración al vacío para análisis de solubilidad

En la tabla 4-2 se muestran las solubilidades de las disoluciones de quitina.

Tabla 4-2 Solubilidad de soluciones QS

Código	Quitina Insoluble (%wt)	Quitina Soluble % Solubilidad (%wt)
QS1	1.23	98.77
QS2	3.10	96.90
QS3	4.20	95.80
QS4	4.64	95.36
QS5	5.41	94.59

4.1.3 Análisis de Viscosidad

El análisis de viscosidad se llevó a cabo en un viscosímetro capilar de Ostwald. En la tabla 4-3 se muestran los tiempos promedio de los ensayos realizados por triplicado.

Tabla 4-3 Tiempo promedio de escurrimiento en viscosímetro de Ostwald

Código	Concentración (%wt Quitina)	Densidad (gr/cm ³)	Tiempo (segundos)
SV	0	1.11303	213.0
QS1	0.25	1.11349	741.7
QS2	0.50	1.11498	1521.3
QS3	1.00	1.11556	4965.0
QS4	1.50	1.11847	9246.0
QS5	2.00	1.11977	12445.0

En la tabla 4-4 se muestran las viscosidades obtenidas en función de la concentración de las soluciones poliméricas.

Tabla 4-4 Viscosidades de soluciones poliméricas

Código	Concentración (%wt Quitina)	Viscosidad absoluta (cP)	Viscosidad relativa	Viscosidad específica (cm ³ /gr)	Viscosidad reducida
SV	0	168.1291866	1	1.681291866	
QS1	0.25	611.9919585	3.640010227	2.640010227	1056.004091
QS2	0.50	1202.956314	7.154952325	6.154952325	1230.990465
QS3	1.00	3927.986186	23.36290484	22.36290484	2236.290484
QS4	1.50	7333.876716	43.62048533	42.62048533	2841.365689
QS5	2.00	9882.853042	58.78130528	57.78130528	2889.065264

En la figura 4.3 se muestra el comportamiento de la viscosidad en función a la concentración de quitina en la solución polimérica analizada, el cual exhibe una tendencia exponencial positiva.

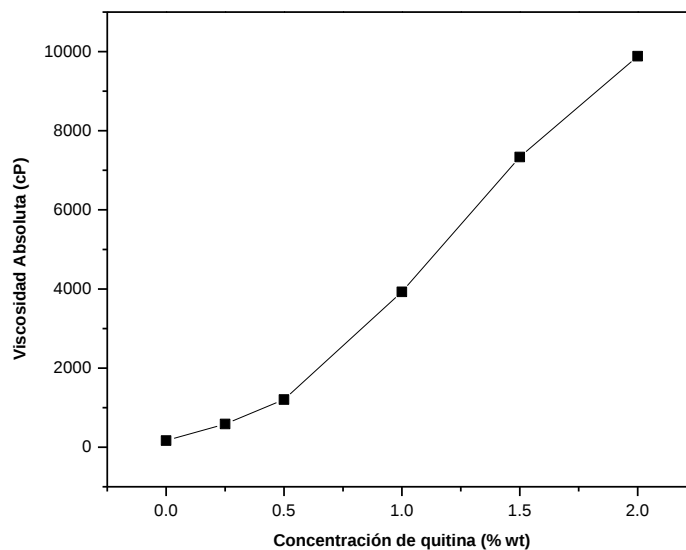


Figura 4.3 Viscosidad absoluta de las soluciones de quitina

4.1.4 Determinación de peso molecular

Con los valores anteriores se obtiene la viscosidad intrínseca por el método de Staudinger [18].

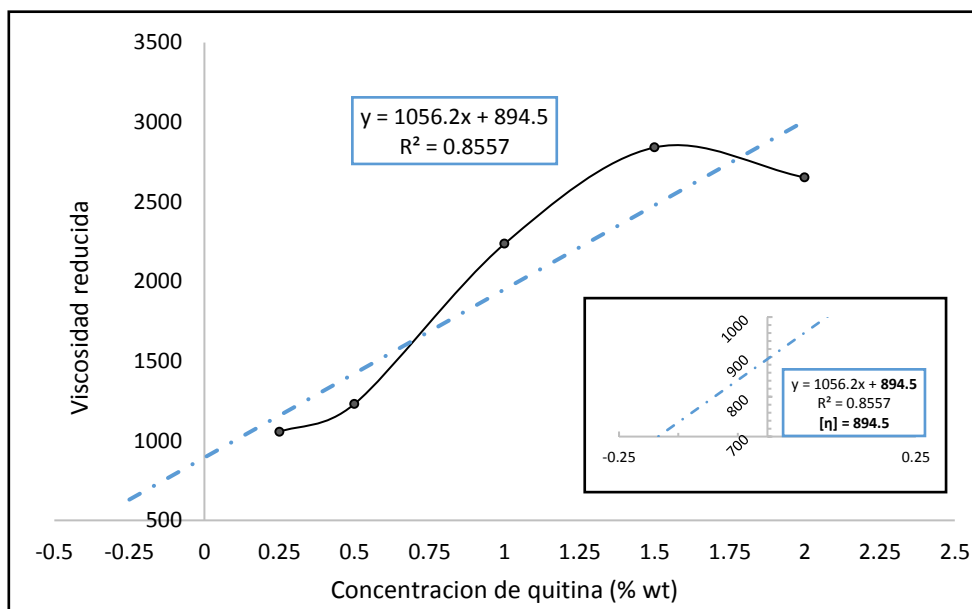


Figura 4.4 Viscosidad Intrínseca de soluciones QS obtenida por extrapolación

Se obtiene el peso molecular por medio de la Ecuación de Kuhn-Mark-Houwink (Ecuación 3:3).

$$[\eta] = kM^\alpha$$

Constantes k y α para Quitina- NaOH/Urea.

$$k = 0.26^*$$

$$\alpha = 0.56^*$$

$$[\eta] = 894.5$$

$$M = 2.07 \times 10^6 \text{ gr/mol}$$

**[24, 25]*

El valor del peso molecular de 2.07×10^6 gr/mol de la quitina corresponde con los resultados indicados en otros trabajos [2, 3] Este alto peso molecular en una organización tipo fibra se puede obter un producto con excelentes propiedades tensiles [4]

4.2 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

En la figura 4.5 mediante FTIR de la quitina comercial (materia prima a disolver, aspecto copo grueso) se visualizan las bandas características de la fase cristalina α -quitina. La señal a 3400 cm^{-1} muestra el grupo N-H, con una intensidad media debido al elevado grado de acetilación de la quitina ($> 95\%$). A 3200 cm^{-1} se presenta la banda característica al grupo OH el cual es abundante en la cadena polimérica. A 3100 y 2880 cm^{-1} se encuentran los grupos CH_2 y CH_3 respectivamente. A 1670 cm^{-1} existe una banda de alta intensidad por el grupo C=O y con la señal a 1008 cm^{-1} establece el grupo C-O debido al enlace C-O-C (enlace glucosídico)[16, 26].

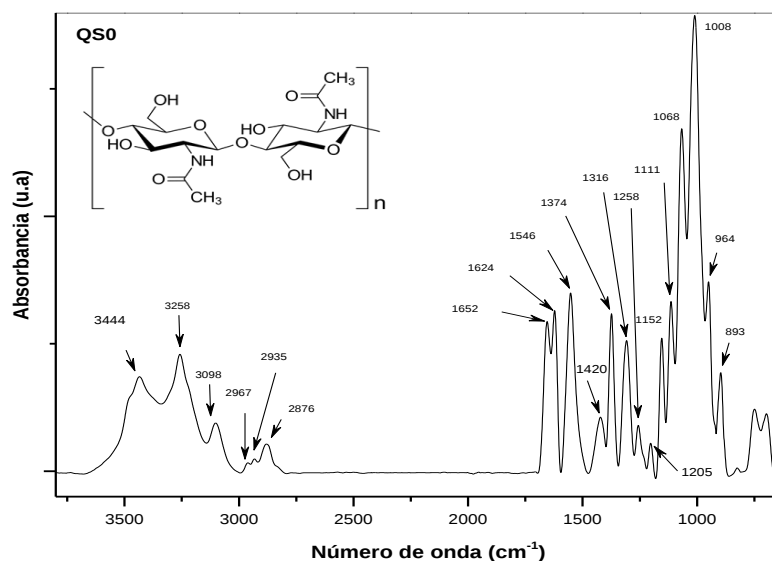


Figura 4.5 Espectro FTIR QS0 (α -quitina).

El Grado de acetilación (DA) se obtuvo al medir las áreas bajo las curvas [22], cada una con su respectiva línea base y se obtienen los siguientes datos para la Ec. 4:1

Ecuación 4:1

$$\%DA = \left[\frac{A_{1630}}{A_{3450}} \right] * 115$$

Datos	Valor
A_{1630}	0.37249
A_{3450}	0.44083
%DA	97.1720

El grado de acetilación obtenido de 97 % es congruente con el data ofrecido por la compañía Aldrich, así como con datos bibliográficos [2, 16].

Quitina disuelta en NaOH/urea/agua

En la figura 4.6 se muestra el espectro infrarrojo de los productos secos de quitina solubilizada a diferentes concentraciones (%wt). En este espectro se presentan las señales características de la quitina como los grupos OH y NH en ~ 3400 y 3200 cm^{-1} , además de las amidas primarias en 1583 cm^{-1} ; así como aminas I y II en las bandas 816 y 773 cm^{-1} . Adicionalmente en 998 cm^{-1} se presenta la señal del enlace glucosídico (C-O-C), por otra parte en 1429 y 1123 cm^{-1} se ubican metilenos activos y metilos respectivamente[19].

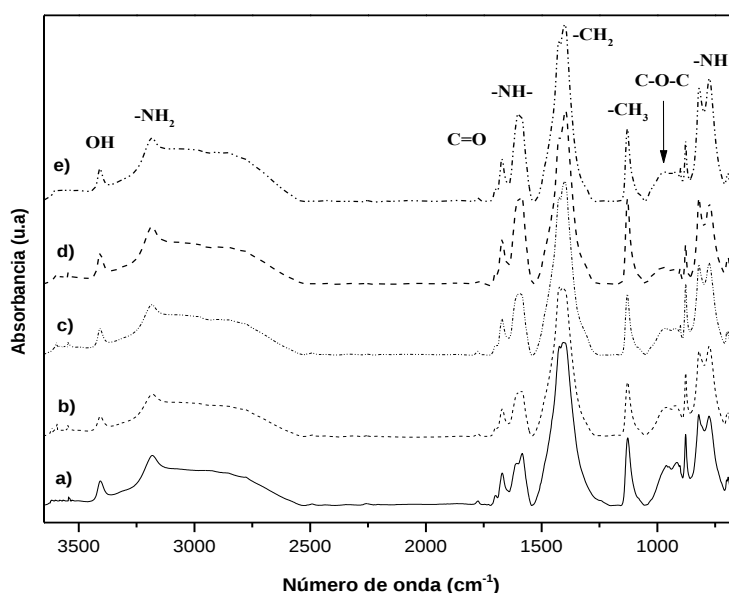


Figura 4.6 FTIR: a) QS1 (0.25%), b) QS2 (0.50%), c) QS3 (1.00%).

La tabla 4-5 muestra las bandas y los grupos funcionales de la quitina disuelta [26-28].

Tabla 4-5 Señales FTIR de quitina seca solubilizada en NaOH/urea/agua.

Banda (cm ⁻¹)	Banda presente (cm ⁻¹)	Grupo	
3400 – 3100	3400	OH	Hidroxilo
3200 – 3100	3186	-NH ₂	Amina I
1800 - 1600	1675	C=O	Carbonilo
1610 - 1650	1610	OH	Hidroxilo (por absorción de agua)
1440 - 1365	1395	-CH ₂	Metilenos activos
1135 - 1115	1123	-CH ₃	Metilos
1200 - 650	998	C-O-C	Glucosídico
900 - 650	816	-NH ₂	Aminas I
	773	-NH	Aminas II

Analizando la medición de las áreas bajo la curva en los FTIR's, se deduce los grupos funcionales terminado el proceso de disolución de la quitina. En la figura 4.7 se muestra un incremento en el área bajo la curva de la señal de 1675 cm⁻¹ (grupo C=O) al aumentar la concentración de quitina, debido a que el grupo carbonilo, C=O está presente en la molécula, resistiendo el proceso de desacetilación. Lo que significa que el disolvente (NaOH/urea/agua) propicia la desacetilación de la quitina, y esto es más evidente a mayores concentraciones del disolvente (menor concentración de quitina).

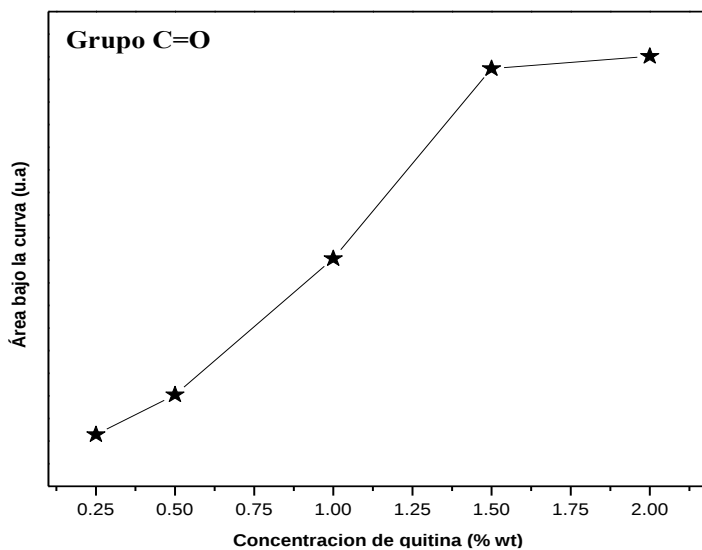


Figura 4.7 Área bajo la curva de espectro FTIR banda 1675 cm^{-1} .

Basado en las áreas bajo la curva, la figura 4.8 muestra el comportamiento del grupo NH_2 . Este grupo decrece con el incremento en la concentración de quitina. Así nuevamente, el disolvente (NaOH/urea/agua) propicia la formación del quitosano; a menores concentraciones de quitina se observa una más intensa desacetilación de la molécula y por lo tanto el incremento en los grupos aminos I.

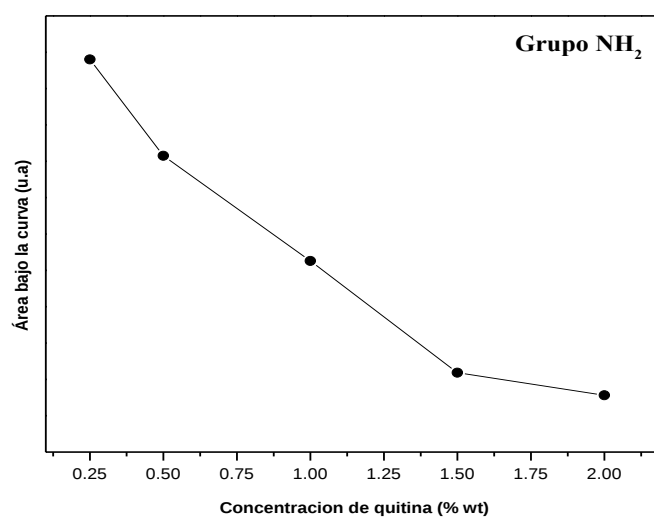


Figura 4.8 Área bajo la curva de espectro FTIR banda 3186 cm^{-1}

La presencia del grupo OH indica algunos movimientos estructurales, entre ellos el rompimiento de largas cadenas y la sustitución del enlace glucosídico C-O-C por OH's, en el caso de la quitina el comportamiento (figura 4.9) del grupo funcional indica el fraccionamiento de la cadena polimérica y el acomodo de la misma en la formación de cristales de la fase β -quitina.

