



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA**

**MAESTRÍA EN TECNOLOGÍAS EN MATERIALES
AVANZADOS**

Tesis

**Composites de quitosan: propiedades físicas y actividad
antibacterial para aplicaciones en textiles**

Que presenta

L.D.T. Mariana Díaz Plauchud

Para obtener el grado de Maestra en Ciencias

Asesores

Dra. María Judith Percino

Dr. Enrique Pérez Gutiérrez

Diciembre de 2025

ÍNDICE

RESUMEN DE TESIS	8
ANTECEDENTES	12
1.1 POLÍMEROS	14
1.2 POLÍMEROS EN TEXTILES.....	17
1.3 CHITOSAN	18
1.3.1 <i>Chitosan como antimicrobial</i>	19
1.3.2 <i>Composites de chitosan</i>	20
1.4 ÁCIDO POLILÁCTICO	24
1.5 FIBRAS Y PELÍCULAS CON ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA EN LA INDUSTRIA TEXTIL.....	24
OBJETIVOS.....	26
<i>General</i>	26
<i>Objetivos particulares</i>	26
2. METODOLOGIA.....	28
2.1 MATERIALES	28
2.2 EQUIPOS.....	28
2.3 MEDICIÓN DE VISCOSIDAD	29
2.4 PREPARACIÓN DE FIBRAS POR EL MÉTODO DE WET SPINNING	31
2.5 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS POR MÉTODO DE SPIN COATING.....	33
2.6 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS POR MÉTODO DE DOCTOR BLADE	34
2.7 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS	35
2.7.1 <i>Análisis morfológico por AFM</i>	35
2.7.2 <i>Propiedades mecánicas y elongación</i>	35
2.7.3 <i>Caracterización óptica</i>	36
2.7.4 <i>Medición del ángulo de contacto</i>	37
2.7.5 <i>Aplicación de las películas al textil</i>	38
3. RESULTADOS.....	40
3.1 CARACTERIZACIÓN POR FTIR.....	40
3.2 SOLUBILIDAD DE LAS DISOLUCIONES DE CS	41
3.3 VISCOSIDAD DE LAS DISOLUCIONES DE CS	43
3.4 CÁLCULO DEL PESO MOLECULAR DE CS	45
3.5 PREPARACIÓN DE FIBRAS	46
3.5.1 <i>Estudio de diferentes concentraciones de CS</i>	46
3.5.2 <i>Estudio del efecto de la boquilla en la fibra</i>	47
3.5.3 <i>Precipitación de fibras a pH básico</i>	48

3.6 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LAS FIBRAS POR AFM	50
3.7 COMPOSITES CS/PVA Y CS/PLA PARA LA FORMACIÓN DE FIBRAS.....	52
3.8 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS.....	53
3.8.1 Solubilidad de PLA y compuesto derivado de acrilonitrilo	53
3.9 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS POR EL MÉTODO DE SPINCOATING.....	55
3.10 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS POR EL MÉTODO DE DOCTOR BLADE	55
3.10.1 Películas monocapa.....	55
3.10.2 Películas multicapa.....	59
3.11 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS	61
3.11.1 Caracterizaciones físicas	61
Propiedades mecánicas y elongación.....	61
3.11.2 Caracterización óptica.....	63
Absorbancia.....	63
Fluorescencia.....	65
3.11.3 Liberación del dye.....	66
3.12 APLICACIÓN DE PELÍCULAS AL TEXTIL	68
TRABAJO A FUTURO.....	73
CONCLUSIONES.....	74
ANEXOS	76
MÉTODOS PARA EVALUAR TEXTILES.....	76

FIGURAS

FIGURA 1. A) ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA QUITINA B) ESTRUCTURA QUÍMICA DEL CHITOSAN [26]	19
FIGURA 2. ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA PREPARACIÓN DE ECTS, UN TIPO DE MATERIAL ELASTOMÉRICO AUTO-REPARABLE, RECICLABLE Y ANTIMICROBIANO. [28]	21
FIGURA 3. LAMINACIÓN CONTRA EL RODILLO DE CALANDRA: (1) RODILLO DE PRESIÓN (SQUEEZE ROLL), (2) TELA, Y (3) TELA RECUBIERTA [43].	26
FIGURA 4. ESTRUCTURA DE UN COMPUESTO DERIVADO DE ACRILONITRILO.	28
FIGURA 5. MAQUINA CNC USADA PARA EL DEPÓSITO DE PELÍCULAS	29
FIGURA 6. VISCOSÍMETRO UBBEHLDE UTILIZADO PARA DETERMINAR LA VISCOSIDAD DE LAS SOLUCIONES DE CS.....	30
FIGURA 7. A) ARREGLO EXPERIMENTAL DE LA TÉCNICA DE WETSPINNING CON INYECCIÓN DIRECTA DE LA SOLUCIÓN DE POLÍMERO EN LA SOLUCIÓN PARA PRECIPITAR. B) ADICIÓN DE LA SOLUCIÓN DE POLÍMERO EN LA SOLUCIÓN BÁSICA SIN SUMERGIR LA AGUJA DE INYECCIÓN.....	32
FIGURA 8. IMAGEN DE UNA PELÍCULA TRICAPA DE 5% PLA CON 5% DE CS ENTRE MORDAZAS DE DINAMÓMETRO.....	36
FIGURA 9. IMAGEN DE UNA PELÍCULA TRICAPA DE 5% PLA CON CSHMW-DERIVADO DE ACRILONITRILO EN AGUA DESTILADA PARA LA MEDICIÓN DE LA LIBERACIÓN DEL DYE.....	37
FIGURA 10. ÁNGULO DE CONTACTO DE AGUA TRIDESTILADA SOBRE TELA TAFETÁN DE ALGODÓN	38
FIGURA 11. IMAGEN DEL ARREGLO EXPERIMENTAL CON EL QUE SE ADHIRIERON LAS PELÍCULAS AL TEXTIL.	38
FIGURA 12. ESPECTRO IR DE CS EN FORMA DE POLVO [49,50]	40
FIGURA 13. ESPECTRO IR DE CS REPORTADO EN LA LITERATURA [51]	41
FIGURA 14. FOTOGRAFÍA DE LA FORMACIÓN DEL PRECIPITADO DE CS EN HCL.....	42
FIGURA 15. A) CUATERNIZACIÓN DE GRUPOS AMINO EN CADENAS DE CS QUE PERMITE LA SOLUBILIDAD DE LAS MISMAS. B) NEUTRALIZACIÓN Y PRECIPITACIÓN DE CADENAS CS.	43
FIGURA 16. PRECIPITADO EN FORMA DE GOTA	47
FIGURA 17. COMPARACIÓN DE FIBRAS OBTENIDAS CON DIFERENTE APLICADOR: A) FIBRA OBTENIDA UTILIZANDO COMO APLICADOR LA PUNTA DE PIPETA PASTEUR. B) FIBRA OBTENIDA UTILIZANDO COMO APLICADOR UNA AGUJA DE JERINGA DE INSULINA.	48
FIGURA 18. PROCESO DE FORMACIÓN DE FIBRAS DE CS EN: A) NH_4OH EN $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ Y B) SOLUCIÓN DE NaOH EN H_2O	49
FIGURA 20. CARACTERIZACIÓN AFM DE FIBRAS PRECIPITADAS EN SOLUCIÓN NaOH A) CON H_2O , B) $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ Y C) EtOH COMO DISOLVENTE.....	50
FIGURA 21. IMÁGENES DE AFM A DIFERENTES AMPLIFICACIONES DE UNA FIBRA PRECIPITADA EN SOLUCIÓN KOH CON $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ COMO DISOLVENTE.....	51
FIGURA 22. CARACTERIZACIÓN AFM DE FIBRAS PRECIPITADAS EN SOLUCIÓN NH_4OH : A) #5H A 50MM. B) #5H A 15.8MM. C) #5H A 4.7MM.	52

FIGURA 23. IMAGEN DEL PROCESO DE WETSPINNING, DE LA INYECCIÓN DE LA SOLUCIÓN PVA-CS EN UNA SOLUCIÓN DE NH ₄ OH.....	53
FIGURA 24. SOLUBILIDAD DE DERIVADO DE ACRILONITRILO.....	54
FIGURA 25. PELÍCULA DE CS AL 5% EN HAC AL 2%, OBTENIDA MEDIANTE EL MÉTODO DE SPIN COATING.....	55
FIGURA 26. IMAGEN AFM DE MORFOLOGÍA EN 50μM DE A) CS, B) CS-DERIVADO DE ACRILONITRILO	56
FIGURA 27. PELÍCULA PLA HOMOGÉNEA SOBRE SUSTRATO DE VIDRIO 3X20 CM.....	57
FIGURA 28. IMÁGENES DE AFM DE LA MORFOLOGÍA DE PELÍCULAS DE PLA EN 50μM DE A) 5%, B) 10% Y C) 20% PLA	58
FIGURA 29. APARIENCIA DE PELÍCULA MONOCAPA DE 20% PLA	58
FIGURA 30. IMÁGENES DE AFM DE UNA PELÍCULA DE PLA A) ANTES Y B) DESPUÉS DE SER SUMERGIDAS EN ETOH DURANTE 15 MINUTOS	59
FIGURA 31. APARIENCIA DE LAS PELÍCULAS BICAPA DE A) PLA/CS-DERIVADO DE ACRILONITRILO Y B) PLA/CS, C) PLA/CS-DERIVADO DE ACRILONITRILO, Y D) IMAGEN DE AFM REPRESENTATIVA DE LA MORFOLOGÍA DE ESTAS PELÍCULAS.	60
FIGURA 32. A) IMAGEN AFM REPRESENTATIVA DE LA MORFOLOGÍA DE LAS PELÍCULAS TRICAPA A 50 MM Y B) APARIENCIA DE LAS PELÍCULAS TRICAPA DE 5% PLA/CS-DERIVADO DE ACRILONITRILO	61
FIGURA 33. ESPECTRO DE ABSORBANCIA DE A) DERIVADO DE ACRILONITRILO Y B) CS EN SOLUCIÓN	64
FIGURA 34. ESPECTRO DE ABSORBANCIA PARA PELÍCULAS TRICAPA CON COMPUESTO DERIVADO DE ACRILONITRILO.....	64
FIGURA 35. ESPECTRO DE EMISIÓN DE FLUORESCENCIA DE PELÍCULAS TRICAPA CON COMPUESTO DERIVADO DE ACRILONITRILO.....	65
FIGURA 36. ESPECTROS DE EMISIÓN DE FLUORESCENCIA DE LOS COMPUESTOS DE LAS SOLUCIONES DE DERIVADO DE ACRILONITRILO (ARRIBA, IZQUIERDA), PLA (ARRIBA, DERECHA), CSHMw Y CSHMw-DERIVADO DE ACRILONITRILO (ABAJO, IZQUIERDA), CS Y CS-DERIVADO DE ACRILONITRILO (ABAJO, DERECHA) UTILIZADAS PARA LA PREPARACIÓN DE PELÍCULA TRICAPA.....	66
FIGURA 37. ESPECTRO DE ABSORBANCIA EN AGUA PARA PELÍCULA TRICAPA DE CS-DERIVADO DE ACRILONITRILO (IZQUIERDA) CSHMw-DERIVADO DE ACRILONITRILO (DERECHA)	67
FIGURA 38. LIBERACIÓN PROGRESIVA DEL DYE PARA PELÍCULAS TRICAPA DE CS-DERIVADO DE ACRILONITRILO (IZQUIERDA) CSHMw-DERIVADO DE ACRILONITRILO (DERECHA).	68
FIGURA 39. APARIENCIA DE LAS PELÍCULAS APLICADAS A UNA TELA COMPUESTA POR ALGODÓN. A) 5% PLA CS, B) 5% PLA CSHMw C) 7.5% PLA CS, D) 7.5% PLA CSHMw E) 10% PLA CS, F) 10% PLA CSHMw	69
FIGURA 40. APARIENCIA DE LAS PELÍCULAS APLICADAS A UNA TELA COMPUESTA POR NYLON 6. A) 5% PLA CS, B) 5% PLA CSHMw C) 7.5% PLA CS, D) 7.5% PLA CSHMw E) 10% PLA CS, F) 10% PLA CSHMw	70

TABLA

TABLA 1. DISOLUCIONES DE CS PREPARADAS PARA MEDIR VISCOSIDAD	30
TABLA 2. DISOLUCIONES PARA LA FORMACIÓN DE FIBRAS	32
TABLA 3. DISOLUCIONES PARA LA FORMACIÓN DE FIBRAS COMPOSITE DE CS CON PVA.	33
TABLA 4. SOLUCIONES PREPARADAS PARA LA APLICACIÓN DE PELÍCULAS CON EL MÉTODO DE SPIN COATING.	33
TABLA 5. SOLUCIONES PREPARADAS PARA LA APLICACIÓN DE PELÍCULAS CON EL MÉTODO DE DOCTOR BLADE.	34
TABLA 6. TIEMPOS DE FLUJO PARA LAS CONCENTRACIONES DE CS EN HAC AL 10% Y AL 90%	44
TABLA 7. VALORES DE VISCOSIDAD RELATIVA, ESPECÍFICA, REDUCIDA E INHERENTE OBTENIDAS PARA LAS DISOLUCIONES DE CS	44
TABLA 8. VALORES DE c/H_{ESP} VS $c^{1/2}$ PARA GRAFICAR Y OBTENER LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA DE SOLUCIONES DE CS CON HAC AL 10% Y 90%	45
TABLA 9. VISCOSIDADES INTRÍNSECAS Y PESOS MOLECULARES PROMEDIO POR VISCOSIDAD DE LOS CSS REPORTADOS [47].	46
TABLA 10. RESULTADOS DE SOLUBILIDAD DEL PLA.	54
TABLA 11. RESULTADOS DE SOLUBILIDAD DEL DERIVADO DE ACRILONITRILO.	54
TABLA 12. VALORES OBTENIDOS DE ESFUERZO DE ROTURA, FUERZA APLICADA, ESPESOR, ÁREA TRANSVERSAL Y ELONGACIÓN PARA LAS DISTINTAS PELÍCULAS TRICAPA.	62
TABLA 13. ÁNGULO DE CONTACTO PARA CADA TELA, PELÍCULA Y APLICACIÓN.	72

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a la Dra. Judith Percino por sus valiosas enseñanzas, su guía académica y su dedicación durante este proceso. Al Dr. Enrique Pérez por su apoyo invaluable, su disposición constante y su acompañamiento generoso que marcaron una diferencia en cada etapa de este trabajo.

También extiendo mi agradecimiento a la Dra. Fátima Beristain y a la Dra. Margarita Cerón por su ayuda, aportes y tiempo brindado. A todos los doctores de la Maestría en Tecnologías en Materiales Avanzados, gracias por su paciencia, compromiso y por acompañarme a lo largo de este camino de formación.

A mi familia, mi pilar constante, gracias por estar siempre presentes. En especial a mi mamá, por su apoyo incondicional, por enseñarme a perseverar, por darme fuerza en los momentos difíciles y por creer en mí siempre. Este logro es también suyo.

RESUMEN DE TESIS

En este trabajo, se estudió la preparación y caracterización de películas multicapa basadas en ácido poliláctico (PLA) y quitosan (CS), enfocadas en su aplicación como recubrimientos funcionales para textiles con potencial antimicrobiano y capacidad de liberación controlada. Inicialmente se exploró la formación de fibras de CS mediante precipitación en medios alcalinos (NaOH, KOH y NH₄OH) empleando como disolventes agua, etanol y mezclas de ambos. Aunque las fibras obtenidas con NH₄OH mostraron mejores propiedades mecánicas de forma cualitativa, su baja cohesión estructural limitó su aplicabilidad directa en textiles.

Frente a esta limitante, se redirigió el enfoque hacia la fabricación de películas tricapa mediante la técnica doctor blade, empleando PLA como refuerzo y CS como capa funcional central. Se evaluaron distintas concentraciones de PLA (5%, 7.5% y 10%) y dos tipos de CS: uno comercial de bajo peso molecular (~4 kDa) y otro de alto peso molecular (CSHM_w, 310–375 kDa). Además, se incorporó el compuesto fluorescente derivado de acrilonitrilo para estudiar el comportamiento óptico y su potencial como marcador funcional

Las películas se caracterizaron mediante FTIR, AFM, pruebas mecánicas adaptadas del estándar ASTM D5034 (Grab Test), mediciones ópticas de absorbancia y fluorescencia, y ensayos de liberación del dye. Se observó que las películas con mayor contenido de PLA y aquellas formuladas con CSHM_w presentaron mayor flexibilidad, aunque el esfuerzo de rotura se vio afectado por el espesor final. Las pruebas de fluorescencia confirmaron la integración funcional del compuesto derivado de acrilonitrilo sin alteración significativa de sus propiedades espectrales. Por su parte, el análisis de liberación en medio acuoso demostró una cinética sostenida, respaldando su viabilidad como sistema de liberación controlada.

Finalmente, las películas fueron aplicadas sobre textiles de algodón y nylon mediante una técnica de heat transfer. Se encontró mejor adhesión sobre algodón, atribuida a su mayor estructura fibrosa y energía superficial. En contraste, el nylon 6 presentó menor anclaje superficial, especialmente tras la manipulación. En conjunto, los resultados evidencian el potencial de las películas tricapa PLA/CS/PLA como recubrimientos funcionales ultradelgados para textiles, capaces de combinar propiedades mecánicas, ópticas y de liberación controlada mediante una estrategia de fabricación accesible y escalable.

ANTECEDENTES

El impacto ambiental causado por el uso excesivo de polímeros derivados del petróleo ha generado una necesidad urgente de buscar materiales alternativos, sostenibles y amigables con el entorno. En este contexto, los biopolímeros han cobrado gran relevancia en los últimos años, no solo por su biodegradabilidad y bajo impacto ambiental, sino también por su versatilidad y bajo costo de obtención [1]. A pesar de estas ventajas, su aplicación en ciertas industrias, como la textil, sigue presentando desafíos importantes. Por ejemplo, muchos de estos materiales tienen una resistencia mecánica limitada y son altamente solubles en agua, lo cual dificulta su procesamiento en forma de fibras e hilos y su uso en condiciones reales [2,3]. Por otro lado, dentro de esta industria, uno de los principales intereses es incorporar propiedades antimicrobianas en los textiles, ya que la humedad retenida durante su uso favorece el crecimiento de bacterias y hongos. Esta situación no solo afecta su durabilidad y apariencia, sino que también representa un riesgo potencial para la salud. Por ello, distintas investigaciones han explorado el uso de agentes antimicrobianos como la plata, óxidos metálicos y compuestos orgánicos funcionales, entre los cuales destaca el quitosano (CS). Este polímero natural, derivado de la quitina, es biodegradable, biocompatible y presenta propiedades antibacterianas, antivirales y antiácidas [2,4,5]. Además, ha demostrado alta compatibilidad en aplicaciones que involucran contacto con tejidos vivos, alimentos e incluso agua potable. Sin embargo, una de sus limitaciones más importantes es su baja resistencia mecánica, que ha motivado múltiples investigaciones orientadas a mejorar esta propiedad, por ejemplo, mezclándolo con otros polímeros como alcohol polivinílico, polietilenglicol, ácido poliláctico (PLA), o bien con materiales activos como compuestos fluorescentes [3,6–9]. El PLA es un polímero ampliamente utilizado en empaques biodegradables, posee buena transparencia, facilidad de procesamiento y propiedades mecánicas comparables con las de algunos plásticos convencionales [10,11]. La formación de composites de PLA con CS representa una alternativa que permitiría conjuntar la resistencia y estabilidad del PLA con la funcionalidad bioactiva del CS.

Para la obtención de textiles con propiedades específicas como suavidad, repelencia al agua, resistencia al fuego o actividad antimicrobiana, los acabados funcionales que modifican la superficie de hilos o telas ya formadas es una alternativa muy empleada. Los acabados

funcionales implican el recubrimiento (o coating) del textil mediante películas, por ejemplo, de polímero. Este tipo de tratamientos ha sido clave en el desarrollo de textiles técnicos e inteligentes, cada vez más demandados en aplicaciones como la medicina, el deporte o la industria alimentaria. Por lo tanto, la formación de composites ya sea en forma de fibra, o bien como recubrimiento en forma de película es una opción interesante para lograr textiles con propiedades antibacteriales a partir de biopolímeros.

