



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Fabricación y caracterización de compositos fibrilares bicapa de
quitosano y óxido de polietileno

Tesis presentada al

Colegio de Física

Requisito para la obtención del grado de

Licenciado en Física Aplicada

Por

Luis Fernando Hernández de la Rosa

Directora de tesis

Dra. Claudia Oliva Mendoza Barrera

Co-directora de tesis

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando

Puebla, Pue. México

Octubre de 2023

Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por la formación brindada.

Al fondo SEP-CONACYT, por el financiamiento para el desarrollo de esta tesis (proyectos 286652, 286647 y A1-S-31186).

A la Dra. Claudia Oliva Mendoza Barrera (FCFM-BUAP) por su respaldo asesoría en la realización de esta tesis.

Al Dr. J. Gervacio Arciniega de la FCFM, por su apoyo en el acceso al AFM para la caracterización de muestras de este trabajo de tesis.

Al M.C.A. Josué F. Perzábal Domínguez, por su apoyo técnico durante la fabricación en las muestras.

A los profesores revisores de esta tesis.

Dedicatorias

*Dedicado a mi familia, amigos y profesores, todo lo
que he logrado ha sido gracias a la paciencia y
apoyo que me han brindado siempre.*

Resumen

La fabricación por electrohilado ha ganado mucho interés desde principios de los años noventa dado que permite la fabricación de una amplia gama de muestras poliméricas y compositas con diversas morfologías. Derivado de ello, es fundamental el establecimiento de las condiciones experimentales para la fabricación de fibras nanométricas libres de defectos, funcionales, insolubles en agua y de fuentes de reúso, para diversas aplicaciones tecnológicas, como remediación de aguas, almacenamiento de energía, biosensado, sensado e Ingeniería de Tejidos. En este trabajo de tesis, se fabricaron nanofibras coaxiales por el método de electrohilado, con la configuración de múltiples capilares y colector cilíndrico rotatorio, de soluciones de óxido de polietileno/quitosano (PEO:QN), como capa externa, en relaciones 0:100, 20:80 y 50:50, entrecruzadas con genipina. Se determinó experimentalmente que para la formación del cono de Taylor y el menor goteo de la solución, los mejores parámetros son 16 – 17kV para el voltaje aplicado al capilar, 1600 $\mu\text{L/h}$ para las velocidades de las bombas de infusión, 250 rpm de velocidad de rotación del colector tambor, una distancia entre el capilar y el colector de 13 cm, un rango de temperatura de 19 a 20°C y una humedad relativa entre 47 y 48 %. Por microscopia electrónica de barrido se determinó que a menor concentración de quitosano en la capa externa (relación 50:50 de QN:PEO), se producen nanofibras con diámetros promedios cercanos a 160 nm. El uso de quitosano y el empleo de un colector rotatorio, influyen en la formación de fibras continuas, uniformes y con mínimos defectos. Por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se estableció el entrecruzamiento entre los grupos funcionales carboxilo ($-\text{COOH}$) y $\text{C} = \text{C}$ del anillo de olefina de Genipina y amino ($-\text{NH}_2$) del quitosano. Las propiedades térmicas determinadas por calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría mostraron que las fibras coaxiales con presencia de óxido de polietileno en la capa externa fueron las que mostraron mejor estabilidad térmica, respecto a la fabricada solo con quitosano, alcanzando una estabilidad térmica de hasta 165 °C para el mayor contenido de quitosano. Así mismo, presentan mayor capacidad calorífica, entalpía y por lo tanto cristalinidad, respecto de la que no contiene óxido de polietileno en su capa externa. Es así que, la muestra en relación QN:PEO de 50:50, presentó las mejores condiciones de fabricación del sistema estudiado dado que su diámetro promedio fue el menor, una morfología más suave, con menor número de defectos, entrecruzada, térmicamente estable y buena entalpía y cristalinidad.

Palabras clave: Fibras coaxiales, electrohilado, quitosano, óxido de polietileno.

Objetivos

Objetivo General

Fabricar y caracterizar las propiedades morfológicas y composicionales de fibras coaxiales de óxido de polietileno y óxido de polietileno/quitosano en tres diferentes relaciones, empleando la técnica de electrohilado de multi-inyector y colector rotatorio cilíndrico.

Objetivos Específicos

Establecer un protocolo de disoluciones de quitosano y óxido de polietileno, a diferentes concentraciones de quitosano, para su uso en la fabricación de fibras coaxiales de óxido de polietileno como capa núcleo y quitosano/óxido de polietileno como capa externa.

Establecer las condiciones iniciales de fabricación por la técnica de electrohilado coaxial, velocidades iniciales de inyección interna v_n y externa v_c , voltaje V , distancia lineal de separación entre electrodos d_L y velocidad de rotación del colector v_r , de fibras bicapa de óxido de polietileno como capa núcleo y quitosano/óxido de polietileno como capa externa.

Determinar la morfología y diámetro promedio de las fibras coaxiales compuestas de quitosano y óxido de polietileno, mediante microscopia electrónica de barrido.

Caracterizar las vibraciones de los grupos funcionales presentes en las muestras fabricadas, mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

Estudiar las propiedades térmicas de las membranas fabricadas empleando calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico.

Introducción

En los últimos treinta años se ha incrementado el interés por la fabricación de nanomateriales en distintas formas, debido a las nuevas características físicoquímicas que adquieren, y por tanto su amplia aplicabilidad en diversos campos tecnológicos. Algunas de sus aplicaciones incluyen diseñar y desarrollar productos más ligeros, más resistentes, con mayor durabilidad, más limpios, menos costosos y más precisos o estéticos [1, 2]. Por ejemplo, en medicina se emplean para la detección de la secuencia genética durante el etiquetado del ácido desoxirribonucleico, administración de fármacos y tratamiento de diversos tipos de heridas [3, 4]. En medio ambiente sirven como tratamiento eficaz de aguas residuales y filtración de aire, mientras que el uso de nanocristales de silicio mejora la eficiencia de celdas solares para su aplicación como fuentes de energía renovable [1, 5]. Así mismo, se han desarrollado nanomateriales como electrodos en dispositivos de generación de energía para baterías y supercondensadores [4, 6].

Los nanomateriales, en los cuales al menos la dimensión de uno de sus lados oscila entre 1 y 100 nm, se pueden clasificar dependiendo de cuantas de sus dimensiones espaciales se presentan en el rango nanométrico. Por ejemplo, se consideran nanoestructuras 0-D a las nanopartículas, 1-D a los nanotubos y nanofibras, 2-D a las películas de espesor nanométrico y 3-D a los materiales que en volumen total no son nanométricos pero son integrados por nanoestructuras [1].

Por su parte, la nanociencia estudia las formas de fabricación de nanomateriales. Entre ellos, se encuentran las nanofibras, las cuales se fabrican mediante diversas rutas físicas y químicas. Una de ellas es la técnica por electrohilado (*electrospinning technique*), que permite generar fibras lisas o porosas, simples o coaxiales, poliméricas o compuestas, empleando una baja razón de precursores con una alta relación superficie/volumen. Ésta técnica consiste en hacer pasar una solución de base polimérica por un filamento sujeto a un campo eléctrico intenso, de modo que la fuerza del campo eléctrico sea mayor que la tensión superficial de la solución. Ello crea un *jet* inicial (o chorro) que se estira y segmenta hasta llegar a un colector solidificadas [3, 4]. Entre sus aplicaciones se encuentra su alto rendimiento en filtración, siendo prometedoras por su eficiencia y capacidad de reutilización múltiple. En particular, han despertado interés por su capacidad para filtrar metales y metaloides pesados (mercurio, cadmio, plomo y cromo, entre otros) disueltos en líquidos, particularmente agua, los cuales al ser ingeridos pueden contaminar y provocar efectos graves en la salud, como daño renal, neurodegeneración y cáncer de piel, hígado, vejiga y pulmón, además de trastornos de comportamiento. Uno de los mejores candidatos para remover metales pesados en agua es el quitosano (QN), por la gran cantidad de grupos funcionales aminos ($-NH_2$) e hidroxilos ($-OH$) que presentan, además de ser un material biocompatible [5, 6].

En este trabajo se propone fabricar y caracterizar las propiedades morfológicas y composicionales de fibras coaxiales de óxido de polietileno (fibra núcleo) y óxido de polietileno/quitosano (fibra coraza) en tres diferentes relaciones, empleando la técnica de electrohilado de multi-inyector y colector rotatorio cilíndrico. Las condiciones de su fabricación fueron establecidas de forma experimental mientras que su morfología, diámetro, composición y propiedades térmicas, determinados mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), respectivamente.

En el capítulo 1 se presentan el estado del arte relativo a conceptos de nanomateriales, nanotecnología, nanofibras, algunas de las técnicas de fabricación más empleadas en ciencia de materiales, la descripción y fundamento de la técnica de electrohilado y los métodos de caracterización utilizados en este trabajo de tesis.

En el capítulo 2 se detallan los materiales, protocolos para la fabricación de las muestras de interés, así como la descripción de las condiciones de caracterización de las fibras generadas.

En el capítulo 3 se presentan los resultados morfológicos, diámetro de fibra, composicionales y térmicos determinados por microscopia electrónica de barrido, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico de las muestras fabricadas. Así mismo, se presenta la discusión de los resultados obtenidos.

Nomenclatura y Abreviaturas

PEO	Óxido de polietileno
QN	Quitosano
GN	Genipina
NHCE	Nitrato de Cerio III
Ac. Ac.	Ácido acético
EtOH	Etanol
ddH₂O	Agua desionizada
v_{iny}	Velocidad de inyección
d	Distancia entre electrodos (cm)
V	Voltaje (kV)
%HR	Humedad relativa (%)
T_g	Temperatura de transición vítrea (°C)
T_m	Temperatura de fusión (°C)
ΔH	Variación de la entalpía (J/mg)
T_d	Temperatura de degradación (°C)
T_{Dmax1}	Temperatura máxima 1 de la primera derivada de T _d (°C)
T_{Dmax2}	Temperatura máxima 2 de la primera derivada de T _d (°C)
% v/v	Porcentaje volumen/volumen
% p/p	Porcentaje peso/peso
PM	Pérdida de masa (%)
SEM	Microscopía electrónica de barrido
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TGA	Análisis termo gravimétrico
XRD	Difracción de rayos X
NH₂	Grupo Amino
-COOH	Grupo carbonilo
C-C	Enlace carbono-carbono
-OH	Grupo hidroxilo

Índice General

Agradecimientos.....	I
Dedicatorias	II
Resumen.....	III
Objetivos	IV
Introducción.....	V
Nomenclatura y Abreviaturas.....	VII
Capítulo 1.....	1
Antecedentes	1
1.1 Nanotecnología y nanomateriales	1
1.2 Nanofibras y técnicas de fabricación.....	2
1.3 Electrohilado	4
1.4 Polímeros.....	9
1.5 Técnicas de caracterización.....	12
Capítulo 2.....	16
Metodología y desarrollo experimental.....	16
2.1 Materiales y métodos	17
2.2 Desarrollo experimental	18
Capítulo 3.....	21
Resultados y discusión	21
3.1. Condiciones iniciales.....	21
3.2. Morfología de las fibras	22
3.3 Composición de las fibras	24
3.4 Propiedades térmicas.....	25
Conclusiones	32
Bibliografía	33

Índice de Tablas

Capítulo 2

Tabla 2.1 Nomenclatura de las soluciones precursoras y muestras electrohiladas. El quitosano fue entrecruzado con Genipina al 0.3% en todos los casos.	19
--	----

Capítulo 3

Tabla 3.1 Nomenclatura de las soluciones precursoras y muestras electrohiladas. El quitosano fue entrecruzado con Genipina al 0.3% en todos los casos.	21
Tabla 3.2 Tabla 3.2 Diámetro promedio, mínimo y máximo de las muestras fabricadas.	22
Tabla 3.3 Degradación térmica de las muestras C_01, C_28 y C_55.	26
Tabla 3.4 Temperaturas de transición de fase de precursores y muestras fabricadas.....	27
Tabla 3.5 Entalpia y capacidad calorífica de las fibras bicapa C_01, C_28 y C_55.....	30
Tabla 3.6 Capacidad calorífica de las fibras bicapa C_01, C_28 y C_55.	30

Índice de figuras

Capítulo 1

Figura 1.1 Diferentes tipos de fibras producidas por electrohilado en a) alineadas uniaxialmente, b) alineadas biaxialmente, c) cintas, d) fibras porosas, e) en forma de collar, f) nanoredes, g) huecas, h) compuestas como un nanoalambre en un microtubo e i) fibras tubulares multicanal [12].	3
Figura 1.2 Esquemas de técnica síntesis para fabricar nanofibras. a) Plantilla, b) dibujo, c) separación de fases, d) STEP, e) hilado centrífugo y f) fusión por soplado. Modificado de [9, 10].	4
Figura 1.3 A. Cargas superficiales inducidas, B. resistencia viscosa, C. formación del cono de Taylor coaxial debido a la resistencia continua a la viscosidad [15].	5
Figura 1.4 Comportamiento de la disolución polimérica desde la boquilla hasta el colector [8].	5
Figura 1.5 Configuración de dos tipos de sistemas de electrohilado. a) horizontal y b) vertical con uso de cono [8].	6
Figura 1.6 Electrohilado coaxial. Modificado de [8].	7
Figura 1.7 Algunas geometrías de configuraciones de capilares. a) aguja única, b) agujas múltiples en fila y c) agujas múltiples en configuración circular [14].	7
Figura 1.8 Configuración de electrohilado con colector cilíndrico giratorio conectado a tierra [12].	8
Figura 1.9 Estructura química del quitosano, grupos funcionales y enlaces. Modificado de [24]..	10
Figura 1.10 a) Fórmula química y b) estructura del óxido de polietileno [29].	11
Figura 1.11 Modos de vibración de $-CH_2$. Arriba: estiramientos simétricos, antisimétrico, de tijera. Abajo: estiramientos de balanceo, meneo y torsión [35].	12
Figura 1.12 Esquemas simplificados de (a) FTIR de transmisión y (b) reflectancia total atenuada (ATR)-FTIR. Modificado de [36].	13
Figura 1.13 Haces primario y secundario en un microscopio electrónico de barrido (izquierda) y componentes de un SEM (derecha) [37, 38].	13
Figura 1.14 Termograma típico (izquierda) y esquema de un equipo TGA (derecha) [29].	14
Figura 1.15 Termograma DSC típico (izquierda) y esquema de celda de medición DSC de flujo de calor (derecha). [41, 42].	15

Capítulo 2

Figura 2.1 Diagrama de flujo de la fabricación y caracterización de fibras coaxiales de PEO:QN/PEO empleado en este trabajo.	16
Figura 2.2 Equipo de electrohilado empleado para fabricar fibras coaxiales de PEO:QN/PEO (LE-50, Bioinicia).	17
Figura 2.3 Configuración del sistema experimental dentro de la máquina de electrohilado.	20
Figura 2.4 Experimento del electrohilado de fibras bicapa de PEO:QN/PEO con múltiple inyector y colector rotatorio.	20

Capítulo 3

Figura 3.1 Micrografías SEM (columna izquierda) y sus curvas de distribución de diámetro (columna derecha) de las muestras C_01, C_28 y C_55.	23
---	----

Figura 3.2 Espectros FTIR de los precursores quitosano (QN), óxido de polietileno (PEO), empleado en la fabricación de fibras coaxiales, y muestras de fibras coaxiales de PEO/QN (0:100, 50:50 y 20:80) entrecruzado con GN (0.3 %m/v) como capa coraza y PEO (6 %m/v) como capa núcleo.	24
Figura 3.3 a) Termogramas TGA de las muestras C_01, C_28 y C_55 que indican el porcentaje de masa pérdida en cada etapa y b) sus respectivas derivadas.....	26
Figura 3.4 Termogramas DSC de las muestras a) C_01, b) C_28 y c) C_55. Se incluyen los procesos presentes en el rango evaluado.....	28

Capítulo 1

Antecedentes

En este capítulo se presenta el estado del arte de las áreas de aplicación de materiales a nanoescala y nanofibras. Se describe una revisión del fundamento teórico sobre el cual se sustenta esta tesis, incluyendo los materiales precursores y las técnicas de fabricación y caracterización empleadas.

1.1 Nanotecnología y nanomateriales

Los nanomateriales se encuentran de forma natural, siendo sintetizados por el humano desde hace cientos de años, como por ejemplo la copa de Licurgo (siglo IV) que cambia de color dependiendo de la longitud de onda de la luz incidente, dada la presencia de nanopartículas de oro embebidas en vidrio. El concepto de nanómetro fue usado por primera vez por Richard Zsigmondy (premio Nobel de Química, 1925) quien midió indirectamente el tamaño de partícula en coloides de oro mediante un microscopio óptico. Richard Feynman (premio Nobel de Física, 1965) introdujo el concepto de manipulación de la materia a nivel atómico (1959), dando inicio a los conceptos de nanotecnología hoy usados. En 1974, Norio Taniguchi utiliza la nanotecnología para describir procesos de semiconductores que ocurrían en el orden nanométrico [7].