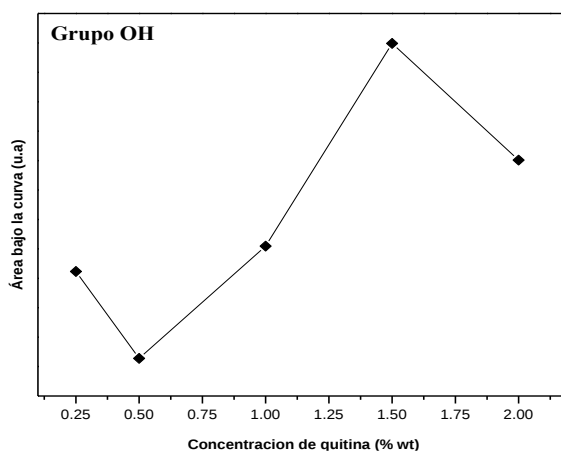


Figura 4.9 Área bajo la curva de espectro FTIR banda 3450 cm^{-1}

El grado de acetilación en las soluciones de quitina es indicativo de los grupos funcionales acetilos que contiene la molécula, durante el proceso de disolución se pierden grupos acetilos debido a que el NaOH propicia la desacetilación de la quitina, convirtiéndola en quitosano. Sin embargo, a bajas concentraciones y en combinación con la Urea se obtiene un máximo de acetilación de un 77%. En la tabla 4-6 y figura 4.10 se presenta el %DA de las soluciones QS, a medida que la concentración de quitina aumenta es menor el impacto en los grupos acetilos, por lo que la molécula conserva en gran manera sus propiedades.

Tabla 4-6 Grado de acetilación de soluciones QS

Código	Concentración de quitina (%wt)	% DA
QS5	2	94.09120735
QS4	1.5	93.57657623
QS3	1	92.78778559
QS2	0.5	87.92150492
QS1	0.25	77.41548782

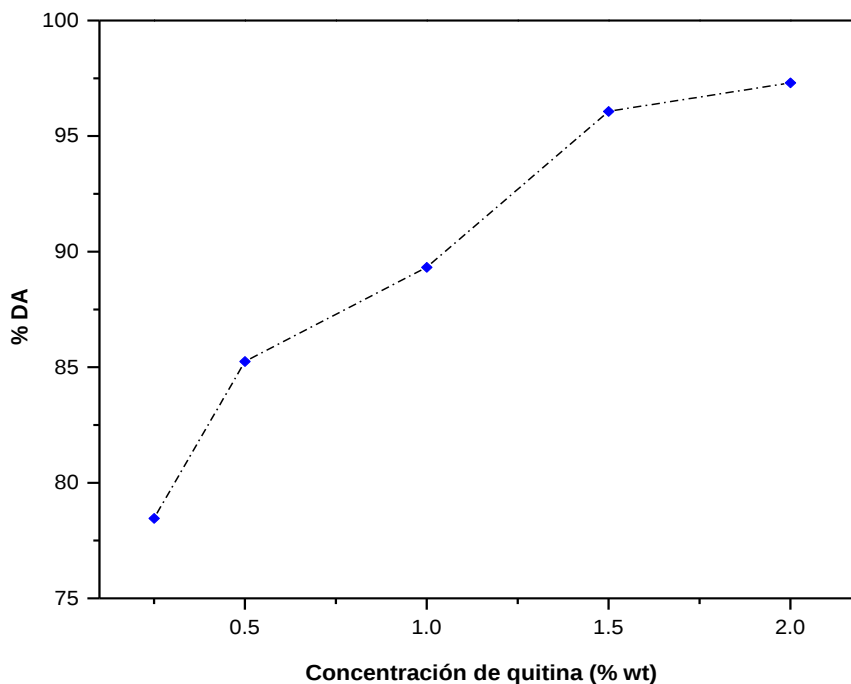


Figura 4.10 Tendencia de %DA en relación a la concentración de quitina disuelta

4.3 Espectroscopía UV-VIS

En la figura 4.11 se muestra un gráfico comparativo obtenido mediante el espectro UV-VIS de las diversas soluciones NaOH/urea/agua. Se observa que a medida que la concentración de quitina se incrementa la absorbancia. A una absorbancia a 290 nm (figura 4.12, absorción de la quitina) se obtuvo el cambio de la absorbancia de luz de la solución de quitina (NaOH/urea/agua, 11:4:85%wt) mediante una regresión lineal observando el incremento en la concentración de quitina.

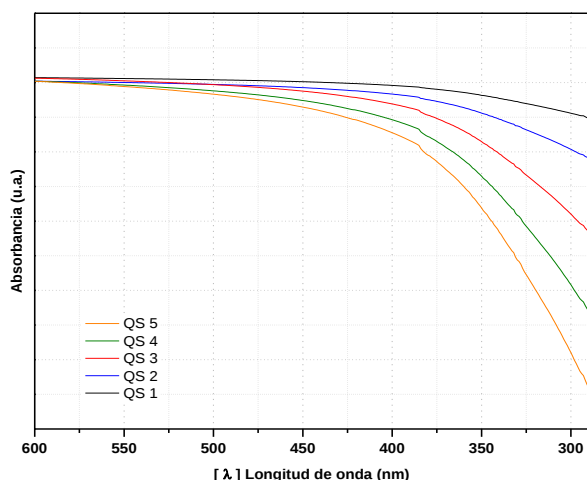


Figura 4.11 Espectros UV-VIS de soluciones quitina.

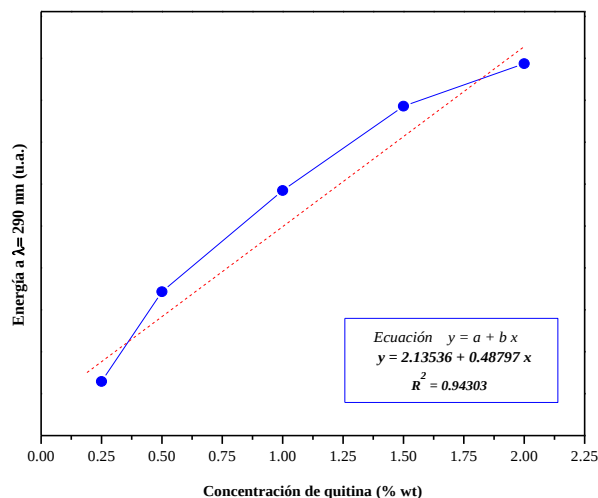


Figura 4.12 Tendencia de absorbancia de soluciones quitina.

4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La quitina comercial a simple vista tiene una forma de hojuela flexible y fibras en forma de copo. Pero al observarla por MEB (figura 4.13), su morfología superficial es rugosa, y en su interior existen microfibras muy largas de 400 nm (0.40 μm) aproximadamente de ancho.

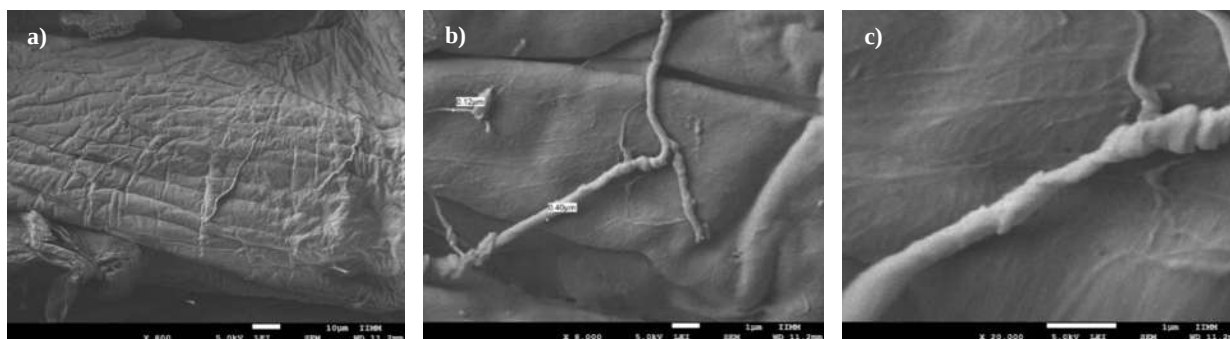


Figura 4.13 QS0 a) 800X, b) 8000X y c) 20,000X.

Quitina disuelta en NaOH/urea/agua

Para la concentración de quitina disuelta en NaOH/urea/agua más alta conducida en este estudio, QS5 (2.00 %wt), en la figura 4.14 para una ampliación por MEB a 800X se observan tres zonas: 1) donde las fibras están son expuestas por la actividad del solvente (figura 4.14a), 2) otra zona donde se aprecian las fibras largas recubiertas o inmersas en un material granuloso y adoptando un

arreglo desordenado (figura 4.14b), y 3) una tercera zona (figura 4.14c), donde se observa arreglos altamente definidos de quitina, lo cual ofrecen formaciones tipo “pétalo”.

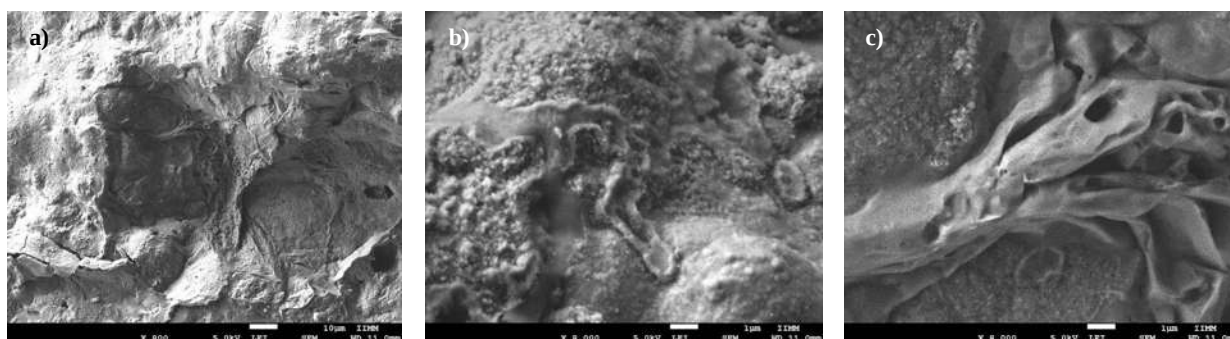


Figura 4.14. MEB de QS5 (2.00%wt): a) fibras expuestas a 800X, b) fibras aisladas a 8,000X y c) fibras sumergidas a 8,000X.

En la figura 4.15 se muestran las fibras de quitina con más detalle. En esta figura se puede que el disolvente afectó las cadenas, ya que no se observaron fracciones de cadenas, solo cadenas con longitudes indeterminadas. Así mismo, la cantidad de disolvente fue el suficiente para disolver algunas zonas de las muestras (figura 4.15a). Más allá, a 8,000X se determinó un grosor de las fibras de aproximadamente de 2.59 μm (figura 4.15b).

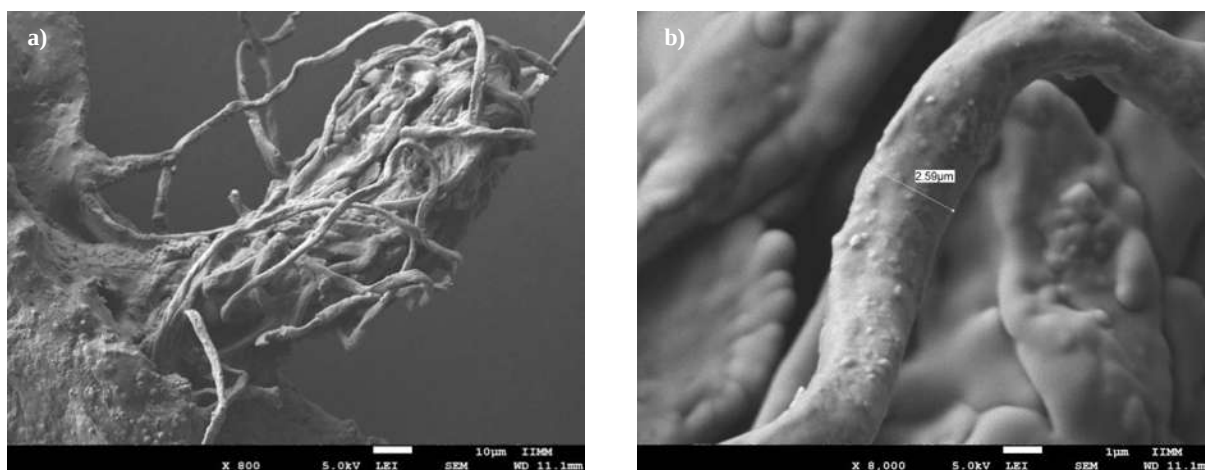


Figura 4.15. MEB de QS5 (2.00%wt): a) 800X, b) 8,000X.

Continuando con una mayor disolución de la quitina, en la figura 4.16, se presenta la muestra QS4 (1.50%wt). Con esta disolución, se presentan pocas zonas de apariencia rugosa (atribuidos a la β -quitina) como la mostradas en las figuras 14.16a y 14.16b, así también, se presentan mayores zonas con presencia de cristales (atribuidos a la α -quitina) como la indicada en la figura 4.16c.

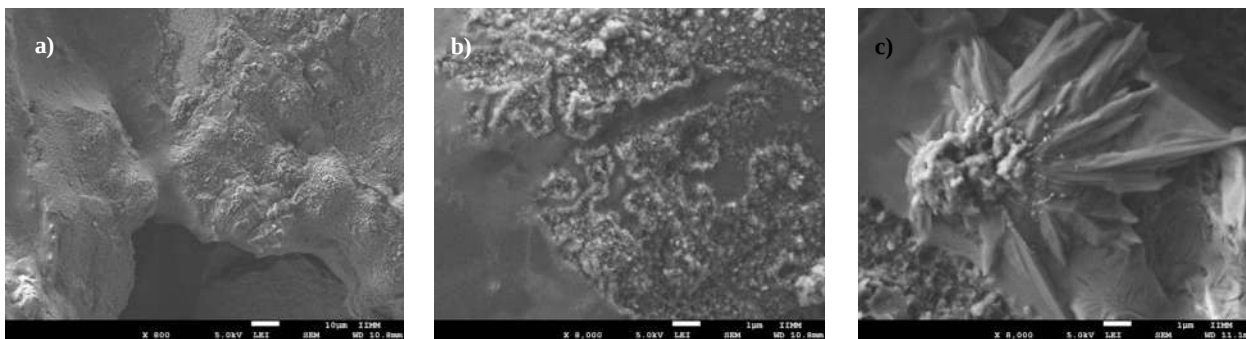


Figura 4.16 QS4 (1.50%wt): a) zona amorfa 800X b) zona amorfa 8,000X y c) 8,000X zona cristalina.,

A una mayor disolución de la quitina, en la figura 4.17 se observa el análisis por MEB de la muestra QS3 (1.00%wt) que contiene zonas amorfas y cristalinas. En la figura 4.17b se exponen algunas cadenas poco disueltas, pero también grandes zonas, entre las mismas cadenas, de apariencia rugosa típica de la fase cristalina β -quitina. En la figura 4.17c se visualizan cristales de la fase cristalina α -quitina, fase menos abundante ahora que en las muestras con concentraciones de 2.00 y 1.50 %wt de quitina.