1.1 Polímeros

Un polímero o macromolécula está constituido por un gran número de unidades repetitivas llamadas monómeros [1]. Estos materiales pueden clasificarse según diferentes criterios.

1) Según su origen, pueden ser naturales, sintéticos o semisintéticos. Los naturales se obtienen de materias primas renovables, por ejemplo, almidón, celulosa, azúcares; o bien, aceites vegetales, aceites de algas o polisacáridos [1,6]. Los sintéticos son elaborados a partir de derivados del petróleo o de compuestos de bajo peso molecular mediante procesos de polimerización; algunos ejemplos son polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliésteres, poliamidas (nylon), poliuretanos y acrílicos [1]. Y los semisintéticos que provienen de la modificación química de polímeros naturales, como el biopoliuretano obtenido por la funcionalización del acetato de celulosa con diisocianato de 1,6-hexametileno, el cual al mezclarse con aceite de resino generan adhesivos con propiedades similares a las de adhesivos comerciales para madera [7]. Bioelastómero obtenido a partir del copolímero estireno-butadieno y aceite epoxidado de soya con propiedades mecánicas comparables a las del copolímero dibloque de estireno-butadieno [5]. Poliisopropeno fabricado con ácido itacónico de origen biológico que se ha utilizado en llantas y materiales amortiguadores [8]. Elastómeros obtenidos a base de citratos que tienen aplicaciones biomédicas [8]; o bien en productos de higiene fabricados con fibras celulósicas a partir de recursos madereros [9].

2) Según su comportamiento físico o térmico, se dividen en termoplásticos, termoestables y elastómeros. Los termoplásticos son aquellos que se ablandan al calentarse y se endurecen al enfriarse de manera reversible, como el polietileno (PE), el polipropileno (PP) y el poliestireno (PS). Los termoestables, una vez moldeados y curados, no se ablandan con el calor, como las resinas epoxi, fenólicas y melamínicas. Los elastómeros se caracterizan por su capacidad de elongarse repetidamente hasta superar el doble de su longitud original, con mínima o ninguna deformación permanente; ejemplos incluyen poliisopreno, estireno-butadieno (SBR), policloropreno (neopreno) y siliconas [1,12].

3) Según su estructura, pueden ser lineales, ramificados o entrecruzados [1]. Los lineales son aquellos en los que las cadenas macromoleculares están dispuestas en forma recta, sin ramificaciones ni uniones cruzadas, tales como polietileno de alta densidad (HDPE), poliamidas (nylon) o polietilentereftalato (PET). Los ramificados presentan cadenas

principales con ramificaciones laterales, como el polietileno de baja densidad (LDPE) o el almidón. Los entrecruzados forman una red tridimensional mediante enlaces covalentes, como el caucho vulcanizado (poliisopreno con azufre), las resinas epoxi o las resinas fenólicas (baquelita).

4) Según los monómeros empleados, se distinguen los homopolímeros y los copolímeros [1]. Los homopolímeros están constituidos por la repetición de un solo tipo de monómero, tales como polietileno (PE), polipropileno (PP) o poliestireno (PS). Los copolímeros están formados por dos o más tipos de monómeros distintos, algunos ejemplos son el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), el estireno-butadieno (SBR) usado en neumáticos, o el nailon 6,6 (ácido adípico + hexametildiamina).

5) Según su método de síntesis, pueden ser de adición o de condensación [1]. En la polimerización por adición, los monómeros con dobles enlaces (generalmente vinílicos) se unen sin eliminar moléculas pequeñas, como en el caso del polietileno (PE) a partir de etileno, el polipropileno (PP) a partir de propileno, el poliestireno (PS) o el poliacrilonitrilo (PAN). En la polimerización por condensación, los monómeros se unen liberando moléculas pequeñas como agua, HCl o metanol; ejemplos son el nailon 6,6 (ácido adípico + hexametildiamina con liberación de agua), los poliésteres (ácido tereftálico + etilenglicol) y los poliuretanos (diisocianato + polioliol).

Los polímeros tienen aplicaciones diversas a nivel industrial, tecnológico o en áreas de la salud; o bien en tareas cotidianas tales como el envasado, como contenedores y en la vestimenta. Cada una de las aplicaciones están relacionadas con las propiedades fisicoquímicas del material, su método de síntesis, así como su procesamiento. Sin embargo, debido al uso tan extendido de estos materiales, existen algunas situaciones adversas que deben ser afrontadas tales como su fabricación a partir una fuente no renovable como lo es el petróleo o bien los problemas de contaminación por su uso excesivo en aplicaciones de un solo uso y la mala gestión de residuos plásticos [3,13].

Para abordar los problemas generados por el uso excesivo de polímeros sintéticos, se ha buscado el desarrollo y aplicación de polímeros naturales. Se ha comprobado que en la fabricación de biomateriales se genera sólo una tercera parte de las emisiones de CO₂ en comparación con la preparación de polímeros derivados de hidrocarburos [4]. Los biopolímeros tienen muchos atributos en comparación con polímeros derivados del petróleo

debido a sus propiedades biodegradables, y en muchos casos, bajo costo [5] y ofrecen alternativas viables que contribuyen a mejorar la huella de carbono, buscando reducir los impactos ambientales asociados con la producción y utilización de polímeros sintéticos [13]. Sin embargo, existen áreas donde su aplicación se ha visto limitada debido a problemas de procesamiento, un ejemplo es el área textil donde la formación de fibras es difícil debido a la baja resistencia mecánica [10], así como la alta solubilidad en agua [14]. Es por ello por lo que la formación u obtención de biopolímeros con aplicación textil es un tema de interés a nivel científico y tecnológico.

Existen diferentes estrategias para mejorar las propiedades de los polímeros (físicas, mecánicas, térmicas y químicas). La modificación química consiste en introducir nuevos grupos funcionales en la cadena para cambiar su reactividad o afinidad con otros materiales. El aumento de la longitud de la cadena polimérica (o peso molecular) mejora propiedades mecánicas como la resistencia y la tenacidad. La reticulación o ramificación forma enlaces entre cadenas, generando estructuras tridimensionales más rígidas y resistentes al calor. La mezcla de diferentes polímeros permite combinar propiedades de cada uno en un solo material, por ejemplo, resistencia y flexibilidad. Por otro lado, la incorporación de aditivos o plastificantes modifica la procesabilidad y flexibilidad del polímero, ajustando características como dureza, color o estabilidad frente a la degradación. Todas estas características permiten a un polímero poder formar fibras o películas. Se sabe que los polímeros tienen la capacidad de formar películas a partir de una disolución debido al proceso de entrelazamiento. El entrelazamiento se forma a partir de fuerzas de interacción de Van der Waals entre diferentes segmentos de cadenas (puntos de enlazamiento de cadenas). El entrelazamiento determina diferentes propiedades físicas de una disolución tales como la viscosidad, la difusión y su comportamiento reológico. Por ejemplo, una baja densidad de entrelazamiento implica una menor viscosidad en una disolución de polímero.

Existen diversos métodos para procesar polímeros en forma de fibras y películas. En el caso de las fibras, los más comunes son: melt spinning, donde el polímero se funde y se extruye a través de una hilera (spinneret) para formar filamentos continuos que posteriormente se enfrían y solidifican; wet spinning, en el cual el polímero se disuelve en un solvente adecuado y se extruye en un baño coagulante donde precipita en forma de fibras; dry spinning, similar al anterior, pero en este caso el disolvente se elimina por evaporación con aire caliente;

electrospinning, que emplea un campo eléctrico de alto voltaje aplicado a una solución o fundido polimérico para generar fibras ultrafinas o nanofibras; y gel spinning, donde el polímero se disuelve o dispersa en un gel, se extruye y posteriormente se estira para mejorar la orientación molecular y, con ello, sus propiedades. Para que estos procesos sean exitosos, los polímeros deben cumplir con ciertas características: tener un peso molecular adecuado para asegurar estabilidad mecánica, una viscosidad controlada que permita el flujo durante el procesamiento, un alto grado de orientación y cristalinidad, buena spinnability (cohesión y ausencia de impurezas que bloqueen la hilera), estabilidad térmica en el rango de hilado, así como suficiente elasticidad inicial que permita el estirado y la optimización de sus propiedades mecánicas.

Para la formación de películas poliméricas existen diversos métodos ampliamente utilizados. El casting consiste en preparar una solución del polímero en un solvente adecuado, verterla sobre una superficie plana (vidrio, Teflón o cajas Petri) y dejar evaporar el solvente para obtener la película. En el spin coating, se deposita una gota de la solución polimérica sobre un sustrato que gira a alta velocidad, logrando una capa delgada y uniforme. Con la técnica de cuchilla de arrastre (doctor blade o rod coater), la solución o dispersión polimérica se extiende sobre un sustrato mediante una cuchilla ajustada a una altura controlada. En la extrusión de película, el polímero fundido se hace pasar a través de una hilera plana o circular, formando películas planas o tubulares que pueden inflarse con aire. Para que estos métodos sean efectivos, los polímeros deben presentar un peso molecular adecuado (M_w) y viscosidad controlada, además de asegurar la formación de superficies continuas y uniformes, tener baja tendencia a la contracción o al curling (especialmente durante el secado), garantizar una adhesión o liberación controlada al sustrato, y permitir el control de transparencia, propiedades de barrera o permeabilidad, según la aplicación final.

1.2 Polímeros en textiles

Las fibras que más se utilizan hoy día en la industria textil son las fibras elastoméricas, tal como el elastano, que es una fibra compuesta de poliuretano (PU) empleada en la confección de prendas como ropa deportiva, trajes de baño, ropa interior y muchos otros tejidos elásticos [15]. Otras fibras son el poliéster (polietileno tereftalato, PET) que forma fibras resistentes, elásticas, que no se arruga fácilmente y debido a su hidrofobicidad presenta un rápido secado,

estas fibras se usan en ropa deportiva, camisas, trajes, tapicería, mezclas con algodón. La poliamida o nylon forma una fibra muy fuerte, ligera, elástica y resistente a la abrasión, que se usa en medias, ropa interior, ropa deportiva, paracaídas, lonas. Las fibras que se preparan con poliacrilonitrilo, suelen ser suaves y cálidas, similares a la lana y se usan para confeccionar suéteres, mantas, alfombras o ropa de invierno [16,17].

Debido al gran número de aplicaciones en la industria y con el fin de subsanar los problemas de contaminación que genera el uso de polímeros sintéticos, se han explorado algunas estrategias para generar fibras de manera sustentable. Por ejemplo, la creación de PU que no contengan isocianatos tóxicos, o su fabricación mediante a partir de materias primas provenientes fuentes naturales (biomasa) o el desarrollo de PUs reutilizables [11]. Algunos ejemplos de fibras sostenibles son: Las fibras Lyocell y Modal de la marca TENCEL™ son generadas utilizando procedimientos respetuosos con el medio ambiente, a partir de madera como materia prima natural proveniente de fuentes sostenibles [18]. Piñatex y Piñayarn utilizan principalmente fibras obtenidas de las hojas de la planta de piña, que se consideraban producto de desecho agrícola [19]. WOOCOA es una fibra biofabricada similar a la lana, hecha a partir de residuos de marihuana medicinal; higroscópica, térmica y antimicrobiana. El hilo es duradero, flexible, elástico y absorbe la humedad [20,21].

Una opción para la preparación de fibras textiles de forma sostenible es el uso de biopolímeros combinados con polímeros sintéticos, puesto que las fibras compuestas se destacan por su resistencia y ofrecen importantes posibilidades para el desarrollo de diferentes materiales de última generación que pueden ser flexibles además de presentar excelentes propiedades mecánicas [22,23]. Un biopolímero reportado para formar fibras compuestas es el Chitosan (CS) mezclado con PU que fortalece su resistencia mecánica a través de una reacción de reticulación en la cual se emplean varios tipos de agentes de reticulación bifuncionales [24].

1.3 Chitosan

El CS (Figura 1B), es un polisacárido natural presente en las paredes celulares de hongos, exoesqueletos de crustáceos, insectos y otros organismos marinos [25]. Es un derivado de la desacetilación parcial (perdida de grupos acetilo de las unidades de N-acetilglucosamina) de la quitina (Figura 1A), y contiene monómeros de glucosamina, específicamente unidades

repetitivas de 2-amino-2-deoxi-D-glucopiranososa y 2-acetilamino-2-deoxi-D-glucopiranososa [10]. Destacado por su naturaleza biofuncional y su excelente tolerancia por parte de los tejidos vivos, lo que lo posiciona como un material aplicable en diversos contextos, especialmente como recubrimiento comestible para extender la vida útil y preservar la calidad de alimentos frescos [26].

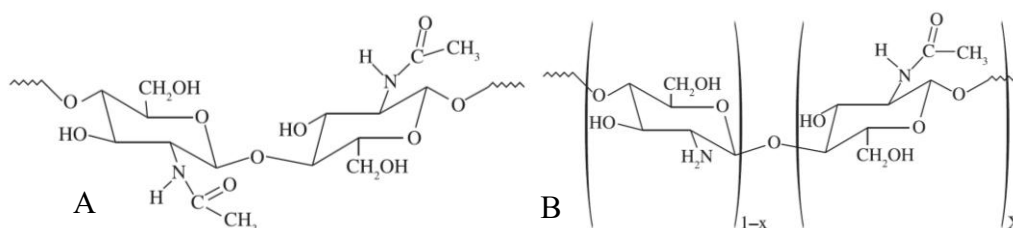


Figura 1. A) Estructura química de la quitina B) Estructura química del chitosan [26]

1.3.1 Chitosan como antimicrobial

El CS fue descubierto por primera vez en la mitad del siglo XVIII y destaca por su biocompatibilidad. La importancia de este biopolímero se muestra con la cantidad anual producida a nivel mundial de aproximadamente 40,000 toneladas a partir de residuos de productos marinos, mayormente producido en Japón [25]. El CS es biodegradable, renovable, presenta actividad biológica, antimicrobiana, antiviral, antiácidas, antiulcerosa y habilidad para formar complejos polielectrolitos aniónicos [10,25]. Su actividad antibacterial se fundamenta en la interacción electrostática entre los grupos amino cargados positivamente, y los componentes de la membrana celular cargados negativamente, dicha interacción logra perturbar la estructura de la membrana bacteriana, llevando a la muerte celular [25].

La actividad antimicrobiana de la quitina y CS contra organismos como algas, bacterias, levaduras y hongos ha sido ampliamente estudiada con interacciones tanto in vivo como in vitro. En dichos estudios el CS puede utilizarse en solución, película o materiales compuestos [26]. Por ejemplo, se han realizado estudios sobre *Bacillus cereus*, *E. coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella enterica*, *B. subtilis*, los resultados muestran una inhibición del crecimiento bacteriano [26].

Si bien el CS tiende a mostrar un efecto predominantemente bacteriostático al formar una capa superficial que actúa como disruptor de la membrana exterior, su eficacia es

generalmente mayor contra bacterias Gram-positivas debido a su pared celular más simple; sin embargo, esto puede depender del peso molecular del polímero. Por el contrario, la pared celular de las bacterias Gram-negativas, que posee una membrana externa de lipopolisacáridos (LPS) que actúa como una barrera de permeabilidad adicional, dificulta la acción del CS cuando presenta un alto peso molecular.[26]. Además, se ha confirmado que, a altas concentraciones, el CS tiende a formar un recubrimiento sobre las bacterias, el cual actúa esencialmente como un disruptor de membrana exterior más que como un material penetrante [26]. De forma similar a las bacterias, la actividad del CS contra hongos es fungistática (impide el crecimiento de hongos únicamente) en lugar de fungicida (mata los hongos vivos o alguna fracción de estos) y muestra un potencial para comunicar cambios reguladores tanto en el huésped como en el hongo. Se ha reportado que el CS es muy efectivo para inhibir la germinación de esporas, el alargamiento del tubo germinal y el crecimiento radial. La mayoría de los estudios se han realizado sobre levaduras y mohos asociados con descomposición de alimentos y plantas [26].

1.3.2 Composites de quitosan

La aplicación del CS se ve limitada por las propiedades mecánicas del polímero al formar fibras o películas, por lo que se ha investigado la formación de composites. Un composite es un material compuesto que resulta de la combinación de dos o más materiales macroscópicamente distintos e insolubles entre sí, que al unirse, generan un nuevo material con propiedades superiores a las de sus componentes individuales. Se han reportado composites polímero-cerámico para mejorar las propiedades mecánicas de los polímeros y composites polímero-metal para mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. El CS se ha mezclado con otros polímeros o aditivos para formar materiales compuestos o composites, permitiendo su uso como recubrimiento para inhibir el crecimiento microbiano en elastómeros con aplicaciones biomédicas, tal y como lo reportó Zeimaran et al. en el desarrollo de películas de poli(citrato de 1,8-octanediol) (POC) mezcladas con CS [27], donde el uso de POC incrementó significativamente la resistencia a la tracción y el módulo elástico de las películas, sin afectar de manera considerable la biocompatibilidad del biomaterial. Las mezclas de POC/CS favorecieron la adhesión y proliferación de fibroblastos dérmicos humanos, demostrando su potencial para una variedad de aplicaciones en ingeniería

de tejidos [27]. Por otro lado, Wu et al. también desarrollan un material flexible compuesto por caucho natural epoxidado y funcionalizado con furfurilamina, así como CS funcionalizado con furfuraldehído, obteniendo una estructura biomimética tridimensional (Figura 2) [28], con alta efectividad antimicrobiana contra bacterias Gram-positivas y Gram-negativas, con tasas de eliminación bacteriana superiores al 99% para *Staphylococcus aureus* y *Pseudomonas aeruginosa* [28].

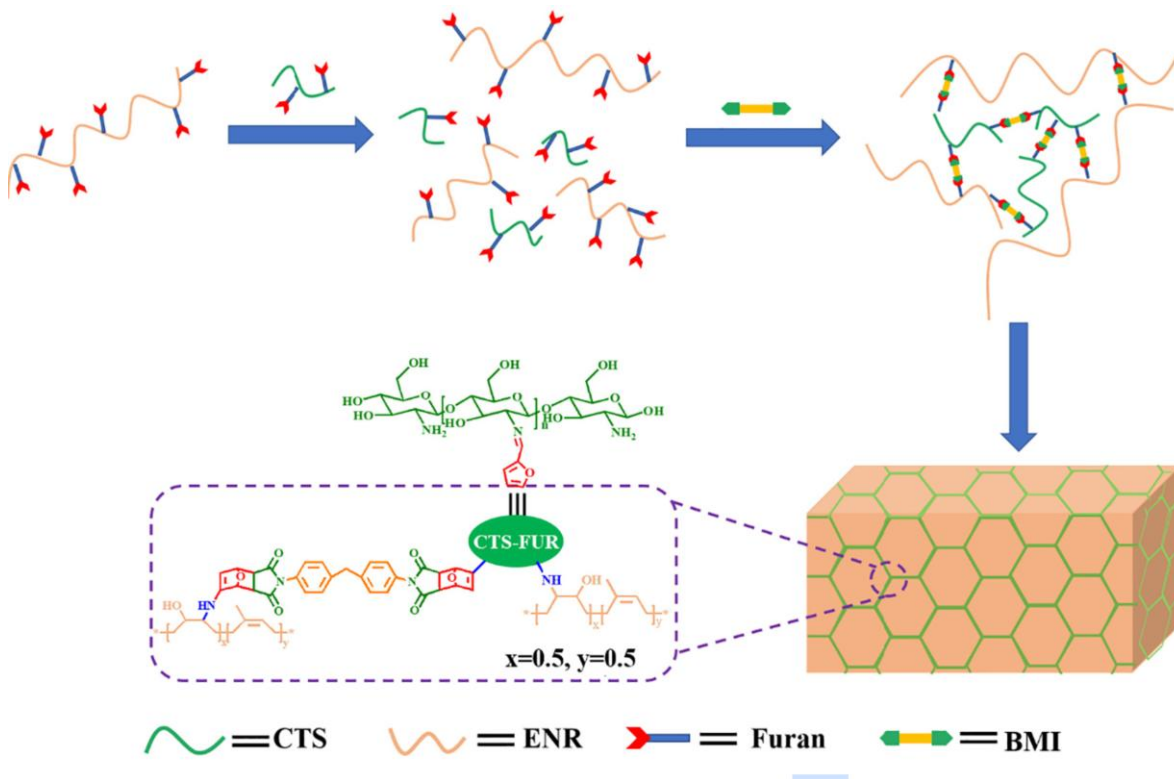


Figura 2. Ilustración esquemática de la preparación de ECTS, un tipo de material elastomérico auto-reparable, reciclable y antimicrobiano. [28]

Rapa et al. reportaron películas para empaquetamiento de alimentos preparadas a base de ácido poliláctico (PLA), citrato de tributilo *o*-acetilo y diferentes concentraciones de CS con buena actividad antifúngica contra *Aspergillus brasiliensis* ATCC 16404, *Penicillium corylophilum* CBMF1 y *Fusarium raminearum* G87. En cuanto a la actividad antimicrobiana, solo los biocompositos que contienen CS presentaron una reducción

significativa de *S. aureus* y *E. coli* en las superficies de contacto [29]. Otro ejemplo, es la preparación de películas para el embalaje de carne fresca de pollo picada almacenada a 4 °C, en el cual las películas activas lograron reducir la oxidación de la carne durante el almacenamiento en atmósfera anaeróbica modificada. Esta película fue a base de PLA con CS o una mezcla CS-caseinato enriquecida con aceite esencial de romero [30], de la cual se reportó su microestructura, permeabilidad al vapor de agua, propiedades mecánicas y capacidad antioxidante.