Definiciones

Un *nanomaterial* es un producto, material, sustancia, ingrediente o estructura, con al menos una de sus dimensiones en el rango de 1 a 100 nm. También se consideran nanomateriales a los materiales modificados a escala nanométrica, en su conformación o interface, cuando están dispersos o en forma de agregados que son formados a partir de un mínimo de 10% de nanopartículas primarias que establecen fuertes enlaces entre sí, o a los aglomerados que se forman a partir de materiales de mayor tamaño. Si la distribución del tamaño de la partícula no es conocida, entonces cualquier material con un tamaño promedio de menos de 500 nm será clasificado como un nanomaterial [1, 8].

Por su parte, la *nanotecnología* se define como la capacidad de sintetizar, comprender, caracterizar y manipular la materia en una escala de longitud inferior a 100 nm. Al controlar la materia a nivel atómico, sus propiedades mecánicas, ópticas, magnéticas, eléctricas y químicas, entre otras, adquieren algunas características novedosas y únicas, adicionales a su tamaño. Entre ellas se encuentran su forma, mayor área superficial relativa, efecto de confinamiento cuántico, composición química debido a su mayor relación superficie volumen en escala nanométrica, química de sus superficies y de sus interfaces, entre otras, que el material en la escala macroscópica no tiene. Las aproximaciones de fabricación de nanomateriales incluyen los métodos 1) abajo hacia arriba (*bottom-up*) donde se sintetizan las nanopartículas con métodos físicoquímicos hasta conseguir un aglomerado de moléculas y 2) de arriba hacia abajo (*top-down*) tomando micropartículas sometidas a procesos de fragmentación como la molienda [2, 7].

Aplicaciones

El futuro de la nanotecnología es prometedor, debido a la necesidad de la industria actual de diseñar y desarrollar sistemas más eficientes con pérdidas mínimas. Con el uso de nanomateriales o materiales nanoestructurados se pueden diseñar y desarrollar productos más ligeros, resistentes, durables, limpios, de relativo bajo costo, más precisos o estéticos, como mejores herramientas de diagnóstico médico o mecanismos de producción de energías limpias más eficientes [1, 2].

Algunos ejemplos de aplicaciones son las celdas solares de plástico, capaces de convertir la luz del sol 50.000 veces más eficientemente que los plásticos convencionales; nanopartículas metálicas como refuerzo en aleaciones para construcciones livianas para los sectores aeroespacial y automotriz y administración personalizada de fármacos modificación funcional de dispositivos médicos, entre otros. El área médica se ha visto ampliamente beneficiada dado que las nanopartículas, como las de plata, han demostrado propiedades antibacteriana y antifúngicas en cultivo celular, mientras que los puntos cuánticos de óxido de zinc tienen actividad antimicrobiana contra *E. coli*. Por su parte, las nanopartículas de óxido de hierro con un antígeno específico contra cáncer, se emplean como biosondas inyectadas en zonas cercanas a un tumor tal que, al ser magnetizadas externamente se calienten (170 °C), quemando las células cancerosas [2, 6]. Su aplicabilidad incluye también la preservación de ingredientes activos, como proteínas y vitaminas, entre otros.

1.2 Nanofibras y técnicas de fabricación

Las primeras nanofibras fabricadas por la técnica de electrohilado fueron producidas por Willian Gilbert, alrededor de 1600, cuando experimentó con la atracción electrostática de un líquido cargado. Geoffrey I. Taylor (1964-1969), estableció la base teórica del electrohilado para la producción de nanofibras, definiendo tres regiones principales: Cono de Taylor, región lineal y región perturbada. En la actualidad más de 200 universidades e institutos de investigación estudian los aspectos de la producción de nanofibras y sus características [4]. Las nanofibras son materiales 1-D, siendo filamentos naturales o sintéticos, poliméricos o compositos, simples o multicapa, con amplio rango de aplicaciones tecnológicas, desde la Ingeniería de Tejidos hasta su uso en el incremento de almacenamiento de energías [9].

Morfología de nanofibras

La atención que ha recibido la producción de nanofibras reside en su alta relación superficie/volumen y porosidad, así como propiedades mecánicas, eléctricas y químicas superiores, comparadas con filamentos microscópicos de los mismos materiales. Su morfología es variada, dependiendo del control de cerca de 25 parámetros, que inciden en su producción. Pueden ser coaxiales, bicomponentes, huecas o porosas [6, 10]. La **Figura 1.1** muestra diferentes morfologías de nanofibras como las alineadas uniaxialmente, alineadas biaxialmente, cintas, fibras porosas, en forma de collar, nanoredes, huecas, compuestas como un nanoalambre en un microtubo y fibras tubulares multicanal [10].

Aplicaciones de nanofibras

Las nanofibras tienen aplicaciones biomédicas en la administración de fármacos, tratamiento de quemaduras y heridas, purificación de sangre e ingeniería de tejidos. Su alta razón superficial relativa aumenta la adhesión de células, proteínas y fármacos, al mismo tiempo que constituyen dispositivos livianos con ahorros significativos [4]. Pueden ser fabricados con baja toxicidad, por lo que se pueden emplear en separación, purificación e inmovilización de enzimas, así como en la toma de imágenes por resonancia magnética [3].

También se han investigado como electrodos para dispositivos de almacenamiento de energía en baterías y supercondensadores, dado su excelente rendimiento electroquímico y su alta razón superficial relativa y porosidad. Ello permite que puedan emplearse para almacenar electrolitos y soportar el transporte de electrones/iones [11, 12].

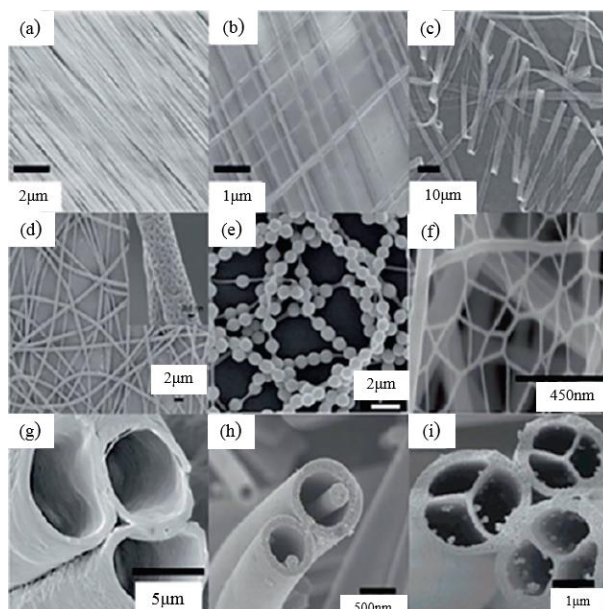


Figura 1.1 Diferentes tipos de fibras producidas por electrohilado en a) alineadas uniaxialmente, b) alineadas biaxialmente, c) cintas, d) fibras porosas, e) en forma de collar, f) nanoredes, g) huecas, h) compuestas como un nanoalambre en un microtubo e i) fibras tubulares multicanal [12].

Las nanofibras largas y altamente porosas sirven en la filtración de líquidos y la separación de partículas para el tratamiento de agua, ya que poseen una eficiencia extremadamente alta de filtración. Las mismas propiedades se explotan en el caso de filtración de aire, considerando la interconexión durante el proceso de fabricación. Por ejemplo, las nanofibras semiconductoras tienen aplicaciones en la detección de gases y químicos, calidad del aire e inspección de gases tóxicos e inflamables [4, 6, 13, 14].

Técnicas de fabricación de nanofibras

Existen diversas técnicas para la fabricación de nanofibras, dependiendo de la alineación, costo, cantidad y cantidad de material deseado [10]. Entre las técnicas *bottom-up* se encuentran, la deposición física por vapor (PVD), soplado en solución, hilado centrífugo, dibujo, plantilla, autoensamble, separación de fases, liofilización, polimerización interfacial y electrohilado. Por su parte, los enfoques *top-down* incluyen al triturando, refinando, cortando secuencialmente o molienda de un material a granel más grande (Figura 1.2) [4].

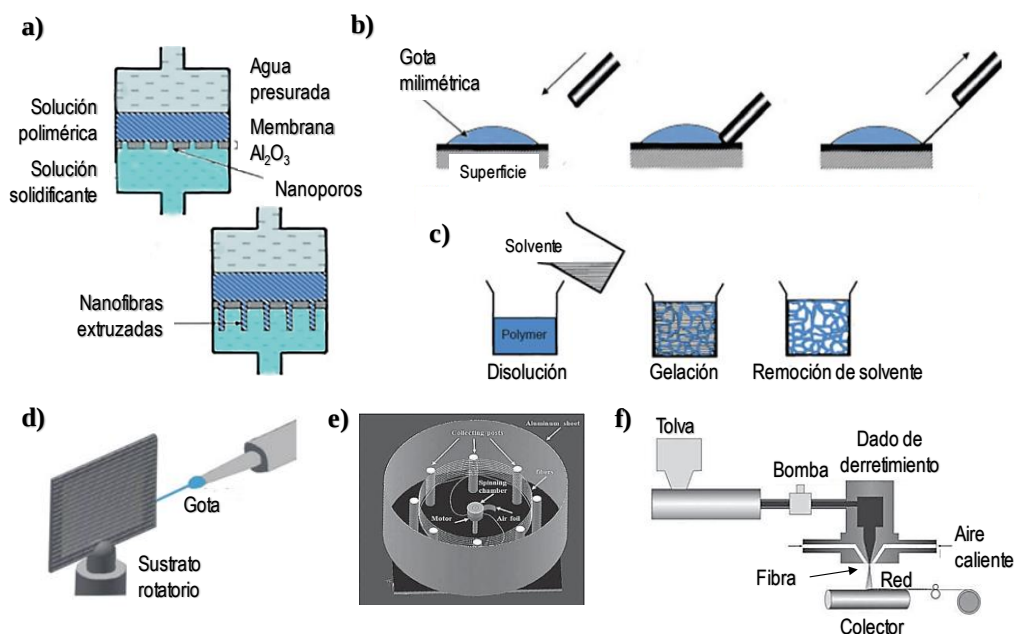


Figura 1.2 Esquemas de técnica síntesis para fabricar nanofibras. a) Plantilla, b) dibujo, c) separación de fases, d) STEP, e) hilado centrífugo y f) fusión por soplado. Modificado de [9, 10].

En este trabajo de tesis nos enfocamos en la fabricación por la técnica de electrohilado (*electrospinning technique*), la cual se describe en el siguiente apartado.

1.3 Electrohilado

Proceso de electrohilado

El electrohilado es una técnica relativamente simple, fácil de implementar en laboratorio y permite emplear una amplia cantidad de polímeros, metales, cerámicos y composites, controlando la morfología de las fibras [4]. Las fibras se producen entre dos electrodos (un capilar y un colector), al aplicar un campo eléctrico fuerte que genera polarización en una disolución polimérica contenida en un reservorio y conectada a un capilar [13]. La técnica de electrohilado o *electrospinning* fue probada por primera vez por Rayleigh (1897), quien estudió el efecto de inducir cargas eléctricas en chorros (*jets*) de agua, así como la inestabilidad asimétrica del *jet* generado entre los electrodos [14]. Taylor (1960) desarrolló un modelo matemático que describe la geometría cónica de una gota de fluido como resultado de la aplicación de un campo eléctrico (cono de Taylor) [15], que da inicio al proceso de electrohilado [16]. Sin la aplicación de campo, el cono de Taylor presenta una forma semiesférica, independientemente del fluido precursor (**Figura 1.3A**).

En la formación del cono de Taylor participan 1) la tensión eléctrica tangencial, 2) la tensión superficial, 3) la tensión eléctrica normal y 4) la presión dinámica del fluido en el cono. El tamaño de la gota depende principalmente del caudal de líquido y de las propiedades del líquido como densidad, viscosidad, conductividad, permitividad eléctrica y tensión superficial. Además, también influyen la configuración del electrodo y el potencial eléctrico [17, 18]. Dentro del cono de Taylor, considerando su eje axial a lo largo de z , las principales relaciones de conservación y continuidad aplicables son de masa, momento y carga eléctrica dadas por las ecuaciones (1)-(3), respectivamente:

$$\frac{\partial R^2}{\partial t} + \frac{\partial v R^2}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + \frac{v \partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho R^2} \frac{\partial p R^2}{\partial z} \quad (2)$$

$$\frac{\partial 2\pi R \epsilon}{\partial t} + \frac{\partial (2\pi R v \epsilon + \pi R^2 K E)}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

donde E es el campo eléctrico aplicado, R es el radio del jet a lo largo de eje axial, ϵ es la densidad superficial de carga para un volumen dV del jet, $v = \frac{dV}{\pi R^2 dt}$ para el jet que se desplaza, p es la presión en dV , ρ es la densidad del fluido y K es la conductividad eléctrica [17, 18]. Las soluciones a estas ecuaciones dependen entonces de las propiedades fisicoquímicas del polímero, las cuales se resuelven para cada caso, lo cual queda fuera de los alcances de este trabajo de tesis.

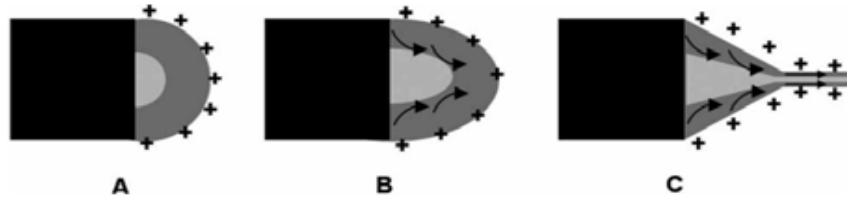


Figura 1.3 A. Cargas superficiales inducidas, B. resistencia viscosa, C. formación del cono de Taylor coaxial debido a la resistencia continua a la viscosidad [15].

Entonces, cuando se aplica un campo electrostático, el cono se elonga hasta formar un semi-elipsoide (**Figura 1.3B**), el cual es cada vez más excéntrico e inestable hasta que la fuerza electrostática alcanza un valor de umbral tal que se supera la tensión superficial del cono, siendo expulsado el fluido como uno o varios *jets* del cono (**Figura 1.3C** y Región 1 de la **Figura 1.4**). El *jet* expulsado desde la punta del cono es recogido en un colector, conectado a tierra, para dirigirlo. En ese instante, el filamento del fluido se acelera y se estira (Región lineal estable 2, **Figura 1.4**), presentando inestabilidades (Región 3, **Figura 1.4**) y dividiéndose en fibras cada vez más finas hasta depositarse en el colector (4, **Figura 1.4**). En su camino al colector, el disolvente se evapora tal que las fibras llegan secas [16, 19, 20].

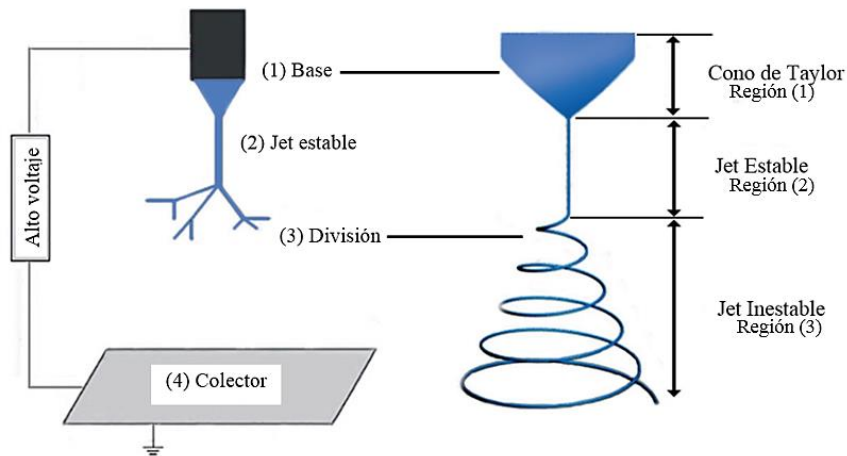


Figura 1.4 Comportamiento de la disolución polimérica desde la boquilla hasta el colector [8].

Montaje experimental de electrohilado

Los componentes principales del montaje experimental (**Figura 1.5**) incluyen una bomba de infusión, que ayuda a inyectar con velocidad uniforme el polímero por medio de una jeringa con un capilar metálico **a)**, o un cono **b)** si se trabaja de forma vertical. En el caso del cono sin empleo de una bomba de infusión, la velocidad de salida de la disolución está determinada por la fuerza de gravedad y la viscosidad de la disolución. Una fuente de alto voltaje, donde uno de electrodos va conectado al capilar metálico y el otro es conectado al colector donde se depositan las fibras, se emplean para polarizar la solución precursora. El capilar (*spinneret*) puede ser único o múltiple, y simple o coaxial. Por su parte, el colector puede ser una lámina de metal, un mandril, un tambor, entre otros, y puede ser fijo o con velocidad angular. El ensamble vertical presenta el inconveniente de que pueden caer gotas de disolución sobre el plato colector y las fibras [11, 14].