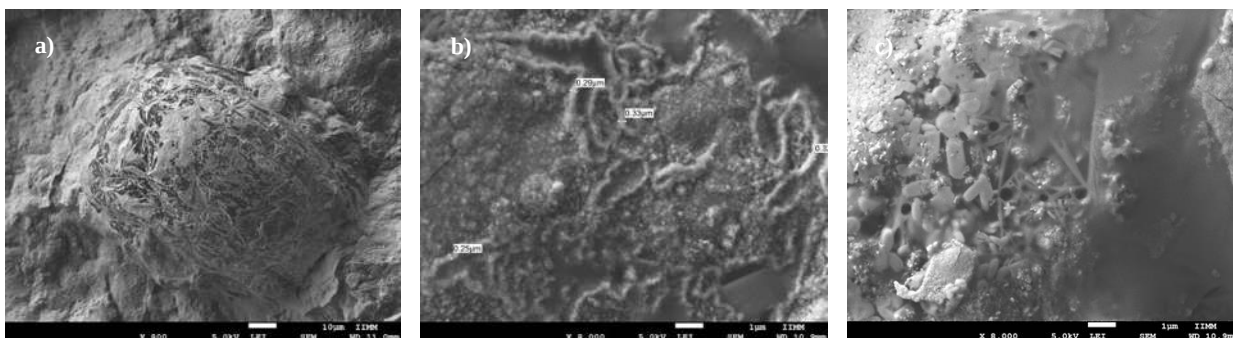


Figura 4.17 QS3 (1.00%wt): a) zona amorfa a 800X, b) zona amorfa a 8,000X y c) zona cristalina a 8,000X.

El MEB de QS2 (0.50%wt) se muestra en la figura 4.18 en la que se observan ambas fases amorfas y cristalinas de la quitina. Mayoritariamente se observa la fase amorfa (β -quitina) y algunas escasas zonas cristalinas (α -quitina), que están de forma muy aislada de la muestra.

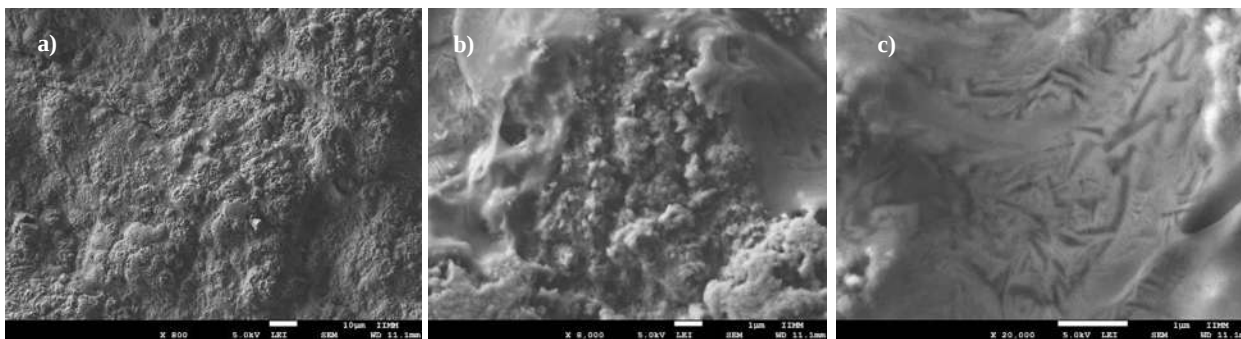


Figura 4.18 QS2 (0.50%wt): a) zona amorfa a 800X, b) zona amorfa a 8,000X y c) zona cristalina a 8,000X.

A la máxima disolución de la quitina que es la muestra QS1 (0.25%wt) se observa (figura 4.19) una superficie mucho más amorfa comparada con la de menor disolución. Así en la figura 4.19a se expone una alta rugosidad superficial. En la figura 4.19b a magnificación de 8,000X se observan cúmulos de material amorfo típico de la β -quitina, lo cual indica como el material se dispersa en el disolvente. Finalmente, en la figura 4.19c se aprecian algunos cristales que aun permanecen presentes de la fase cristalina α -quitina.

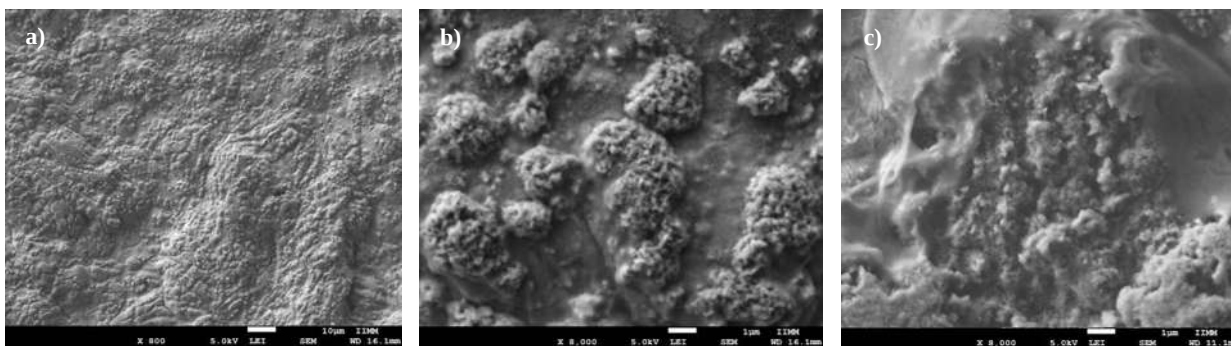


Figura 4.19 QS1 (0.25%wt): a) zona amorfa a 800X, b) zona amorfa a 8,000X, y c) zona cristalina a 8,000X

Con la técnica de MEB se puede advertir que cuanto menor sea la concentración de la quitina en la solución de NaOH/urea/agua menor será el grado de cristalinidad de la muestra y acompañada de una menor fase cristalina α -quitina. Mediante un mapeo elemental (análisis simultaneo con el MEB) de la muestra QS1 (0.25%wt) se pudo en las figuras 4.20b, c y d visualizar la presencia de oxígeno, carbono y sodio respectivamente. Así fue posible establecer que el sodio se encuentra disperso en toda la muestra.

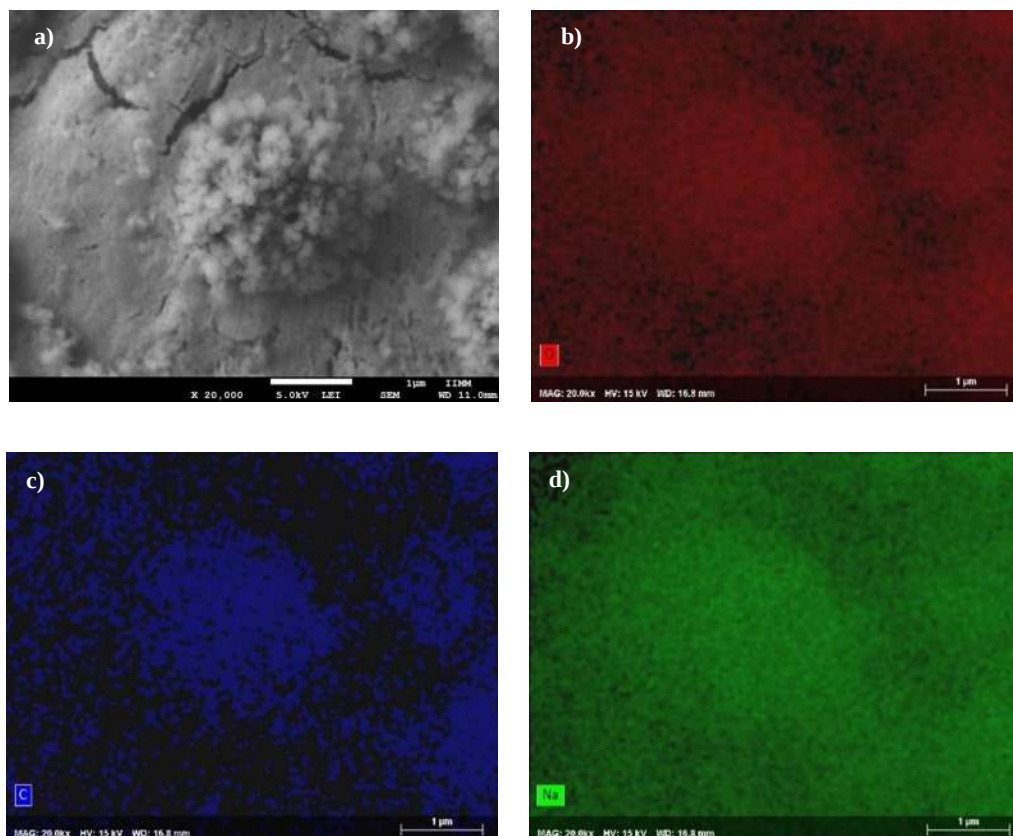


Figura 4.20 Mapeo Elemental a QS1 (0,25%wt) a 20,000X a) muestra original b) oxígeno, c) carbono y d) sodio.

En concentraciones por encima del 1%wt de quitina (en solución de NaOH/urea/agua), la presencia de cristales de α -quitina es más abundante como efecto del decremento en la solubilidad. En la figura 4.15 se muestra un cúmulo de largas cadenas de α -quitina sin disolver, con diámetros promedio de $2.59\mu\text{m}$. lo que reafirma una menor disolución del biopolímero a comparación de las concentraciones más bajas de disolvente.

4.5 Análisis Térmicos (TGA)

En la figura 4.21 se presenta el análisis termogravimétrico de la QS0 (quitina comercial) donde en el rango de 30°C a 120°C se tiene descenso de masa de un 8.32% correspondiente a la humedad de la muestra. Enseguida existe una estabilidad en masa de 120°C a 250°C aproximadamente, posteriormente, se presenta un segundo descenso de masa de 250°C a 275°C correspondiente a un 67.17% que se atribuye a la pérdida de grupos funcionales como los hidroxilos y carbonilos. Posteriormente de 275°C a 590°C se termina con una pérdida de 19.84% que corresponde a la despolimerización de la quitina, perdiéndose en esta etapa la unión glucosídica, lo que conduce a la formación de compuestos de bajo peso molecular, los cuales son eliminados con suma rapidez. Posterior a 552.4°C existe la pirolisis de la materia orgánica residual.

La dTGA (figura 4.21) muestra un comportamiento típico de un polímero puro, presentando un pico fino y de alta intensidad lo que es indicativo de que la quitina utilizada tiene un alto grado de pureza. El dTGA también indica la máxima temperatura de degradación de la quitina; ubicada en 325.6°C. Esta temperatura es congruente con la fase cristalina α -quitina [4].

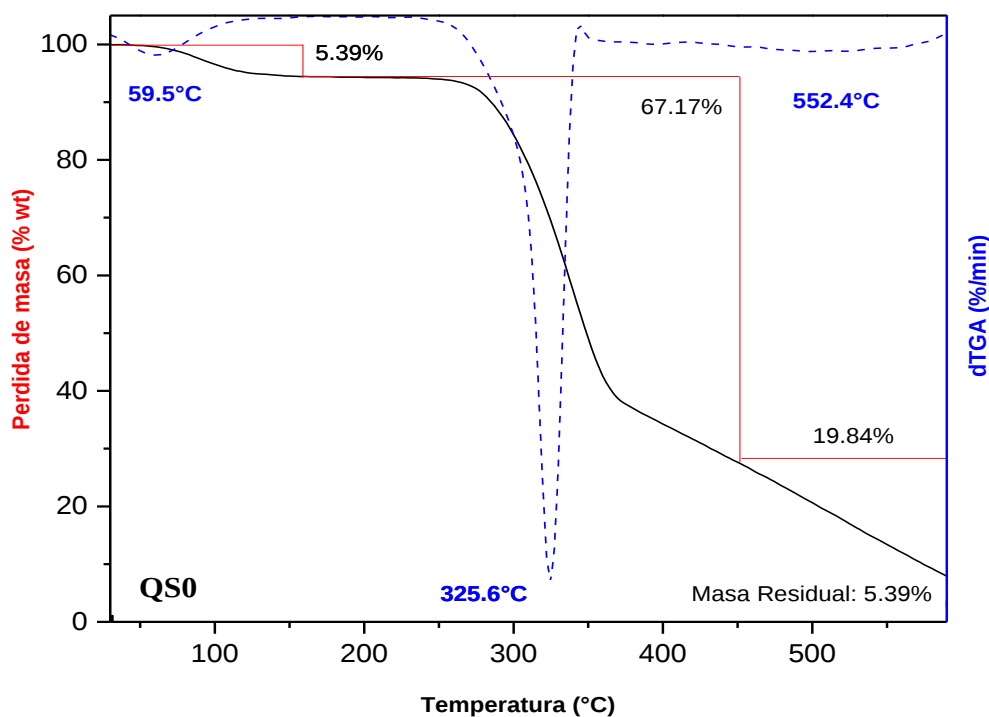


Figura 4.21 TGA-dTGA QS0 (α -quitina).

Quitina disuelta NaOH/urea/agua

En la figura 4.22 se presentan el resultado termogravimétrico de la muestra seca proveniente solución QS1 (0.25%wt), en donde se observan 4 pérdidas significativas de masa. La primera de masa entre los 30-90°C, es de 2.04% que corresponde a la humedad presente en la quitina. Una segunda pérdida en masa entre 120-280°C da un 4.63% de su masa. La tercera pérdida en masa fue de 1.49% a 280-345°C Finalmente, existe una cuarta pérdida en masa de 245-600°C que fue de 0.84%, la cual se debe a la pérdida de la masa residual.

La figura 4.22 también muestra la derivada del TGA (dTGA), la cual indica la máxima temperatura de pérdida de peso de la quitina para cada uno de los eventos indicados para TGA. Así existen desensos de peso a 31.6°C, 250.9°C, 300.3°C y 551.2°C. Estos datos destacan que la máxima pérdida en peso es a 250.9°C. Particularmente se establece que la quitina disuelta al 0.25%wt fue más estable a la temperatura límite (600°C), dejando una masa residual del 91% comparada con el 5.39% de la quitina comercial, un 85% más resistente que QS0.

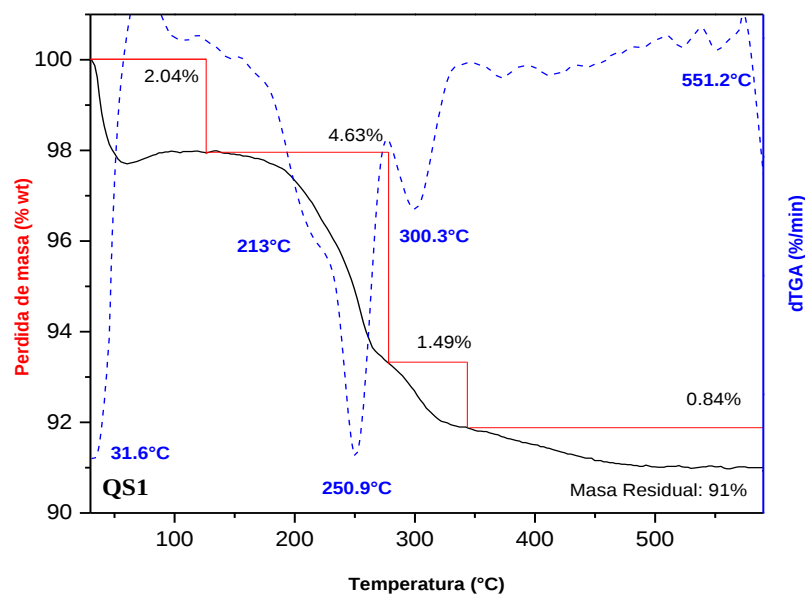


Figura 4.22 TGA-dTGA QS1 (0.25%wt).

La figura 4.23 presenta el TGA de QS2 (0.50%wt), en donde existen 5 pérdidas máximas de masa, la primera con un 2.6% que correspondiente a humedad en 42°C, la segunda en ~ 245°C perdiendo 5.27 % de su masa, una tercera a 302°C perdiendo 1.97% en, una cuarta a 462°C con pérdida de

masa de 0.85% y finalmente a 530°C la pérdida por la degradación fue del 0.1%. La masa residual de la quitina a la temperatura límite (600°C) fue un 83% más alta que QS0 (5.39%).