Los reportes mencionados destacan la biocompatibilidad y actividad antibacterial del CS; sin embargo, en todos los casos es necesario la adición de un polímero o aditivos que mejoren las propiedades mecánicas de las películas puras de CS. Uno de los polímeros más utilizados para mejorar las propiedades mecánicas del CS, es el PLA. El PLA por sí solo ha tenido gran aplicación como película de corta duración para el envasado de alimentos [31], debido a su transparencia, procesabilidad y propiedades mecánicas similares a las de polímeros como el polietileno y el polipropileno [32,33]. Debido a ello, la combinación de CS y PLA podría mejorar el uso de película a base de PLA, no solo como empaque, sino extender el uso de este tipo de películas a otras áreas. Sébastien et al., reportan un estudio sobre película compuesta de CS/PLA, utilizando PEG400 como plastificante. Estas películas depositadas por el método de casting demostraron una notable actividad inhibidora contra tres cepas de hongos, destacando su potencial para aplicaciones en empaques bioactivos [34]. En otro estudio, Bie et al., desarrollaron un material antimicrobiano de mezclas de PLA/almidón/CS mediante el proceso de extrusión. Este material exhibió propiedades antimicrobianas efectivas y duraderas contra *E. coli* y *S. aureus*, demostrando que la combinación de biopolímeros puede ofrecer una funcionalidad antimicrobiana sostenida [35]. Fiore et al., reportaron una película compuesta a base de PLA/CS/caseinato de sodio con aceite esencial de romero; la película fue fabricada mediante el método de Rod Coater. Este enfoque permitió obtener una película homogénea con propiedades funcionales avanzadas, aunque implicó el uso de múltiples componentes y pasos de procesamiento [30]. A pesar del potencial uso de películas PLA/CS, los métodos de fabricación actuales presentan desafíos significativos, principalmente debido a la incompatibilidad en la solubilidad de los polímeros, que exige el uso de diferentes solventes o procesos complejos.

El proceso a fibras de CS suele ser complicado debido a las propiedades mecánicas de éstas. Para mejorar estas propiedades se ha reportado la mezcla con otros polímeros o aditivos. Vega-Cázarez et al., reportó que cuando se hace un composite con PVA, la tenacidad y el módulo elástico de la fibra aumentan con la concentración, lo que mejora la resistencia y la flexibilidad de las fibras [36]. X. Zhu, et al., incluyó extractos de polifenoles naturales de taninos provenientes de agallas de la planta Zumaque mediante el proceso de solution-spinning [14]. Los autores encontraron que una fibra con un 10% de taninos mejora la resistencia a la tensión de las fibras en más del 40%, debido a la reticulación iónica entre el CS y los taninos. Además, reportan un aumento de 49% a 99.7 % en la actividad antibacteriana contra *Staphylococcus aureus*, así como fluorescencia con emisión en verde y rojo, para las fibras compuestas [14]. Las propiedades mecánicas pueden mejorarse también mediante la adición de aditivos, como epíclorhidrina, glutaraldehído, glicoxal y trifosfato de sodio (TPP) [14]. S. B. Kurt y N. Sahiner, han reportado la preparación de fibras a base de CS y PVA incorporando puntos cuánticos de carbono (CDots) para estudiar sus propiedades antibacterianas y fluorescentes [10]. Las fibras preparadas por electrohilado presentan actividad antibacteriana que aumenta en relación con la cantidad de CDots. La zona de inhibición de las fibras CS-PVA (9:1) aumentó de $1,8 \pm 0,2$ cm a $2,1 \pm 0,3$ cm y $2,9 \pm 0,4$ cm contra *E. coli* aumentando las cantidades de CDots de 2,9 mg y 5 mg. Además, observaron el mismo comportamiento contra *S. aureus* donde la zona de inhibición aumenta de $2,5 \pm 0,1$ cm a 3,2 y 3,5 cm duplicando las cantidades de CDots. En general, se han mezclado con CS compuestos orgánicos fluorescentes y se han preparado fibras, con el fin de estudiar la actividad antibacteriana [10,14,36]. La adición de compuestos fluorescentes puede conferir al composite nuevas propiedades ópticas y electrónicas, que ampliarían el espectro de aplicaciones del CS [37]. En un compuesto fluorescente, la absorción de luz genera una transición electrónica de un estado basal a un estado excitado. Tras un breve tiempo de vida, el electrón regresa a su estado basal emitiendo un fotón, proceso conocido como fluorescencia. Al respecto, el Grupo de Polímeros del Instituto de Ciencias ICUAP tiene una vasta experiencia en el diseño, síntesis y aplicación de compuestos orgánicos de bajo peso molecular que exhiben esta propiedad. El Grupo de Polímeros ha sintetizado compuestos fluorescentes derivados de acrilonitrilo con diferentes grupos funcionales tales como piridina, carbazol, dimetilamino, difenilamino, metoxi, entre otros [10,38]. La modificación

del grupo funcional permite sintonizar las propiedades optoelectrónicas de los compuestos sintetizados, y específicamente, la longitud de onda de fluorescencia, lo que resulta fundamental para aplicaciones como biosensores y sistemas de rastreo.

1.4 Ácido Poliláctico

El Ácido Poliláctico (PLA) es un biopolímero termoplástico que ha ganado una importancia significativa en la industria debido a su origen renovable, ya que se produce a partir de recursos como el almidón de maíz o la caña de azúcar, y a su característica de ser biodegradable [31]. En general, el PLA se utiliza ampliamente en diversas aplicaciones, destacando en el sector del envasado de alimentos (películas, botellas y envases de corta duración) y en la impresión 3D [32,33]. La elección del PLA en la formación de composites, especialmente con el CS, se justifica precisamente por su capacidad para mejorar las propiedades mecánicas del CS puro, como la resistencia a la tracción y el módulo elástico, que son limitantes para la aplicación de películas o fibras de CS. De esta manera, el PLA actúa como un refuerzo estructural, permitiendo que el material compuesto final combine la funcionalidad antimicrobiana y la biocompatibilidad del quitosano con la integridad estructural y la procesabilidad del PLA, ampliando así el espectro de uso de estos biocomposites a áreas como el envasado activo y la ingeniería de tejidos [34,35].

1.5 Fibras y películas con actividad antimicrobiana en la industria textil

La presencia y proliferación de microorganismos en fibras textiles usadas para la confección de prendas tiene efectos negativos para las mismas telas y para la salud de quien las usa. Es por ello por lo que el uso de fibras que presenten actividad antimicrobiana o antibacteriana es un área de gran interés científico e industrial. En los últimos años, los textiles antimicrobianos han avanzado rápidamente para su uso en diversas industrias más allá de la textil, por ejemplo, la farmacéutica, médica, de ingeniería, agrícola y alimentaria [39]. Alrededor de 100,000 y 30,000 toneladas de textiles antimicrobianos se produjeron a nivel mundial. Para la preparación de fibras antimicrobianas, las fibras tradicionales pueden mezclarse con materiales antimicrobianos. Por ejemplo, Silvercel combina la potente acción antimicrobiana de amplio espectro de una fibra de nailon recubierta de plata con las

propiedades mejoradas de gestión de exudados de las fibras de alginato [40]. Gracias a la liberación sostenida de iones de plata, Silvercel ha demostrado su eficacia in vitro contra 150 microorganismos aislados clínicamente, incluyendo cepas resistentes a los antibióticos. Además de plata, los agentes antibacterianos utilizados para preparar fibras con actividad antibacteriana incluyen compuestos de amonio cuaternario, triclosán, sales metálicas como plata, cobre, zinc y cobalto, y óxidos metálicos inorgánicos de tamaño nanométrico, como dióxido de titanio (TiO₂), óxido de zinc (ZnO) y óxido de cobre II (CuO) [41].

Sin embargo, la preparación de fibras que puedan presentar actividad antimicrobiana o antibacteriana sin la necesidad de agentes externos es un tema de interés; a este respecto, el CS es un candidato ideal para la preparación de fibras con aplicación en la industria textil. Sin embargo, el CS presenta limitaciones para la formación de fibras, por ejemplo, su alta electrostática, sus bajas propiedades mecánicas, su alto costo, imposibilidad de lavado, su baja elasticidad y suavidad; es por ello por lo que estas fibras suelen utilizarse con la ayuda de fibras secundarias en la industria textil [42].

Por otro lado, los acabados o recubrimientos son una alternativa para la fabricación de textiles con actividad antibacteriana. Los acabados textiles comprenden un conjunto de tratamientos aplicados sobre tejidos ya formados con el objetivo de mejorar sus propiedades funcionales, estéticas o de comportamiento frente a distintos agentes externos. Estos tratamientos pueden modificar la superficie textil para dotarla de características específicas como suavidad, repelencia al agua, resistencia al fuego, actividad antimicrobiana o mejoras mecánicas. Uno de los métodos más relevantes para aplicar acabados funcionales es el uso de recubrimientos (*coatings*). La técnica del *coating* consiste en aplicar un polímero sobre la superficie del tejido, y puede realizarse por distintos métodos, como recubrimiento por cuchilla (*knife coating*), calandrado, inmersión o aspersión, dependiendo de la viscosidad del compuesto, el tipo de tejido y la funcionalidad deseada [43]. Otra técnica utilizada para generar recubrimientos en textiles es el proceso de laminado y se refiere a la unión de películas poliméricas previamente formadas con el textil, mediante presión, calor o adhesivos. Ambos procesos permiten la fabricación de textiles impermeables, barrera, resistentes, ignífugos, o incluso con propiedades inteligentes.

Los polímeros más utilizados en estos recubrimientos incluyen cauchos, PU, PVC, acrílicos y más recientemente biopolímeros como el PLA o el CS, que ofrecen ventajas en términos

de sostenibilidad y funcionalidad bioactiva [44]. La elección del polímero, la formulación del recubrimiento, la naturaleza del sustrato textil y el método de aplicación influyen directamente en las propiedades finales del material recubierto [43]. A nivel industrial, el recubrimiento y laminación se realiza con el proceso de calandra que utiliza rodillos, comúnmente de goma y operado hidráulicamente. Este elemento proporciona la presión necesaria para asegurar la unión entre la película polimérica y la tela (Figura 3).

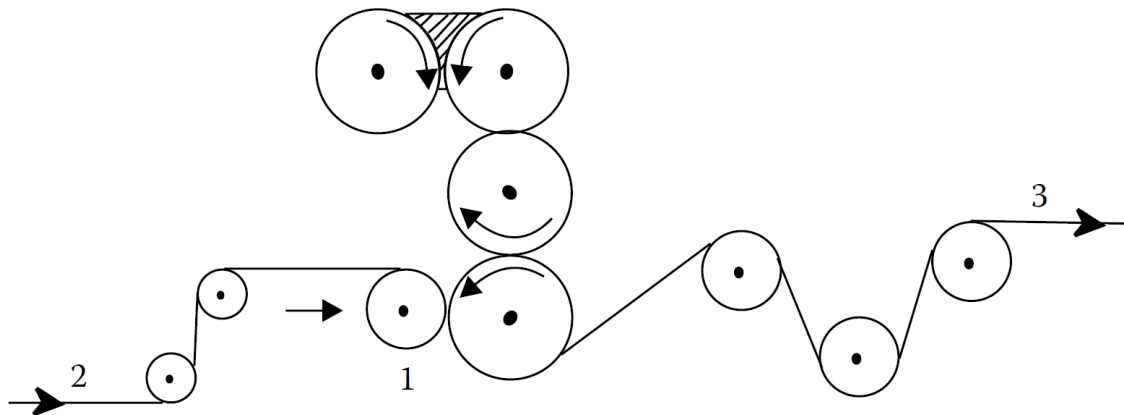


Figura 3. Laminación contra el rodillo de calandra: (1) rodillo de presión (squeeze roll), (2) tela, y (3) tela recubierta [43].

Objetivos

General

Desarrollar composites a base de CS, PLA y compuestos orgánicos fluorescentes en forma de fibras o películas; estudiar sus propiedades mecánicas para aplicaciones en textiles técnicos.

Objetivos particulares

a) Desarrollar y caracterizar fibras textiles a base de CS, analizando sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas.

- b) Estudiar el uso de PLA para la formación de composites con CS y los compuestos orgánicos fluorescentes.
- c) Desarrollar y caracterizar composites a base de CS y polímeros que mejoren su resistencia mecánica manteniendo sus propiedades antibacterianas y característica de biopolímero. Para ello se utilizará la formación de fibras y el depósito de películas capa por capa.

2. METODOLOGIA

2.1 Materiales

Los disolventes empleados en este trabajo fueron adquiridos de distintos proveedores. El ácido acético glacial (HAc), diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF), metanol, dimetilformamida (DMF) y hexano fueron suministrados por Karal S.A. de C.V. El ácido clorhídrico (HCl) y la acetona grado A.C.S. se obtuvieron de Reactivos Química Meyer, mientras que el etanol (EtOH) fue adquirido de Control Técnico y Representaciones (CTR Scientific). Por otro lado, el hidróxido de sodio (NaOH) fue proporcionado por Macron, y el hidróxido de potasio (KOH, ACS), el hidróxido de amonio (NH₄OH) y el tolueno, por Fermont.

El CS de bajo peso molecular (M_w 4 kDa) fue adquirido de la empresa Future Foods y CS de alto peso molecular de Sigma Aldrich (M_w 310-375 kDa). El ácido poliláctico (PLA) utilizado fue de grado comercial, los datos de M_w y pureza del material no fueron especificados por el fabricante. El PVA de Sigma Aldrich (M_w 130,000 CAS 81365). Como compuesto fluorescente se usó un compuesto derivado de acrilnitrilo, el Grupo de Polímeros tiene amplia experiencia en la síntesis de estos derivados [45] la estructura química de un compuesto derivado de acrilnitrilo se presenta en la Figura 4.

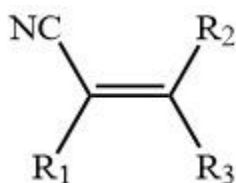


Figura 4. Estructura de un compuesto derivado de acrilnitrilo.

2.2 Equipos

Para las mediciones de FTIR, se utilizó un equipo Bruker Vertex 70. Las muestras fueron analizadas en el rango espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, empleando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR).

La fabricación de películas mediante la técnica de spin coating se realizó utilizando un spin-coater Laurell WS-400. Para la técnica de doctor blade, se empleó una máquina CNC desarrollada por el Grupo de Polímeros, mostrada en la Figura 5 [42].

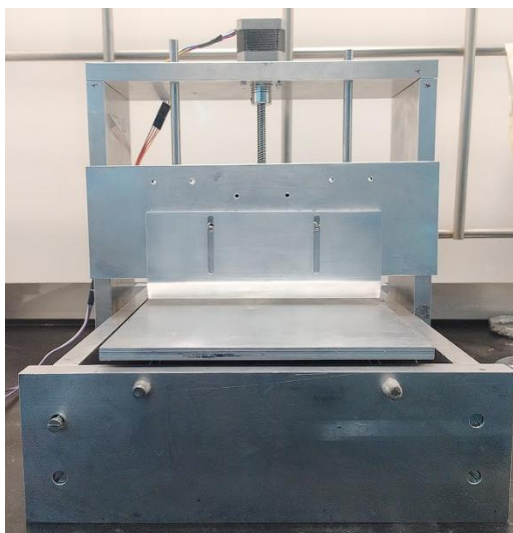


Figura 5. Máquina CNC usada para el depósito de películas

El análisis morfológico de las películas se llevó a cabo mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM) modelo Nanosurf EasyScan2. La medición del espesor de las películas retiradas del sustrato se llevó a cabo utilizando un medidor de espesores modelo AMES 12-0049.

2.3 Medición de viscosidad

En primer lugar, se realizaron ensayos para evaluar la solubilidad del CS en diversos disolventes orgánicos y ácidos. La primera prueba se hizo en una placa de observación y posteriormente, se realizaron pruebas en vasos de precipitado.

A continuación, para la medición de viscosidad se prepararon disoluciones de CS con ácido acético glacial (HAc) al 90% y 10% como disolvente. Las concentraciones de CS preparadas se describen en la Tabla 1. Cada solución se filtró antes de usarse debido a que parte del CS no fue completamente soluble, la diferencia en peso para la parte no soluble, se tomó en cuenta para la concentración final de las soluciones .

Tabla 1. Disoluciones de CS preparadas para medir viscosidad

Cantidad de CS % ***separar HAC y CS		Concentración final (g/ml)
HAC 10%	CS al 0.5% w/v	0.48
	CS al 1% w/v	0.97
	CS al 2% w/v	1.94
HAC 90%	CS al 0.5% w/v	0.49
	CS al 1% w/v	0.98
	CS al 1.5% w/v	1.47
	CS al 2% w/v	1.96

Para medir la viscosidad relativa y específica de soluciones de CS, se utilizó un viscosímetro Ubbelohde 1A462 marca SEV (Figura 6). Las mediciones se hicieron a temperatura y volumen constantes de 25°C y 12 ml. Cada medición se realizó cinco veces.

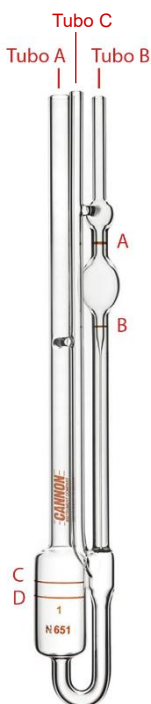


Figura 6. Viscosímetro Ubbelohde utilizado para determinar la viscosidad de las soluciones de CS

A partir de los tiempos de flujo medidos, se determinó la viscosidad relativa, específica, reducida, inherente e intrínseca, de acuerdo con las fórmulas siguientes:

$$\text{Viscosidad relativa } \eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad \text{ecu.1}$$

$$\text{Viscosidad específica } \eta_{esp} = \frac{t}{t_0} - 1 \quad \text{ecu.2}$$

$$\text{Viscosidad reducida } \eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{c} \quad \text{ecu.3}$$

$$\text{Viscosidad inherente } \eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{red}}{c} \quad \text{ecu.4}$$

$$\text{Viscosidad intrínseca } \frac{c}{\eta_{esp}} = \frac{1}{\eta_{int}} + \frac{c^{1/2}}{\eta_{int}} \quad \text{ecu.5}$$

donde t es tiempo de flujo de la disolución (s), t_0 es tiempo de fluj. o del disolvente puro (s) y c es concentración [46].

A partir de los valores c/η_{esp} vs $c^{1/2}$ de la ecuación de Fedors (ecu.5), se graficó para obtener $1/\eta_{int}$, y la viscosidad intrínseca [46].

Utilizando la ecuación de Mark-Houwink, la viscosidad intrínseca y las constantes $k= 9.5 \times 10^{-5} \text{ dm}^3/\text{g}$ y $\alpha = 0.75$ reportadas para el sistema CS-HAc [47], se calculó el peso molecular promedio (M_w) del CS, el cual no está reportado en la ficha técnica del compuesto. Para el cálculo del grado de desacetilación (DA) se emplearon los valores reportados por Czechowska-Biskup et al. [47].