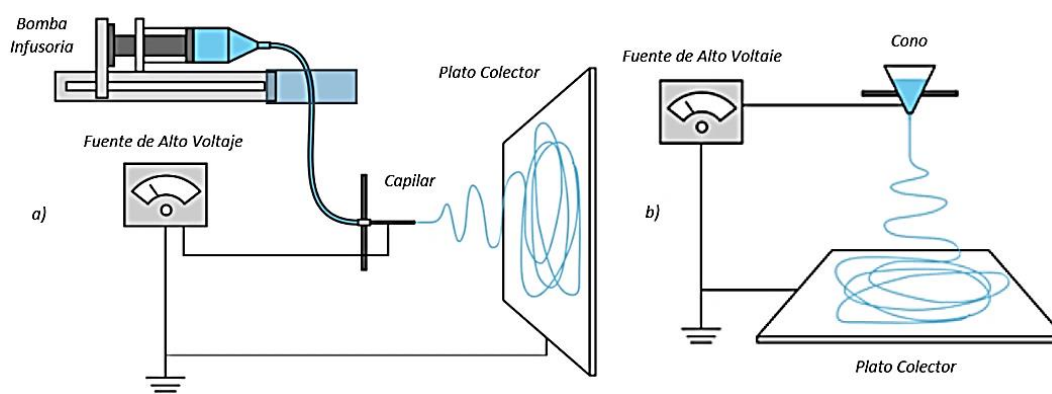


Figura 1.5 Configuración de dos tipos de sistemas de electrohilado. a) horizontal y b) vertical con uso de cono [8].

Adicionalmente, este sistema puede ser colocado en una cámara aislante tal que se monitoree la humedad relativa, temperatura y presión durante el proceso de fabricación de las muestras. Junto con la distancia entre electrodos, velocidad de inyección de la solución, tipo y velocidad de rotación del colector, propiedades reológicas de la disolución (particularmente viscosidad y pH), tipo de inyector (individual o múltiple) y voltaje aplicado, la morfología y diámetro de las muestras cambiarán.

En este trabajo de tesis, se emplearon un inyector coaxial múltiple lineal y un colector rotatorio de tambor para la fabricación de composites fibrilares bicapa de quitosano y óxido de polietileno. El proceso de electrohilado coaxial, al igual que el electrohilado simple, emplea una fuente de alto voltaje para generar un campo eléctrico entre dos electrodos (capilar-colector) tal que se polarice las disoluciones poliméricas dentro del capilar coaxial, generando formas semi-elipsoidales debidas al equilibrio entre fuerzas de repulsión de las caras y la tensión superficial.

Electrohilado coaxial

El electrohilado coaxial permite electrohilar dos polímeros al mismo tiempo en una fibra que se conforma por un núcleo y una coraza o corteza. El capilar inyector, consiste en uno de diámetro más pequeño dentro de uno más grande (**Figura 1.6**). Las disoluciones poliméricas se inyectan en los capilares empleando bombas de infusión independientes, generando un solo cono de Taylor que a su vez es coaxial. Una vez rota la tensión superficial en cada solución polimérica cuando se aplica un alto voltaje, los *jets* generados viajan hasta el colector. La ventaja de este sistema es que los materiales

que tienen una baja capacidad de ser electrohilados pueden ser hilados por medio de esta técnica si es que se emplea una disolución hilable para formar la fibra núcleo [13, 14].

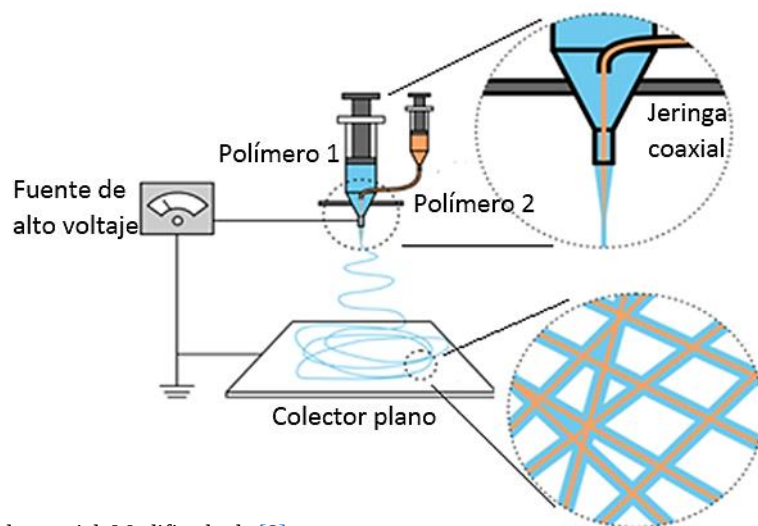


Figura 1.6 Electrohilado coaxial. Modificado de [8].

Tipos de capilares

Para obtener mayor producción de fibras, se puede incorporar el uso de múltiples capilares en lugar de solo uno (**Figura 1.7**). Un papel importante en la configuración de electrohilado de múltiples capilares es el calibre de la aguja, el número de agujas y la forma de la aguja [10]. En este trabajo de tesis se empleó un dispositivo de 5 capilares coaxiales en fila (**Figura 1.7b**).

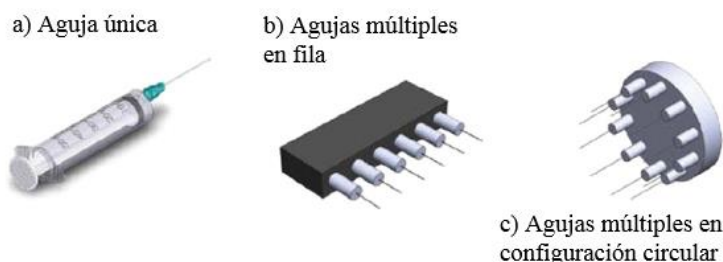


Figura 1.7 Algunas geometrías de configuraciones de capilares. a) aguja única, b) agujas múltiples en fila y c) agujas múltiples en configuración circular [14].

Colector rotatorio de tambor

El empleo de un tambor giratorio metálico como colector ayuda a obtener fibras alineadas, en lugar de una malla aleatoria como es el caso durante el empleo de un colector plano fijo.

Parámetros de electrohilado

Los parámetros del electrohilado pueden clasificarse en: *Parámetros físicos, ambientales y propiedades de la disolución*. Al modificar los parámetros físicos del electrohilado (tipo de colector, velocidad del colector, distancia entre electrodos, voltaje aplicado, forma del campo eléctrico, velocidad de infusión de la disolución polimérica, diámetro del capilar); los parámetros ambientales (temperatura de la cámara y/o de la solución, humedad relativa y presión en la cámara y composición de la atmósfera de trabajo) y las propiedades de la disolución (disolvente, propiedades reológicas, pH

de la disolución, conductividad, peso molecular, volatilidad del disolvente, solubilidad del polímero), se modificará la morfología de las fibras generadas [10, 13].

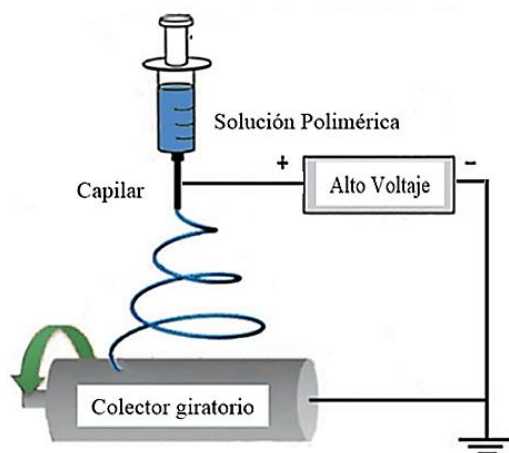


Figura 1.8 Configuración de electrohilado con colector cilíndrico giratorio conectado a tierra [12].

Los principales parámetros asociados con la formación de perlas (*beads*) o imperfecciones en el proceso de electrohilado son la tensión superficial y las propiedades viscoelásticas de la disolución, flujo de salida, distancia entre el capilar y el colector, voltaje y peso molecular del polímero empleado. Por otro lado, los principales parámetros que generan poros en las fibras son la humedad relativa y presión de vapor del disolvente [2]. Entonces, dependiendo de la morfología de interés es el grupo de parámetros fisicoquímicos que deben ser considerados durante el proceso de fabricación de las fibras.

En este trabajo de tesis se establecieron experimentalmente las mejores condiciones para la fabricación de nanofibras bicapa modificando los parámetros físicos: a) voltaje aplicado V , b) velocidad de infusión de la disolución núcleo v_n y de la coraza v_c , c) distancia d entre el colector y agujas y d) velocidad de rotación del colector cilíndrico, v_r .

Voltaje aplicado

Se ha reportado que voltajes superiores a 6 kV permiten superar el estado base del proceso. También, un voltaje alto induce la carga eléctrica requerida en la superficie de la solución, que, junto con el campo eléctrico externo, inicia el proceso de electrohilado cuando las fuerzas electrostáticas dentro de la solución precursora superan la tensión superficial de la disolución. Así mismo, dado que se produce una fuerza de Coulomb mayor, la disolución es elongada, con la consecuente reducción del diámetro de las fibras (**Figura 1.3**). Se promueve una evaporación más rápida del disolvente para producir fibras secas y genera un cono de Taylor más pequeño y estable. Así mismo, puede alinear las moléculas de la disolución polimérica para que estén más organizadas durante el electrohilado, con el consecuente incremento en la cristalinidad de las fibras generadas. Sin embargo, existe un umbral de voltaje tal que al superarse interfiere con dicha organización [12]. Entonces, si el voltaje aplicado es demasiado alto entonces la carga eléctrica extraerá un mayor volumen de la disolución de la punta de la aguja y hará que la disolución acelere más rápido y el tiempo de vuelo se reduzca, dando como resultado fibras más gruesas, distorsión del *jet* y aparición de perlas. Por el contrario, si

el voltaje es bajo se tendrá bajo impulso en la solución polimérica que afectará su llegada al colector [9, 14].

a) Velocidad de infusión

La velocidad de alimentación o de infusión de la disolución precursora se define como la cantidad de disolución inyectada por unidad de tiempo [12]. Una menor velocidad de alimentación de la solución produce fibras sin defectos y con pocas perlas mientras que el empleo de una velocidad más alta genera fibras mezcladas con defectos y perlas de mayor diámetro [14]. En este segundo caso, dado que el volumen durante el vuelo de fluido será mayor por lo cual las fibras llegarán aún con humedad al colector por lo cual pueden perder su conformación [13].

b) Distancia entre el capilar y el colector

La distancia entre la punta del capilar al colector tiene un efecto directo en el tiempo de vuelo de la disolución polimérica, así como en la intensidad del campo eléctrico. Su disminución, combinada con el aumento del voltaje aplicado, genera la aceleración del *jet* y por tanto el disolvente no tendrá tiempo de evaporarse [2]. Por otro lado, el aumento de la distancia, de forma general, conduce a una disminución en el diámetro promedio de las fibras dado que el tiempo de vuelo aumenta, por lo cual el *jet* tiene a estirarse [13]. Sin embargo, existen casos en los cuales el diámetro de las fibras aumenta si la distancia entre electrodo-colector aumenta y el voltaje disminuye. Esto se debe a una reducción de la fuerza electrostática y consecuentemente un menor estiramiento de las fibras. A una distancia que produce una intensidad de campo óptima, se forman menos defectos porque el campo electrostático proporciona suficiente fuerza de atracción para el flujo polimérico, mientras la menor fuerza de eso reduce la resistencia a la tracción de la disolución y aumenta el diámetro de las fibras [12].

d) Humedad Relativa

La humedad relativa alta (arriba del 60%), empleada dentro de la cámara durante el proceso de fabricación, incrementa tanto el número de poros en la superficie como el diámetro de las fibras. Esto se debe a que una mayor concentración de moléculas de agua disminuye la tasa de evaporación del disolvente en el *jet* durante el viaje entre los colectores. Entonces, cuando las fibras llegan al colector, aún contienen disolvente que al evaporarse dejará a la fibra con una estructura porosa y de diámetro mayor [9, 14].

1.4 Polímeros

En este trabajo se empleó como precursor el biopolímero quitosano (QN) y el polímero sintético óxido de polietileno (PEO) para establecer las condiciones de su electrohilado con el menor número de imperfecciones en su superficie. Su elección se basa en las interesantes propiedades fisicoquímicas de QN y la demostrada capacidad hilable del PEO.

Quitosano (QN)

La *quitina* es el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa. Aproximadamente 100 mil millones de toneladas de quitina son producidas en la tierra por crustáceos, moluscos, insectos

y hongos cada año. Sus propiedades funcionales incluyen biocompatibilidad, bioactividad, biodegradación, alta resistencia mecánica, pero su utilidad es limitada debido a su baja solubilidad. Por su parte, el *quitosano* (QN, **Figura 1.9**) es el principal derivado de la quitina, el cual se obtiene mediante procesos enzimáticos o químicos [21]. Es un polisacárido formado por unidades lineales binarias de β – (1,4) ligado a N – acetil – D – glucosamina. Se considera una de las sustancias con mayor tasa de producción y biodegradabilidad existentes en la naturaleza [22]. Es biocompatible, biodegradable, no tóxico, presenta actividad antimicrobiana, baja inmunogenicidad, es de bajo costo y accesible.

Los grupos reactivos que se encuentran en el quitosano (**Figura 1.9**) son un grupo amino primario (C2), grupos hidroxilo primario y secundario (C6, C3), grupos acetamida y glucosídicos. Los cuatro enlaces glucosídicos son -DD-, -AA-, -AD- y -DA- (donde A y D denotan monómeros de N-acetilglucosamina y glucosamina, respectivamente). De allí que, al presentar estos grupos funcionales, se pueden realizar gran número de modificaciones y por tanto se pueden generar polímeros con nuevas propiedades [23].

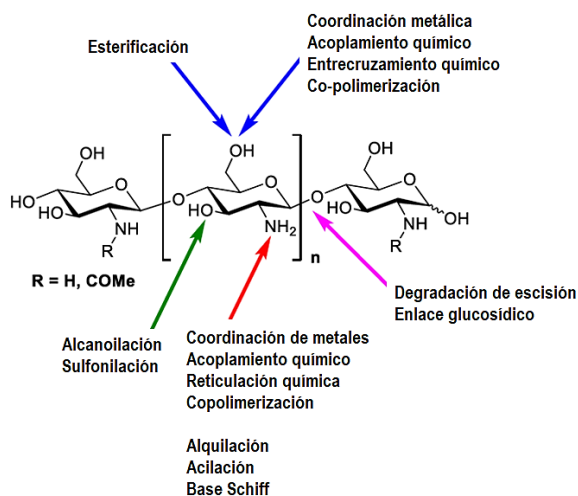


Figura 1.9 Estructura química del quitosano, grupos funcionales y enlaces. Modificado de [24].

Los grupos funcionales en la estructura del quitosano se pueden modificar químicamente por diversos procesos como esterificación (sulfatación, sulfonación), coordinación de metales, acoplamiento químico, reticulación química, copolimerización, alquilación, acilación, base Schiff y degradación de la escisión del enlace glucosídico [24].

Es policationico con un $pH < 6$, que, dada una alta densidad de grupos amino presentes en su cadena, interactúa fácilmente con sustancias cargadas negativamente (proteínas, polisacáridos aniónicos, ácidos grasos, ácidos biliares y fosfolípidos). Es insoluble en agua y disolventes orgánicos, solo es soluble en disoluciones ácidas acuosas diluidas ($pH < 6.5$). Su baja solubilidad en agua es resultado de su estructura cristalina rígida, la cual puede ser modificada mediante desacetilación y trimetilado de su estructura [23, 24]. Su peso molecular, alto, medio o bajo (oligoquitosano), está relacionado con su viscosidad, mientras que su viscosidad depende del grado de desacetilación, la cual disminuye a medida que se reduce el peso molecular [24].

La desacetilación del quitosano es una de sus características químicas más importantes. Cuanto más alto es el grado de desacetilación mayor es la solubilidad en condiciones ácidas, la carga positiva es más alta y la actividad antibacteriana más fuerte. Se produce por desacetilación de la quitina, donde los grupos acetilo de la cadena molecular de la quitina se eliminan para formar grupos amino. Entonces, el grado de desacetilación de la quitina determina el contenido de grupos amino libres en los polisacáridos, pudiéndose emplear para diferenciar entre quitina y quitosano [24].

El quitosano y los derivados del quitosano tienen diversas propiedades muy atractivas para diversas industrias, entre ellas: a) *actividad antimicrobiana* contra diferentes microorganismos, bacterias, hongos y levaduras; antioxidante contiene un amino y varios grupos hidroxilo, b) *antioxidante* dado que sus terminales reactivos pueden reaccionar con los radicales libres mostrando una capacidad de eliminación y c) capacidad de adsorber metales pesados, por la gran cantidad de grupos funcionales aminos (-NH₂) presentes en su cadena polimérica [23-27]. Sin embargo, mecánicamente es muy quebradizo por lo cual para ser electrohilado es necesario combinarlo con otro polímero que mejore las propiedades mecánicas de la solución precursora. En este trabajo de tesis se empleó el óxido de polietileno para formar un compuesto conjuntamente con quitosano.

Óxido de polietileno (PEO)

El óxido de polietileno (PEO, **Figura 1.10**) se sintetiza mediante polimerización aniónica del óxido de etileno y cualquier iniciador de hidroxilo (como agua, etilenglicol o algún diol). Es un poliéter compuesto por unidades repetidas de etilenglicol – (CH₂CH₂O)_n [28].

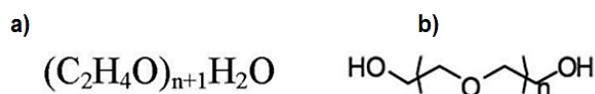


Figura 1.10 a) Fórmula química y b) estructura del óxido de polietileno [29].