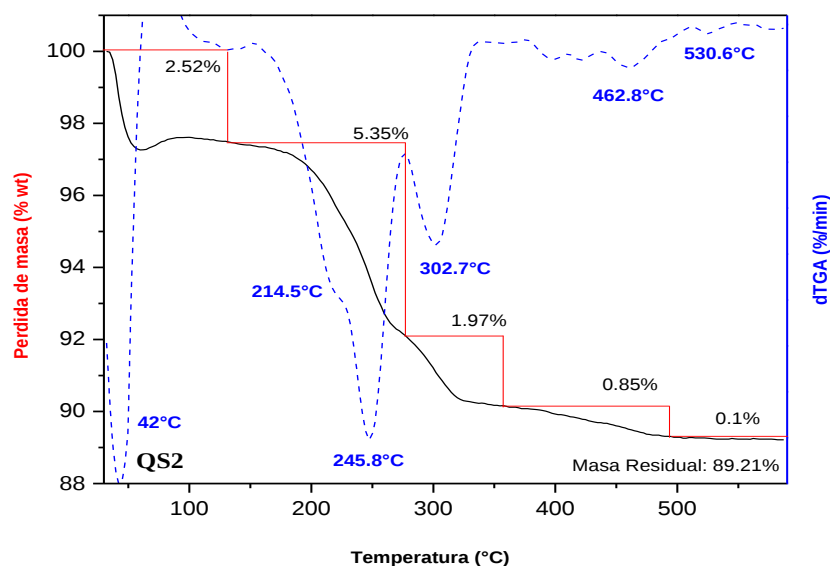


Figura 4.23 TGA-dTGA QS2 (0.50%wt).

El TGA de QS3 (1.00%wt), se presenta en la figura 4.24 observándose 6 pérdidas de masa máxima, la primera a 90°C con 7.33% que corresponde a la humedad, la segunda a ~ 258°C es de 2.60%, una tercera a 287°C es de 1.38%, una cuarta a 411°C es de 0.94%, una quinta a 492°C es de 0.89% y la sexta pérdida a 550°C es de 0.35% por la degradación, obteniendo así una masa residual de 86.51%, que resultó un 81% más resistente que QS0.

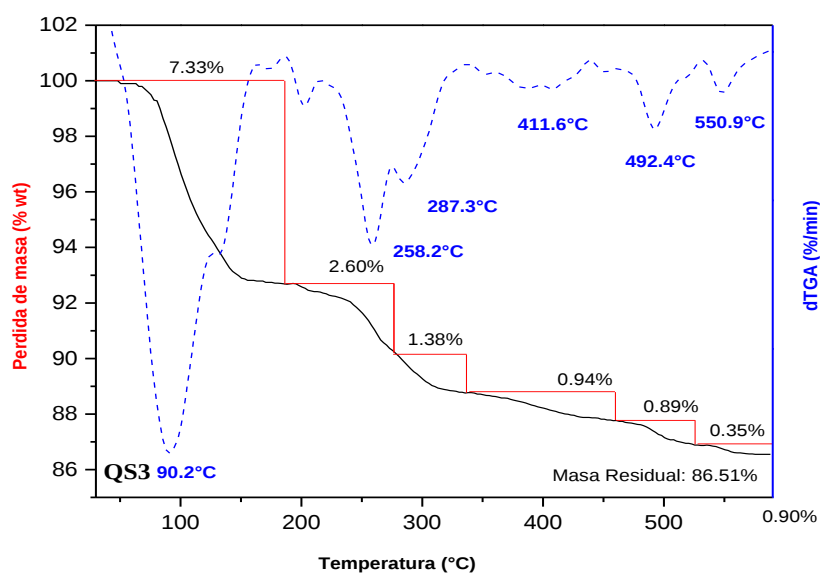


Figura 4.24 TGA-dTGA QS3 (1.00%wt).

El TGA de QS4 (1.5%wt) se muestra en la figura 4.25, observándose 6 pérdidas de masa, la primera a 131°C con un 5.98%, la segunda en 258°C perdiendo un 6.06%, la tercera a 312°C con un 1.14%, la cuarta en 391°C con un 2.57%, la quinta en 496°C con un 2.03% y la sexta perdida en 549°C con un 0.87%. Con una masa residual de 80.75%, la QS4 es 75% más resistente que QS0.

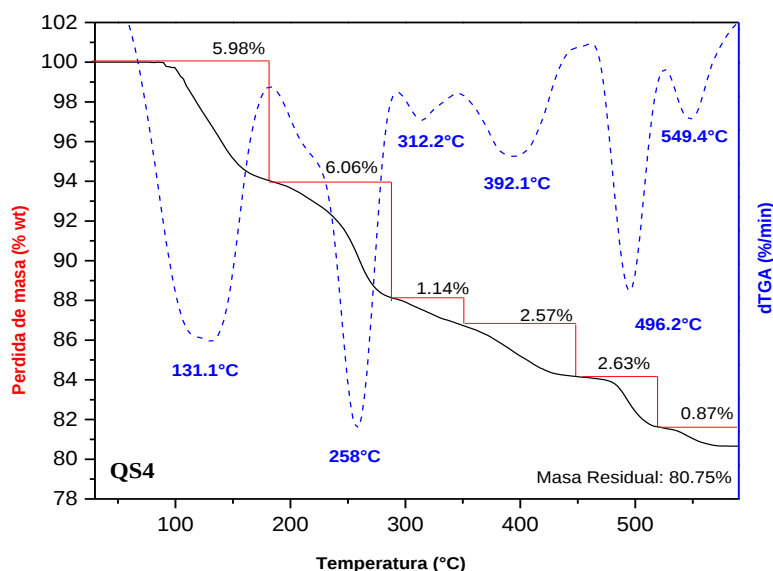


Figura 4.25 TGA-dTGA QS4 (1.50%)

La figura 4.26 corresponde al TGA del QS5 (2.00%wt), con seis pérdidas de masa, de 21.81%, 5.98%, 1.14%, 1.47%, 1.48% y 1.65%, para las temperaturas máximas de 135°C, 250°C, 298°C, 418°C, 490°C y 545°C respectivamente. La QS5 resultó hasta un 61% más resistente que QS0.

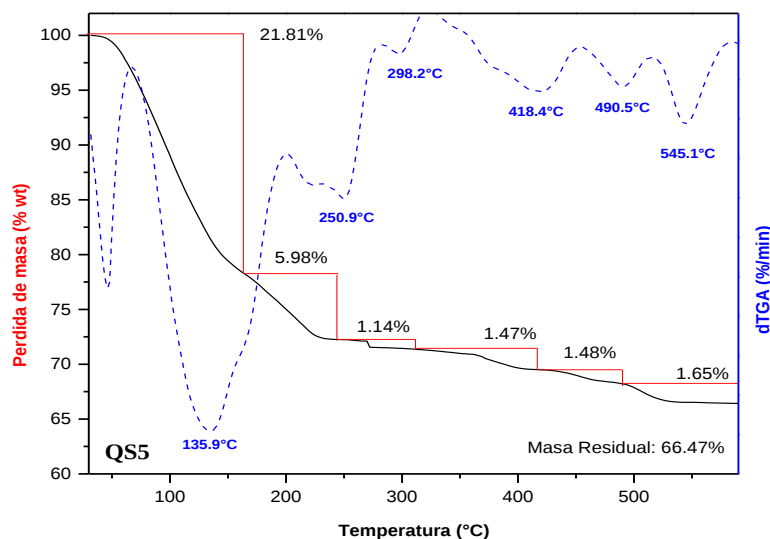


Figura 4.26 TGA-dTGA QS5 (2.00%wt).

La figura 4.27 muestran las 5 soluciones de QS, donde la resistencia térmica es $QS1 > QS2 > QS3 > QS4 > QS5$. Así a menor concentración de quitina en la solución NaOH/urea/agua se obtiene una mayor resistencia a la degradación a la degradación final.

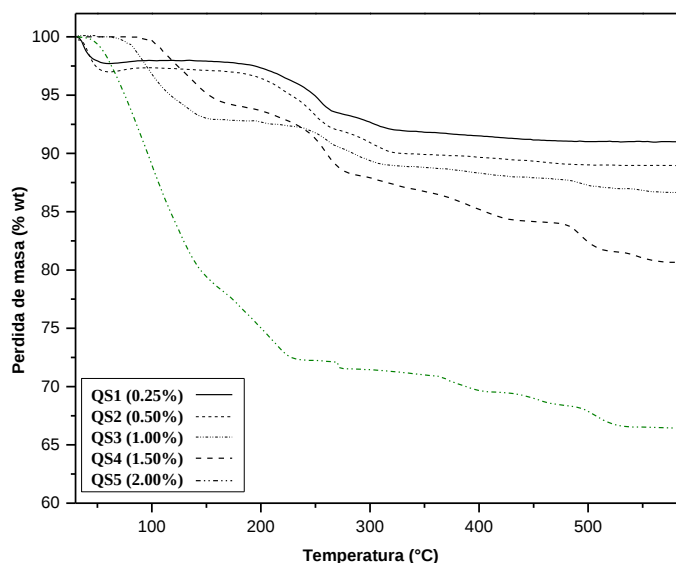


Figura 4.27 Comparativo de TGA de todas las muestras de QS.

En la figura 4.28 se presenta el comportamiento de la masa residual en relación a la concentración, de quitina, por lo que es evidente que la resistencia térmica disminuye al incrementarse la concentración de quitina disuelta, atribuyendo dicha resistencia a solución NaOH/urea/agua, en relación a su contenido en sodio, el cual puede aportar un refuerzo al biopolímero.

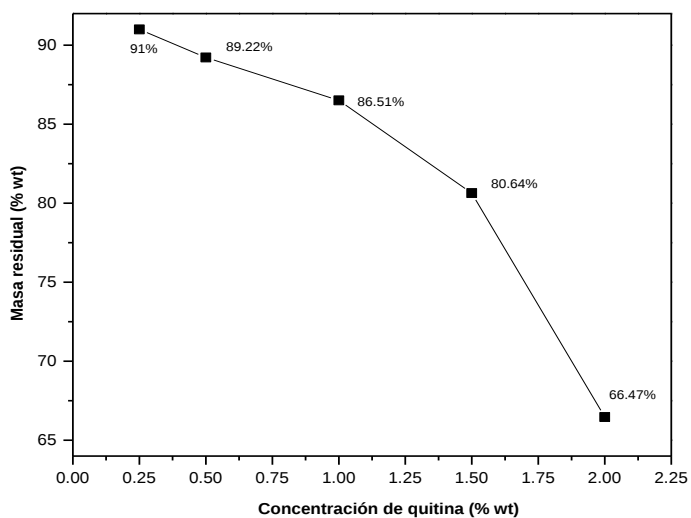


Figura 4.28 Masa residual obtenida por TGA de todas las QS.

En la Tabla 4-7 se registran todos los eventos ocurridos en los análisis termogravimétricos, en donde es posibles comparar los porcentajes de pérdida de masa, temperaturas de degradación y masa residual entre las soluciones.

Tabla 4-7 Resumen de eventos en TGA-dTGA.

Concentración (%wt)	Evento Solución	E1	E2	E3	E4	E5	E6	Masa Residual
0%	QT	11.07% 82.1°C	*	48.28% 294.4°C	*	*	35.5% 531.1°C	5.15%
0.25%	QS1	2.04% 31.6°C	4.63% 250.9°C	1.49% 300.3°C	*	*	0.84% 551.2°C	91.00%
0.50%	QS2	2.52% 42°C	5.35% 248.8°C	1.97% 302.7°C	*	0.85% 462.8°C	0.1% 530.6°C	89.22%
1.00%	QS3	7.33% 90.2°C	2.60% 258.2°C	1.38% 287.3°C	0.94% 411.6°C	0.89% 492.4°C	0.35% 550.9°C	86.51%
1.50%	QS4	5.98% 131.1°C	6.06% 258.0°C	1.14% 312.2°C	2.57% 392.1°C	2.63% 496.2°C	0.87% 549.4°C	80.75%
2.00%	QS5	21.81% 133.9°C	5.98% 250.4°C	1.14% 300.5°C	1.47% 418.4°C	1.48% 491.4°C	1.65% 554.1°C	66.47%
100%	QS0	5.39% 59.5°C	*	67.17% 325.6°C	*	*	19.84% 552.4°C	5.39%

* Sin eventos.

Del resumen de la tabla anterior se determina que QS1 y QS2 tienen una pérdida de masa ~2% por debajo de los 50°C, que corresponde a la perdida de grupos hidroxilos provenientes de la absorción de agua en la muestra, por otro lado las pérdidas de 7% y 22% en QS3 a QS5 respectivamente, a temperaturas entre 90 y 135°C indica la eliminación de grupos hidroxilos estructurales de la molécula.

En los análisis FTIR se indica el incremento de los grupos hidroxilo estructurales a partir de la concentración de 1.00% (QS3), los cuales son térmicamente más resistentes que los provenientes de la humedad pues se encuentran ligados a la cadena principal.

La tabla 4-8 muestra cada uno de los picos de la degradación y el correspondiente elemento eliminado.

Tabla 4-8 Resumen de picos de degradación

Rango (T, °C)	Elemento eliminado	Perdida
80-100	H ₂ O	Pérdida por humedad [29]
50-150	OH	Perdida del OH estructural
~ 250	NH ₂	Perdida del NH [30]
~ 300	β -quitina	Degradación de la fase cristalina β [4, 29]
~ 330	α -quitina	Degradación de la fase cristalina α [2, 4]
~ 550	C-C	Pirolisis de elementos a base de carbono [29]

En la figura 4.29 se observa un resumen de curvas de la dTGA de cada QS de manera comparativa, En todas las QS se aprecia el pico característico de degradación de la β -quitina aproximadamente en 300°C, además del grupo NH₂ que se observa en mayor proporción en las soluciones más diluidas (QS1 y 2).

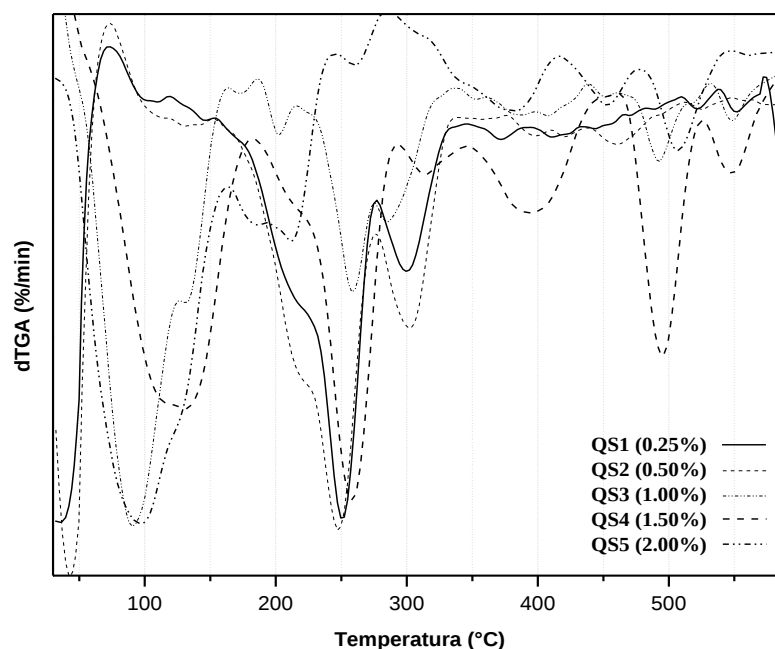


Figura 4.29 dTGA de todos los QS.

4.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La figura 4.30 muestra el termograma de QS0 en donde es posible observar un endoterma en 331°C de la fusión de la quitina en su fase cristalina α , la entalpía de fusión de 11,884 J/g fue obtenida mediante el software Proteus Thermal Analysis por medio de medición de áreas bajo la curva.