2.4 Preparación de fibras por el método de wet spinning

Tomando en cuenta los datos obtenidos en el apartado 2.1, se prepararon disoluciones de CS y HAc con las condiciones que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Disoluciones para la formación de fibras

Disoluciones CS		
#	CS %	HAc %
1	4	10
2	6	10
3	10	10
4	5	2

Para la precipitación del CS y llevar a cabo la formación de fibra, se utilizaron soluciones de NaOH, KOH y NH₄OH a relaciones estequiométricas 4:1 con respecto al HAc, para cada base se utilizó como disolvente agua, etanol o una mezcla H₂O:EtOH 50:50 w/w.

La preparación de las fibras se llevó a cabo por el método de hilado húmedo o wetspinning, como se muestra en la Figura 7.

Para la inyección de la solución de CS en una solución coagulante, se utilizaron diferentes aplicadores para estudiar su efecto sobre las propiedades de la fibra. Se utilizó una punta de micropipeta de 200 μ l, una pipeta Pasteur y una aguja de insulina, que tienen diámetros aproximados de 0.5, 1 y 0.310 mm, respectivamente.

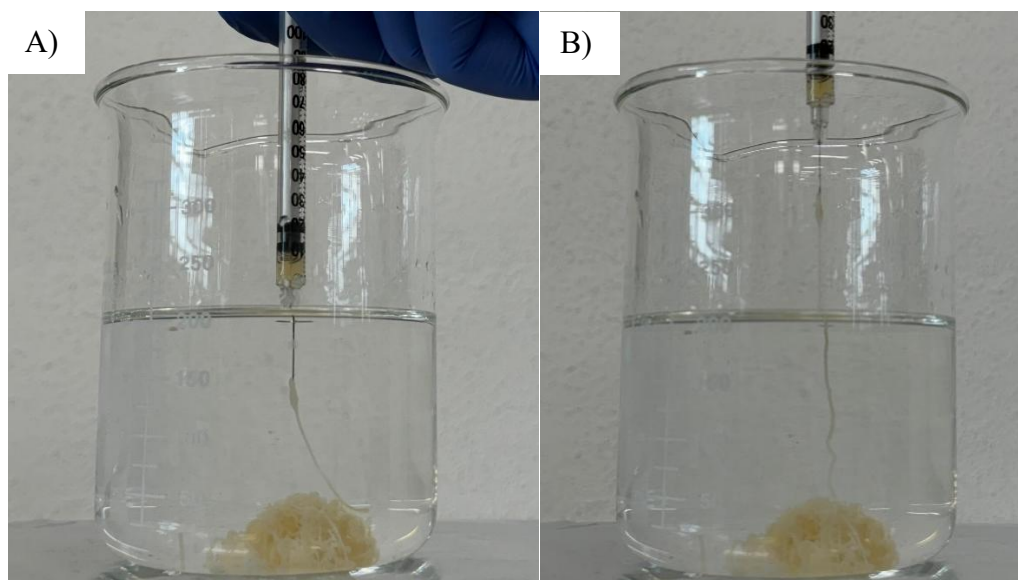


Figura 7. A) Arreglo experimental de la técnica de wetspinning con inyección directa de la solución de polímero en la solución para precipitar. B) Adición de la solución de polímero en la solución básica sin sumergir la aguja de inyección.

Con los resultados obtenidos y en busca de obtener fibras con mejores propiedades mecánicas y facilidad en su manejo se prepararon composites de CS con PVA; se prepararon soluciones de cada polímero en el disolvente adecuado como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Disoluciones para la formación de fibras composite de CS con PVA.

Disolución	Concentración (%)
PVA en H ₂ O (w/v)	20
CS en HAc al 2% (w/v)	5
PVA:CS (v/v)	5:95, 10:90 y 15:85

2.5 Preparación de películas por método de spin coating

Se seleccionó el PLA para la formación de películas multicapa PLA/CS debido a este polímero no es soluble en H₂O y HAc. Esta propiedad garantiza que no ocurra un daño en la película ya depositada al llevar a cabo el depósito subsecuente de películas de PLA y CS. Se llevó a cabo el depósito de películas monocapa de CS y PLA por el método de spin coating a partir las soluciones que se presentan en la Tabla 4. Como sustratos se utilizaron placas de vidrio de 2.5 x 2.5 cm, los cuales fueron previamente sometidos a un proceso de limpieza, tallando los sustratos con algodón y EtOH, sobre los que posteriormente se depositaron las soluciones. La velocidad de rotación fue de 2000 rpm durante 60 segundos.

Tabla 4. Soluciones preparadas para la aplicación de películas con el método de spin coating.

Solución	
I	5% PLA en DCM
II	10% PLA en DCM
III	20% PLA en DCM
IV	5% CS en HAc al 2%

2.6 Preparación de películas por método de doctor blade

Se empleó el método de doctor blade para la preparación de películas de PLA, CS, PLA/CS y por el método multicapa PLA/CS, así como CS con compuesto fluorescente (derivado de acrilonitrilo, Figura 4). Se emplearon sustratos de vidrio, ya que permiten obtener una película homogénea, la cual puede retirarse del sustrato y usarse para las diversas caracterizaciones, y permite también, utilizar el proceso de laminado para la aplicación sobre distintos textiles. Los porcentajes para la preparación de las soluciones se describen en la Tabla 5. En el caso de las soluciones para PLA, el disolvente fue diclorometano (DCM) y ácido acético (HAc) al 2% para CS. A la solución de CS se adicionó etanol en la relación 1:0.5.

Para el caso de composite CS-derivado de acrilonitrilo, la solución con el compuesto fluorescente derivado de acrilonitrilo, fue preparada con EtOH utilizando 5 mg/ml.

Tabla 5. Soluciones preparadas para la aplicación de películas con el método de doctor blade.

Solución	
I	5% PLA
II	10% PLA
III	20% PLA
IV	5% CS 1:0.5 EtOH
V	5% CS 1:0.5 EtOH-derivado de acrilonitrilo

Las películas de CS y PLA se depositaron con el equipo doctor blade mostrado en la Figura 5, la separación aplicador sustrato se fijó en 0.1 mm; la velocidad de aplicación fue 350 y 600 mm/s mientras que la temperatura de aplicación fue 75 °C y temperatura ambiente para CS y PLA, respectivamente. Se utilizaron sustratos de 2.5x7 y 3x20cm previamente limpiados con EtOH, para los sustratos de 2.5x7 cm se utilizan 200 µl mientras que para los sustratos de 3x20 se utilizaron 600 y 1000 µl para CS y PLA, respectivamente. Cada experimento se realizó por triplicado en el sustrato de 2.5 x 7 cm y para los sustratos de 3 x 20 cm, únicamente se hizo en duplicado.

2.7 Caracterización de películas

2.7.1 Análisis morfológico por AFM

Para analizar la morfología, la rugosidad media de las muestras y el espesor, se adquirieron imágenes en escalas de 50x50 μm hasta 110x110 μm en áreas representativas de las diferentes películas depositadas.

2.7.2 Propiedades mecánicas y elongación

Para evaluar las propiedades mecánicas de las películas, se adaptó el método ASTM D5034 (Grab Test), prueba comúnmente utilizada en la industria textil para medir la fuerza que puede soportar un material antes de romperse, así como su elongación. Este método simula condiciones reales de uso, donde las telas o películas están sometidas a tensiones localizadas. Como se puede ver en la Figura 8, se cortaron muestras rectangulares de aproximadamente 25 x ~21 mm, con un espesor entre 2 y 3 μm , y debido a la delgadez y fragilidad de las películas, se colocó cinta mágica en los extremos para facilitar su sujeción sin dañarlas. Luego, se aplicó peso progresivo sobre la mordaza inferior hasta que la película rompió. Los resultados se registraron inicialmente en gramos y después se convirtieron a Newtons, para calcular el esfuerzo de rotura (σ), es decir, la cantidad de fuerza que puede soportar cada unidad de área de la película. Para esto, se usó la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

donde F es la fuerza máxima aplicada y A el área de la sección transversal, obtenida multiplicando el espesor por el ancho de cada muestra. Este enfoque permitió comparar de forma clara el comportamiento mecánico de las distintas formulaciones y concentraciones utilizadas en el estudio.



Figura 8. Imagen de una película tricapa de 5% PLA con 5% de CS entre mordazas de dinamómetro

2.7.3 Caracterización óptica

Se realizó la caracterización óptica mediante medición de absorbancia en dos películas tricapa con el compuesto fluorescente derivado de acrilonitrilo: una con CSHMw y otra con CS de más bajo M_w . Se utilizó un espectrofotómetro Ocean Optics QEPro acoplado mediante fibras ópticas, la luz proveniente de la fuente atraviesa la muestra y es colectada por una segunda fibra óptica conectada al espectrofotómetro. Este sistema, a su vez, está vinculado a una computadora, desde donde se controló la adquisición y el análisis de datos.

Para la medición de fluorescencia, las muestras se depositaron directamente sobre portaobjetos de microscopio. Se utilizó un láser de luz azul (405 nm) como fuente de excitación. Se usó un filtro óptico para luz azul, cuya función fue bloquear la radiación de excitación y permitir únicamente el paso de la fluorescencia emitida. A continuación, se posicionó una fibra óptica alineada con la muestra, conectada al espectrofotómetro Ocean Optics QEPro, el cual se encontraba vinculado a una computadora para la adquisición y análisis de los espectros. El arreglo experimental se implementó en un cuarto oscuro con el objetivo de eliminar interferencias externas de luz y mejorar la sensibilidad de detección. Se

midieron las señales de fluorescencia de las siguientes soluciones: compuesto fluorescente derivado de acrilonitrilo, 1.3% CSHMw al 10% HAc con y sin derivado de acrilonitrilo, 5% CS al 2% HAc con y sin derivado de acrilonitrilo, y 5% PLA en DCM.

Se evaluó la liberación del compuesto fluorescente derivado de acrilonitrilo a partir de películas tricapa elaboradas con 5% de PLA, combinadas con CS y CSHMw. Para ello, se sumergió un fragmento de 1 x 1 cm de cada película en 7 mL de agua destilada, como se muestra en la Figura 9, y se realizaron mediciones de absorbancia de la solución cada 10 minutos con el fin de monitorear la liberación del compuesto al medio acuoso.



Figura 9. Imagen de una película tricapa de 5% PLA con CSHMw-derivado de acrilonitrilo en agua destilada para la medición de la liberación del dye.

2.7.4 Medición del ángulo de contacto

Para medir el ángulo de contacto [48], se montó un arreglo experimental que consiste en una cámara de iPhone 15 Pro Max colocada frente a una plancha metálica donde se colocan los sustratos a temperatura ambiente. Se colocaron dos gotas de 20 μ L de agua tridestilada en diferentes áreas de las telas propuestas y de las películas tricapa aplicadas a los textiles. Las fotografías obtenidas fueron tratadas con software Adobe como se muestra en la Figura 10.

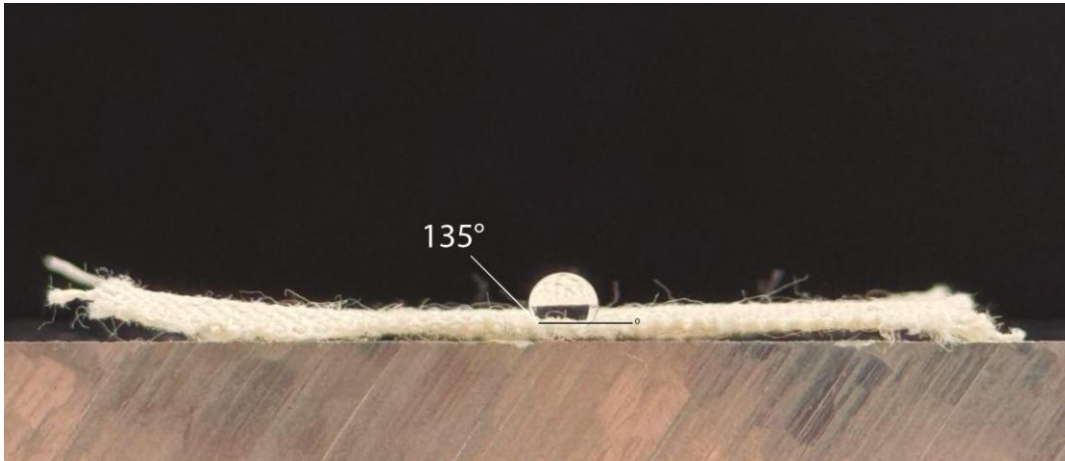


Figura 10. Angulo de contacto de agua tridestilada sobre tela tafetán de algodón

2.7.5 Aplicación de las películas al textil

Se aplicaron las películas tricapa PLA/CS/PLA a los textiles por medio de una prensa, de forma similar al proceso industrial de laminación; a la que se le incluyeron dos planchas que se precalentaron en una parrilla ThermoScientific a 150° por 30 min, para posteriormente presionar el textil y la película durante 10 segundos en un arreglo experimental como el que se muestra en la Figura 11.



Figura 11. Imagen del arreglo experimental con el que se adhirieron las películas al textil.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterización por FTIR

En la Figura 12 se presenta el espectro de IR del CS utilizado en este estudio, así como la asignación de las principales señales que corresponden a los grupos funcionales presentes en este polímero. La banda a 3619 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento del grupo amino ($-\text{NH}_2$), mientras que las bandas entre 3222 y 3406 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo ($-\text{OH}$). Por su parte, las señales en 2895 y 2846 cm^{-1} se asocian al estiramiento del grupo metileno ($-\text{CH}_2$). La banda observada a 1656 cm^{-1} está relacionada con el estiramiento del grupo carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) de la funcionalidad amida I. Por su parte, las señales a 1425 y 1373 cm^{-1} se asignan a deformaciones de los grupos metileno ($-\text{CH}_2$), metino ($-\text{CH}$) y metilo ($-\text{CH}_3$). En la zona de huella digital, se destaca la presencia de una banda a 1157 cm^{-1} relacionada con vibraciones del grupo hidroxilo ($\text{C}-\text{O}$), y otra a 1067 cm^{-1} atribuida al estiramiento del puente éter ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$), característico de la estructura del CS.

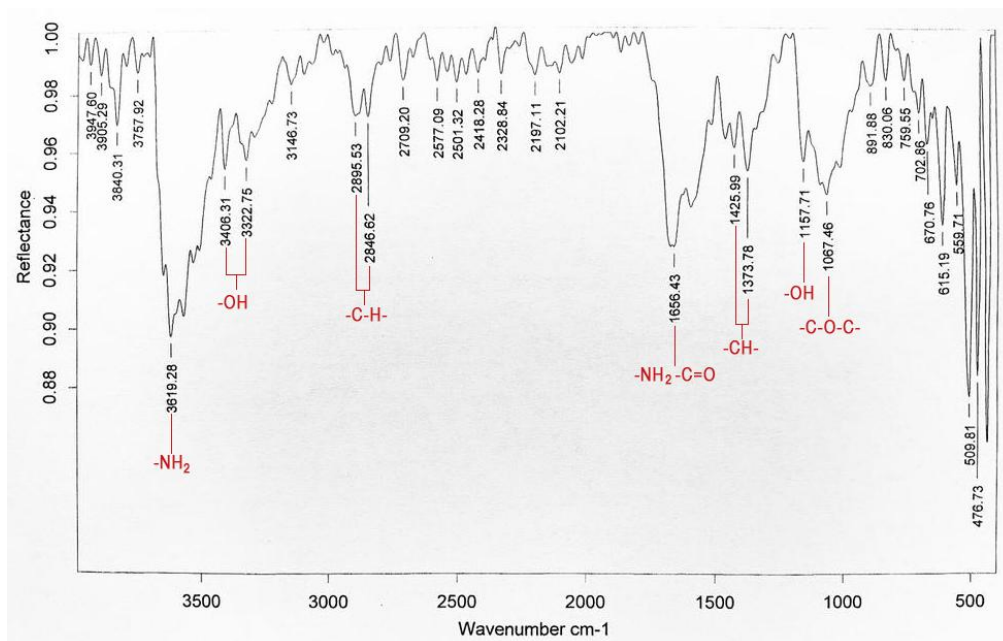


Figura 12. Espectro IR de CS en forma de polvo [49,50]

La presencia de picos muy definidos en lugar de bandas anchas en el espectro FTIR obtenido sugiere que la muestra analizada corresponde a un oligómero, más que a un polímero de alto M_w [49,51]. Al comparar este espectro con el reportado en la literatura (Figura 13), se observa concordancia. La banda a 3437 cm^{-1} atribuida a $-\text{NH}_2$ y $-\text{OH}$ en el espectro de referencia es cercana a la observada en la muestra analizada, aunque ligeramente desplazada posiblemente por diferencias en grado de acetilación. La señal a 2883 cm^{-1} también concuerda con las bandas correspondientes a enlaces $-\text{CH}$. Asimismo, la banda en 1647 cm^{-1} reportada en la literatura, se asocia al grupo carbonilo. Las señales a 1417 y 1377 cm^{-1} también muestran buena correspondencia con las bandas asociadas a deformaciones del grupo $-\text{CH}_2$. La banda en 1157 cm^{-1} coincide con la reportada en 1159 cm^{-1} para el grupo $-\text{CO}$.

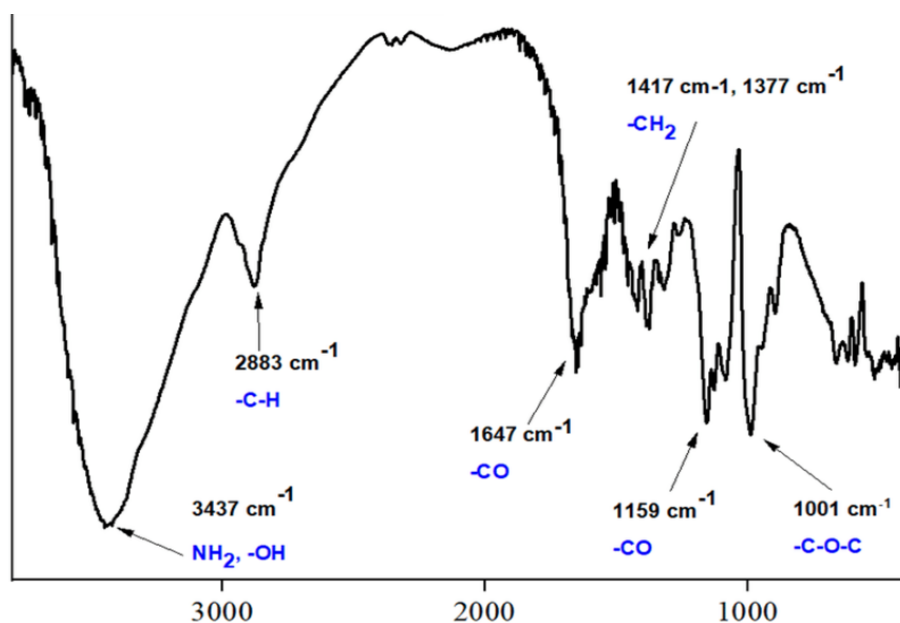


Figura 13. Espectro IR de CS reportado en la literatura [51]

3.2 Solubilidad de las disoluciones de CS

Previo a la medición de viscosidad, se llevaron a cabo pruebas para evaluar la solubilidad del CS en diversos disolventes orgánicos y ácidos. Se observó que el CS es insoluble en disolventes orgánicos y es soluble únicamente en HAc y ácido clorhídrico (HCl). A pesar de que el CS es soluble en HAc y en HCl, se observó que después de un tiempo, en HCl se forma un precipitado (Figura 14). Asimismo, se encontró que el CS de bajo peso molecular se

disolvía en HAc al 2%, 5%, 10% y 90%, en todos los casos fue completamente soluble. Por otro lado, para el CSHMw únicamente fue soluble en porcentajes de HAc mayores al 10%, e incluso las soluciones debieron ser filtradas para eliminar agregados no solubles. Lo anterior es similar a diversos reportes que señalan la solubilidad del CS principalmente en medio ácido [36,52,53].

Los resultados de las pruebas de solubilidad indicaron que el mejor disolvente para la preparación de composites de CS, es el HAc, con el cual se realizaron soluciones para la preparación de fibras y posteriormente películas.