Es un termoplástico biodegradable aeróbicamente, soluble en agua, con excelente biocompatibilidad y muy baja toxicidad. En aplicaciones biomédicas muestra propiedades antimicrobianas además de que su naturaleza hidrofílica conduce a la formación de una capa de hidratación que inhibe la proliferación de proteínas, por lo que es ampliamente empleado en aplicaciones anti-incrustantes [30, 31].

Es común que el PEO sea empleado combinadamente con otros polímeros durante el proceso de electrohilado, dadas sus características como una conductividad térmica muy alta dado que es semicristalino [30]. El electrohilado de PEO en una mezcla de etanol-agua desionizada, ha mostrado que el solvente tiene influencias en la estructura y propiedades de las fibras, como la cadena molecular, grado de cristalinidad, morfología superficial, diámetro de la fibra, hilabilidad y alta tasa de producción. Ésta última aumenta con el aumento de la constante dieléctrica del disolvente [32]. Los principales factores químicos que intervienen en las fibras incluyen el peso molecular del PEO, la temperatura y el tiempo de almacenamiento de la disolución. El aumento de la concentración induce aumento en la viscosidad de la disolución, por lo que los diámetros de las fibras aumentan, mientras que el uso de calor en la solución reduce la viscosidad de la solución y, por tanto, reduce el diámetro de las fibras y su distribución [33].

1.5 Técnicas de caracterización

Existen diversas técnicas de caracterización que brindan información relativa al material fabricado. En este trabajo de tesis se emplearon espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, microscopia electrónica de barrido, calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría para determinar las propiedades morfológicas, composicionales y térmicas de las fibras de QN:PEO/PEO fabricadas por electrohilado coaxial.

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica, no cuantitativa y no destructiva que determina las “huellas dactilares” bioquímicas, que proporcionan información sobre la estructura y composición molecular, basadas en la vibración y rotación de los átomos del material analizado. Los modos de vibración de una molécula genérica se muestran en la **Figura 1.11** Entonces, cada muestra produce un espectro IR con bandas vibracionales específicas [34].

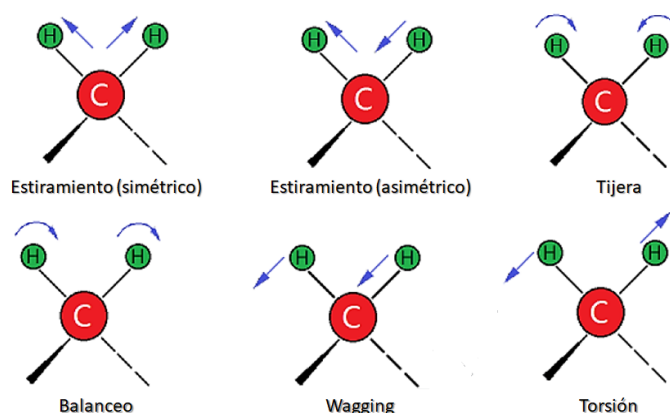


Figura 1.11 Modos de vibración de $-\text{CH}_2$. Arriba: estiramientos simétricos, antisimétrico, de tijera. Abajo: estiramientos de balanceo, meneo y torsión [35].

Los análisis IR se basan en el uso del interferómetro de Michelson. Cuando un haz de rayos IR con una longitud de onda continua pasa a través de una muestra (**Figura 1.12a**), absorbe un número de onda particular, lo que genera un espectro de absorbancia [35]. Ésta, está determinada por las propiedades fisicoquímicas de cierta molécula que es proporcional a la abundancia de los grupos funcionales. La concentración del compuesto de interés se puede determinar a partir de la absorbancia IR y la Ley de Beer-Lambert, dada por la ecuación (4)

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot l \cdot c \quad \dots(4)$$

donde A es la absorbancia (adimensional), I la intensidad de la luz transmitida e I_0 la luz incidente. Los parámetros ϵ (en $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), l (en cm) y c (en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1}$), representan la absorptividad molar, el espesor de la muestra y la concentración molar, respectivamente [36].

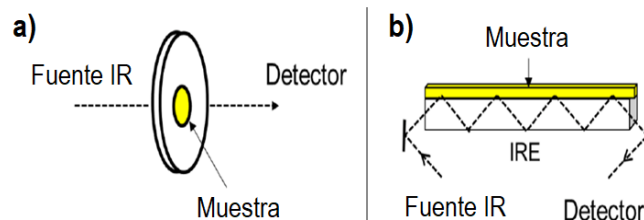


Figura 1.12 Esquemas simplificados de (a) FTIR de transmisión y (b) reflectancia total atenuada (ATR)-FTIR. Modificado de [36].

Otro modo de IR es la Reflexión Total Atenuada (ATR-FTIR), **Figura 1.12b**, la cual proporciona información química sobre los grupos funcionales distribuidos cerca de la superficie de un elemento de reflexión interno. A diferencia de la transmisión FTIR, la radiación IR no se transmite a través de la muestra en ATR-FTIR y, en consecuencia, no es necesario preparar la muestra como un sedimento fino [36]. ATR-FTIR utiliza el fenómeno de reflexión total del haz IR. Se utiliza un elemento de reflexión interna (IRE) para contactar con la muestra.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Es una técnica de caracterización enfocada al análisis morfológico de una muestra sólida de interés. En ella, una fuente de haz de electrones (electrones primarios) se enfoca realizando un barrido secuencial sobre una región específica de la muestra. Las señales se emiten desde la muestra (electrones secundarios y retrodispersados) se colectan, separan y analizan mediante detectores. La señal del detector se sincroniza con la ubicación conocida del haz en la muestra para emplear la intensidad de la señal, modulándola y transformándola a un pixel. Los pixeles combinados durante el escaneo formarán la imagen topográfica de la superficie de la muestra [37, 38]. Los componentes principales de un SEM incluyen: un cañón de electrones, lentes electromagnéticas para enfocar los electrones, una cámara de vacío que alberga la plataforma de la muestra y una selección de detectores para recolectar las señales emitidas por la muestra (**Figura 1.13**).

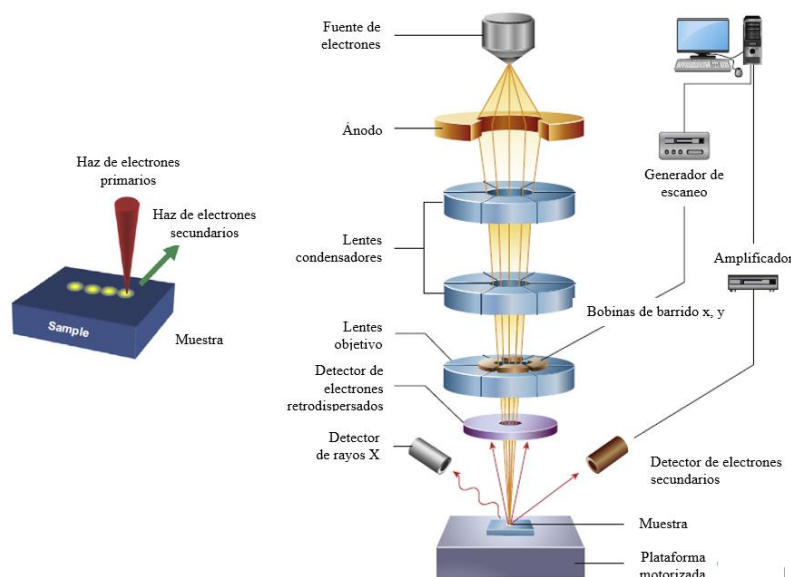


Figura 1.13 Haces primario y secundario en un microscopio electrónico de barrido (izquierda) y componentes de un SEM (derecha) [37, 38].

La principal ventaja de la microscopía electrónica es la alta resolución de la imagen. Al usar electrones en lugar de luz, los electrones tienen carga negativa e interactúan muy fuertemente con los átomos. Una desventaja es que los electrones interactúan con las moléculas de aire, por lo que se requiere vacío para garantizar que no se dispersen electrones en el haz de electrones. Las presiones usadas en SEM son bajas entre 0.1 y 10^{-4} Pa para SEM (bajo vacío).

Análisis termogravimétrico (TGA)

Es una técnica de análisis térmico en la que el peso de la muestra se mide continuamente bajo un programa con rampa de temperatura controlada (**Figura 1.14**, derecha), siendo registrada la masa perdida. Con base en la variación del peso de la muestra con respecto a la temperatura o el tiempo, se pueden determinar las propiedades físicas y químicas de las muestras en función de la temperatura.

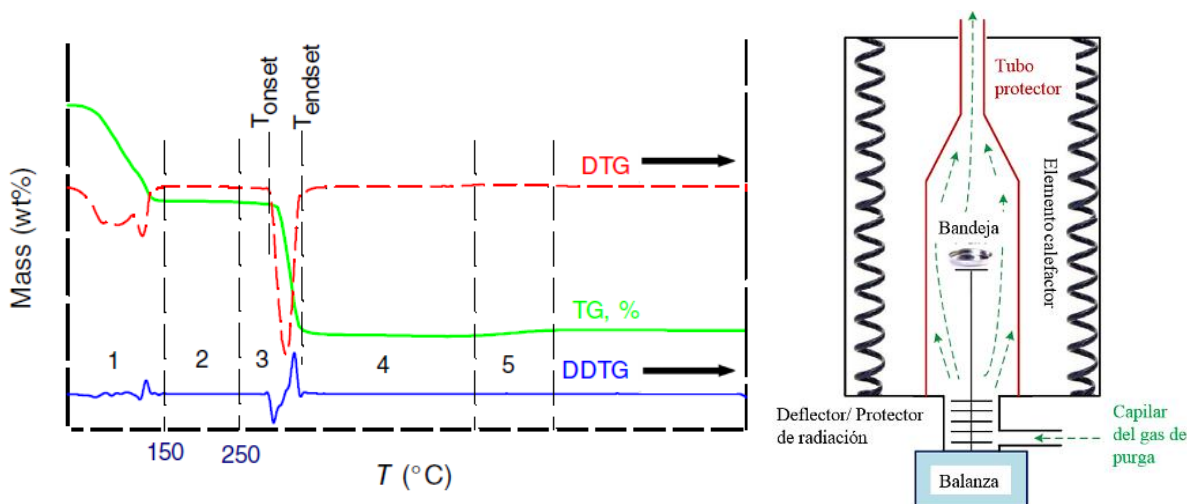


Figura 1.14 Termograma típico (izquierda) y esquema de un equipo TGA (derecha) [29].

La TGA es de fácil operación, se requiere una cantidad mínima de muestra y es de control preciso para el registro de temperatura y pérdida de peso de la muestra [39]. El analizador consta de una base con la muestra, conectada a una microbalanza controlada térmicamente (termobalanza). La balanza pesa la muestra en un horno cerrado mientras un termopar cerca de la bandeja controla la temperatura de la muestra. Se emplea un gas de purga para que oxide, reduzca o deje inerte la muestra, de acuerdo a los intereses de análisis [29]. Los resultados son graficados en un termograma (**Figura 1.17**, izquierda) como el cambio de masa de la muestra en función de la temperatura o el tiempo. Son únicos para cada compuesto, brindando la cinética de descomposición de la muestra e información de la estabilidad térmica, la estabilidad oxidativa, la composición, la vida útil de la muestra analizada, el contenido de humedad y sustancias volátiles presentes. Usualmente se emplean la primera y a veces segunda derivada de pérdida de peso (DTG y DDTG, respectivamente), para identificar los puntos de inflexión entre fases. Los picos de DTG corresponden a puntos de inflexión, mientras que, para el caso de picos superpuestos, las DDTG (temperaturas de inicio) separan las reacciones con mayor precisión [29, 39].

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Una segunda técnica de caracterización térmica es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), la cual permite determinar temperaturas específicas de la muestra bajo análisis. El experimento consiste

en suministrar calor a una velocidad constante a la muestra, empleando un material de referencia para medir un intercambio de calor definido entre la muestra y su entorno [40]. Un DSC consiste en generar un flujo de calor (**Figura 1.15**, derecha) desde el horno hasta el crisol de muestra y el crisol de referencia después de pasar simétricamente a través de un disco.

El flujo de calor hacia la muestra corresponde a la diferencia entre el flujo hacia la cámara de muestra y el de referencia. La señal diferencial de temperatura ΔT , medida por termopares, viene dada por (2)

$$\Phi = \Phi_S - \Phi_R = \frac{T_S - T_R}{R_{th}} = \frac{\Delta T}{R_{th}} \quad \dots (5)$$

donde Φ_S y Φ_R son el flujo de calor hacia los crisoles de muestra y de referencia, respectivamente; T_S y T_R son sus respectivas temperaturas; R_{th} es la resistencia térmica del sensor y Φ la tasa de flujo de calor en la ecuación es la salida, la cual es determinada por el experimento DSC.

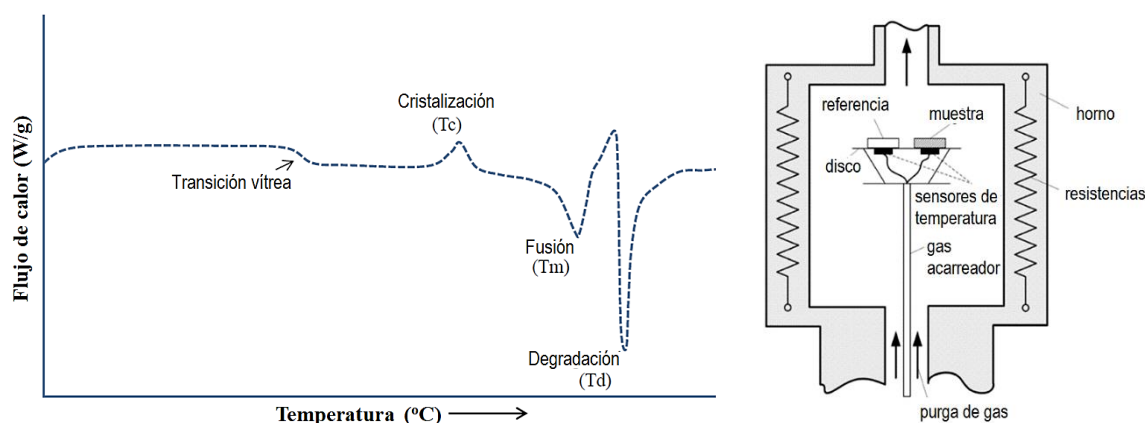


Figura 1.15 Termograma DSC típico (izquierda) y esquema de celda de medición DSC de flujo de calor (derecha). [41, 42].

El resultado se grafica como termogramas DSC (**Figura 1.15**, izquierda), que corresponden a gráficos de la dependencia temporal de una transición en función del flujo de calor [41]. La información de un termograma DSC incluye transiciones de fase de primer orden (temperatura de fusión, cristalización, condensación y evaporación) y transiciones de segundo orden (temperatura de transición vítrea). Las transiciones de fase de primer orden incluyen un cambio en propiedades termodinámicas del sistema, como la entropía S , entalpía H y volumen V . En las transiciones de segundo orden no hay cambio en el calor latente y el volumen del sistema. Un termograma típico (**Figura 1.15**, izquierda) muestra cuatro transiciones térmicas: temperatura de transición vítrea T_g , de cristalización T_c , temperatura de fusión T_m y temperatura de degradación T_d . Otras transiciones térmicas más complejas se podrían obtener ampliando el rango de temperaturas del análisis térmico y alcanzando las temperaturas de sobre-enfriamiento [40].

Capítulo 2

Metodología y desarrollo experimental

En este capítulo se describe la metodología aplicada en la realización del presente trabajo de tesis, incluyendo los materiales, protocolos, condiciones de fabricación y de técnicas de caracterización empleados para la fabricación de las fibras coaxiales por el proceso de electrohilado de matrices compuestas de PEO:QN usando un *spinneret* múltiple y colector rotatorio.

En este trabajo de tesis se fabricaron fibras coaxiales de quitosano (QN) y óxido de polietileno (PEO) haciendo uso del método de electrohilado con colector cilíndrico rotatorio y múltiples capilares (*spinneret* múltiple). La ruta crítica seguida para la fabricación y caracterización se presenta en la **Figura 2.1**.

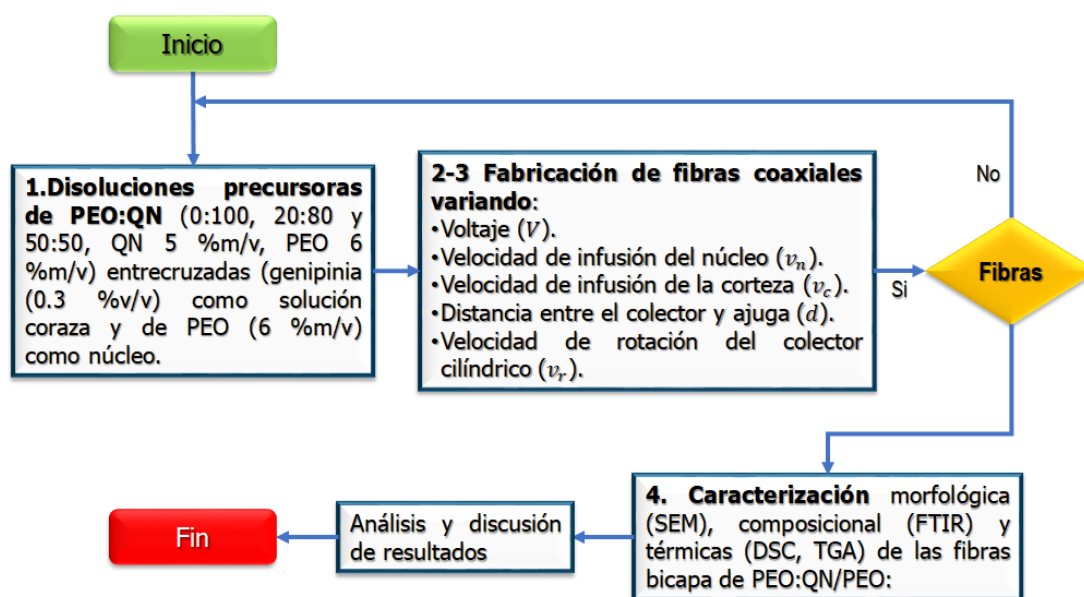


Figura 2.1 Diagrama de flujo de la fabricación y caracterización de fibras coaxiales de PEO:QN/PEO empleado en este trabajo.