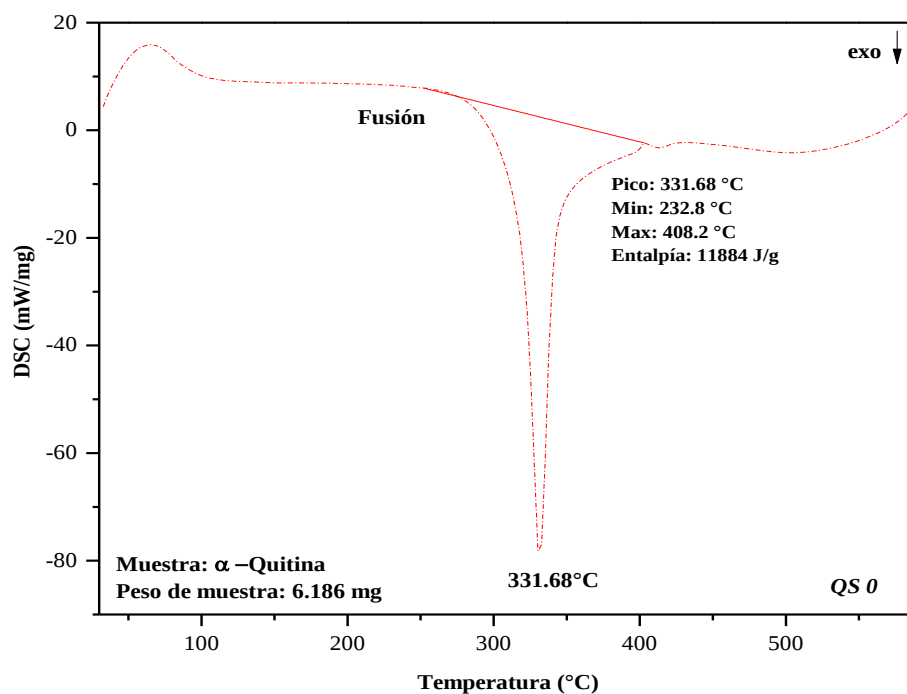


Figura 4.30 DSC QS0 (α -quitina).

La muestra del QS5 (figura 4.31, 2.00%wt) ofrece dos picos exotérmicos, en 124°C y 199°C debido a la cristalización. En 238°C se inicia un proceso endotérmico donde QS5 se funde en 315°C y 414°C con entalpías de 5205.4 y 5958.6 J/g de cristalización y fusión respectivamente. Con la ec.3:3 se obtuvo que el porcentaje de cristalinidad relativa era de 93.94%, lo que indica que por la solvatación el polímero pierde un 6.06% de su cristalinidad inicial.

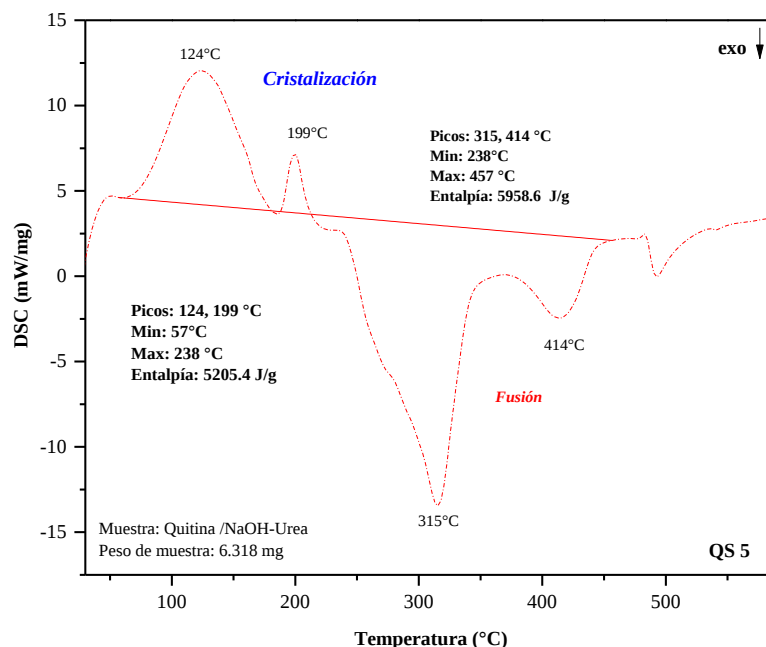


Figura 4.31 DSC QS5 (2.00 %wt).

La QS4 (figura 4.32, 1.5%wt) muestra dos picos exotérmicos en 102°C y 202°C por la cristalización. La QS4 (figura 4.32, 1.5%wt) inicia a 229°C un proceso endotérmico en donde QS4 se funde a 308°C y 407°C con entalpías de 5006 y 5789 J/g de cristalización y fusión respectivamente. El porcentaje de cristalinidad (ec.3.3) relativa fue de 90.83% respecto a QS0, lo que indica que por la solvatación la quitina perdió un 9.16% de su cristalinidad inicial.

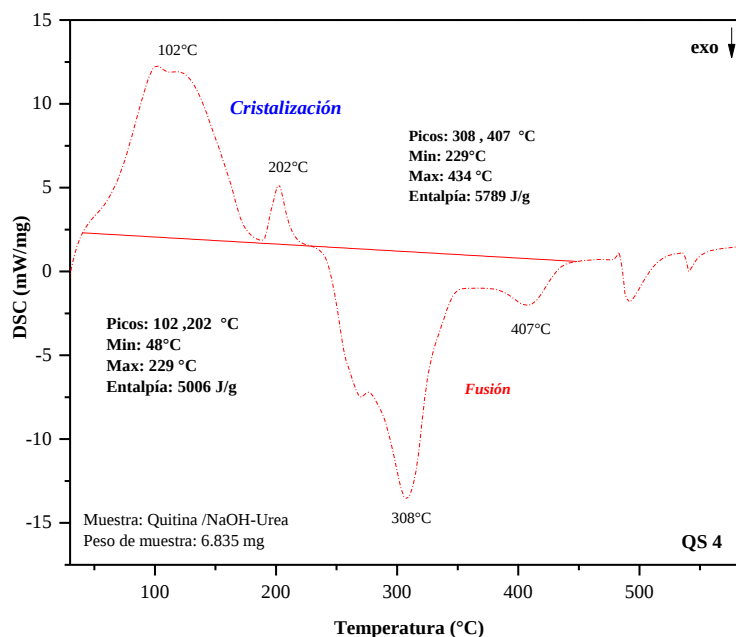


Figura 4.32 DSC QS4 (1.50%wt).

La QS3 (figura 4.33, 1.0%wt) muestra dos picos exotérmicos en 109°C y 203°C por el proceso de cristalización. En 244°C se inicia un proceso endotérmico con una fusión de 263°C y 300°C con entalpías de 5008 y 5458 J/g de cristalización y fusión respectivamente. El porcentaje de cristalinidad relativa (ec.3:3) fue de 88.06% con respecto a QS0, lo que indica que por la solvatación la quitina perdió un 11.93% de su cristalinidad inicial.

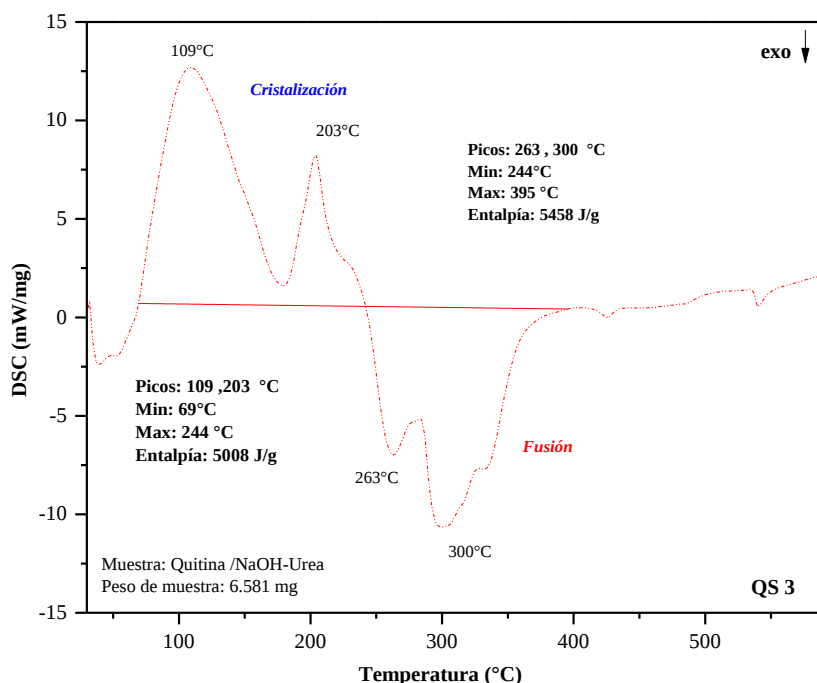


Figura 4.33 DSC QS3 (1.00%wt).

La QS2 (figura 4.34, 0.50%wt) muestra tres picos exotérmicos en 112°C, 186° y 207 °C por la cristalización. En 233°C se inicia un proceso endotérmico con una fusión de 264°C, 297°C y 371°C con entalpías de 4900.65 y 5176.35 J/g de cristalización y fusión respectivamente. El porcentaje de cristalinidad relativa (ec.3:3) fue de 84.79% respecto a QS0, lo que indica que por la solvatación la quitina perdió un 15.21% de su cristalinidad inicial.

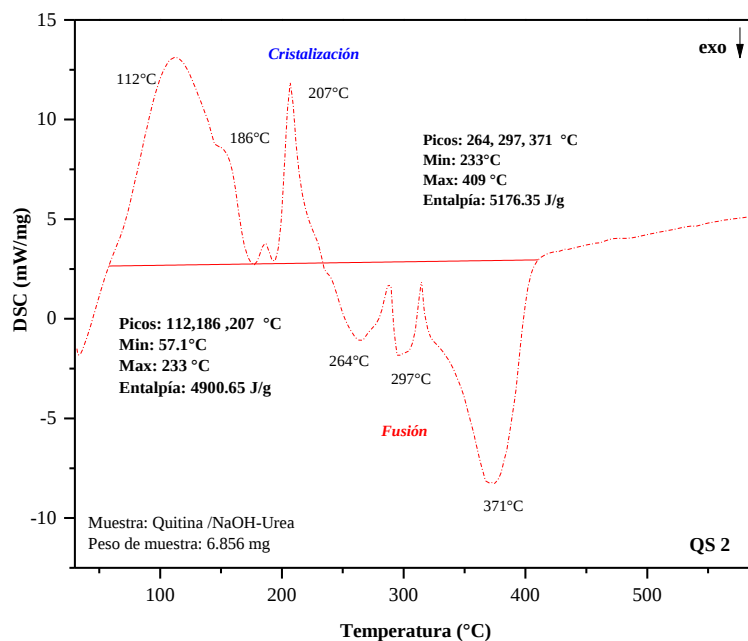


Figura 4.34 DSC QS2 (0.50%wt).

La QS1 (figura 4.35, 0.25%wt) muestra tres picos exotérmicos en 64°C, 138° y 208 °C por el proceso de cristalización. En 2383°C se inicia un proceso endotérmico con una fusión de 280°C, 307°C y 391°C con entalpías de 4162.8 y 4554.3 J/g de cristalización y fusión respectivamente. El porcentaje de cristalinidad relativa (ec.3:3) fue de 73.35% respecto a QS0, lo que indica que por la solvatación la quitina perdió un 26.65% de su cristalinidad inicial.

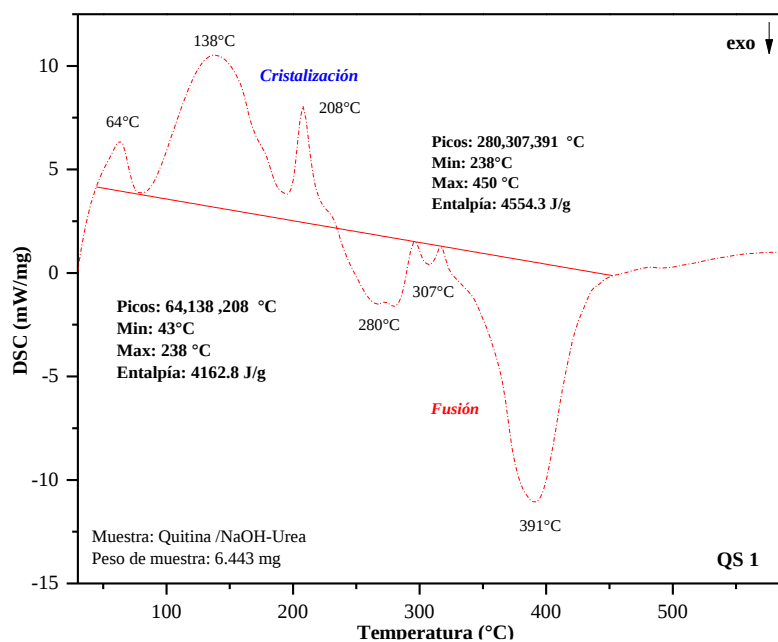


Figura 4.35 DSC QS1 (0.25%).

En la figura 4.36 y tabla 4-9 se concentra la pérdida de cristalinidad obtenida por medio de la ecuación 3:3. Con lo anterior se establece que a medida que se incrementa el contacto de la quitina con solución NaOH/urea/agua como consecuencia de una menor concentración de quitina, se favorece una fase amorfa. Esta condición es congruente con lo observado por MEB.

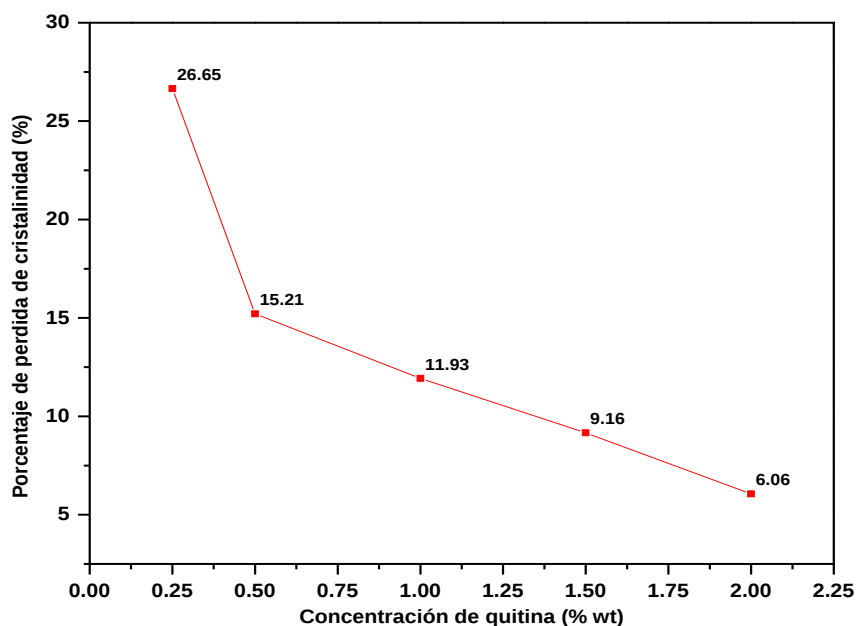


Figura 4.36 Pérdida de cristalinidad.

Tabla 4-9 Pérdida de cristalinidad

	Concentración de quitina (%wt)	Porcentaje de cristalinidad perdida
QS5	2	6.06
QS4	1.5	9.16
QS3	1	11.93
QS2	0.5	15.21
QS1	0.25	26.65

4.7 Difracción de rayos x (DRX)

En la figura 4.36 se muestra el difractograma de QS0 en donde se observan las señales características de la α -quitina en $2\theta = 9.416^\circ$, $2\theta = 19.395^\circ$ y $2\theta = 26.2^\circ$, con planos cristalográficos $[0\bar{2}0]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ y $[0\bar{1}\bar{3}]$ respectivamente.