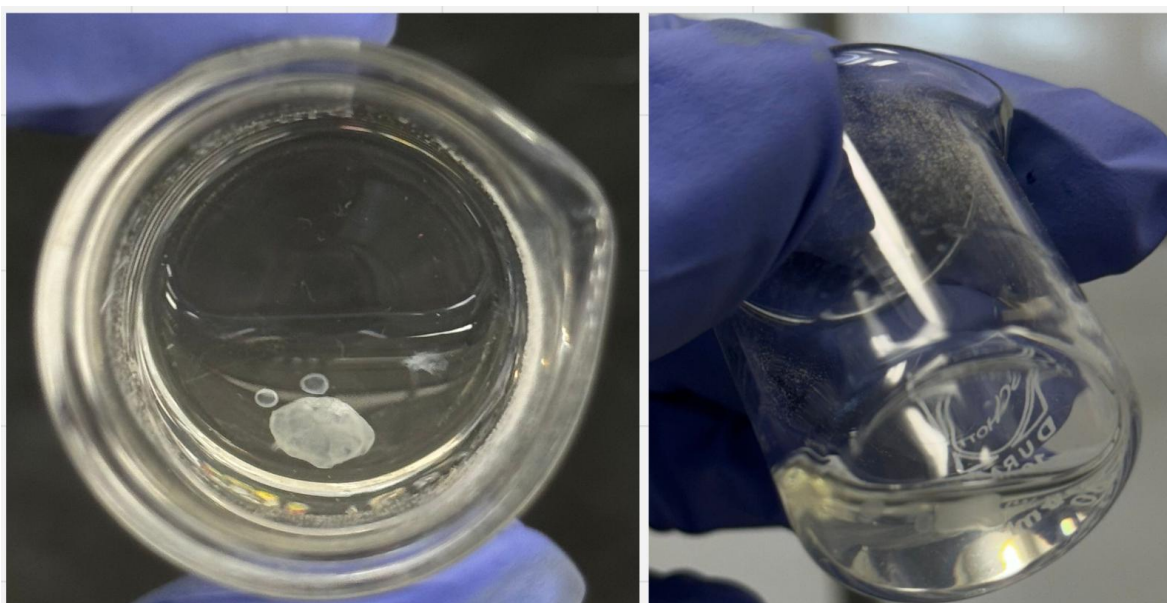


Figura 14. Fotografía de la formación del precipitado de CS en HCl

Se ha reportado que, el proceso de solvatación de CS en ácidos ocurre debido a la cuaternización de los grupos amino primarios ($-\text{NH}_2$) en las unidades de glucosamina. En medio ácido (HAc), esas aminos se protonan ($-\text{NH}_2 \rightarrow -\text{NH}_3^+$), la protonación convierte el polímero parcialmente cristalino e insoluble en un polímero cargado que puede dispersarse y solvatare por interacción electrostática y formación de puentes de hidrógeno con las moléculas de agua y con los iones acetato. La solvatación implica desenrollamiento y separación de cadenas mediado por interacción soluto-solvente (agua/acetato), reduciendo la agregación y permitiendo obtener una solución viscosa de CS [54,55].

A su vez, para la precipitación de CS, iones hidroxilo (OH^-) de una solución de NaOH, KOH o NH_4OH retiran el H^+ del ion amonio de las cadenas de CS formando una molécula de H_2O , una sal como acetato de amonio, así como el grupo amina en las cadenas poliméricas. Con ello, el polímero pierde la solubilidad en agua y precipita permitiendo su recuperación como un sólido [56] (Figura 15).

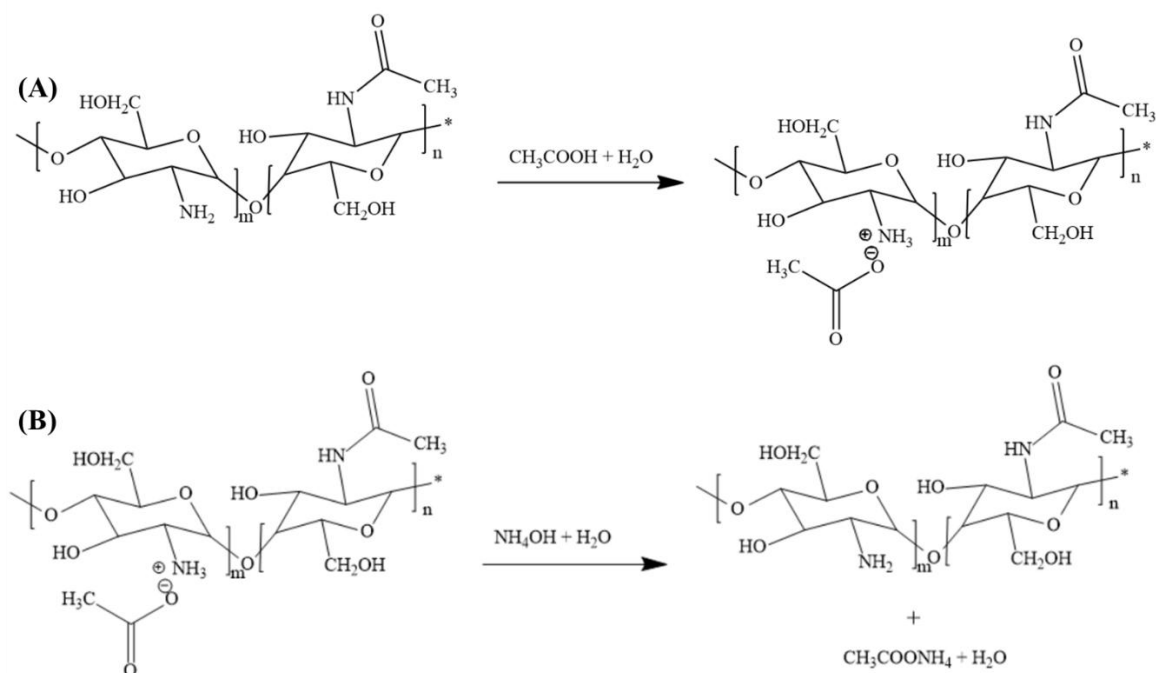


Figura 15. A) Cuaternización de grupos amino en cadenas de CS que permite la solubilidad de las mismas. B) Neutralización y precipitación de cadenas CS.

3.3 Viscosidad de las disoluciones de CS

Los tiempos de flujo en el viscosímetro Ubbelohde utilizado para el cálculo de la viscosidad relativa se muestran en la Tabla 6. Para la viscosidad relativa, específica y reducida, su valor aumenta conforme aumenta la concentración de CS, lo cual es el comportamiento esperado para un polímero (Tabla 7). A su vez, la viscosidad inherente se reduce ya que de acuerdo con la ecu.4 (página 26, sección: metodología), y el valor de esta concentración es inversamente proporcional a la concentración del polímero, comportamiento que se observó en la regresión lineal de las mismas.

Una viscosidad adecuada permite el flujo de la solución de polímero a través de la boquilla de un aplicador para la formación de fibras, o bien la adhesión sobre un sustrato para la formación de películas.

Tabla 6. Tiempos de flujo para las concentraciones de CS en HAc al 10% y al 90%

Tiempo de flujo (minutos)							
HAc % v/v	10%			90%			
CS % w/v	2%	1%	0.5%	2%	1.5%	1%	0.5%
Medición 1	25:48.85	09:59.35	05:32.62	33:41.00	20:22.12	12:10.10	07:00.66
Medición 2	25:48.97	09:58.88	05:32.75	33:38.00	20:31.87	12:11.91	07:00.35
Medición 3	25:49.72	09:58.97	05:32.91	33:40.00	20:27.75	12:11.50	07:01.19
Medición 4	25:47.56	09:57.69	05:33.75	33:42.00	20:26.62	12:10.93	06:58.97
Medición 5	25:44.69	09:57.25	05:33.22	33:42.00	20:24.34	12:12.03	06:59.97
PROMEDIO	25:47.96	09:58.43	05:33.05	33:40.60	20:26.54	12:11.29	07:00.23
Promedio en segundos	1548	598	333	2021	1227	731	420

Tabla 7. Valores de viscosidad relativa, específica, reducida e inherente obtenidas para las disoluciones de CS

Disoluciones de CS		Conc.	Tiempo de flujo		Cálculo de viscosidad											
HAc %v/v	CS % w/v	g/ml	En Min:seg.ms	En seg	η (rel) (seg)	t (seg)	t0 (seg)	η (esp) (Pa·s)	t (seg)	t0 (seg)	η (red) (Pa·s)	η (esp)	c	η (inh) (cP)	ln η (red)	c
10	Solvente puro		01:23.18	83												
	0.50	0.48	05:33.05	333	4.01	333	83	3.01	333	83	6.28	3.01	0.48	3.83	1.84	0.48
	1	0.97	09:58.43	598	7.20	598	83	6.20	598	83	6.40	6.20	0.97	1.91	1.86	0.97
	2	1.94	25:48.78	1549	18.66	1549	83	17.66	1549	83	9.10	17.66	1.94	1.14	2.21	1.94
90	Solvente puro		1:39.67	100												
	0.50	0.49	7:00.23	420	4.20	420	100	3.20	420	100	6.53	3.20	0.49	3.83	1.88	0.49
	1	0.98	12:11.29	731	7.31	731	100	6.31	731	100	6.44	6.31	0.98	1.90	1.86	0.98
	1.50	1.47	20:26.54	1227	12.27	1227	100	11.27	1227	100	7.67	11.27	1.47	1.39	2.04	1.47
	2	1.96	33:40.60	2021	20.21	2021	100	19.21	2021	100	9.80	19.21	1.96	1.16	2.28	1.96

Por otro lado, para el cálculo de la viscosidad intrínseca, se usó la relación c/η_{esp} vs $c^{1/2}$ (Tabla 8) para HAc al 90% y al 10%, de acuerdo con la ecu.5 (página 26, sección: metodología), el valor obtenido fue de 0.37 para disoluciones con HAc al 10% y de 0.4 para disoluciones con HAc al 90%.

Tabla 8. Valores de c/η_{esp} vs $c^{1/2}$ para graficar y obtener la viscosidad intrínseca de soluciones de CS con HAc al 10% y 90%

Disoluciones de CS		Conc.	ecu.1	ecu.2	ecu.3	ecu.4	ecu.5	
HAc %v/v	CS % w/v	c (g/ml)	η (rel)	η (esp)	η (red)	η (inh)	$c/\eta(\text{esp})$	$c^{1/2}$
10	0.50	0.48	4.01	3.01	6.28	3.83	0.16	0.6928203
	1	0.97	7.20	6.20	6.40	1.91	0.16	0.9848858
	2	1.94	18.66	17.66	9.10	1.14	0.11	1.3928388
90	0.50	0.49	4.20	3.20	6.53	3.83	0.15	0.7
	1	0.98	7.31	6.31	6.44	1.90	0.16	0.9899495
	1.50	1.47	12.27	11.27	7.67	1.39	0.13	1.2124356
	2	1.96	20.21	19.21	9.80	1.16	0.10	1.4

3.4 Cálculo del peso molecular de CS

La viscosidad intrínseca se obtuvo de las medidas de viscosidad de disoluciones de CS con el viscosímetro Ubbelohde a diferentes concentraciones, el valor obtenido fue de $4.525 \times 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{g}$, obtenido a partir de un promedio de cinco mediciones.

El valor del peso molecular promedio fue de 3,719.86 g/mol. Es importante resaltar que los valores de las constantes k y α se seleccionaron tomando en cuenta el grado de acetilación (DA) del polímero (90.34%) según la hoja de especificación del producto. En el estudio de Czechowska-Biskup et al. [47], el DA reportado más cercano al CS utilizado es 90.2%, por lo que se utilizó este valor para los cálculos correspondientes, como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Viscosidades intrínsecas y pesos moleculares promedio por viscosidad de los CS reportados [47].

Chitosan	90/1000	90/10	90/5
DD [%]	86.1	84.2	90.2
Molecular weight given by producer [kDa]	200–500	20–100	10–80
K_K	-0.071	-0.045	-0.055
K_H	0.538	0.785	0.650
K_K+K_H	0.467	0.740	0.595
K^* [dm ³ /g]	$4.28 \cdot 10^{-5}$	$3.64 \cdot 10^{-5}$	$9.50 \cdot 10^{-5}$
α^*	0.773	0.780	0.750
$[\eta]$ [dm ³ /g]	1.047	0.261	0.078
M_v [kDa]	477	88	7,7

Este valor de M_w es bajo comparado con el CS de la marca Aldrich, cuyo M_w reportado en la hoja de especificaciones es de 310-375 kDa, así como valores reportados en la literatura que suelen ser de 200-1200 kDa [14,57,58]. Tomando en cuenta que el peso molecular del monómero de CS desacetilado es de 161.16 g/mol, el valor obtenido de M_w correspondería a 23.1 unidades formando la cadena de CS. En comparación con el polímero de alto peso molecular, que está formado por un promedio de 2125 unidades por cadena.

La longitud de la cadena para el CS de bajo peso molecular podría explicar por qué se requiere una menor cantidad de HAc para solubilizarse. Además, el bajo peso molecular podría influir directamente en el comportamiento del material para la formación de fibras y películas.

3.5 Preparación de fibras

3.5.1 Estudio de diferentes concentraciones de CS

Se evaluaron las concentraciones de CS, así como la concentración de HAc. Para las concentraciones de CS al 4% y 6%, el precipitado se obtuvo en forma de gota (Figura 16), debido a que la viscosidad era muy baja y no se logró un flujo constante de la solución de CS

dentro de la solución coagulante. Para la concentración de CS al 10% se obtuvo un flujo continuo de la solución de CS hacia la solución coagulante, lo que permitió la formación de una fibra. Sin embargo, la fibra obtenida fue muy delgada y no pudo manipularse, por lo que se modificó la concentración de la solución de CS. La solución que permitió la preparación de fibras fue 5% de CS con HAc al 2%, ya que la viscosidad es adecuada para un flujo desde la boquilla de aplicación y las fibras obtenidas pudieron retirarse de la solución coagulante. Las concentraciones se describen en la Tabla 4 (página 28), en la sección de metodología.

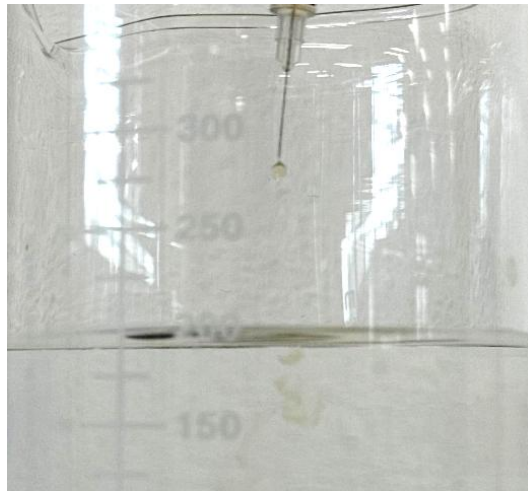


Figura 16. Precipitado en forma de gota

3.5.2 Estudio del efecto de la boquilla en la fibra

A partir de la disolución de CS al 5% y HAc al 2%, se prepararon fibras variando el diámetro de la boquilla de aplicación, para la precipitación de fibras se utilizó una solución de NaOH. En la Figura 17 se presentan imágenes de las fibras obtenidas, utilizando como aplicador una pipeta Pasteur y una aguja de insulina. En la imagen es evidente el cambio en el espesor de la fibra debido a la boquilla de aplicación, donde las fibras obtenidas con pipeta Pasteur (Figura 17A) presentan un mayor diámetro, mientras las fibras obtenidas con aguja de jeringa de insulina (Figura 17B) presentan el menor diámetro. El resultado muestra que, a mayor diámetro de boquilla de aplicación, mayor diámetro de fibra obtenida.

Dado el interés en la formación de hilos para aplicación textil, se requieren fibras delgadas que en conjunto formen al filamento, debido a esto, se optó por utilizar únicamente la aguja de jeringa de insulina como aplicador.

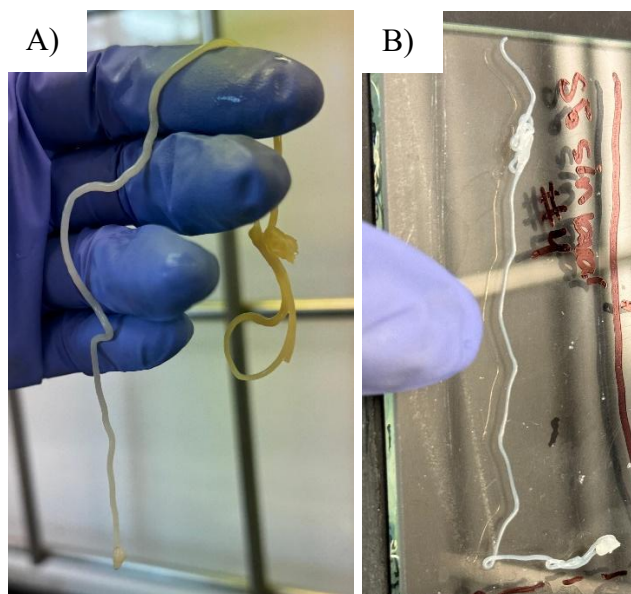


Figura 17. Comparación de fibras obtenidas con diferente aplicador: A) Fibra obtenida utilizando como aplicador la punta de pipeta Pasteur. B) Fibra obtenida utilizando como aplicador una aguja de jeringa de insulina.

3.5.3 Precipitación de fibras a pH básico

Una vez establecida la concentración de CS y HAc (5% y 2%), y la boquilla de aplicación (con diámetro interior de 160 μm), se prepararon fibras variando el compuesto utilizado para la precipitación de las mismas: NaOH, KOH y NH_4OH disueltas en H_2O , EtOH, o una mezcla de ambos. El proceso de precipitación de las fibras obtenidas se presenta en la Figura 18. Las fibras precipitadas en soluciones con NaOH se mostraron quebradizas e inflexibles. Las fibras obtenidas con KOH presentaron propiedades similares a las de NaOH, pero con una mejora en resistencia y flexibilidad al ser manipuladas. En cambio, las fibras precipitadas con NH_4OH demostraron mayor resistencia y flexibilidad en el manejo, en comparación con las otras soluciones básicas.

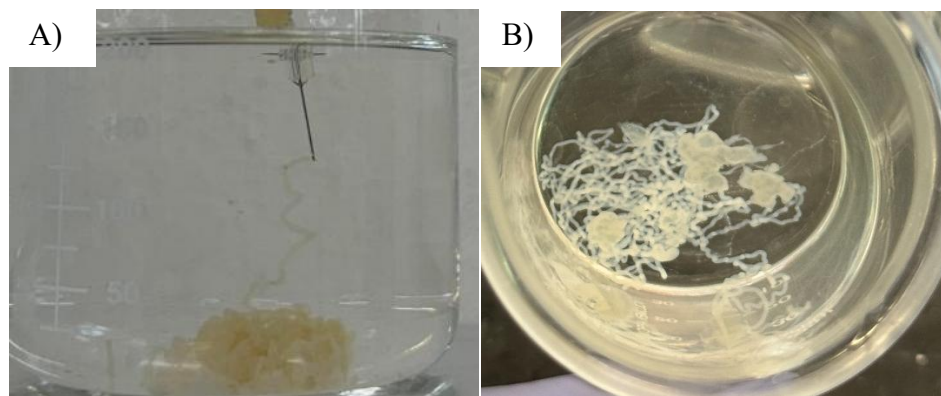


Figura 18. Proceso de formación de fibras de CS en: A) NH_4OH en $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ y B) Solución de NaOH en H_2O

De acuerdo con los reportes [36] para la preparación de fibras de CS, las propiedades mecánicas pueden mejorarse si se emplea una solución con H_2O y EtOH como disolventes. Es por ello por lo que se probó la mezcla $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ (50:50% v/v), se observó que las bases disueltas en H_2O facilitaban la precipitación del polímero en forma de fibra, aunque la extracción completa de las mismas era difícil, y las fibras, una vez secas, eran bastante quebradizas. Al utilizar EtOH como disolvente, la precipitación del polímero era inmediata, por lo que no era posible una inyección desde la boquilla de aplicación, es decir, no es posible la formación adecuada de fibras. Sin embargo, las fibras que lograron precipitarse fueron extremadamente fáciles de extraer de la solución. Las bases disueltas en una mezcla $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$, permitieron precipitar el polímero en forma de fibra y extraerlo de manera sencilla de la misma.

Las variables que inciden directamente en la formación de fibras incluyen la concentración de CS y HAc , el tamaño de la boquilla de adición, la relación molar y el disolvente de la base, el flujo de inyección y el método de secado. La apariencia de las fibras obtenidas con estas condiciones se presenta en la Figura 19.