En resumen, la metodología incluye:

1. Obtención de soluciones precursoras, QN:PEO como solución coraza y PEO como solución núcleo, a emplear en la síntesis por electrohilado.
2. Determinación experimental de las mejores condiciones de las variables voltaje V , velocidad de infusión del núcleo v_n , velocidad de infusión de la corteza v_c , distancia entre el colector y aguja d y velocidad de rotación del colector cilíndrico v_r , para el electrohilado coaxial de soluciones precursoras QN:PEO (solución coraza) y PEO (solución núcleo).

3. Fabricación de fibras coaxiales de QN:PEO (en relaciones 100:0, 80:20 y 50:50) como capa externa y PEO como capa interna.
4. Caracterización morfológica, composicional y térmicas de las fibras bicapa de PEO:QN/PEO mediante las técnicas
 - Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)
 - Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)
 - Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
 - Análisis Termogravimétrico (TGA).

2.1 Materiales y métodos

Reactivos

Óxido de Polietileno (PEO, $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$, PM 400,000), Quitosano de medio peso molecular (QN, $C_{56}H_{103}N_9O_{39}$, PM: 190-310 KDa), genipina (GN, $C_{11}H_{14}O_5$, MM: 226.226 g/mol), Ácido acético (Ac.Ac., CH_3COOH), todos adquiridos con Sigma-Aldrich, agua desionizada grado miliQ (ddH_2O), Etanol absoluto (Omnichem).

Equipos

Fabricación de fibras coaxiales

- Sistema de electrohilado (**Figura 2.2**, FLUIDNATEK®, LE-50, Bioinicia), con doble bomba de infusión, colector cilíndrico rotatorio, *spinneret* tipo coaxial y de múltiples capilares, fuentes primaria y secundaria de alto voltaje ajustable (0kV a 30kV) y sensores de humedad y temperatura.



Figura 2.2 Equipo de electrohilado empleado para fabricar fibras coaxiales de PEO:QN/PEO (LE-50, Bioinicia).

Técnicas de caracterización

- **Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)**

En la identificación composicional y de los principales grupos funcionales de las muestras se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo (Marca Thermo scientific, modelo Nicolet iS50 FT-IR) en un rango de 4000 a 400 cm^{-1}

- **Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)**

La morfología de las muestras hiladas se determinó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (Marca AURIGA, modelo HRSEM- AURIGA). Las imágenes fueron tomadas a distintos aumentos.

- **Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)**

Las diferentes temperaturas de transición de fase se identificaron en un equipo de DSC (Marca TA, modelo Q2000) con rampa de 10°C/min.

- **Análisis Termogravimétrico (TGA)**

La masa perdida como función de la temperatura fue determinada por TGA (Marca TA, modelo Q50) con rampa de 10°C/min.

2.2 Desarrollo experimental

Soluciones poliméricas

Las soluciones precursoras empleadas en este trabajo se basaron en las reportadas por Tamariz-López [42] con algunas ligeras modificaciones durante el proceso de preparación. Las soluciones fueron empleadas para la fabricación de fibras por la técnica por electrohilado coaxial. La primera solución correspondió a una disolución de PEO (6% m/v) que se empleó en la fabricación del núcleo de la fibra, mientras la segunda mezcla de PEO (6% m/v) y QN (1.5 % m/v, medio peso molecular) en diferentes relaciones (PEO:QN; 0:100, 20:80 y 50:50) sirvió para fabricar la corteza o recubrimiento de la fibra coaxial. En ambos casos al fabricar PEO (6% m/v) y QN (1.5% m/v) se empleó una disolución de Ac.Ac. (5% v/v) como disolvente y Genipina (GN) para entrecruzar previamente el QN.

Protocolo de disoluciones QN:PEO (0:100, 20:80 y 50:50).

I. Ácido acético (5% v/v)

1. Medir un volumen de 4.75 mL de agua desionizada y agregarlo a un frasco de vidrio.
2. Medir un volumen de 250 μL de Ac.Ac. y añadir al frasco de vidrio del paso 1, para que la concentración final del volumen total sea al 5% v/v.
3. Agitar durante 15 seg.

II. Disolución de PEO (6% m/v)

1. Determinar el 6% de un volumen total (mL) establecido de Ac.Ac. al 5% v/v. Por cada mL determinado, pesar y agregar un gramo de PEO al volumen total.
2. Mezclar con vortex por 3 hr a 750 rpm.

III. Disolución de QN (1.5% m/v)

1. Del volumen total (mL) establecido de Ac.Ac. (5% v/v), determinar el 1.5% en mL. Por cada mL determinado, pesar y agregar un gramo de QN al volumen total.
2. Mezclar con vortex por 3 h a 750 rpm.

IV. Entrecruzamiento de QN (1.5% m/v) con GN (0.3 %v/v).

1. Establecer la cantidad del volumen total de disolución a fabricar.
2. Retirar el 0.3% del volumen de la disolución total (disolución de QN al 1.5% m/v). Agregar una concentración 0.3% v/v a GN.
3. Mezclar con vortex por 1 h.

IV. Mezclas de PEO:QN (0:100, 20:80 y 50:50)

1. Establecer el volumen total deseado para obtener las relaciones 0:100, 20:80 o 50:50 de PEO y QN (entrecruzado).
2. Mezclar con vortex la disolución por 5 min.

Rotulación de muestras

La **Tabla 2.1** muestra los nombres asignados a las soluciones y a las fibras fabricadas con ellas.

Tabla 2.1 Nomenclatura de las soluciones precursoras y muestras electrohiladas. El quitosano fue entrecruzado con Genipina al 0.3% en todos los casos.

Muestra	Relación PEO:QN
C_01	0:100
C_28	20:80
C_55	50:50

Electrohilado coaxial de soluciones precursoras con spinneret coaxial de múltiple inyector y colector rotatorio de tambor

Las disoluciones que se muestran en la **Tabla 2.1** fueron empleadas en la fabricación por el método de electrohilado de la capa externa de las fibras coaxiales. El núcleo correspondió a disoluciones de PEO (6% m/v). En la fabricación se usó un capilar coaxial de múltiples agujas y como colector un tambor rotatorio (**Figura 2.2**). El protocolo empleado fue:

1. Recortar un sustrato limpio de aluminio (12 cm x 33 cm) con cortes internos de aproximadamente 2 cm x 4 cm. Pegarlo en el centro del colector cilíndrico rotatorio en el montaje experimental.
2. Utilizar 2 jeringas de plástico de (12 mL) para contener las disoluciones, una para el núcleo (PEO, 6 %m/v) y la otra para la corteza (PEO:QN en la relación de interés del experimento).
3. Colocar las jeringas en cada bomba de infusión considerando cual corresponde al núcleo y cual a la coraza.
4. Integrar el modo coaxial con 5 capilares para el equipo electrohilado.
5. Encender el equipo y configurar las condiciones establecidas en el diseño experimental. Iniciar el electrohilado de las soluciones de interés.
6. Monitorear la humedad y la temperatura dentro de la cámara, guardando los datos que se proporcionan en formato .txt directamente en una memoria USB.
7. Retirar el colector de papel aluminio y almacenar la muestra en una atmósfera con baja humedad.
8. Retirar la memoria USB con los datos guardados y limpiar el equipo.

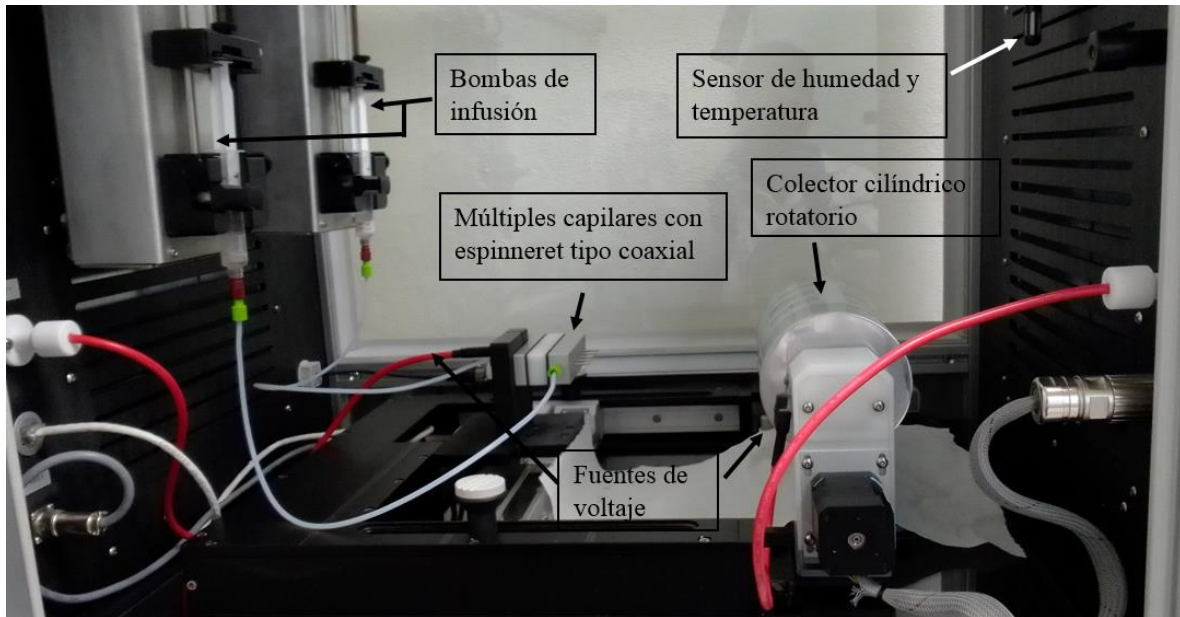


Figura 2.3 Configuración del sistema experimental dentro de la máquina de electrohilado.

Condiciones de fabricación determinadas experimentalmente

La **Figura 2.4** muestra los conos de Taylor formados en los diferentes capilares, y la recolección de las nanofibras, bajo las condiciones de fabricación siguientes:

- Velocidad de infusión interna y externa (v_n y v_c): 1600 $\mu\text{L/h}$ (en ambas jeringas)
- Distancia entre capilar y colector d : 13 cm
- Voltaje aplicado V : 16 - 17 kV
- Humedad relativa HR : 47 - 48%
- Temperatura T : 19 - 20°C
- Velocidad de rotación del colector cilíndrico v_r : 250 rpm



Figura 2.4 Experimento del electrohilado de fibras bicapa de PEO:QN/PEO con múltiple inyector y colector rotatorio.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan las condiciones iniciales obtenidas experimentalmente para la fabricación de fibras coaxiales por el proceso de electrohilado de matrices compuestas de PEO:QN, como capa externa, y PEO como capa núcleo usando un inyector múltiple y colector rotatorio. Para la fabricación de la capa externa se emplearon tres relaciones poliméricas (0:100, 20:80 y 50:50). También, se presentan y discuten los resultados de sus caracterizaciones mediante las técnicas de SEM, FTIR, DSC y TGA.

El quitosano es uno de los biopolímeros más empleados en la fabricación de nanofibras debido a sus propiedades no tóxicas, antibacterianas, biocompatibles y biodegradables. Varios autores, incluyendo a nuestro grupo de investigación [42], han reportado nanofibras producidas de tamaño uniforme y sin defectos con diámetros promedio que oscilan desde unas cuantas micras hasta unos 40 nm. La capacidad de electrohilado del quitosano está limitada principalmente por su naturaleza policationica en solución, estructura química rígida e interacciones intermoleculares específicas que forman enlaces intramoleculares de hidrógeno. Tiene una alta viscosidad, por lo que en altas concentraciones no es posible electrohilarla [43]. Para mejorar algunas de sus propiedades químicas y mecánicas, tal que pueda ser electrohilado con la formación de pocas imperfecciones, el quitosano suele ser mezclado controlando la proporción de su combinación con otros polímeros. Entre ellos se encuentran el óxido de polietileno (PEO), el alcohol polivinílico (PVA) y la policaprolactona (PCL), entre otros [43, 44]. Así mismo, fibras de quitosano puro se pueden obtener empleando ácido trifluoroacético (TFA) o hexafluoroisopropanol (HFIP) como solventes [45]. En este trabajo de tesis, para la fabricación de nanofibras coaxiales por el método de electrohilado, se empleó PEO (módulo de elasticidad de 59.5 MPa) para la fabricación de la fibra núcleo y una disolución de PEO:QN entrecruzado con genipina (GN, 0.3 %m/v) como capa externa. Su caracterización se realizó empleando microscopia electrónica de barrido, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría.

3.1. Condiciones iniciales

Las disoluciones empleadas fueron de PEO (6 %m/v) y QN de medio peso molecular (190-310 kDa, 1.5 %m/v) entrecruzado con GN (0.3 %v/v), previamente descritos y empleados por nuestro grupo de investigación para la fabricación del mismo sistema, pero empleado un colector fijo y un solo inyector [42]. La capa núcleo de PEO y las disoluciones de PEO:QN como capa externa (0:100, 20:80 y 50:50), junto con las condiciones de fabricación y nomenclatura de las muestras se resumen en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1 Nomenclatura de las disoluciones precursoras y muestras electrohiladas. El quitosano fue entrecruzado con Genipina al 0.3%v/v en todos los casos.

Muestras	Relación PEO:QN	Condiciones de fabricación					
		<i>d</i> (cm)	<i>V</i> (kV)	<i>HR</i> (%)	<i>T</i> (°C)	<i>v</i> (μL/h)*	<i>v_r</i> (rpm)
C_01	0:100	13	16-17	47	20	1600	250
C_28	20:80		16	48	19		
C_55	50:50		16	48	20		

*para ambas jeringas.

De acuerdo con Tamariz [42], las variables establecidas para el electrohilado de fibras bicapa del mismo sistema reportado en esta tesis, en las mismas relaciones y concentraciones, pero con colector plano fijo, requirió de un voltaje de 17 a 19 V, velocidad de infusión en ambas jeringas de 450 - 500 $\mu\text{L/h}$, distancia capilar colector de 18 cm, humedad relativa de 34-47 %, temperatura de 21 °C. Entonces, el uso de colector rotatorio ($v_r = 250$ rpm) promovió que el voltaje V , la distancia de separación entre electrodos d y temperatura T disminuyeron, mientras que la velocidad de infusión (v_c y v_n) y humedad relativa HR , aumentaron.

3.2. Morfología de las fibras

En el análisis de la morfología de fibras fabricadas, se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando el software ImageJ® en 300 fibras por micrografía (10 μm X 10 μm), para la determinación del diámetro promedio de cada muestra. En la **Tabla 3.2** se resumen los diámetros promedios obtenidos para las muestras fabricadas.

Tabla 3.2 Diámetro promedio, mínimo y máximo de las muestras fabricadas.

Muestra	Diámetro promedio (nm)	Diámetro mínimo (nm)	Diámetro máximo (nm)
C_01	216 ± 106	72	820
C_28	214 ± 78	71	714
C_55	160 ± 74	71	520

En la **Figura 3.1** se presentan las micrografías y distribución del diámetro promedio de las muestras C_01, C_28 y C_55. La muestra C_01 (fibra núcleo de PEO y capa externa de QN entrecruzada con GN), presentó el rango más amplio de diámetros de 72 hasta 820 nm, con algunas imperfecciones. Conforme se incrementa la presencia de PEO en la capa externa, el rango de diámetros tiende a disminuir al igual que las imperfecciones y el error, siendo el menor diámetro aquel en donde la concentración de PEO es de 50%. En general se observa la formación de fibras tubulares que se suavizan conforme se incrementa la concentración de PEO. Esto se atribuye a la disminución de la presencia de QN, con la consecuente disminución de su viscosidad que, combinada con las propiedades mecánicas del PEO, facilitan el hilado [44]. En este trabajo el quitosano fue entrecruzado con GN (muestra C_01), lo que facilitó su electrohilado [42, 46, 47]. Previamente ha sido reportado por otros autores la fabricación por electrohilado simple con colector fijo, de nanofibras simples de QN/PEO continuas, uniformes y sin perlas, con una distribución de diámetros promedios entre 81 nm y 156 nm en mezclas de 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 y 10/90 en concentraciones de 5 %m/v, pero a concentraciones de disolvente de ácido acético de 92 %v/v [48]. Entonces, el empleo de concentraciones altas de PEO les permitió la fabricación de fibras suaves y sin defectos, permitiendo el incremento de quitosano. Por su parte, Tamariz [42] encontró que la morfología de las fibras era estriada para la muestra C_01, y que esta se va suavizando conforme se incorpora PEO a la relación de polímeros en la capa externa, siendo la muestra C_55, aquella que presentó la superficie más suave. Las fibras del sistema empleado con capa núcleo de PEO y disoluciones de PEO:QN como capa externa (0:100, 20:80 y 50:50), presentaron diámetros promedios de 595, 862 y 796 nm, para las muestras C_01, C_28 y C_55 cuando fueron electrohiladas con colector plano y fijo [42]. Es decir, aumentó el diámetro conforme se incrementó la concentración de PEO. Mientras, en nuestro caso

disminuyó su diámetro al emplear un colector rotatorio y disminuyó aún más cuando se empleó combinadamente quitosano con PEO.