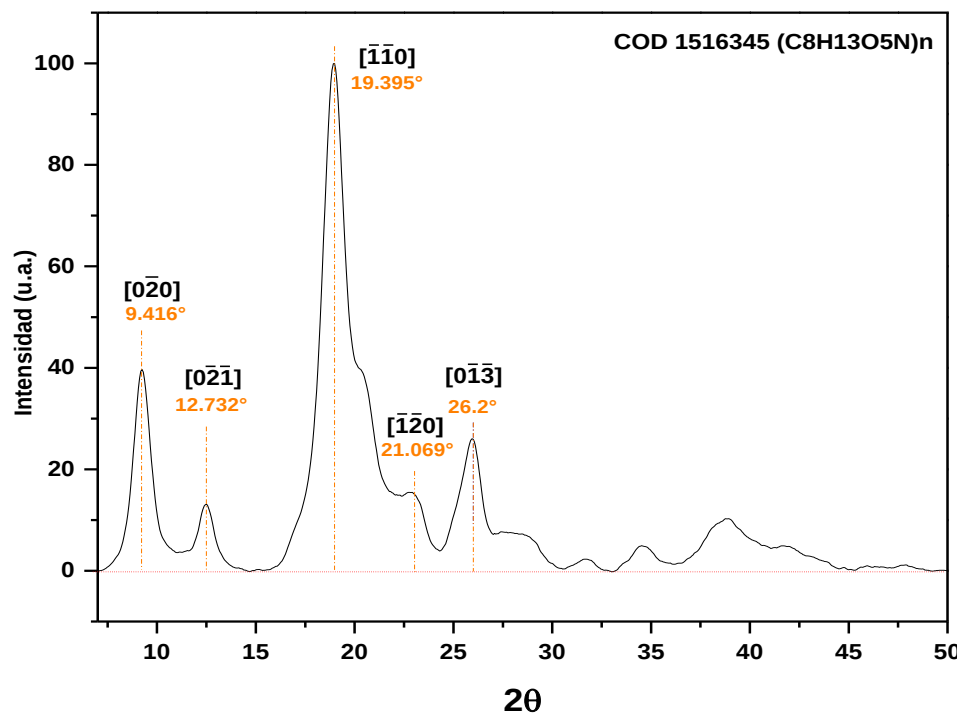


Figura 4.37 Difractograma QS0.

La ficha cristalográfica de la α -quitina muestra las principales señales en los ángulos $2\theta = 9.37^\circ$, 19.35° y 26.3° con altas intensidades, la fase cristalina β , tiene intensidades más bajas[2]. El porcentaje de cristalinidad obtenido por medio de DRX es de 61.2% congruente con la literatura [31].

En la figura 4.38 se presenta el difractograma de la muestra QS5 (2.00%wt), en el cual se observan las tres señales típicas de la fase α -quitina, además de señales que aseguran la presencia de la urea y del NaOH, en la tabla 4-10 se muestran los PDF de las señales cristalográficas. Se calculó la

cristalinidad de la muestra realizando una línea base durante el proceso de difracción que resultó en 55.3% de cristalinidad.

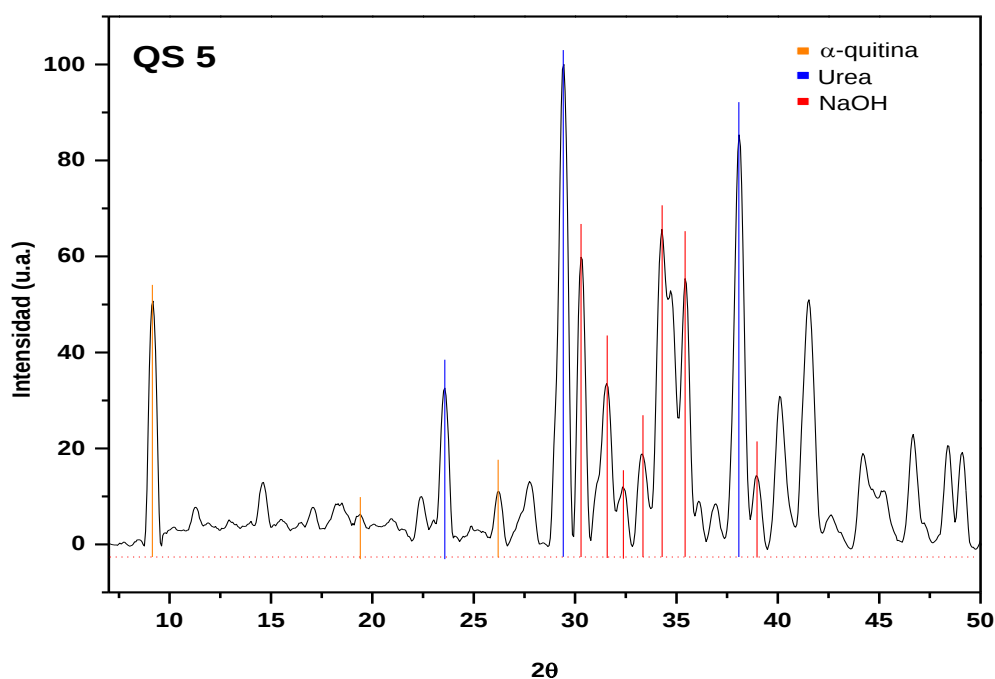


Figura 4.38 Difractograma de QS 5 (2.00%wt).

Tabla 4-10 Señales DRX de QS5 (2.00%)

PDF quitina		PDF NaOH		PDF urea	
2θ (grados)	Intensidad (u.a.)	2θ (grados)	Intensidad (u.a.)	2θ (grados)	Intensidad (u.a.)
9.09	50.49	31.47	33.23	23.55	32.44
19.14	5.79	31.62	33.77	29.43	100
26.2	10.77	32.38	11.29	38.11	84
		34.19	65.37		
		35.42	54.58		
		38.39	13.91		

En la figura 4.39 se muestra el difractograma de la muestra QS4 (1.50%wt), en el cual podemos observar las tres señales típicas de la fase α -quitina en $2\theta=8.97$, 19.05 y 25.89, además de señales que aseguran la presencia de la urea y del NaOH, en la tabla 4-11 se muestran los PDF de las señales cristalográficas, se calculó la cristalinidad de la muestra realizando una línea base durante el proceso de difracción que resultó en 49.4% de cristalinidad.

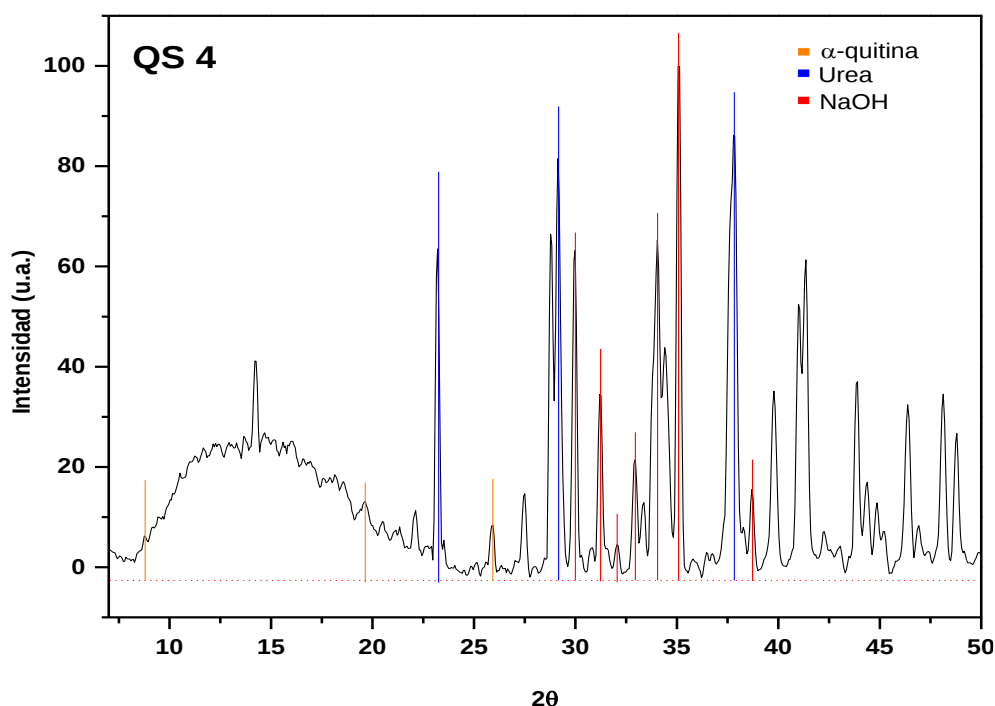


Figura 4.39 Difractograma de QS 4 (1.50%)

Tabla 4-11 Señales DRX de QS4 (1.50%)

PDF quitina		PDF NaOH		PDF urea	
2θ (grados)	Intensidad (u.a.)	2θ (grados)	Intensidad (u.a.)	2θ (grados)	Intensidad (u.a.)
8.97	6.37	31.23	34.21	24.26	64.38
19.05	12.95	32.1	4.05	29.2	77.48
25.89	8.49	32.92	22.07	37.79	86.83
		34.06	63.66		
		35.14	100		
		38.09	15.52		

En la figura 4.40 se muestra el difractograma de la muestra QS3 (1.00%wt), en el cual podemos observar las tres señales típicas de la quitina en $2\theta=9.95$ y 19.86 pertenecientes a la fase β y 19.08 correspondiente a α -quitina, además de señales que aseguran la presencia de la urea y del NaOH, en la tabla 4-12 se muestran los PDF de las señales cristalográficas, se calculó la cristalinidad de la muestra realizando una línea base durante el proceso de difracción que resultó en 47.1% de cristalinidad.

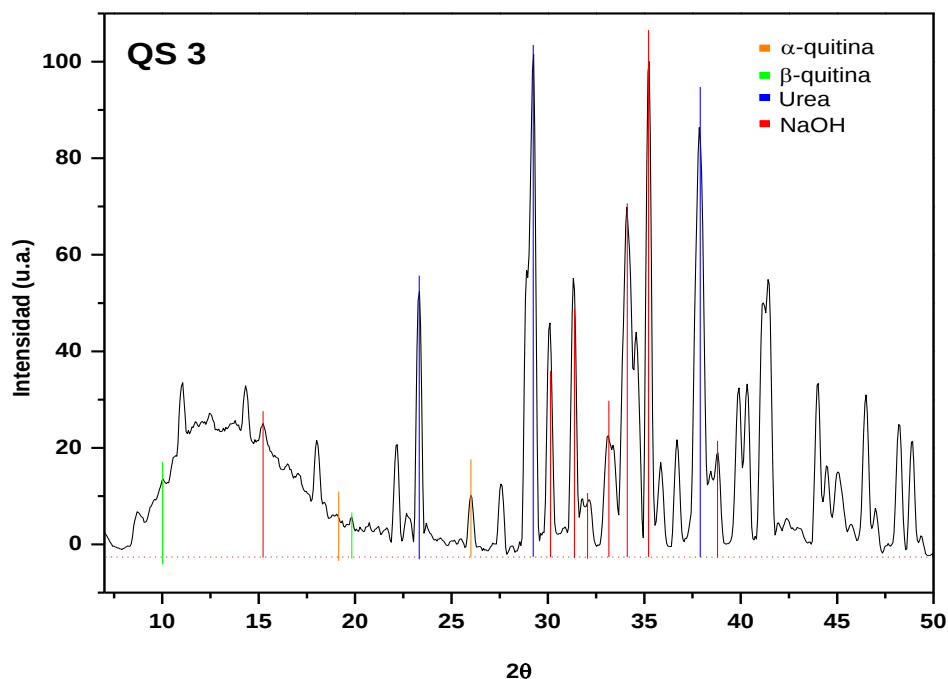


Figura 4.40 Difractograma QS 3 (1.00%)

Tabla 4-12 Señales DRX de QS3 (1.00%)

PDF quitina		PDF NaOH		PDF urea	
2θ (grados)	Intensidad (u.a.)	2θ (grados)	Intensidad (u.a.)	2θ (grados)	Intensidad (u.a.)
9.95	13.61	15.15	24.83	23.25	51.04
19.08	6.19	31.29	45.64	29.26	100
19.86	6.07	32.03	9.38	37.09	86.79
		33.19	22.75		
		34.13	69.97		
		35.27	98.8		

En la figura 4.41 se muestra el difractograma de la muestra QS2 (0.50%wt), en el cual se observan las tres señales de la quitina en $2\theta=9.71$ y 19.84 pertenecientes a la fase β y 26.01 correspondiente a α -quitina, además de señales que aseguran la presencia de la urea y del NaOH, en la tabla 4-13 se muestran los PDF de las señales cristalográficas, se calculó la cristalinidad de la muestra realizando una línea base durante el proceso de difracción que resultó en 43.8% de cristalinidad.

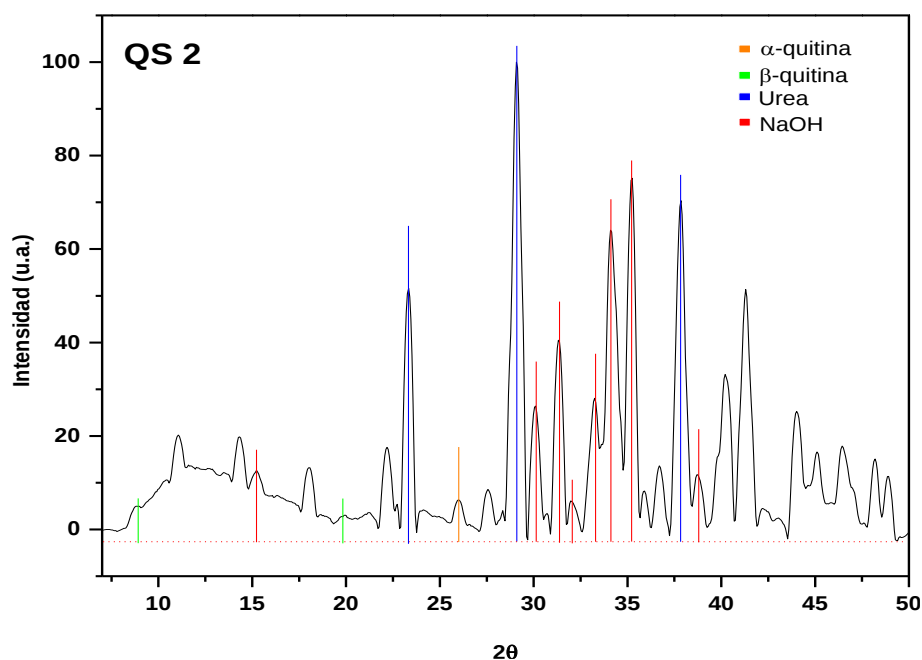


Figura 4.41 Difractograma QS 2 (0.50%)

Tabla 4-13 Señales DRX de QS2 (0.50%)

PDF quitina		PDF NaOH		PDF urea	
2θ (grados)	Intensidad (u.a.)	2θ (grados)	Intensidad (u.a.)	2θ (grados)	Intensidad (u.a.)
9.71	5.66	15.25	12.89	24.32	51.75
19.84	3.22	31.02	25.51	29.06	100
26.01	6.47	31.77	41.04	37.78	69.84
		32.09	5.52		
		33.42	27.8		
		34.11	63.11		
		35.33	74.2		

En la figura 4.42 se muestra el difractograma de la muestra QS1 (0.25%wt), en el cual podemos observar dos señales de la quitina en $2\theta=19.78$ pertenecientes a la fase β y 26.11 correspondiente a α -quitina, además de señales que aseguran la presencia de la urea y del NaOH, en la tabla 4-15 se muestran los PDF de las señales cristalográficas, se calculó la cristalinidad de la muestra realizando una línea base durante el proceso de difracción que resultó en 33.7% de cristalinidad.