Figura 19. Apariencia de una fibra de CS precipitada en solución NH_4OH con $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ en disolvente (superior). Apariencia de la misma fibra en microscopio digital (inferior)

3.6 Caracterización morfológica de las fibras por AFM

Se analizó la morfología de las fibras precipitadas en diferentes soluciones básicas y disolventes. Los detalles experimentales correspondientes se encuentran en la sección 2.4 (página 27). En la Figura 20 se presentan imágenes de AFM de fibras precipitadas con NaOH en H_2O , $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ y EtOH .

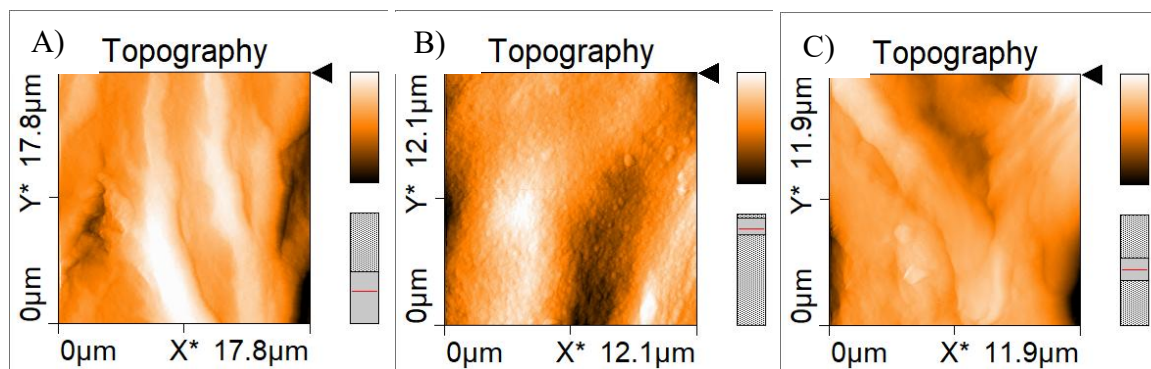


Figura 19. Caracterización AFM de fibras precipitadas en solución NaOH A) con H_2O , B) $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ y C) EtOH como disolvente.

En la Figura 21 se presentan las imágenes de la caracterización en microscopio AFM de fibras precipitadas en solución KOH con H₂O:EtOH. Puede observarse que la morfología de las fibras precipitadas en solución de KOH presentan una estructura con apariencia fibrosa y direccionada en comparación con las fibras precipitadas en NaOH, lo que podría correlacionarse con una mejor manejabilidad de las mismas.

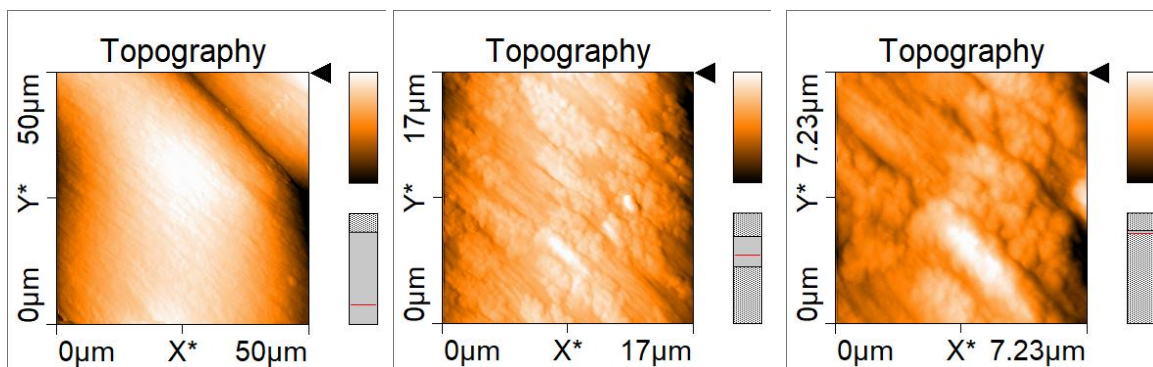


Figura 20. Imágenes de AFM a diferentes ampliaciones de una fibra precipitada en solución KOH con H₂O:EtOH como disolvente.

En la Figura 22 se presentan las imágenes de la caracterización en microscopio AFM de fibras precipitadas en solución NH₄OH con H₂O:EtOH a diferentes escalas. Puede observarse que la morfología de las fibras precipitadas en solución de NH₄OH presentan una estructura todavía más rugosa y direccionada que aquellas precipitadas en NaOH y KOH, lo que coincide las observaciones cualitativas en relación con la resistencia y flexibilidad de estas. Estas fibras presentaron de manera cualitativa mejores propiedades mecánicas. Al ser una base débil, el NH₄OH libera iones hidróxido (OH) de forma lenta y en equilibrio. Esta tasa de neutralización controlada proporciona el tiempo necesario para que las cadenas poliméricas, que están siendo estiradas por la tensión de hilado, se alineen y cristalicen a lo largo del eje de la fibra antes de solidificarse por completo [59]. Esta alta orientación molecular es la que confiere la morfología rugosa/direccionada observada y las superiores propiedades mecánicas (resistencia y flexibilidad).

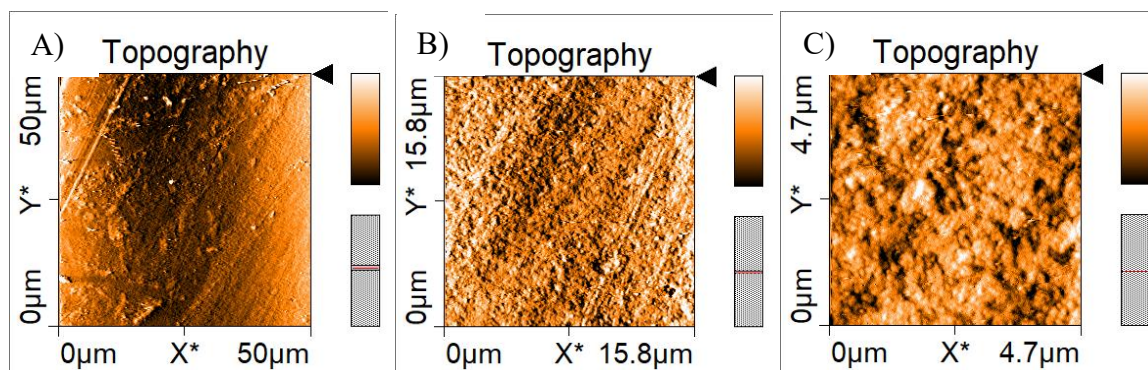


Figura 21. Caracterización AFM de fibras precipitadas en solución NH_4OH : A) #5H a $50\mu\text{m}$. B) #5H a $15.8\mu\text{m}$. C) #5H a $4.7\mu\text{m}$.

Aunque fue posible la formación de fibras con cierta manejabilidad al usar una solución de NH_4OH y estas fibras presentaron de forma cualitativa mejores propiedades mecánicas en comparación con las obtenidas en soluciones de NaOH y KOH ; se observó que no es posible obtenerlas de forma continua como filamento, lo que limita su aplicabilidad directa en procesos de hilado o formación de estructuras extensas. Esta discontinuidad se atribuye al uso de CS de bajo peso molecular, por lo que se sugiere que con un CS de peso molecular medio podría lograrse la formación de fibras continuas. Asimismo, en el caso del material empleado, se requiere la incorporación de polímeros de refuerzo, agentes entrecruzantes o aditivos específicos que mejoren la cohesión estructural y permitan estabilizar su formación continua durante el proceso de precipitación.

3.7 Composites CS/PVA y CS/PLA para la formación de fibras

En busca de obtener fibras con mejores propiedades mecánicas y facilidad en su manejo se prepararon composites de CS con PVA y PLA; se prepararon soluciones de cada polímero en el disolvente adecuado. El PVA y el CS presentan buena solubilidad en las soluciones de HAc, con los experimentos realizados para la preparación de fibras PVA-CS no fue posible obtener una coagulación adecuada en la solución de NH_4OH , donde el PVA no logra precipitar de manera adecuada. Debido a esto, aunque al ser extruida de la boquilla de la jeringa el composite PVA/CS parecía formar una fibra, segundos después, dicha mezcla se solubilizaba como se muestra en la Figura 23.

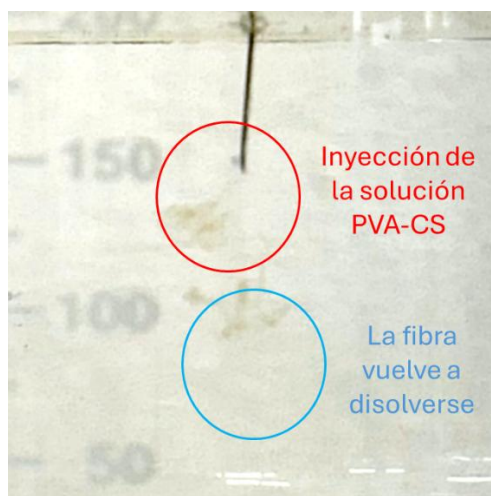


Figura 22. Imagen del proceso de wet spinning, de la inyección de la solución PVA-CS en una solución de NH_4OH .

Es importante mencionar que la preparación de fibras reforzadas con otro polímero implica la preparación de una solución homogénea que sea inyectada en la solución coagulante y logre precipitar. Sin embargo, debido a la solubilidad limitada del CS en HAc o HCl y su precipitación en agua, no es posible su mezcla con otro polímero para la preparación de fibras por wet spinning. Ya que al emplear polímeros solubles en agua se podrá obtener una solución homogénea con CS, pero no así la precipitación; mientras que, al usar polímeros solubles en disolventes orgánicos se podrá obtener la precipitación de la fibra en agua, pero no es posible formar una solución con CS. Por lo tanto, el método wet spinning no es adecuado para la preparación de fibras composites de CS, por lo que se optó por la formación de estos composites en forma de película delgada con una aproximación multicapa.

3.8 Preparación de películas

3.8.1 Solubilidad de PLA y compuesto derivado de acrilonitrilo

Previo a la preparación de películas composites de CS con el polímero PLA y el compuesto orgánico derivado de acrilonitrilo, en donde se espera mejoren la aplicación de composites en materiales textiles, así como sus propiedades antibacterianas, se llevaron a cabo pruebas para evaluar la solubilidad. Se observó que el PLA fue más soluble en DCM, seguido por cloroformo y dioxano. También se ha reportado que el PLA presenta solubilidad en acetona [33], sin embargo, en las pruebas realizadas, se observó que el PLA no es soluble en este

disolvente; es sabido que la solubilidad de un polímero depende de su peso molecular, en este caso dado que no se conoce el M_w del PLA utilizado, la baja solubilidad en acetona podría indicar que el PLA tiene un alto peso molecular. Por otro lado, un alto peso molecular de PLA ayudó a la formación de películas que mejoraron las propiedades mecánicas de los composites PLA/CS. Los resultados de las pruebas de solubilidad se reportan en la Tabla 10. A su vez, el compuesto derivado de acrilonitrilo presentó mayor solubilidad en DCM, seguido de EtOH (Figura 24 y Tabla 11).

Tabla 10. Resultados de solubilidad del PLA.

Disolvente	Solubilidad
Diclorometano	Soluble
Dioxano	Soluble
Acetonitrilo	No soluble
Cloroformo	Soluble
Acetona	No soluble

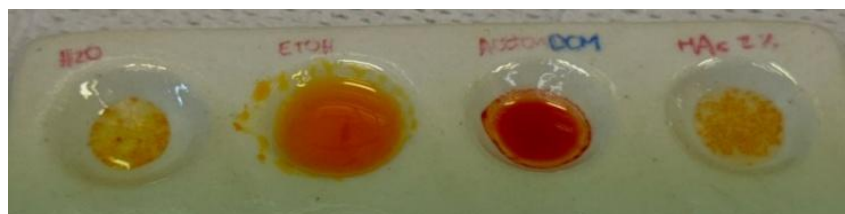


Figura 23. Solubilidad de derivado de acrilonitrilo.

Tabla 11. Resultados de solubilidad del derivado de acrilonitrilo.

Disolvente	Solubilidad
H ₂ O	No soluble
Etanol	Soluble
Diclorometano	Soluble
HAc al 2%	No soluble

3.9 Preparación de películas por el método de Spincoating

Las películas de PLA depositadas por spincoating fueron transparentes y se observan homogéneas sobre todo el sustrato de 2.5 x 2.5 cm (Figura 25). El análisis por AFM reveló rugosidades muy bajas, alrededor de los 12 nm y un espesor del orden de 100 nm, características inherentes al método de depósito que proporciona un control morfológico preciso y alta reproducibilidad. A pesar de la buena calidad de la película, no es posible retirarla del sustrato debido al espesor de la misma. Para la posible evaluación de las propiedades antibacterianas y su aplicación de las películas composites sobre textiles, se requiere que las películas, una vez depositadas se retiren del sustrato. Con el método spincoating no es posible la formación de películas con el espesor adecuado para ser retiradas del mismo; además, gran cantidad de la solución de polímero es expulsada del sustrato y se considera un desperdicio, por lo que tampoco es un método ideal para escalamiento. Debido a estos factores, se utilizará la técnica doctor blade para el depósito de películas de PLA y CS así como películas multicapa.



Figura 24. Película de CS al 5% en HAc al 2%, obtenida mediante el método de spin coating

3.10 Preparación de películas por el método de Doctor Blade

3.10.1 Películas monocapa

Para la preparación de películas monocapa, se varió la concentración de las soluciones con el objetivo de determinar las condiciones de viscosidad y espesor más adecuadas para obtener recubrimientos homogéneos. Los primeros experimentos consistieron en depositar películas

monocapa de CS de bajo peso molecular, sobre sustratos de vidrio de 2.5 x 7 cm, previamente limpiados con EtOH. A simple vista, estas películas se observan homogéneas; sin embargo, su análisis mediante AFM (Figura 26A) reveló una superficie rugosa con presencia de agregados. La rugosidad superficial, con un valor promedio de 10.6 nm, es un factor determinante en la adherencia de recubrimientos sobre textiles, ya que un mayor grado de rugosidad favorece la interacción mecánica y química con las fibras del sustrato. El espesor promedio de las películas monocapa de CS obtenidas fue de 5.6 μm .

Es importante mencionar que, para obtener depósito de películas de CS, fue necesario la adición de EtOH a la solución original CS-HAc, ya que los sustratos tienen una superficie hidrofóbica. Debido a ello, no se forma un depósito homogéneo a partir de la solución de CS-HAc; es decir, se observaban depósitos aislados sobre la superficie del sustrato. En este caso, el EtOH funciona como un tensioactivo, sin embargo, el CS no es soluble en EtOH, lo cual afecta la morfología final de la película que se observa rugosa, además de la presencia de agregados.

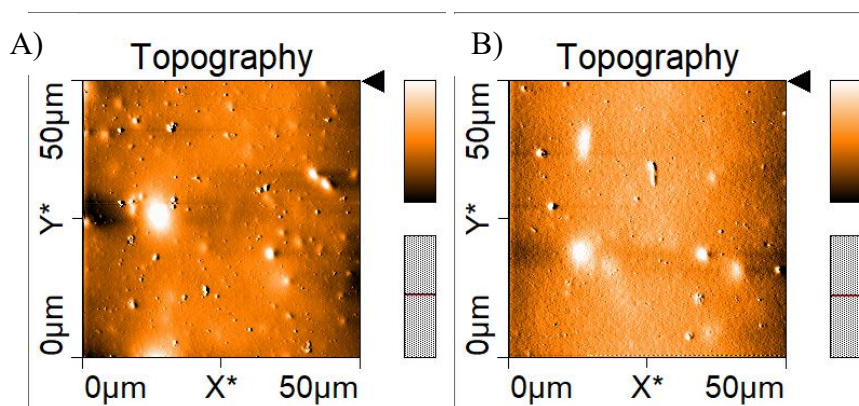


Figura 256. Imagen AFM de morfología en 50 μm de A) CS, B) CS-derivado de acrilonitrilo

También se depositaron películas composites de CS-derivado de acrilonitrilo, las cuales presentan una coloración naranja que se debe al compuesto fluorescente. La morfología muestra un ligero cambio, presentando una apariencia más granulada en comparación con las películas puras de CS. Sin embargo, la rugosidad promedio del área se mantiene

prácticamente constante, con un incremento menor a 3 nm. Esto se debe a que el compuesto fluorescente, al ser de bajo peso molecular, no altera significativamente las características morfológicas de la película polimérica (Figura 26B). De la misma manera, el espesor promedio para las películas composites presentan un valor similar al de las películas puras de CS, con un valor promedio de 5 μm .

Para el caso de las películas de CS y películas composites de CS-derivado de acrilonitrilo, en ningún caso fue posible retirarlas del sustrato, por lo que se requiere una alternativa para poder manipular las películas poliméricas y llevar a cabo su aplicación en textiles a niveles industriales. Por lo tanto, se llevó a cabo la formación de un composite multicapa con el polímero PLA.

Con las soluciones de PLA al 5, 10 y 20% en DCM fue posible la preparación de películas homogéneas sobre sustratos de vidrio por el método doctor blade, como se muestra en la Figura 27.

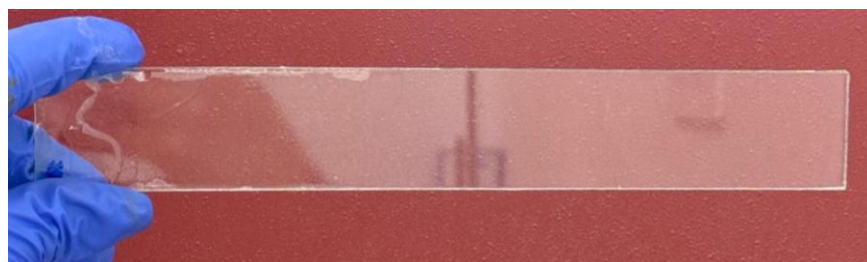


Figura 26. Película PLA homogénea sobre sustrato de vidrio 3x20 cm

Los espesores promedio para las películas monocapa de PLA fueron 1.8 μm , 4.34 μm y 5.22 μm para soluciones al 5, 10 y 20%. Imágenes del análisis por AFM de estas películas se muestran en la Figura 28, puede observarse que la morfología es homogénea, aunque presenta agregados en la superficie. La cantidad de agregados incrementa conforme incrementa la concentración del polímero en la solución; la rugosidad promedio de las películas es de 10.21 nm, 10.83 nm y 11.5 nm para concentraciones al 5, 10 y 20% respectivamente. Los agregados observados en la superficie de las películas podrían deberse a la rápida evaporación de DCM, ya que previo al depósito de las películas, estas fueron filtradas. La rugosidad promedio de las películas fue de 11.2, 11.5 y 12.23 nm respectivamente.

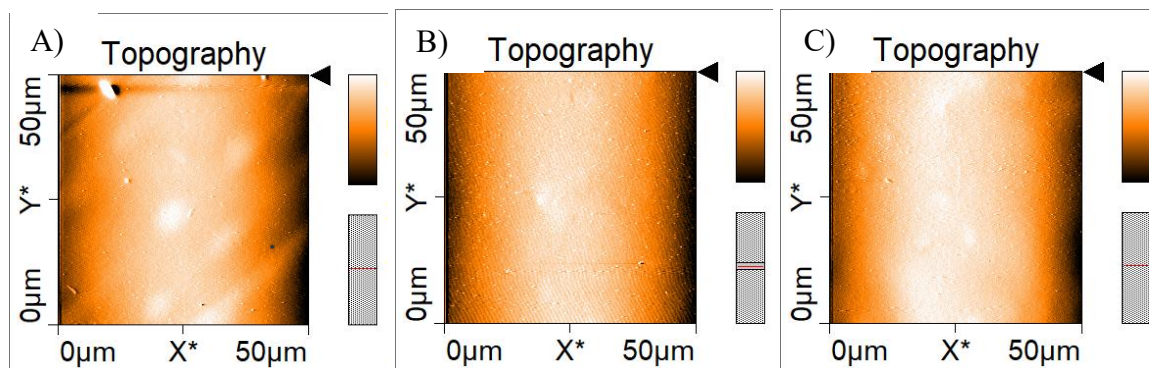


Figura 27. Imágenes de AFM de la morfología de películas de PLA en 50µm de A) 5%, B) 10% y C) 20% PLA

El objetivo principal de preparar los composites en forma de película fue facilitar su procesamiento y aplicación sobre superficies textiles. Para ello, se evaluó la posibilidad de retirar las películas del sustrato sobre el cual fueron depositadas. Se observó que, para retirar la película de forma homogénea es necesario aplicar etanol (EtOH) entre la película y el sustrato durante el proceso de separación. Todas las películas obtenidas mostraron una morfología homogénea y pudieron ser retiradas exitosamente, sin importar la concentración de PLA empleada (5%, 10% o 20%). A diferencia de las fibras obtenidas, que carecían de una suficiente resistencia para su manipulación, las películas resultaron ser manejables, flexibles y con una apariencia visual semejante a la del papel celofán (Figura 29).