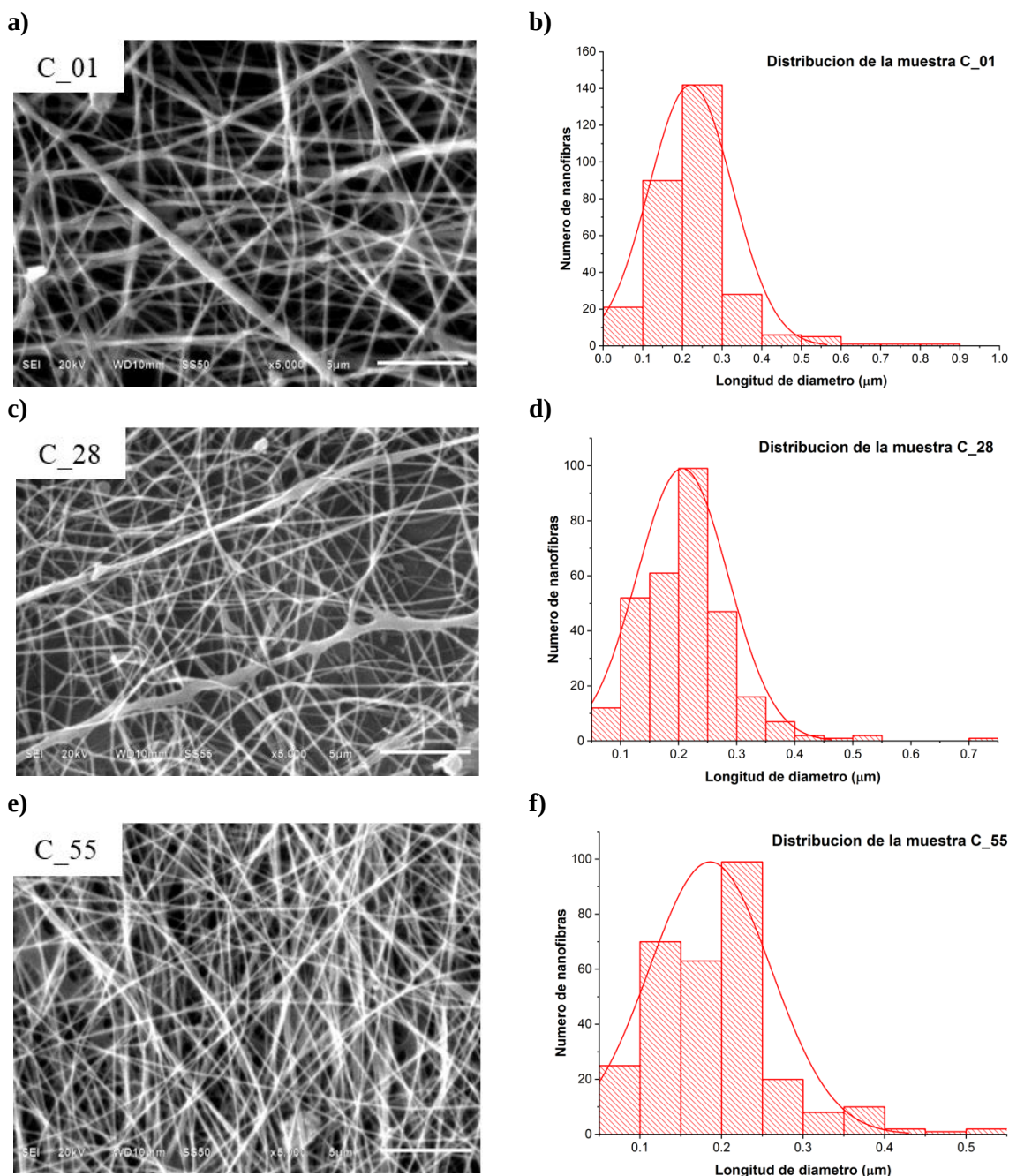


Figura 3.1 Micrografías SEM (columna izquierda) y sus curvas de distribución de diámetro (columna derecha) de las muestras C_01, C_28 y C_55.

En este trabajo, las fibras más delgadas correspondieron a la muestra C_55, mientras que Tamariz [42] encontró que el diámetro promedio de sus fibras fue para el caso de la muestra C_01. Entonces, el uso de colector rotatorio permite la formación de fibras de diámetros más pequeños y morfología tubular suave y libre de imperfecciones.

3.3 Composición de las fibras

En la **Figura 3.2** se observan los espectros infrarrojos de los precursores PEO y QN empleados en la fabricación de las muestras de fibras compositas bicapa de este trabajo. Así mismo, se presentan los espectros correspondientes a las muestras fabricadas.

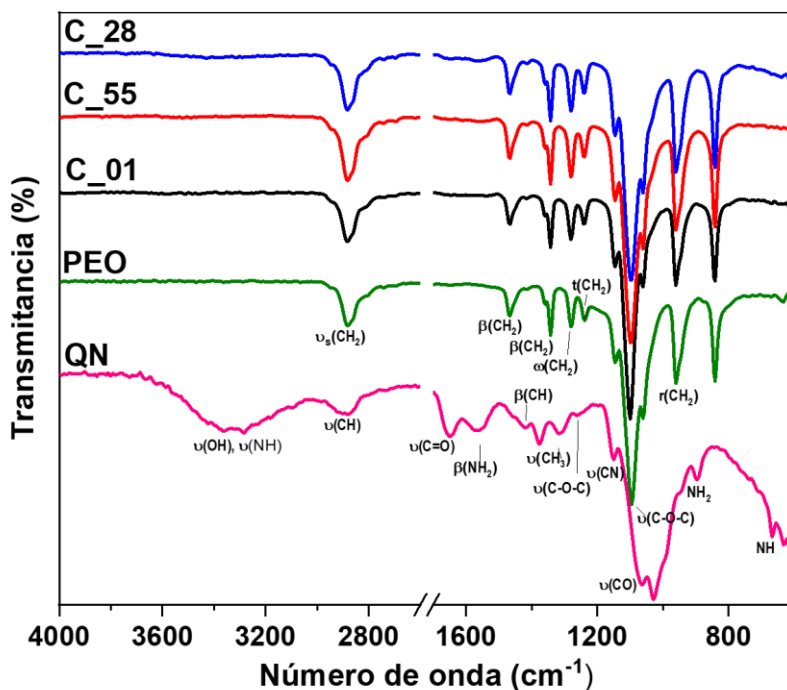


Figura 3.2 Espectros FTIR de los precursores quitosano (QN), óxido de polietileno (PEO), empleado en la fabricación de fibras coaxiales, y muestras de fibras coaxiales de PEO/QN (0:100, 50:50 y 20:80) entrecruzado con GN (0.3 %m/v) como capa coraza y PEO (6 %m/v) como núcleo.

Como ya ha sido reportado ampliamente por otros autores y por nuestro grupo de investigación [42], el PEO presenta de forma muy atenuada el grupo de estiramiento del hidroxilo -OH alrededor de 3370 cm^{-1} y los modos de estiramiento C-H simétricos y antisimétricos de los grupos metilos -CH₃ y metilenos -CH₂- alrededor de 2880 cm^{-1} . En la región de la huella dactilar, las bandas en 1467 , 1340 , 1279 y 1242 cm^{-1} corresponden a vibraciones de balanceo r y torsión t del -CH₂-, r(CH₂) y t(CH₂) respectivamente, mientras que en 959 y 840 cm^{-1} también se presentan las vibraciones r(CH₂). La conformación molecular helicoidal (H) de PEO se encuentra en 1340 , 1276 , 959 y 841 cm^{-1} , mientras que la transplanar (T) se presenta en las bandas 1340 , 1242 y 959 cm^{-1} . Por su parte, las bandas vibracionales en 1145 , 1092 y 1058 cm^{-1} se pueden asociar al estiramiento asimétrico C-O de alcoholes secundarios y primarios [49, 50]. En el caso de QN, las bandas características entre 3500 y 3300 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales -NH/O-H, $\nu(\text{OH})$ y $\nu(\text{NH})$, así como las vibraciones de estiramiento de NH₂ (3000 a 3400 cm^{-1}), $\nu(\text{NH}_2)$. Las bandas centrales corresponden al modo estiramiento de CH₂, $\nu(\text{CH}_2)$ en 2885 cm^{-1} ; banda de estiramiento C=O (1648 cm^{-1}), $\nu(\text{C=O})$, de los grupos acetamida o amida I; vibración de NH₂ de flexión en el plano (1595 a 1550 cm^{-1}) de la amida II, $\beta(\text{NH}_2)$; flexión de CH, $\beta(\text{CH})$, en 1419 cm^{-1} ; deformación simétrica de CH₃, $\nu(\text{CH}_3)$, en 1312 cm^{-1} ; modo de estiramiento de C-O (1061 y 1023 cm^{-1}), banda de grupo O-H (1270 cm^{-1}), banda de estiramiento C-N, $\nu(\text{CN})$, en 949 cm^{-1} ; modo de estiramiento β -D-glucopiranosido y modo de

flexión de CH₂ en 895 cm⁻¹ y vibración fuera del plano de N-H en 660 cm⁻¹ [51-54]. se reporta que las bandas vibracionales más relevantes del entrecruzante GN (0.3 %m/v), empleado en la fabricación de las muestras de fibras bicapa, se presentan en 1680 cm⁻¹ estiramiento del grupo carboxilo C=O, ν (C=O); en 1622 cm⁻¹ el modo vibracional de C=C del anillo de olefina y estiramiento de C–O–C, ν (C–O–C) en 1110 cm⁻¹ [55]. Dado que los diámetros máximos de las muestras son menores a 820 nm (muestra C_01; PEO:QN 0:100), es que las bandas vibracionales correspondientes a PEO deben ser observadas en todas las muestras fabricadas (espectros en colores negro, rojo y azul) de fibras fabricadas puesto que la fibra núcleo correspondió a dicho polímero en concentración 6 %m/v. Así mismo, puesto que el peso molecular de PEO correspondió a 400 kDa (6 %m/v) mientras que el de QN a 190-310 kDa (1.5 %m/v) es que las bandas vibracionales de QN son más atenuadas respecto de las de PEO. En particular, en las muestras fabricadas se aprecian tenuemente las bandas de QN, ν (C=O) en 1648 cm⁻¹, β (NH₂) en 1595-1550 cm⁻¹, modo de estiramiento de C-O (1061 y 1023 cm⁻¹), ν (CN), en 949 cm⁻¹ y vibración fuera del plano de N-H en 660 cm⁻¹. El resto de las bandas presentes, corresponden a PEO. En 1622 cm⁻¹ se observa tenuemente el modo vibracional de C=C del anillo de olefina de GN, mientras que ν (C–O–C) en 1110 cm⁻¹ es enmascarado por la banda estiramiento asimétrico C=O de alcoholes secundarios y primarios de PEO. El entrecruzamiento de GN con QN involucra una reacción espontánea que es el ataque nucleofílico por el grupo amino (NH₂) de QN en el átomo de carbono olefínico en C-3 de GN, que da como resultado la apertura del anillo de dihidropirano y la formación de un derivado de GN unido a una unidad de glucosamina. Dado que la banda en 1680 cm⁻¹ no aparece en las muestras electrohiladas, pudiera ser indicativo de que el grupo carboximetilo (-OCH₂-COO-) de la GN reaccionó con el grupo amino (-NH₂) del QN para formar una amina secundaria por una reacción de sustitución nucleofílica. En la banda vibracional de QN en 1570 cm⁻¹, de las muestras electrohiladas, se observa que disminuyó en transmitancia, derivado del consumo de los grupos aminos durante el entrecruzamiento con la subsecuente aparición de bandas amida en 1647 cm⁻¹ [44, 45].

3.4 Propiedades térmicas

Se realizaron análisis termogravimétrico (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido para determinar las propiedades térmicas de las muestras electrohiladas.

Análisis termogravimétrico (TGA)

TGA permitió determinar los patrones de descomposición y la estabilidad térmica de las nanofibras coaxiales con núcleo de PEO y capa externa con diferentes relaciones de PEO:QN (0:100, 20:80 y 50:50) entre 35 y 800 °C. En la **Figura 3.3a** se muestran los termogramas de las nanofibras fabricadas, donde se observa el comportamiento de la masa respecto a la temperatura y **Figura 3.3b** la primera derivada, que corresponde a las temperaturas donde se presentaron las masas perdidas. La degradación térmica que se determinó a partir de los termogramas fue de cuatro etapas, **Figura 3.3a**. Se incluyeron las temperaturas de los puntos de inflexión determinados con la primera derivada, en la tercera etapa del proceso, **Figura 3.3b**. En **Figura 3.3a**, se observa la pérdida de masa en las fases características de los polímeros individuales. Algunos autores han reportado que la pérdida de masa de QN se produce principalmente en dos etapas: la primera comienza con el aumento de la temperatura hasta aproximadamente 130 °C, derivada de la pérdida de humedad en el QN, y la segunda etapa es de 260 – 290 °C que se debe a la descomposición del QN (la desacetilación y

despolimerización parcial de la cadena de quitosano) [56-59]. Para PEO, se ha reportado su estabilidad térmica hasta cerca de 280 °C, donde comienza su única etapa de degradación térmica. En su caso, la máxima pérdida de masa ocurre en el intervalo alrededor de 360 – 470 °C. A partir de entonces se mantiene estable hasta el final de la prueba [56, 60]. En el proceso de degradación de PEO se presentan reacciones de condensación/ciclación, hasta que el PEO se quema por completo [61].

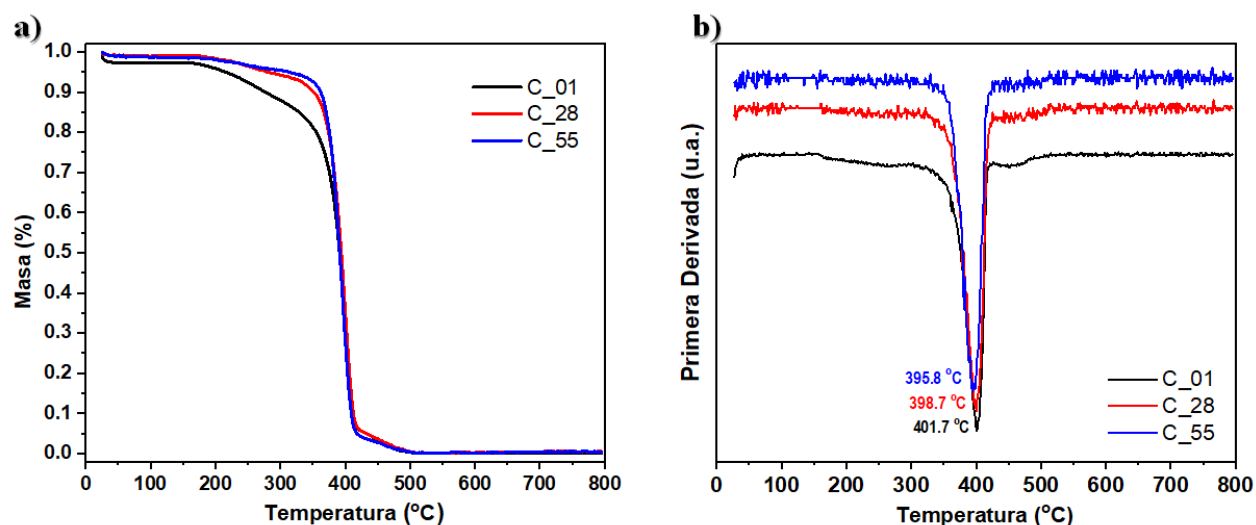


Figura 3.3 a) Termogramas TGA de las muestras C_01, C_28 y C_55 que indican el porcentaje de masa pérdida en cada etapa y b) sus respectivas derivadas.

En la **Tabla 3.3** se resume la cantidad de masa perdida, por etapa y total, durante las degradaciones térmicas, para las diferentes muestras de nanofibras fabricadas.

Tabla 3.3 Degradación térmica de las muestras C_01, C_28 y C_55.