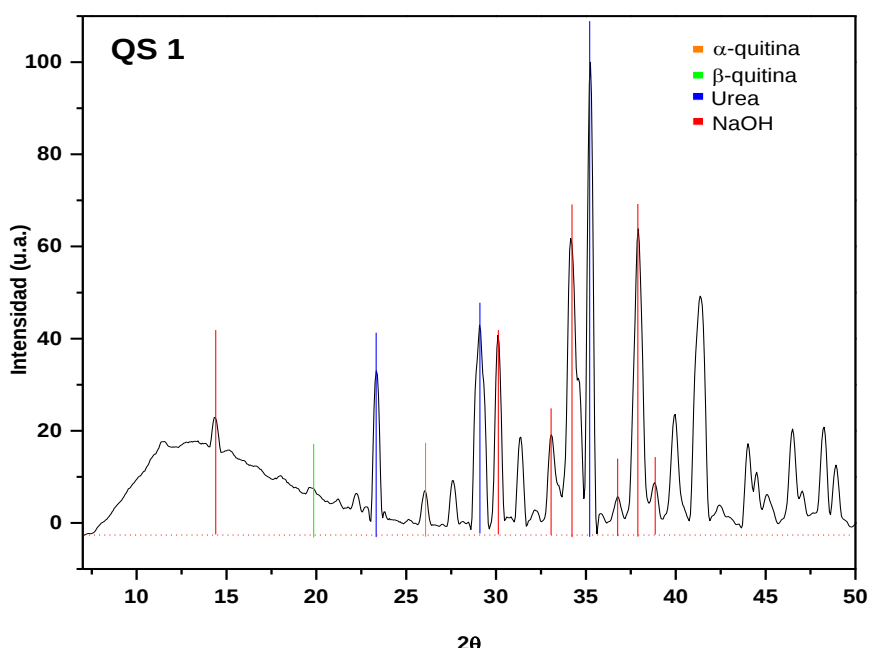


Figura 4.42 Difractograma QS 1 (0.25%)

Tabla 4-14 Señales DRX de QS1 (0.25%)

PDF quitina		PDF NaOH		PDF urea	
2θ (grados)	Intensidad (u.a.)	2θ (grados)	Intensidad (u.a.)	2θ (grados)	Intensidad (u.a.)
19.78	7.7	14.78	22.31	23.37	32.51
26.11	6.54	31.11	39.37	29.19	42.22
		32.98	18.66	35.17	100
		34.16	61.68		
		36.68	5.08		
		37.91	62.84		

En la figura 4.43 y tabla 4-16 se muestran los porcentajes de cristalinidad obtenidos por DRX.

Tabla 4-15 Porcentajes de cristalinidad

Concentración de quitina (%wt)	Porcentaje de Cristalinidad
2	55.3
1.5	49.4
1	47.1
0.5	43.8
0.25	33.7

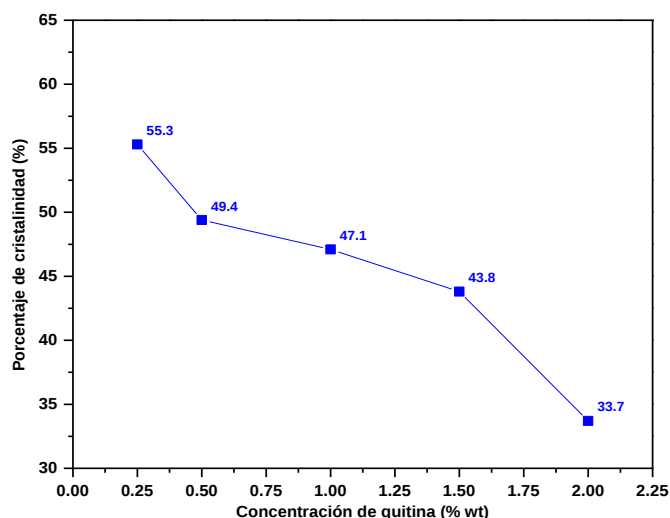


Figura 4.43 Porcentajes de cristalinidad

Realizando un análisis comparativo de las cristalinidades obtenidas de DSC y DRX en la figura 4.44 es posible observar que las pérdidas de cristalinidad son muy aproximadas, la técnica DRX calcula el porcentaje de cristalinidad partiendo del difractograma sobre una línea base, y el DSC lo calcula realizando una comparación del polímero sin procesar, por lo que solo se obtienen cristalinidades relativas al patrón.

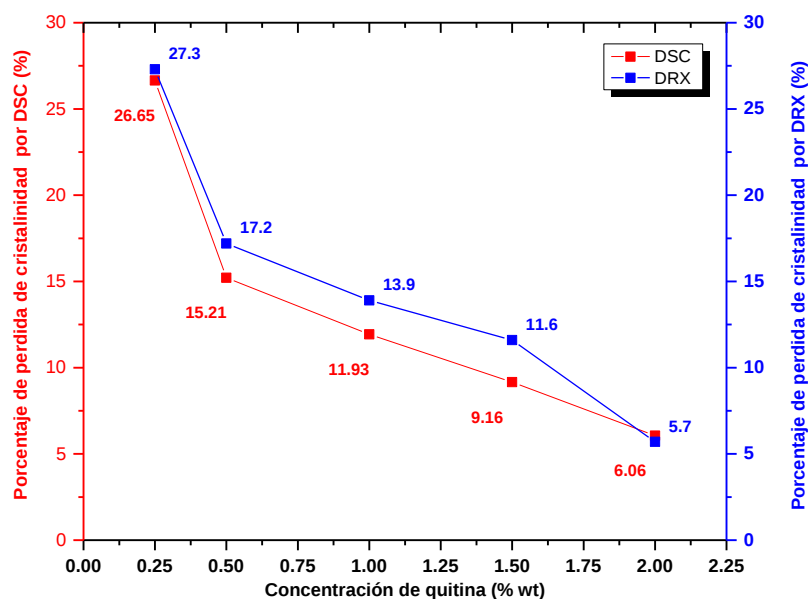


Figura 4.44 Comparativo pérdida de cristalinidad por DSC y DRX.

Capítulo 5 Conclusiones

- i. Se solubilizó la quitina en el solvente iónico basado en una relación 11:4:85%wt de NaOH:urea:agua. De tal forma que se obtuvo hasta un 95% de solubilidad, obteniendo soluciones translucidas.
- ii. Se determinaron las propiedades fisicoquímicas de las disoluciones de quitina, de tal manera que se determinaron viscosidades de 600 a 9800 cP, y un peso molecular de 2.07×10^6 gr/mol. Este peso molecular es alto y asegura altas propiedades mecánicas.
- iii. Se determinó la morfología por MEB de la quitina en el solvente iónico. El análisis reveló que los arreglos cristalinos disminuían y se presentaba una superficie rugosa cuando se incrementaba la presencia de solvente iónico en la solución. A mayor cantidad de solvente iónico mayor fase amorfa, la muestras pasaba de una fase α -quitina a la fase β -quitina.
- iv. Por FTIR se observó que el grupo carbonilo (C=O) disminuyó al incrementarse la solución iónica (menores concentraciones de quitina, QS1 y QS2). Mientras a menores concentraciones de solución iónica (mayores concentraciones de quitina, QS3 y QS4), el grupo C=O permaneció constante. Por el contrario el grupo amino ($-NH_2$) es mayor en soluciones de alta concentración de solución iónica (baja concentración de quitina, QS1 y QS2). Así, se origina una mayor desacetilación a medida que se tienen mayor solución iónica, esto es viable dado que el NaOH promueve la des-acetilación de la molécula.
- v. Mediante FTIR se estimó un %DA máximo del 77% (QS1), lo que indica que al incrementarse la concentración del solvente iónico, no existe una alta modificación del grado de desacetilación de la quitina.
- vi. Por TGA se mostró que al disminuir la concentración de quitina aumenta la resistencia térmica, atribuida al Na, que actúa como refuerzo en la molécula. La muestra más diluida QS1 fue 85% más resistente que QS0 y QS5 en un 61%.

- vii. Por DSC, se determinó que al disminuir la concentración de quitina en la solución disminuye la cristalinidad, perdiendo desde un 6.06% en QS5 hasta un 26.65% en QS1. Por medio de DRX se analizó la cristalinidad de las muestras, donde QS5 alcanzó un 55.3% de cristalinidad mientras QS1 un 33.7%, lo cual es congruente con el análisis de DSC. En las concentraciones más elevadas (QS5, 4) solo se observan las señales típicas de α -quitina por lo que es la que se encuentra en mayor abundancia, en las concentraciones más diluidas se observan ambas señales tanto α como β por lo que coexisten en el medio.

Anexos

Anexo 1 Hoja de especificaciones de quitina en copo

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com**Product Specification**

Product Name:

Chitin from shrimp shells – practical grade, coarse flakes**Product Number: C9213**

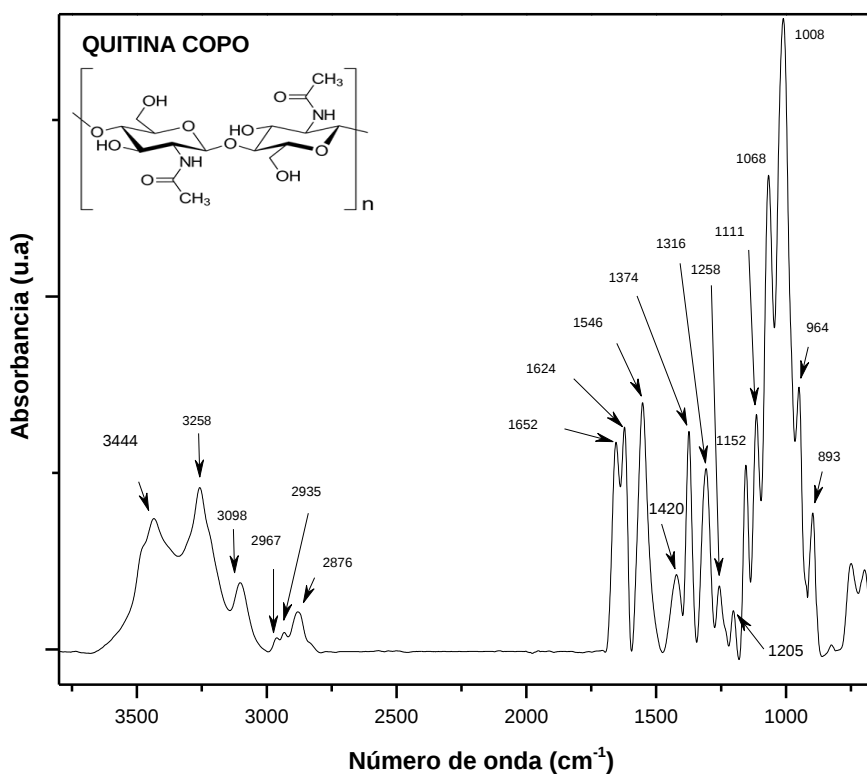
CAS Number: 1398-61-4

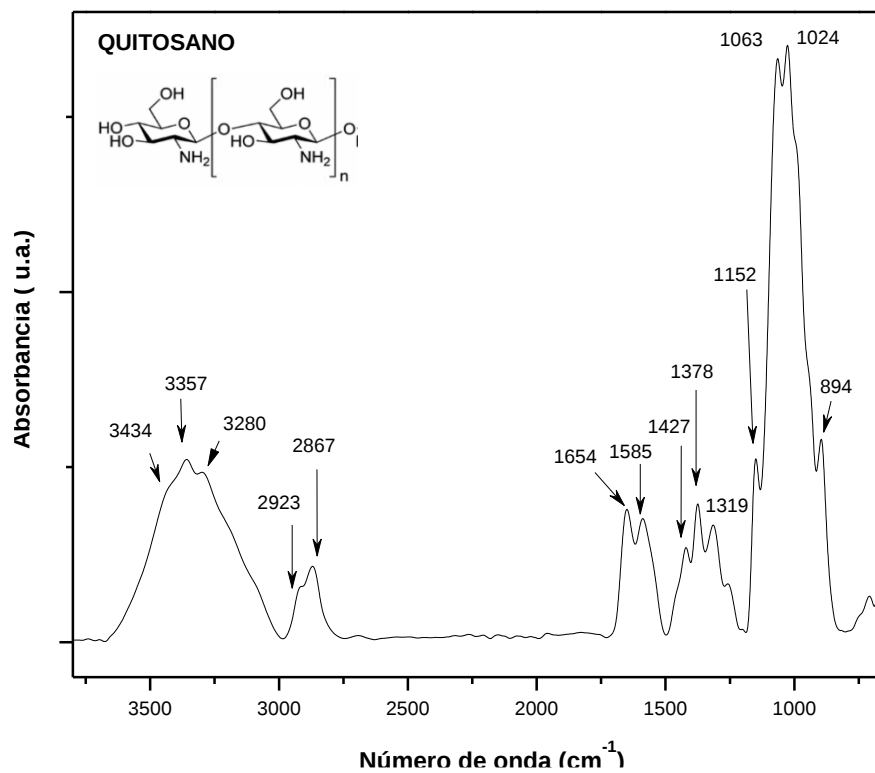
MDL: MFCD00466914

Formula: $(C_8H_{13}NO_5)_n$ **TEST****Specification**

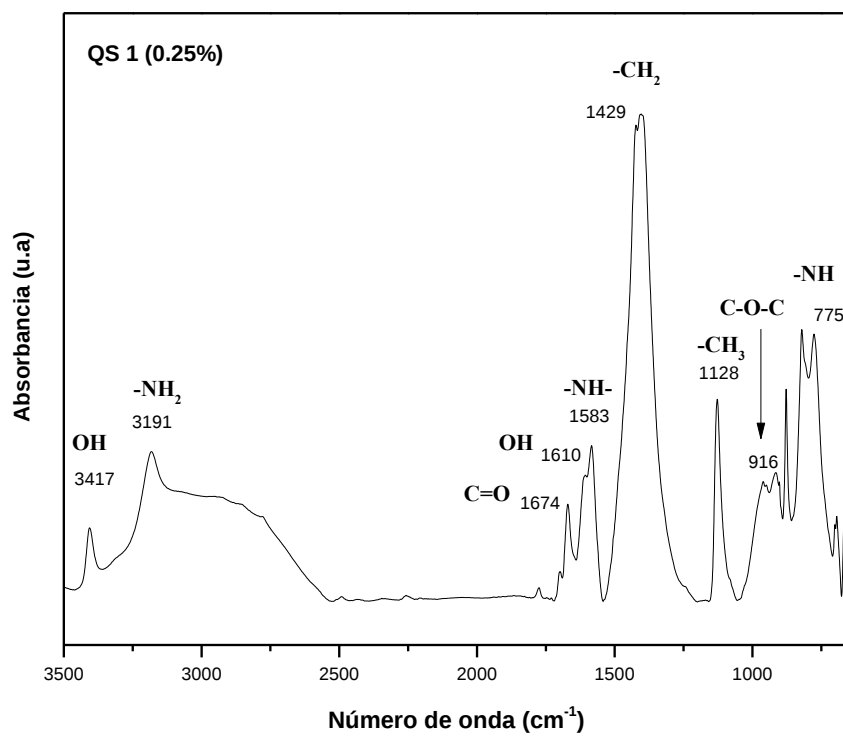
Appearance (Color)	Off White to Light Yellow to Light Beige
Appearance (Form)	Flakes
%	≥ 95 %
Acetylated	
Source	Confirmed
Shrimp Shells	