Figura 28. Apariencia de película monocapa de 20% PLA

3.10.2 Películas multicapa

Los resultados de las películas de PLA muestran que un composite PLA/CS mejoraría las propiedades mecánicas de las películas de CS. Por ello, se depositaron películas multicapa PLA/CS con una capa de cada polímero (sistema bicapa) así como películas con 2 capas de PLA y 1 capa de CS (sistema tricapa). Se observó que para obtener un depósito homogéneo es importante el orden de aplicación, es decir, CS sobre PLA. Una primera capa de PLA asegura poder retirar la película del sustrato, sin embargo, se observó que, para una mejor adhesión del CS sobre el PLA, esta última debe sumergirse en EtOH durante 15 min. Al analizar por AFM las películas de PLA antes y después de ser sumergidas en EtOH, se observa un cambio drástico en su morfología, incrementando la rugosidad de la película (Figura 30); el cambio en la morfología mejora la adhesión de CS sobre PLA.

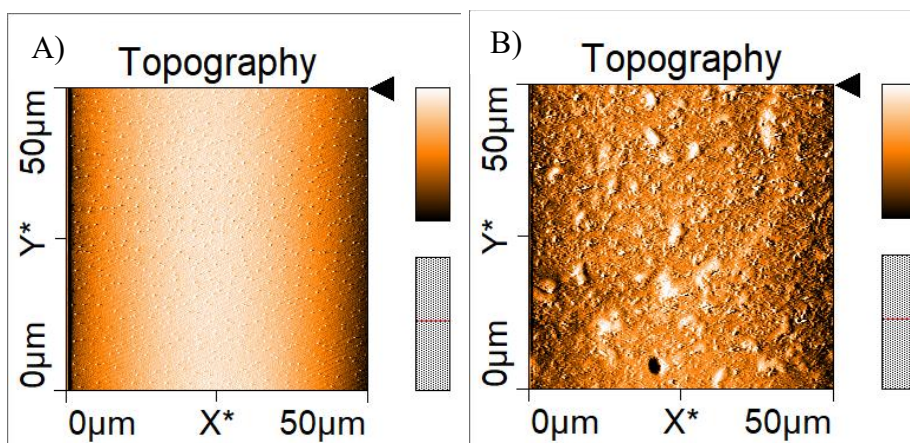


Figura 29. Imágenes de AFM de una película de PLA A) antes y B) después de ser sumergidas en EtOH durante 15 minutos

Se depositaron películas bicapa utilizando diferentes concentraciones de PLA y una concentración fija de solución de CS y CS-derivado de acrilonitrilo. En la Figura 31, se presenta la apariencia de películas bicapa PLA/CS-derivado de acrilonitrilo y PLA/CS (Figura 31A y 31B). La Figura 31C, muestra una imagen representativa de la morfología de estas películas y se puede observar que aumenta la rugosidad, la formación de agregados y la porosidad en comparación con las películas monocapa de CS. Sin embargo, debido a que la morfología analizada corresponde a una película de CS, los resultados son similares

independientemente de la concentración utilizada en el depósito de la película de PLA. La rugosidad promedio es similar entre ellas y es del orden de los 13 nm. Los espesores promedio de las películas bicapa de PLA/CS con PLA al 5 y 10%; fueron de 15 μm y 20 μm respectivamente. Los espesores para las películas bicapa PLA/CS-derivado de acrilonitrilo sobre una capa de PLA al 5% y 10% fueron similares a los obtenidos para las películas sin el compuesto derivado de acrilonitrilo. Las películas bicapa PLA/CS y PLA/CS-derivado de acrilonitrilo también pudieron retirarse del sustrato de forma homogénea.

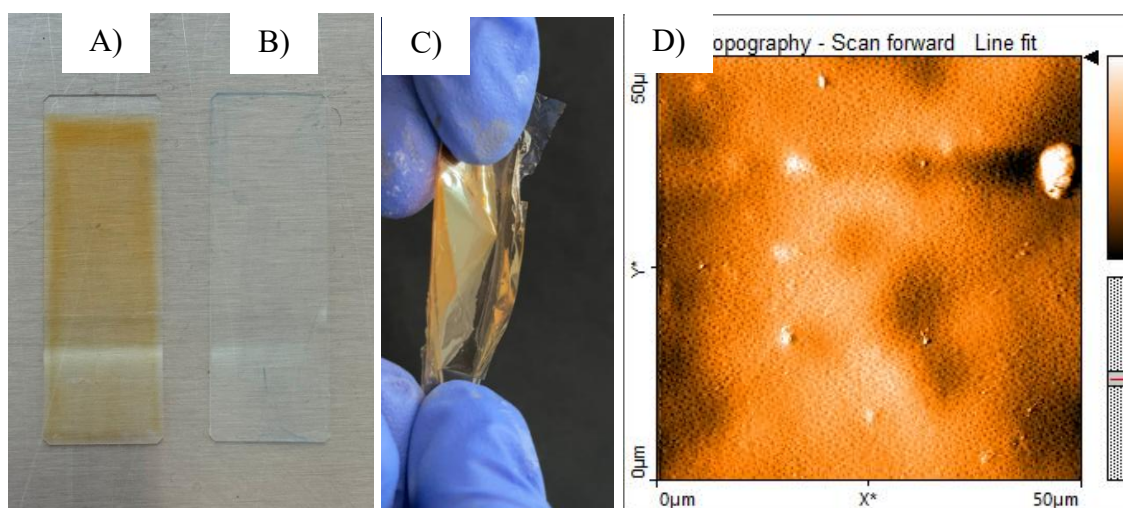


Figura 30. Apariencia de las películas bicapa de A) PLA/CS-derivado de acrilonitrilo y B) PLA/CS, C) PLA/CS-derivado de acrilonitrilo, y D) imagen de AFM representativa de la morfología de estas películas.

Debido a que las soluciones óptimas para películas monocapa y bicapa, fue el 5 y 10% de PLA, se depositaron películas tricapa utilizando diferentes concentraciones de PLA (5%, 7.5% y 10%), así como concentraciones de CS al 5% en HAc en 2%, y CSHMw al 2% en HAc al 10% HAc; mientras que la concentración para la solución con el compuesto fluorescente derivado de acrilonitrilo se mantuvo fija en 0.16% p/p. Para el sistema tricapa, en todos los casos la primer y última capa son de PLA, encapsulando a la película de CS. En la Figura 32, se presenta una imagen representativa de la morfología y apariencia de películas tricapa. Se puede observar una rugosidad, formación de agregados y porosidad similar en comparación con las películas monocapa de PLA. La rugosidad promedio es

similar entre ellas y es del orden de los 10.8 nm. Las películas tricapa PLA/CS/PLA y PLA/CS-derivado de acrilonitrilo/PLA pudieron retirarse de manera óptima del sustrato. Debido a esto, y al espesor que presentan, se determinan como adecuadas para los estudios de propiedades mecánicas, liberación del dye y aplicación sobre textiles.

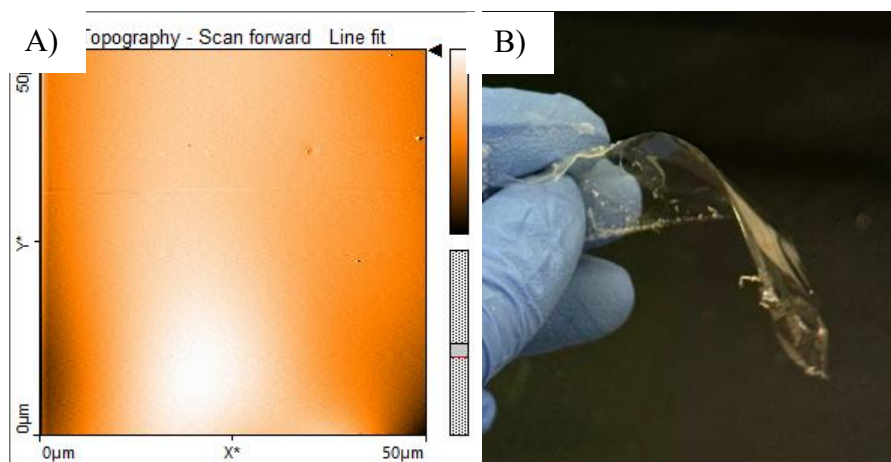


Figura 31. A) Imagen AFM representativa de la morfología de las películas tricapa a 50 μm y B) apariencia de las películas tricapa de 5% PLA/CS-derivado de acrilonitrilo

3.11 Caracterización de películas

3.11.1 Caracterizaciones físicas

Propiedades mecánicas y elongación

Se realizó una prueba de esfuerzo de rotura y elongación mediante la adaptación del método ASTM D5034 (Grab Test), como se describe en la sección experimental, aplicada exclusivamente a películas tricapa. Cabe mencionar que no se realizó la medición sobre películas monocapa, ya que, como se mencionó previamente, la película de CS monocapa no pudo retirarse del sustrato; por otro lado nuestro interés es el análisis de la mejora obtenida con la formación del composite PLA/CS. La configuración tricapa, además de permitir una manipulación más eficiente, tiene el potencial para una liberación controlada de compuestos activos desde la película de CS. Los composites evaluados se formaron a partir de diferentes concentraciones distintas de PLA, así como CS y CSHMw.

En la Tabla 12 se presentan los valores de esfuerzo de ruptura, fuerza aplicada, área transversal, y elongación de películas tricapa (PLA/CS/PLA) con un largo de 25 mm. Se observa que las películas depositadas con PLA al 5%/CS presentan un esfuerzo de rotura promedio de 290 N/mm², mientras que aquellas con 5% PLA/CSHMw alcanzan 236 N/mm². Las películas con 7.5% PLA/CS muestran 299 N/mm², en tanto que las que contienen 7.5% PLA/CSHMw alcanzan 238 N/mm². Por su parte, las películas con 10% PLA/CS presentan una resistencia de 219 N/mm², y las formuladas con 10% PLA/CSHMw registran 267 N/mm².

Por otro lado, un mayor porcentaje de PLA en la formulación se tradujo en una mayor elongación de las películas, lo que indica un incremento en la flexibilidad de las mismas, con un valor desde los 0 mm para las películas con 5% PLA/CS, hasta una elongación del 8%, con 2 mm para las películas con 10% PLA/CSHMw. Estos resultados confirman la mejora en las propiedades mecánicas de los composites en función de la concentración de PLA.

Tabla 12. Valores obtenidos de esfuerzo de rotura, fuerza aplicada, espesor, área transversal y elongación para las distintas películas tricapa.

Película tricapa (probeta 25 mm largo)	Esfuerzo de rotura (N/mm ²)	Fuerza aplicada (N)	Espesor (mm)	Área transversal (mm ²)	Elongación (mm)
5% PLA/ CS / 5% PLA	290	0.77	0.002	0.003	0
5% PLA/ CSHMw / 5% PLA	236	1.32	0.003	0.005	0
7.5% PLA/ CS / 7.5% PLA	299	0.99	0.002	0.003	0.5
7.5% PLA/ CSHMw / 7.5% PLA	238	2.14	0.002	0.004	1
10% PLA/ CS / 10% PLA	219	0.92	0.002	0.004	1.5
10% PLA/ CSHMw / 10% PLA	267	1.70	0.003	0.007	2

Al comparar los valores de esfuerzo de rotura para los composites con CS y CSHMw, se observa un ligero incremento al usar CS; esto podría deberse a que las películas depositadas con CS podrían tener un espesor ligeramente mayor que las películas de CSHMw debido a las características de las técnicas de depósito. Donde el espesor de una película depositada por doctor blade es inversamente proporcional a la viscosidad [48]. Aunque los valores de espesor reportados en la tabla son similares, debe mencionarse que fueron obtenidos a través

de un vernier, cuya precisión es del orden de mm; y no fue posible usar el AFM ya que el límite de medición se encuentra por debajo del espesor de las películas.

Los valores calculados de esfuerzo de rotura es una medida cuantitativa de las propiedades mecánicas de los composites, que por otro lado, pudieron ser manipulados para su aplicación sobre textiles. En la industria textil, las películas poliméricas aplicadas como recubrimientos funcionales suelen reportarse con espesores en el rango de $25 \mu\text{m} \pm 10\%$ [60,61], particularmente en sistemas bicapa. La obtención de películas tricapa con espesores significativamente menores a este valor, y que pueden ser aplicados sobre textiles, representan una propuesta innovadora, ya que actualmente no se emplean películas delgadas como la aquí preparada.

3.11.2 Caracterización óptica

Se llevó a cabo también la medición de propiedades ópticas de los composites PLA/CS-derivado de acrilonitrilo; se midió el espectro de absorción UV-vis, así como el espectro de fluorescencia. Se presentan únicamente los resultados obtenidos para las películas hechas con PLA al 5% con todas sus variantes de CS y CSHMw, debido a que no se observó variación significativa para porcentajes de PLA de 7.5 y 10%.

Absorbancia

En la Figura 33 se muestran los espectros de absorbancia en solución para CS y derivado de acrilonitrilo, la longitud de onda de máxima de absorción (λ_{max}) es de 283 nm y 454 nm, respectivamente; mientras que la λ_{max} para PLA se encuentra reportado por debajo de 200 nm [62].

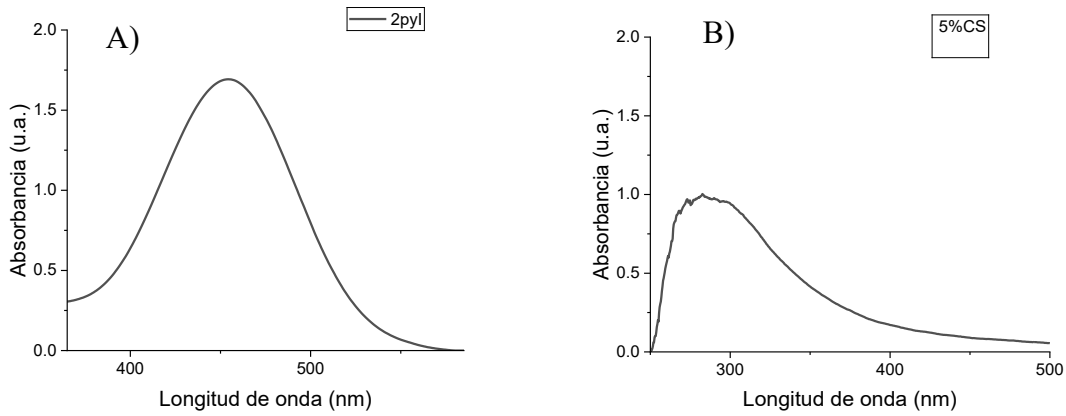


Figura 32. Espectro de absorbancia de A) derivado de acrilonitrilo y B) CS en solución

El espectro de absorción de las películas tricapa con el compuesto derivado de acrilonitrilo, empleando CSHMw y CS, se presenta en la Figura 34. La λ_{max} para cada película es de 449 nm y 453 nm, respectivamente y corresponde al compuesto derivado de acrilonitrilo.

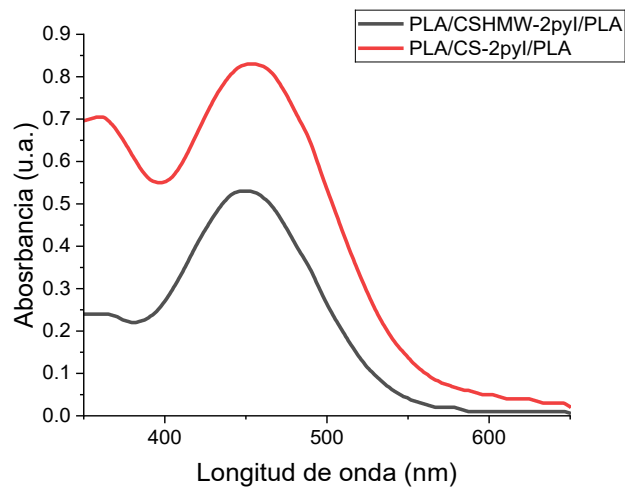


Figura 334. Espectro de absorbancia para películas tricapa con compuesto derivado de acrilonitrilo

Fluorescencia

En la Figura 35 se presenta el espectro de fluorescencia de dos películas tricapa con CSHMw y CS, que incorporan el compuesto derivado de acrilonitrilo. El máximo de emisión para la película tricapa con CSHMw se localiza en 580 nm, mientras que para la película tricapa con CS el máximo se encuentra en 610 nm, observándose así una diferencia de 30 nm entre ambos composites.

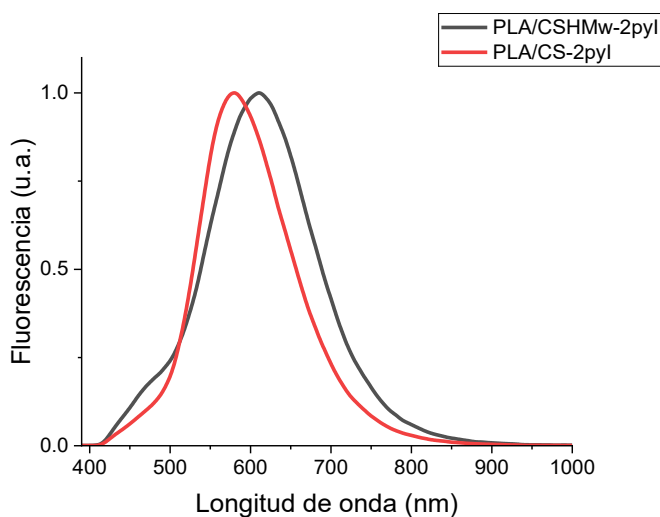


Figura 34. Espectro de emisión de fluorescencia de películas tricapa con compuesto derivado de acrilonitrilo

El desplazamiento espectral observado en la emisión podría deberse a un efecto de solvatocromismo [63]. Donde la emisión de un compuesto fluorescente se ve afectada por la interacción con los disolventes, en este caso las cadenas de CS con diferente peso molecular actuarían como disolvente y generarían una interacción con el dye [64,65].

De igual forma, se llevaron a cabo mediciones de fluorescencia en las soluciones utilizadas para la preparación de dichas películas, con el propósito de comparar la intensidad de emisión de los compuestos antes y después del proceso de formación de las películas. En la Figura 36 se muestra la fluorescencia para el compuesto derivado de acrilonitrilo con longitud de onda de emisión a 665 nm, para el PLA a 470 nm, para CSHMw en HAc a 449 nm y para la mezcla CSHMw:derivado de acrilonitrilo a 630 nm. La emisión de CS en HAc es a 504 nm y para la mezcla CS:derivado de acrilonitrilo, la emisión ocurre con un máximo en 620 nm.