Etapas de degradación	Muestra								
	C_01			C_28			C_55		
	Rampa (°C)	Masa perdida		Rampa (°C)	Masa perdida		Rampa (°C)	Masa perdida	
		%	mg		%	mg		%	mg
Primera	35.3 - 147.3	0.31	0.01	35.3 – 153.3	0.07	0.0019	35.3 – 165.3	0.67	0.012
Segunda	147.3 - 295.3	8.88	0.29	153.3 - 286.3	4.33	0.12	165.3 – 287.3	2.81	0.05
Tercera	295.3 - 429.3	83.05	2.74	286.3 – 446.3	90.94	2.54	287.3 – 446.3	92.74	1.66
Cuarta	429.3 - 544.3	5.30	0.17	446.3 – 563.3	3.85	0.10	446.3 – 563.3	2.92	0.05
		97.5	3.2		99.2	2.8		99.2	1.8

En el intervalo de temperatura que comprende a la primera etapa, la pérdida de masa se debe a la evaporación de agua, mientras en la segunda etapa se puede atribuir al inicio de la descomposición de las cadenas de QN. La tercera etapa se debe a la calcinación de las cadenas de PEO, mientras que en QN sucede en la cuarta etapa, como se mencionó previamente. Se observa que la muestra que presentó mayor porcentaje de masa total perdida fue C_55, seguida por C_28 y por último C_01. Entonces, la presencia de PEO en las muestras (C_28 y C_55) genera un incremento en la rampa de temperatura en la primera etapa, dado el incremento de terminales -OH presentes. En la segunda etapa la rampa de temperatura se restringe a valores alrededor de 285°C cuando PEO está presente en la

capa externa de las muestras de C_28 y C_55. Como se mencionó, esto puede considerarse atribuible a que a esa temperatura comienza la descomposición de PEO. Sin embargo, la pérdida de masa es menor. En la tercera etapa nuevamente se observa que la temperatura final de la rampa es mayor en las fibras con presencia de PEO en su capa externa. También es cuando más se pierde masa, debido a que en este rango de temperaturas pierden masa ambos polímeros. Se determinó que a mayor cantidad de PEO presente en la capa externa (muestras C_55), mayor es la pérdida de masa. O, a menor concentración de QN en la muestra, mayor es la pérdida de masa. Las temperaturas de pérdida de masa en esta etapa correspondieron a 395.8, 398.7 y 401.7 °C para las muestras C_55, C_28 y C_01, respectivamente. Entonces, en la tercera etapa también influye, pero en menor medida la presencia de PEO. Finalmente, en la cuarta etapa, las muestras con mayor presencia de QN finalizan a temperaturas más altas, esto podría deberse a que una mayor cantidad QN se termina de reducir. En resumen, la presencia de PEO en la combinación de PEO:QN de la capa coraza de las muestras, brindaría una mayor estabilidad térmica a las fibras [56].

De los resultados de morfología y TGA se observa que las fibras de mayor concentración de quitosano, son aquellas que tienen el diámetro más grande, el cual disminuye conforme aumenta la concentración de PEO en su capa externa. Si bien, en la tercera etapa de degradación las muestras con mayor contenido de PEO fueron a menores temperaturas, en general el contenido de PEO brinda una mayor estabilidad térmica a las fibras hasta su degradación.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica usada para caracterizar la estabilidad térmica de materiales ciclos de calor. El método consiste en suministrar calor a una velocidad constante a la muestra, y a un material de referencia, midiendo el intercambio de calor definido entre la muestra y su entorno. Ello permite obtener parámetros termodinámicos como transiciones de fase de primer orden como las temperaturas de fusión (T_m), cristalización (T_c) y degradación (T_d), condensación, evaporación, entropía (S), entalpía (H) y volumen (V), y transiciones de segundo orden como la temperatura de transición vítrea (T_g), capacidad calorífica (C_p), compresibilidad isotérmica (β) y el coeficiente de expansión térmica (α) [40]. En este trabajo de tesis, este método se utilizó para la caracterización de las muestras de nanofibras fabricadas C_01, C_28 y C_55.

La **Tabla 3.4** resume las temperaturas, tipo, asociación de cada pico y entalpía de los precursores empleados en la fabricación de las fibras en este trabajo de tesis.

Tabla 3.4 Temperaturas de transición de fase de precursores y muestras fabricadas.

Muestra	Temperatura (°C)	Tipo de pico	Asociación	Entalpía ΔH (J/g)
QN (polvo) ^[56, 65-68]	105	Endotérmico	Evaporación agua	3114
	306	Exotérmico	Degradación de anillos de glucosamina	-3058
PEO (polvo) ^[55, 60, 65, 66, 69, 71]	58	Endotérmico	Fusión	131
	240	Exotérmico	Degradación del <i>backbone</i> del polímero	
GN (polvo) ^[72, 73]	123	Endotérmico	Fusión	570
	199	Endotérmico	Reorganización de anillos cíclicos	270
	245	Exotérmico		-650

Previamente ha sido reportado para análisis por DSC que el quitosano muestra un pico endotérmico de 85 - 150 °C que se atribuye a la pérdida de agua asociada con los grupos hidroxilo presentes en las cadenas poliméricas del polímero y corresponde también a la temperatura de transición vítrea (T_g) entre los estados vítreo y elástico, la cual depende del peso molecular y la composición de la matriz QN, entre otros [56, 57, 62-64]. Los picos exotérmicos alrededor de 200 y 245 °C se deben a la reorganización y degradación de las cadenas poliméricas de quitosano, particularmente de las aminas de los anillos de glucosamina [53, 62, 63, 65, 66]. Algunas veces el QN, y otros polisacáridos, sufren degradación térmica sin fundirse, incluso bajo temperaturas extremas, por lo que no muestran ninguna temperatura de fusión (T_m) [52]. Mientras, el PEO muestra un pico endotérmico alrededor de 60 °C correspondiente al punto de fusión (T_m) y un pico exotérmico alrededor de 270 - 420 °C que está relacionado con su degradación [52, 62, 65, 67, 68]. Por su parte, se ha reportado que la Genipina (GN) muestra dos picos endotérmicos en 123 y 199 °C, y un pico exotérmico en 245 °C. La primera temperatura está asociada a su fusión (T_m) mientras que la segunda y tercera temperatura están asociadas al reordenamiento térmico de sus anillos cíclicos [69].

En la **Figura 3.4** se muestran los termogramas obtenidos por DSC, así como los procesos que se presentan durante el rango analizado.

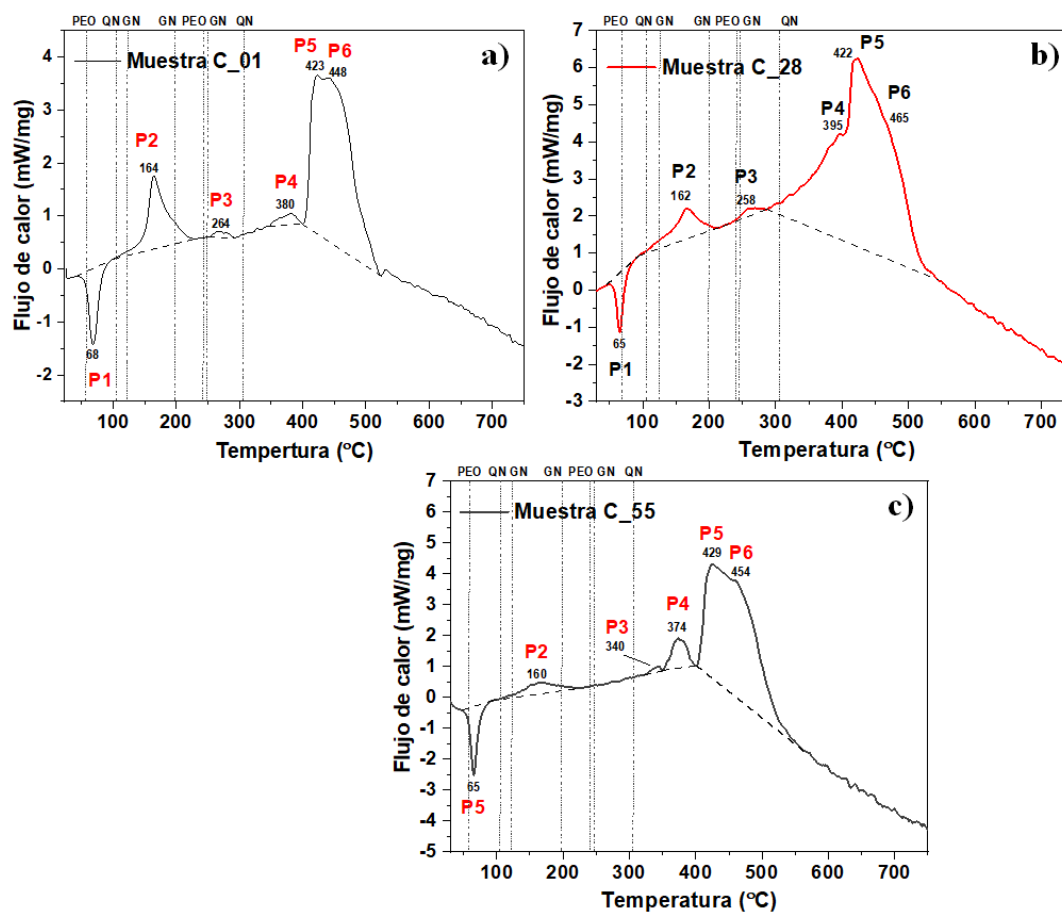


Figura 3.4 Termogramas DSC de las muestras a) C_01, b) C_28 y c) C_55. Se incluyen los procesos presentes en el rango evaluado.

En los termogramas de las tres muestras fabricadas se pueden diferenciar 6 picos (P1, P2, P3, P4, P5 y/o P6 en la **Figura 3.4**), donde en la muestra C_28 los picos 4, 5 y 6 se traslapan mientras que las muestras C_10 y C_55 se traslapan los picos 5 y 6. El primer pico de las tres muestras es de carácter endotérmico en 65 °C para C_01 y en 68 °C para C_28 y C_55. Éste, está relacionado con la fusión de PEO. Si bien la temperatura de fusión de PEO en polvo se presenta alrededor de 58 °C (**Tabla 3.4**), en las muestras se incrementó, siendo aquella donde el PEO se encuentra en la fibra interna exclusivamente (muestra C_01), presentó el mayor incremento. Entoces, el QN confiere mayor estabilidad térmica a las fibras bicapa cuando el quitosano recubre al óxido de polietileno puesto que el primer pico endotérmico de quitosano se presenta en 105 °C para quitosano en polvo. Entre 160 y 166 °C, se presenta el pico exotérmico que está relacionado a la transición de fusión (T_m) de GN, siendo el mayor para la mayor concentración presente de QN (muestra C_01). Para el tercer pico endotérmico que se observa en las muestras C_01 y C_28 que se encuentra en el máximo de 264.32 y 258.42 °C respectivamente, estarían relacionados al reordenamiento térmico de los anillos cíclicos de GN, en la muestra C_55 no se encontró un pico que corresponda en este rango de temperatura. Se observó un cuarto pico endotérmico en la muestra C_01 en 380.32 °C, en la muestra C_55 se observa un tercer pico endotérmico en 345.62 °C y cuarto pico endotérmico en 373.62 °C, que están asociados a la degradación de las cadenas poliméricas de quitosano. En el quinto pico para las muestras C_01 y C_55, y el cuarto pico para la muestra C_28 se encontraron un pico exotérmico con un máximo entre 422.42 - 425.62 °C, que está relacionado con la degradación de PEO. El cuarto pico de C_28 (285.42 - 543.42 °C), es una mezcla del proceso endotérmico de la degradación del QN y el proceso exotérmico de la degradación de PEO, que corresponderían al cuarto y quinto de sus precursores, descritos previamente. Entonces, para los dos primeros picos que corresponden a la temperatura de fusión de PEO y GN de las muestras, en la mezcla de los polímeros no fue afectada significativamente por la presencia de un componente sobre otro. En el tercer y cuarto pico es donde se presentó más cambios aumentando la resistencia de degradación de QN [57]. Cuando el punto de transición térmica (T_m) es más alto, la molécula es más estable. En este caso el que tiene mayor estabilidad (**Figura 3.4**) es la muestra C_01, después la muestra C_28 y por último la muestra C_55, aunque la diferencia es sólo por muy pocos grados. Entonces, las muestras de nanofibras tienen comportamientos de degradación similares y son térmicamente estables hasta aproximadamente 425 °C.

Dado que la entalpía de fusión es proporcional a la cristalinidad de la muestra [69, 70], por lo que es un buen indicativo de la cristalinidad de las fibras dobles fabricadas. En la **Tabla 3.5**, se resumen las entalpías (ΔH) de las muestras C_01, C_28 y C_55, determinadas a partir del área bajo las curvas de los picos de los termogramas DSC (**Figura 3.4**), considerando que $mW/mg = (mJ/s)/mg = J/s \cdot g$. En el caso de las muestras C_01 y C_55, se realizó la deconvolución de los últimos picos para 2 áreas, mientras que en el caso de las muestras C_28 se realizó para 3 picos. Los materiales cristalinos requieren una energía constante para destruir su estructura. Se ha demostrado que, en general, las películas compuestas de QN muestran una mayor estabilidad térmica dado que presentan un mayor ordenamiento cristalino derivado de las interacciones intermoleculares de los componentes [62]. En el caso de las fibras bicapa C_01, C_28 y C_55, el aumento de QN en la relación PEO:QN en la capa externa refuerza la cristalinidad en las muestras, aumentándola. Se observa que las muestras C_28 y C_55 presentan mayores valores de entalpía en los picos 4, 5, 6 y 5 y 6, respectivamente en comparación de la muestra C_01 que no contiene PEO en la capa externa [66]. Entonces, PEO permite una mayor cristalinidad en las muestras cuando es empleado combinadamente con QN, en la capa externa de las fibras bicapa.

Tabla 3.5 Entalpía y capacidad calorífica de las fibras bicapa C_01, C_28 y C_55.

Muestra	Temperatura T (°C)	Entalpía ΔH (J/g)
C_01	68	-126.79
	164	270.05
	264	16.22
	380	40.44
	423	1362.95
	448	
C_28	65	-99.11
	162	205.55
	258	32.67
	395	2359.50
	422	
	465	
C_55	65.6	-150.96
	160	115.25
	340	13.27
	374	152.25
	429	1961.64
	454	

Por su parte, la capacidad calorífica específica (C_p) es la cantidad de calor que hay que suministrar a una unidad de masa de una sustancia, para elevar su temperatura en un grado. En la **Tabla 3.6** se presentan las capacidades caloríficas determinadas para cada una de las muestras fabricadas. Se observa que la muestra con mayor C_p es la muestra C_28, después la C_55 y por último la C_01. Cuanto mayor es el calor específico de la muestra, más energía calorífica se necesita para incrementar la temperatura, es mayor la entalpía, mayor su cristalinidad y mayor térmicamente estable. Nuevamente se observa que, la combinación de PEO con QN en la capa externa, incrementa su capacidad calorífica, siendo la combinación C_28, quien presenta mejores propiedades térmicas.

Tabla 3.6 Capacidad calorífica de las fibras bicapa C_01, C_28 y C_55.

Muestras								
C_01			C_28			C_55		
Temperatura T (°C)	Capacidad calorífica C_p (J/s g)		Temperatura T (°C)	Capacidad calorífica C_p (J/s g)		Temperatura T (°C)	Capacidad calorífica C_p (J/s g)	
T_i	52.2	-0.50	T_i	52.9	1.43	T_i	54.2	-2.01
T_f	90.3	0.70	T_f	79.5	3.81	T_f	78.9	-1.10
T_i	136.6	1.56	T_i	89.8	4.72	T_i	93.6	-0.58
T_f	219.2	2.84	T_f	206.3	8.57	T_f	223.0	1.57
T_i	249.9	3.20	T_i	237.1	9.77	T_i	320.6	3.95
T_f	292.7	3.22	T_f	288.5	11.94	T_f	349.8	4.84
T_i	345.9	4.46	T_i	296.7	11.64	T_i	349.8	4.84
T_f	400.1	4.78	T_f	517.7	3.47	T_f	399.8	5.7
T_i	400.1	4.78	T_i	--	--	T_i	403.2	5.54
T_f	521.8	-0.73	T_f	--	--	T_f	522.7	-5.53

En resumen. En este trabajo de tesis se fabricaron fibras coaxiales del composito QN:PEO en relaciones 0:100, 20:80 y 50:50 como capa externa y PEO (4 %m/v) como capa interna por la técnica de electrohilado coaxial con colector de tambor rotatorio. Su caracterización morfológica, composicional y propiedades térmicas fueron determinadas por microscopia electrónica de barrido, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría.

Nuestros resultados indican que, comparativamente con la fabricación del mismo sistema para un colector plano fijo, el uso de un colector rotatorio de tambor y colector de inyectores múltiples, permite la obtención de membranas de fibras suaves sin defectos y con diámetros menores a los reportados por Tamariz-López [42, 70].

Conclusiones

Se fabricaron nanofibras coaxiales por el método de electrohilado, con la configuración de múltiples capilares y colector cilíndrico rotatorio, de soluciones de PEO:QN para la capa externa en relaciones 0:100, 20:80 y 50:50, entrecruzadas con GN. Los valores de los parámetros para el electrohilado que se determinaron de forma experimental para la formación del cono de Taylor y el menor goteo de la solución, fueron: 16 – 17kV para el voltaje en el capilar, 1600 $\mu\text{L/h}$ para las velocidades de las bombas de infusión, 250 rpm de velocidad de rotación del colector tambor a una distancia entre el capilar y el colector de 13 cm, con una temperatura de 19 – 20°C y humedad relativa de 47– 48 %.