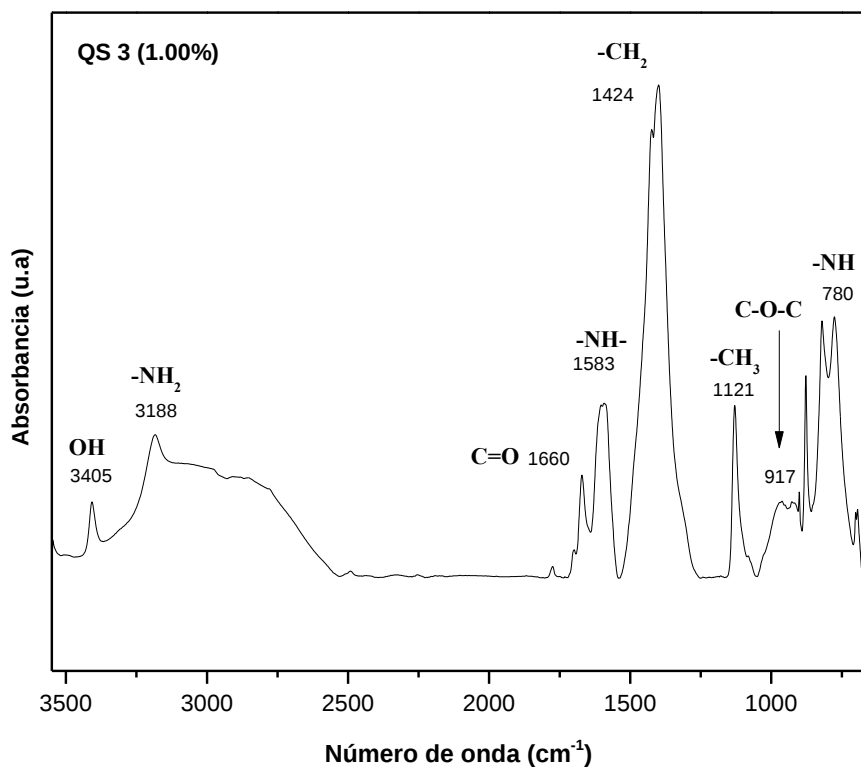
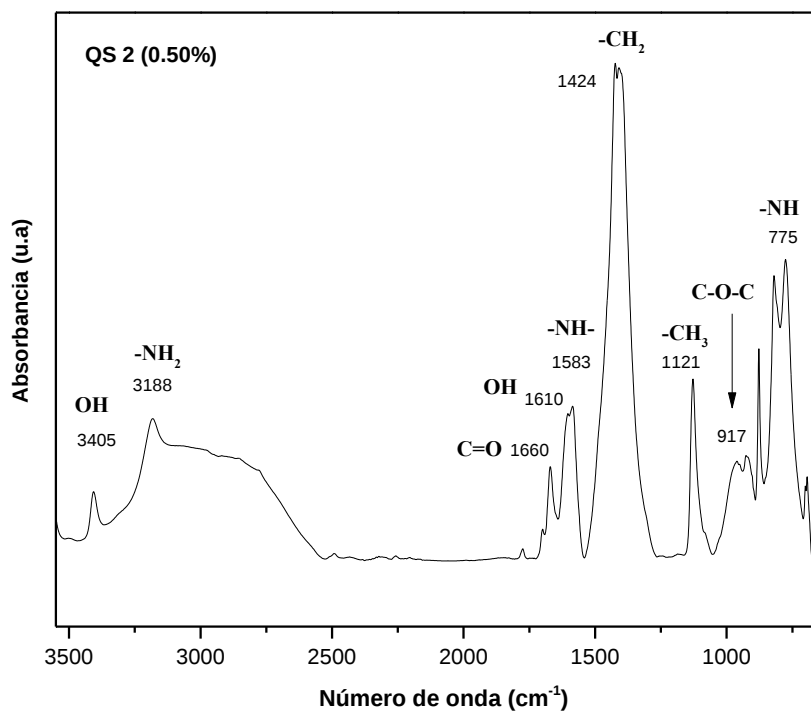
Anexo 2 FTIR Quitina copo y Quitosano en polvo

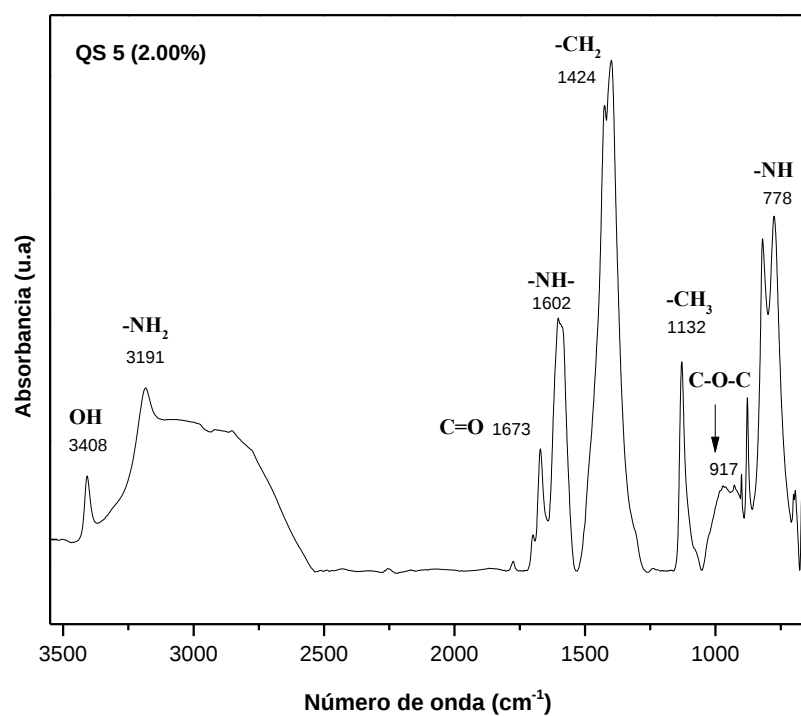
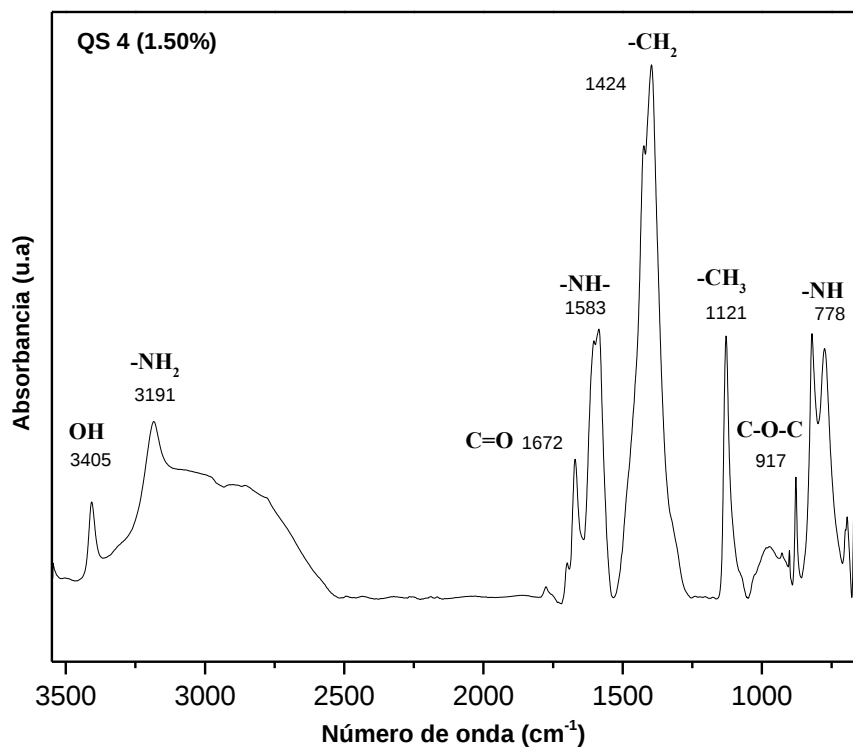




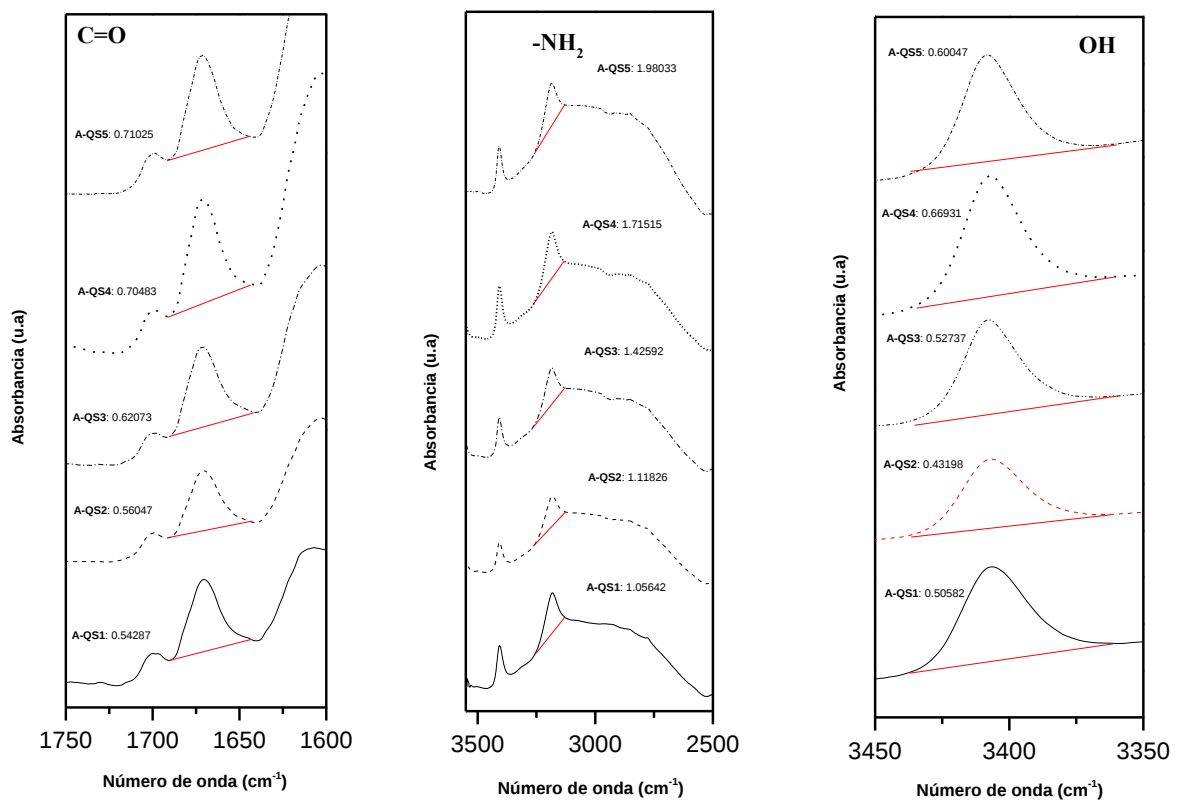
Anexo 3 *FTIR de soluciones QS*







Anexo 4 Medición de área bajo la curva de Espectros FTIR



Bibliografía

1. Xianwen Hu, Y.D., Yufeng Tang, Qun Wang, Tao Feng, Jianhong Yang, John F. Kennedy, *Solubility and property of chitin in NaOH/urea aqueous solution*. Carbohydrate Polymers, 2007. **70**: p. 8.
2. Campana-Filho, S.P., et al., *Extracción, estructuras y propiedades de α -quitina y β -quitina*. Quim Nova, 2007. **30**(3): p. 7.
3. Gacen, J. and L. Gacen, *Quitina y quitosano, nuevos materiales textiles*. Boletín Intexter (UPC), 1996. **110**: p. 5.
4. F.A. Al Sagheer , M.A.A.-S., S. Muslim , M.Z. Elsabee *Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf*. Carbohydrate Polymers, 2009. **77**: p. 10.
5. Dersch, R., et al., *Nanoprocessing of polymers: applications in medicine, sensors, catalysis, photonics*. Polymers for Advanced Technologies, 2005. **16**(2-3): p. 276-282.
6. Nguyen, T.T.T., O.H. Chung, and J.S. Park, *Coaxial electrospun poly(lactic acid)/chitosan (core/shell) composite nanofibers and their antibacterial activity*. Carbohydrate Polymers, 2011. **86**(4): p. 1799-1806.
7. Shimojoh, M., et al., *Preparation and characteristics of reprecipitated chitin: a new morphological form easy to manipulate with versatile utility*. Polymer Bulletin, 2011. **67**(8): p. 1435-1441.
8. Lopez-Serrano, F. and E. Mendizabal, *Introducción a la ciencia de los polímeros*. 2015.
9. Stuart, B.-H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Analytical Techniques in the Sciences. 2005. 208.
10. Jayakumar, R., et al., *Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials*. Carbohydrate Polymers, 2010. **82**: p. 7.

11. Rojas Cortés, M.G., B.M. Vallejo Díaz, and J.E. Perilla, *Los biopolímeros como materiales para el desarrollo de productos en aplicaciones farmacéuticas y de uso biomédico*. Ingeniería e Investigación, 2008. **28**(1): p. 57-71.
12. Robles Miguel, R.F., Márquez Enrique, Barrera Arturo, Aguilar Jacobo y Del-Toro Carmen *Aplicaciones biomedicas, textiles y alimentarias de nanoestructuras elaboradas por electrohilado*. Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud, 20|4. **16**: p. 9.
13. Borm, P.J., et al., *The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC*. Particle and Fibre Toxicology, 2006. **3**(1): p. 11.
14. Mendoza, D.J.L., Sociedad Iberoamericana de Quitina.
15. Dutta, P.K., *Chitin and Chitosan in medicine regenerative*, ed. S.S.o.P.a.C. Materials. 2016, London.
16. Monter-Miranda, J.G., et al., *Extracción y caracterización de propiedades fisicoquímicas, morfológicas y estructurales de quitina y quitosano de brachystola magna (girard)*. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 2016. **15**(3): p. 749-761.
17. Fang, Y., et al., *Intermolecular interaction and the extended wormlike chain conformation of chitin in NaOH/urea aqueous solution*. Biomacromolecules, 2015. **16**(4): p. 1410-7.
18. Flory, P.J., *Pinciples of polymers Chemistry*. First Edition ed. 1953, Ithalica, United States: Cornell University Press.
19. Brugnerotto, J., et al., *An infrared investigation in relation whit chitin and chitosan characterization*. Polymer, 2001. **42**: p. 12.
20. Sierra, D.M.E., et al., *Optimización de un protocolo de extracción de quitina y quitosano desde caparzones de crustáceos*. Scientia et technica, 2013. **18**(1): p. 7.
21. Baxter, A., et al., *Improved method for i.r. determination of the degree of N-acetylation of chitosan*. International Journal of Biological Macromolecules, 1992. **14**(3): p. 166-169.

22. Mohammad, R.K., *A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy*. Carbohydrate Polymers, 2008. **71**: p. 12.
23. Jonathan, N., *Análisis térmico en la industria metales, plásticos y electrónicos*, in *Análisis térmicos*, M. Toledo, Editor. 2018: Querétaro.
24. Hu, X., et al., *Solubility and property of chitin in NaOH/urea aqueous solution*. Carbohydrate Polymers, 2007. **70**(4): p. 451-458.
25. Guoxiang Li, Y.D., Yongzhen Tao, Yating Liu, Sheng Li, Xianwen Hu, Jianhong Yang *Dilute solution properties of four natural chitin in NaOH/urea aqueous system*. Carbohydrate Polymers, 2010. **80**: p. 7.
26. Rumengan, I., et al., *Structural Characteristics of Chitin y Chitosan Isolated from the Biomass of Cultivated Rotifer, Brachionus rotundiformis*. Vol. 3. 2014. 12-18.
27. Galo, C., et al., *Chitin characterization by SEM, FTIR, XRD, and ¹³C cross polarization/mass angle spinning NMR*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **93**(4): p. 1876-1885.
28. Ding, F., et al., *Homogeneous synthesis and characterization of quaternized chitin in NaOH/urea aqueous solution*. Carbohydrate Polymers, 2012. **87**(1): p. 422-426.
29. Benavides-Rodríguez, L., et al., *Estudio cinético de la degradación térmica de quitina y quitosano de camarón de la especie "heterocarpus vicarius" empleando la técnica termogravimétrica en modo dinámico*. Revista Iberoamericana de Polimeros, 2010. **11**(7): p. 16.
30. Fajardo, A.R., et al., *Polyelectrolyte complexes based on pectin-NH₂ and chondroitin sulfate*. Carbohydrate Polymers, 2012. **87**(3): p. 1950-1955.
31. Abdou, E., K. S.A. Nagy, and M. Elsabee, *Extraction of chitin and chitosan from local sources*. Vol. 99. 2008. 1359-67.