Se determinó que a menor concentración de quitosano en la capa externa (relación 50:50 de QN:PEO), se producen nanofibras con diámetros cercanos a 160 nm. El uso de QN y el empleo de un colector rotatorio, influyen en la formación de fibras continuas, uniformes y con mínimos defectos.

Se determinó el entrecruzamiento entre los grupos funcionales carboxilo COOH y C = C del anillo de olefina de Genipina y $-\text{NH}_2$ de Quitosano.

Las muestras con presencia de PEO en la capa externa (muestras C_28 y C_55) fueron las que mostraron mejor estabilidad térmica, respecto a la que QN sola (muestra C_01), alcanzando una estabilidad térmica de hasta 165 °C para el mayor contenido de PEO (muestra C_55). Así mismo, son las muestras que presentan mayor capacidad calorífica, entalpía y por lo tanto cristalinidad, respecto de la que no contiene PEO en su capa externa.

La muestra en relación QN:PEO de 50:50, corresponde a las mejores condiciones de fabricación del sistema estudiado dado que presentó menor diámetro promedio, más suave, con menor número de defectos, entrecruzada, térmicamente estables y buena entalpía y cristalinidad.

Bibliografía

- [1] A. Camacho, M. Zapata (2017), “¿Qué es un nanomaterial?”, *Revista de Física*, 54E:57.
- [2] V.P. Sharma, U. Sharma, M. Chattopadhyay, V.N. Shukla (2017), “Advance applications of nanomaterials: A review”, *Materials Today*, 5:6376.
- [3] X Chen et al. (2018), “Magnetic Nanofibers: Unique Properties, Fabrication Techniques, and Emerging Applications”, *Chemistry Select*, 3, 9127.
- [4] A. Barhouma, K. Pal, H. Rahier, H. Uludag, I. Soo Kim, M. Bechelany (2019), “Nanofibers as new-generation materials: From spinning and nano-spinning fabrication techniques to emerging applications”, *Applied Materials Today*, 17:1.
- [5] J. García Martínez, G. Abellán, A. Carrillo, N. Linares., “Nanomateriales para aplicaciones avanzadas.” En: *Actas del Seminario José Antonio García García 04-06 / Guillermo Rus (editor)*. Granada: Universidad de Granada (2006), ISBN 84-689-9177-5.
- [6] Kenry, C.T. Lim (2017), “Nanofiber technology: current status and emerging developments”, *Progress in Polymer Science*, 70:1.
- [7] J.E. Hullu, S.C. Sahu, A.W. Hayes (2015), “Nanotechnology: History and future”, *Sage J.*, 34:1318.
- [8] C.G. Lizarazo-Salcedo, E.E. González-Jiménez (2018), C.Y. Arias-Portela, J. Guarguati-Ariza, “Nanomateriales: un acercamiento a lo básico”, *Med. Secur. Trab.*, 64:109.
- [9] A.A. Elmetwally, M. El-Sakhawy, M.H. Elshakankery, M.H. Kasem (2017), “Technology of Nano-Fibers: Production Techniques and Properties - Critical Review,” *Journal of the Textile Association*, 78:5.
- [10] I. Alghoraibi, S. Al Omari (2018), “Different methods for nanofiber design and fabrication introduction,” *Handbook of Nanofibers*, Syria, Springer, 1 – 45.
- [11] “Principios de diseño cinemático aplicados a la reinterpretación del colector de fibras de la técnica de electrohilado”, U.E. Espinoza Nava. Tesis de Ingeniería. Facultad de Ingeniería, UNAM, 2016.
- [12] A. Ghaderpour, Z. Hoseinkhani, R. Yarani, S. Mohammadiani, F. Amiri, K. Mansouri (2021), “Altering the characterization of nanofibers by changing the electrospinning parameters and their application in tissue engineering, drug delivery, and gene delivery systems,” *Polymers for Advanced Technologies*, 32:1924.
- [13] F.E. Ahmed, B.S. Lalia, R. Hashaikh (2015), “A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications”, *Desalination*, 356:15.
- [14] L.M. Duque Sánchez, L. Rodríguez, M. López (2013), “Electrospinning: la era de las nanofibras”, *Revista Iberoamericana de Polimeros*, 14:10.
- [15] Y. Huang, J. Song, C. Yang, Y. Long, H. Wu (2019), “Scalable manufacturing and applications of nanofibers,” *Materials Today*, 28:98.
- [16] M.S. Islam, B.C. Ang, A. Andriyana, A.M. Afifi (2019), “A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications”, *SN Appl. Sci.*, 1, 1248:1.
- [17] O. Lastow, W. Balachandran (2006), “Numerical simulation of electrohydrodynamic (EHD) atomization”, *Journal of Electrostatics*, 64: 850.

- [18] X. Zhao, D. Wang, Y. Lin, Y. Sun, T. Ren T, J. Liang, M. Madou (2019), “Numerical simulation of coaxial electrohydrodynamic jet and printing nanoscale structures”. *Microsyst Technol* 25:4651.
- [19] G.C. Rutledge, S.V. Fridrikh (2007), “Formation of fibers by electrospinning”, *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 59:1384.
- [20] J. H. Hea (2020), “On the height of Taylor cone in electrospinning”, *Results in Physics*, 17:ID 103096.
- [21] A. Muxika, A. Etxabide, J. Uranga, P. Guerrero, K. de la Caba (2017), “Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 105:1358.
- [22] K. Zhao, W. Wang, Y. Yang, K. Wang, D.G. Yu (2019), “From Taylor cone to solid nanofiber in tri-axial electrospinning: Size relationships,” *Results in Physics*, 15:1, ID 102770.
- [23] Z. Shariatnia (2018), “Carboxymethyl chitosan: Properties and biomedical applications,” *International Journal of Biological Macromolecules*, 120:1406.
- [24] I. Aranaz et al. (2021), “Chitosan: An Overview of Its Properties and Applications,” *Polymers*, 13:1-27, ID 3256.
- [25] M. Hosseinnajad, S.M. Jafari (2016), “Evaluation of different factors affecting antimicrobial properties of chitosan,” *International Journal of Biological Macromolecules*, 85:467.
- [26] M. Salehi¹, D Sharafoddinzadeh, F. Mokhtari, M.S Esfandarani, S. Karami (2021), “Electrospun nanofibers for efficient adsorption of heavy metals from water and wastewater,” *Clean Technologies and Recycling*, 1:1.
- [27] A.A.A. Emara, M.A. Tawab, M.A. El-Ghamry, M.Z. Elsabeeb (2011), “Metal uptake by chitosan derivatives and structure studies of the polymer metal complexes”, *Carbohydrate Polymers*, 83:192.
- [28] A.A. D’souza, R. Shegokar (2016), “Polyethylene glycol (PEG): a versatile polymer for pharmaceutical applications” *Expert Opinion on Drug Delivery*, 13:1257.
- [29] N. Saadatkhah, A. Carillo Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G.S. Patience, J. Chaouki (2020), “Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98:34.
- [30] J. Colín Orozco, M. Zapata Torres, G. Rodríguez Gattorno, R. Pedroza Islas (2014), “Properties of poly(ethylene oxide)/whey protein isolate nanofibers prepared by electrospinning,” *Food Biophysics*, 10:134.
- [31] S. Lowe, N.M. O’Brien-Simpson, L.A. Connal (2015), “Antibiofouling polymer interfaces: poly(ethyleneglycol) and other promising candidates”, *Polymer Chemistry*, 6:198.
- [32] Z. Song, S.W. Chiang, X. Chu, H. Du, J. Li, L. Gan, C. Xu, Y. Yao, Y. He, B. Li, F. Kang (2017), “Effects of solvent on structures and properties of electrospun poly(ethylene oxide) nanofibers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 135:ID 45787.
- [33] V. Poursorkhabi, A.K. Mohanty, M. Misra, “Electrospinning of aqueous lignin/poly(ethylene oxide) complexes” (2015), *Journal of Applied Polymer Science*, 132:1.
- [34] N. Cebi, M.Z. Durak, O.S. Toker, O. Sagdic, M. Arici (2016), “An evaluation of Fourier transforms infrared spectroscopy method for the classification and discrimination of bovine, porcine and fish gelatins” *Food Chemistry*, 190:1109.
- [35] X. Hou, S. Lv, Z. Chen, F. Xiao (2018), “Applications of Fourier Transform Infrared Spectroscopy Technologies on Asphalt Materials”, *Measurement*, 121:304.
- [36] Y. Chen, C. Zou, M. Mastalerz, S. Hu, C. Gasaway, X. Tao (2015), “Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences—A Review,” *International Journal of Molecular Sciences*, 16: 30223 – 30250.

- [37] A.L. Eberle, S. Mikula, R. Schalek, J. Lichtman, M.L. Knothe Tate, D. Zeidler (2015), “High-resolution, high-throughput imaging with a multibeam scanning electron microscope”, *Journal of microscopy*, 259:114.
- [38] B.J. Inkson, “Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization” en *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Woodhead publishing, United Kingdom, 2016, pp. 17 – 43.
- [39] Q.V. Bach, W.H. Chen (2017), “Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): A state-of-the art review”, *Bioresource technology*, 246:88.
- [40] C. Leyva Porras, P. Cruz-Alcantar, V. Espinosa-Solís, E. Martínez-Guerra, C.I. Piñón-Balderrama, I. Compean-Martínez, M.Z. Saavedra-Leos (2019), “Application of differential scanning calorimetry (DSC) and modulated differential scanning calorimetry (MDSC) in food and drug industries”, *Polymers*, 12:1.
- [41] Q. Zheng, Y. Zhang, M. Montazerian, O. Gulbitten, J.C. Mauro, E.D. Zanotto, Y. Yue (2019), “Understanding glass through Differential Scanning Calorimetry”, *Chemical reviews*, 119: 7848.
- [42] Estudio morfológico y composicional de fibras coaxiales de quitosano y óxido de polietileno dopadas con Ce^{3+} , E. Tamariz-López, 2021, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [43] C. Cui, S. Sun, S. Wu, S. Chen, J. Ma, F. Zhou (2021), “Electrospun chitosan nanofibers for wound healing application”, *Engineered Regeneration*, 2:82.
- [44] L. Cao, F. Zhang, Q. Wang, X.Wu (2017), “Fabrication of chitosan/graphene oxide polymer nanofiber and its biocompatibility for cartilage tissue engineering,” *Materials Science and Engineering: C*, 79:697.
- [45] R.Y. Tsai, T.Y. Kuo, S.C. Hung, C.M. Lin, T.Y. Hsien, D.M. Wang, H.J. Hsieh (2015), “Use of gum arabic to improve the fabrication of chitosan–gelatin-based nanofibers for tissue engineering,” *Carbohydrate polymers*, 115:525.
- [46] M. P. Klein et al., “Chitosan crosslinked with genipin as support matrix for application in food process: Support characterization and β -d-galactosidase immobilization,” *ELSEVIER*, vol. *, n° *, pp. 184–190, 2016.
- [47] Q. Li, X. Wang, X. Lou, H. Yuan, H. Tu, B. Li, Y. Zhang “Genipin-crosslinked electrospun chitosan nanofibers: Determination of crosslinking conditions and evaluation of cytocompatibility,” *Carbohydrate polymers*, 130:166.
- [48] O. Pereao, C. Uche, P.S. Bublikov, C. Bode-Aluko, A. Rossouw, I.I. Vinogradov, A.N. Nechaev, B. Opeolu, L. Petrik (2021), “Chitosan/PEO nanofibers electrospun on metallized track-etched membranes: fabrication and characterization” *Materials Today Chemistry*, 20:1.
- [49] S. Yang, Z. Liu, Y. Liu, Y. Jiao (2014), “Effect of molecular weight on conformational changes of PEO: an infrared spectroscopic analysis”, *J. Mater. Sci.*, 50:1544.
- [50] L.S. Flores Hidalgo, “Fabricación por electrohilado de nanofibras coaxiales del sistema Celulosa-Óxido de Polietileno/Óxido de polietileno”, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México, 2023.
- [51] I. M. Garnica Palafox, F. M. Sánchez Arévalo (2016), “Influence of natural and synthetic crosslinking reagents on the structural and mechanical properties of chitosan-based hybrid hydrogels” *Carbohydrate Polymers*, 151:1073.

- [52] A. Zajac, J. Hanuza, M. Wandas, L. Dymińska (2015), "Determination of N-acetylation degree in chitosan using Raman spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 134:114.
- [53] M. Chunxia, A.I. Syed, Z. Yan (2015), "Competitive adsorption of Ag(I) and Cu(III) by tripolyphosphate crosslinked chitosan beads", *Appl Polymer Science*, 132:1.
- [54] L. Yu, D. Wang, H. Li, B. Liu, X. Wang, Y. Xu (2010), "Preparation and characterization of magnetic resin made from chitosan and cerium", *Journal of Ocean Univ. China (Oceanic and Coastal Sea Research)*, 9:185.
- [55] Y. Liu, Z. Cai, L. Sheng, M. Ma, Q. Xu, Y. Jin (2019), "Structure-property of crosslinked chitosan/silica composite films modified by genipin and glutaraldehyde under alkaline conditions," *Carbohydrate polymers*, 215:348.
- [57] S.V.G. Nista, J. Bettini, L.H. Innocentini-Mei (2015), "Coaxial nanofibers of chitosan–alginate–PEO polycomplex obtained by electrospinning," *Carbohydrate polymers*, 127:222.
- [58] A.F. Chamorro-Rengifo, N. Marcéli-Stefanes, J. Toigo, C. Mendes, D. Fretes-Argenta, M.E. Rosso-Dotto, M.C. Santos da Silva, R.J Nunes, T. Caon, A.L. Parize, Edson Minatti (2019), "PEO-chitosan nanofibers containing carboxymethyl-hexanoyl chitosan/dodecyl sulfate nanoparticles loaded with pyrazoline for skin cancer treatment", *European Polymer Journal*, 119:335.
- [59] J. Antoniou, F. Liu, H. Majeed, F. Zhong (2015), "Characterization of tara gum edible films incorporated with bulk chitosan and chitosan nanoparticles: A comparative study", *Food hydrocolloids*, 44:309.
- [60] J.J. Ahire, D.D. Robertson, A.J. van Reenen, L.M.T. Dicks (2017), "Polyethylene oxide (PEO)-hyaluronic acid (HA) nanofibers with kanamycin inhibits the growth of *Listeria monocytogenes*", *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 86:143.
- [61] M.A. Morsi, A. Rajeh, A.A. Al-Muntaser (2019), "Reinforcement of the optical, thermal and electrical properties of PEO based on MWCNTs/Au hybrid fillers: Nanodielectric materials for organoelectronic devices", *Composites Part B: Engineering*, 143: ID106957.
- [62] T. Liu, J. Wang, F. Chi, Z. Tan, L. Liu (2020), "Development and characterization of novel active chitosan films containing fennel and peppermint essential oils", *Coatings*, 10:ID936.
- [63] M.J. Moreno-Vásquez, E.L. Valenzuela-Buitimea, M. Plascencia-Jatomea, J.C. Encinas-Encinas, F. Rodríguez-Félix, S. Sánchez-Valdes, E.C. Rosas-Burgos, V.M. Ocaño-Higuera, A.Z. Graciano-Verdugo (2017) "Functionalization of chitosan by a free radical reaction: characterization, antioxidant and antibacterial potential", *Carbohydrate Polymers*, 115:117.
- [64] B. Silva de Farias, D.D. Rodrigues Grundmann, F. Zuchoski Rizzi, N.S. Santos Martins, T.R. Sant'Anna Cadaval Jr, L.A. de Almeida Pinto (2019), "Production of low molecular weight chitosan by acid and oxidative pathways: Effect on physicochemical properties," *Food research international*, 123:88.
- [65] I. Kohsari, Z. Shariatnia, S. Mahdi Pourmortazavi (2016), "Antibacterial electrospun chitosan-polyethylene oxide nanocomposite mats containing ZIF-8 nanoparticles", *International Journal of biological macromolecules*, 31:778.
- [66] Y. Liu, Z. Cai, L. Sheng, M. Ma, Q. Xu, Y. Jin (2019), "Structure-property of crosslinked chitosan/silica composite films modified by genipin and glutaraldehyde under alkaline conditions," *Carbohydrate polymers*, 215:348.

- [67] Behlul Koc, L. Akyuz, Y.S. Cakmak, I. Sargin, A.M. Salaberria, J. Labidi, S. Ilk, F.O. Cekic, I. Akata, M. Kaya (2020), “Production and characterization of chitosan-fungal extract films,” *Food Bioscience*, 35:ID100545.
- [68] A.R. Polu, H.W. Rhee, D.K. Kim (2015), “New solid polymer electrolytes (PEO20–LiTDI–SN) for lithium batteries: structural, thermal and ionic conductivity studies”, *Journal of materials science: materials in electronics*, 26:8548.
- [69] S. Dimida, C. Demitri, V.M. De Benedictis, F. Scalera, F. Gervaso, A. Sannino (2015), “Genipin-cross-linked chitosan-based hydrogels: Reaction kinetics and structure-related characteristics”, *Journal of applied polymer science*, 132:1.
- [70] “Estudio de la adsorción a mercurio, plomo y arsénico, de membranas de fibras coaxiales de quitosano y óxido de polietileno dopadas con cerio”, E. Tamariz-López, 2024, Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.