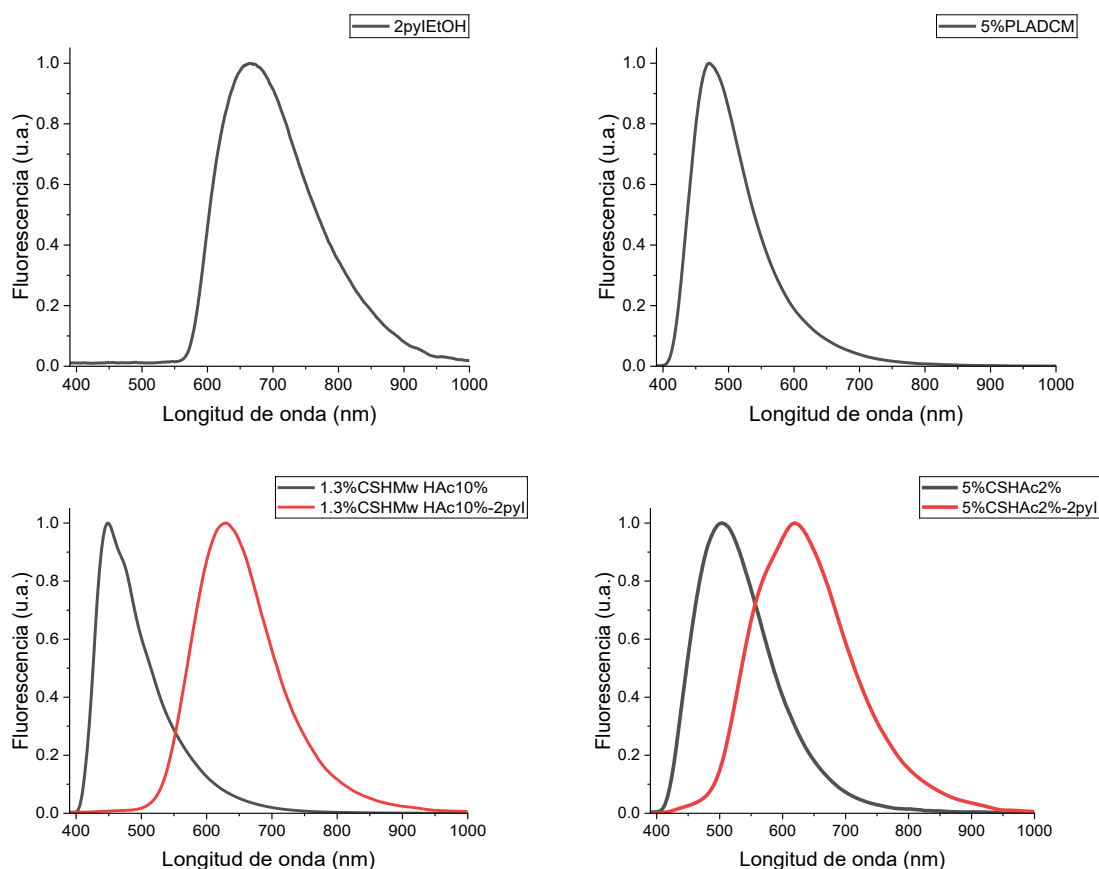


Figura 35. Espectros de emisión de fluorescencia de los compuestos de las soluciones de derivado de acrilonitrilo (arriba, izquierda), PLA (arriba, derecha), CSHMw y CSHMw-derivado de acrilonitrilo (abajo, izquierda), CS y CS-derivado de acrilonitrilo (abajo, derecha) utilizadas para la preparación de película tricapa.

3.11.3 Liberación del dye

Este análisis permitió monitorear la liberación del compuesto fluorescente derivado de acrilonitrilo desde la matriz polimérica hacia un medio acuoso. Esta caracterización se realizó con el propósito de evaluar el potencial de las películas como sistemas de liberación controlada, con aplicaciones orientadas a la liberación de fármacos. Para ello, se sumergieron películas tricapa de 1x1 cm en 15 mL de agua destilada, y se midió la absorbancia de la solución cada 10 minutos, con el fin de evaluar la cantidad de dye liberado a lo largo del tiempo.

En la Figura 37 se observa que el composite con CS-derivado de acrilonitrilo muestra valores de absorbancia considerablemente más altos en comparación con el composite elaborado con CSHMw-derivado de acrilonitrilo, indicando una mayor liberación del compuesto en menor tiempo para esta última. La intensidad de absorbancia a los 280 minutos para la película CS-derivado de acrilonitrilo, tiene un valor relativo de 0.13 u.a, mientras que para el composite con CSHMw-derivado de acrilonitrilo, la intensidad relativa de máxima absorbancia se alcanza a los 260 minutos.

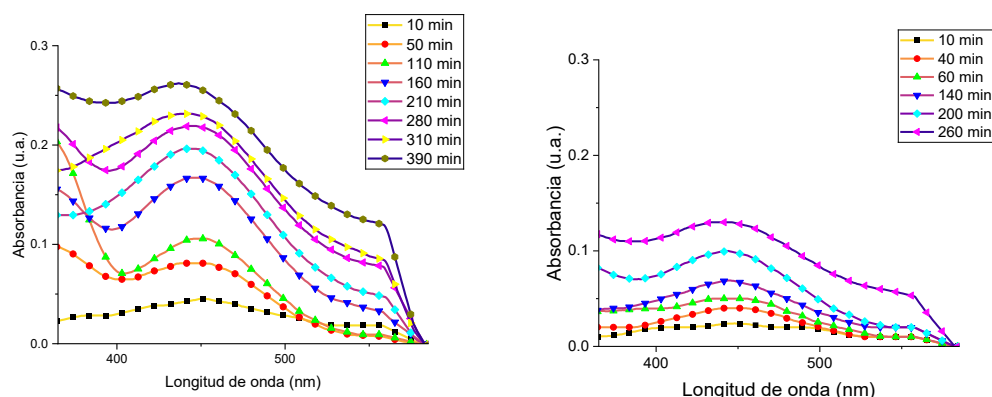


Figura 36. Espectro de absorbancia en agua para película tricapa de CS-derivado de acrilonitrilo (izquierda) CSHMw-derivado de acrilonitrilo (derecha)

La diferencia en la cinética de liberación del derivado de acrilonitrilo observada, donde el composite con CS muestra una liberación considerablemente mayor y más rápida que el CSHMw, se correlaciona directamente con las propiedades estructurales y de microentorno discutidas previamente. La mayor difusión del dye dentro de la película de CS con menor peso molecular, puede deberse a una menor densidad de la red polimérica debido a la longitud de las cadenas en comparación con el CSHMw [37]. Por lo que, los resultados de liberación indican que el menor peso molecular del CS se traduce en una matriz con un mayor volumen libre, que permite la difusión de moléculas pequeñas [66].

La Figura 38 muestra una gráfica de la intensidad de absorción contra tiempo de la solución en la cual fue sumergido el composite CS-derivado de acrilonitrilo y CSHMw-derivado de acrilonitrilo, el incremento en la intensidad de absorción refleja una liberación progresiva del colorante en ambos casos, lo que indica que el CS, al estar encapsulado entre dos capas de

PLA, puede funcionar como una matriz de liberación sostenida. Esta característica resulta especialmente relevante para posibles aplicaciones biomédicas, como apósitos para heridas (wound dressings), donde se requiere una liberación controlada y prolongada de agentes activos.

Se han reportado aplicaciones similares empleando CS, Radha et al., desarrollaron una película de hidrogel compuesta por glicol-chitosan y ácido hialurónico oxidado, reticulada con genipina, que mostró propiedades antibacterianas y antiinflamatorias [67]. La película de hidrogel mostró la capacidad para liberar fármacos de manera controlada sin comprometer su actividad biológica ni su estabilidad.

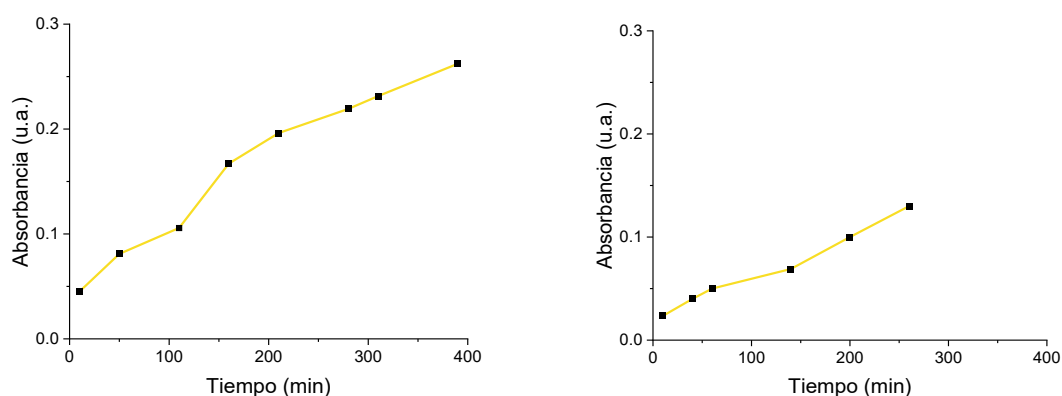


Figura 37. Liberación progresiva del dye para películas tricapa de CS-derivado de acrilonitrilo (izquierda) CSHMw-derivado de acrilonitrilo (derecha).

3.12 Aplicación de películas al textil

Se aplicaron películas tricapa sobre dos tipos de textiles distintos: algodón (CO) con un peso de 164 g/m², y nylon 6 (PA6) con un peso de 60 g/m², con el fin de evaluar la adherencia de las películas a diferentes sustratos. Adicionalmente, se realizó un análisis del ángulo de contacto sobre el textil sin tratar, la película, y el textil recubierto con la película; con el objetivo de observar cambios en su comportamiento hidrofóbico o hidrofílico tras la aplicación del recubrimiento.

En un contexto industrial, la aplicación de recubrimientos poliméricos sobre textiles puede verse influenciada por múltiples variables, como la temperatura de acabado, la presión y el tiempo de laminado, el espesor de la película, o el tipo de superficie y acabado del textil base.

No obstante, para este estudio, se controlaron únicamente dos variables: el porcentaje de PLA en la formulación y la temperatura de aplicación de la película.

En la Figura 39 se muestra la aplicación de películas tricapa de PLA/CS/PLA y PLA/CSHMw/PLA con dimensiones de en 2.5 x 3.5 cm y concentraciones de 5%, 7.5% y 10% de PLA. Para la transferencia de las películas al textil, se evaluaron tres temperaturas distintas: 50 °C, 75 °C y 100 °C.

Los resultados mostraron que una temperatura de aplicación de 75 °C fue la más adecuada. A temperaturas menores a 70 °C, las películas no logran adherirse correctamente al textil, mientras que, a temperaturas superiores a 80 °C, tienden a adherirse a la superficie metálica con la que se aplica presión, en lugar del textil. En cuanto al tiempo de aplicación, se probaron tres condiciones: 5, 10 y 25 segundos. Se observó que 10 segundos es el tiempo ideal, ya que a los 5 segundos la película no se ablanda lo suficiente para adherirse, y a los 25 segundos tiende a fundirse y pegarse al dispositivo metálico en lugar de al textil.

Las imágenes A - C de la Figura 39 corresponden a películas aplicadas en tela de tejido plano de algodón, elaboradas con CS; mientras que las imágenes D - F corresponden a películas con CSHMw. Se observa que, en todos los casos, la adherencia fue superior en las películas que contenían CSHMw en comparación con aquellas formuladas con CS.

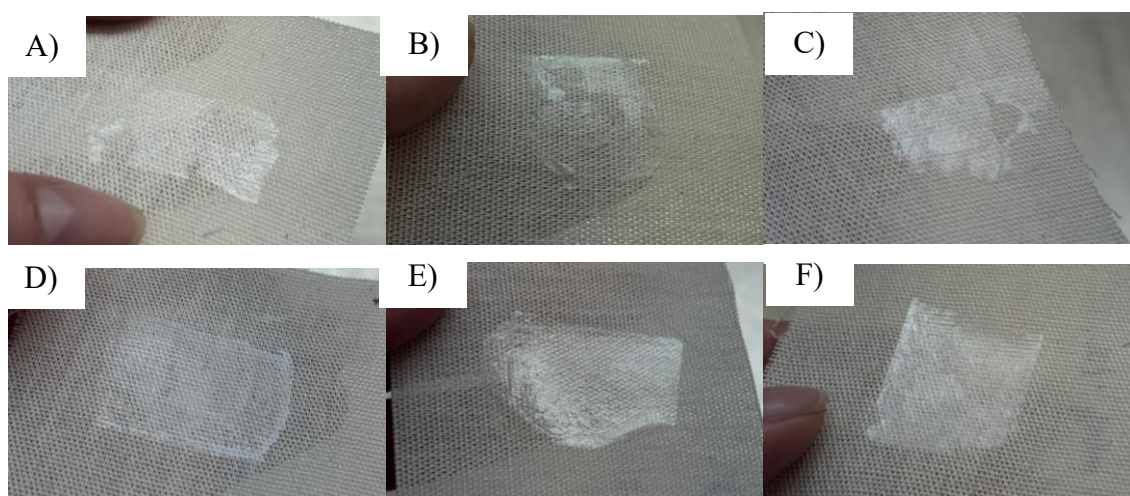


Figura 38. Apariencia de las películas aplicadas a una tela compuesta por algodón. A) 5% PLA CS, B) 5% PLA CSHMw C) 7.5% PLA CS, D) 7.5% PLA CSHMw E) 10% PLA CS, F) 10% PLA CSHMw

En el caso del textil de algodón, se observó que, aunque las películas no lograron adherirse al sustrato de forma completamente homogénea, en su mayoría quedaron bien fijadas a la superficie. Se detectaron algunas zonas con desprendimiento parcial o total, y en ciertas áreas se observó levantamiento de la película respecto al sustrato. En cambio, en las regiones donde se logró una fusión efectiva entre película y textil, se notó una pérdida del lustre original de la película, dando lugar a un acabado más mate.

En la Figura 40, las imágenes A - C muestran películas aplicadas sobre tejido tricot de nylon 6, formuladas con CS, mientras que las imágenes D - F corresponden a películas elaboradas con CSHMw. En todos los casos, se evidencia que las formulaciones con CSHMw presentan una mejor adherencia al textil en comparación con las películas basadas en CS, lo que sugiere una influencia positiva del mayor peso molecular en la interacción entre la película y el textil.

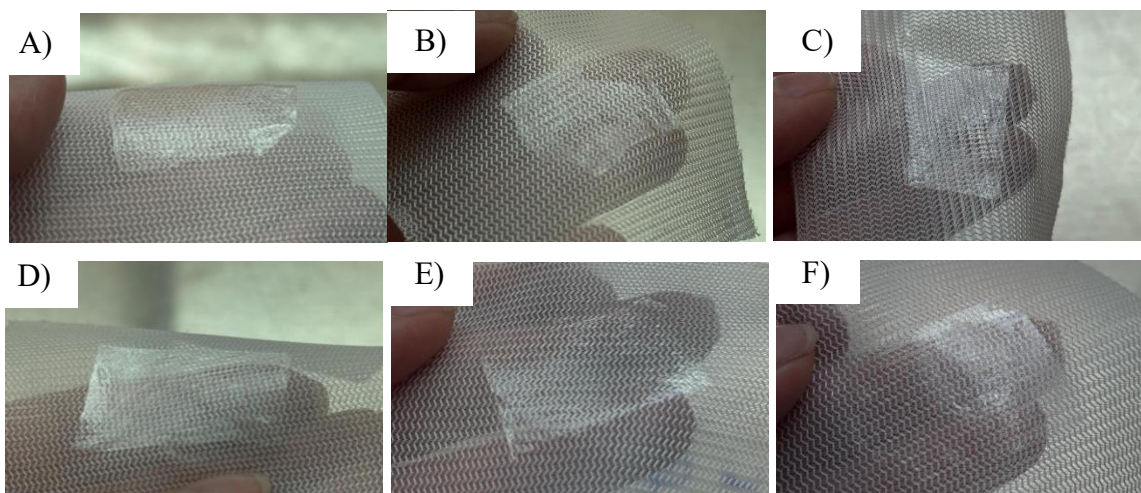


Figura 39. Apariencia de las películas aplicadas a una tela compuesta por nylon 6. A) 5% PLA CS, B) 5% PLA CSHMw C) 7.5% PLA CS, D) 7.5% PLA CSHMw E) 10% PLA CS, F) 10% PLA CSHMw

En el caso del textil de nylon 6, las películas mostraron inicialmente una adherencia aceptable, sin embargo, durante la manipulación se observó un desprendimiento progresivo, en contraste con lo ocurrido con el algodón, donde las películas permanecieron adheridas de manera más estable. Esta diferencia puede explicarse por varios factores.

En conjunto, los resultados sugieren que la adhesión del composite PLA/CS/PLA sobre los diferentes sustratos textiles depende principalmente de la morfología y química superficial de las fibras [68,69]. Aunque el algodón, por naturaleza, es un material hidrofílico con abundancia de grupos –OH disponibles para interacciones químicas, el valor de ángulo de contacto obtenido (135°) indica un comportamiento hidrofóbico. Esto sugiere que la tela de algodón utilizada recibió un tratamiento previo (como almidón, ceras o parafinas) que bloqueó parcialmente dichos grupos, limitando la posibilidad de anclaje químico. En este caso, la buena adhesión observada puede atribuirse principalmente a su estructura fibrosa y porosa, que favorece el anclaje mecánico de la película.

Por el contrario, el nylon mostró un valor de ángulo de contacto de 0° , resultado de su construcción más abierta que permite la filtración de la gota de agua, dificultando la evaluación de su hidrofobicidad real. En este caso, la menor rugosidad y menor cantidad de grupos funcionales disponibles explicarían la limitada adhesión química de la película.

El comportamiento también puede entenderse desde la teoría del ángulo de contacto, en donde los materiales hidrofóbicos presentan ángulos $>90^\circ$, y los hidrofílicos, $<90^\circ$. Mientras mayor sea el ángulo, mayor es la hidrofobicidad [48]. Los materiales con alta energía superficial, como el algodón o el vidrio, permiten que el agua (o una solución polimérica) se extienda sobre la superficie, facilitando su adhesión. Por el contrario, en materiales de baja energía superficial, como el nylon, los poliésteres o las poliolefinas, el líquido tiende a formar gotas, lo que limita el contacto íntimo y la interacción química [68,69].

Lo que muestra la Figura 40, es que la adhesión de las películas poliméricas sobre la tela de 5% PLA, presenta la misma adhesión que las películas con 7.5 y 10% de PLA. De la misma manera, a mayor porcentaje de PLA en las películas, mayor es la rigidez de la tela. Para esta aplicación se busca que el textil sea lo más flexible posible; por lo que se observó que las telas que se acabaron con películas de 5% PLA son las que presentan mayor flexibilidad.

Como se mencionó, la hidrofobicidad de la tela sin recubrir y recubierta con los composites PLA/CS, se analizó mediante la medición del ángulo de contacto. Los valores para dicho ángulo se presentan en la Tabla 13.

Para la tela de algodón y la tela de nylon, el ángulo de contacto es de 135° y 0° respectivamente. Para la película tricapa con 5% de PLA, el ángulo de contacto es de 60° independientemente del peso molecular del CS.

Una vez aplicada la película tricapa con 5% de PLA a los textiles, se puede observar que los ángulos varían entre 70 y 80°, lo cual es muy similar al ángulo de contacto de la película por sí sola.

Tabla 13. Ángulo de contacto para cada tela, película y aplicación.

Película tricapa	Fibra	Ángulo de contacto (°)
5% PLA/ CS / 5% PLA		60
5% PLA/ CSHMw / 5% PLA		60
	Algodón	135
	Nylon 6	0
5% PLA/ CS / 5% PLA	Algodón	75
5% PLA/ CSHMw / 5% PLA	Algodón	80
7.5% PLA/ CS / 7.5% PLA	Algodón	75
7.5% PLA/ CSHMw / 7.5% PLA	Algodón	70
10% PLA/ CS / 10% PLA	Algodón	70
10% PLA/ CSHMw / 10% PLA	Algodón	75
5% PLA/ CS / 5% PLA	Nylon 6	75
5% PLA/ CSHMw / 5% PLA	Nylon 6	80
7.5% PLA/ CS / 7.5% PLA	Nylon 6	45
7.5% PLA/ CSHMw / 7.5% PLA	Nylon 6	50
10% PLA/ CS / 10% PLA	Nylon 6	75
10% PLA/ CSHMw / 10% PLA	Nylon 6	70

TRABAJO A FUTURO

Debido al trabajo realizado en la optimización de la fabricación y caracterización de la película tricapa, no fue posible llevar a cabo las pruebas antibacteriales o antimicrobianas sobre el material final. La evaluación de la actividad antimicrobiana de la película tricapa constituye el paso siguiente para validar el potencial de este biocomposite en aplicaciones textiles. Por lo tanto, el trabajo futuro se centrará en la implementación de ensayos in vitro contra cepas bacterianas más usadas en este tipo de ensayos, tales como *E. coli* y *S. aureus*, así como fúngicas, con el objetivo de cuantificar la efectividad del material compuesto. Esta etapa se requiere para trasladar los resultados de la investigación a una posible aplicación práctica y comercial.

CONCLUSIONES

Se llevó a cabo el desarrollo materiales composites a base de CS, evaluando su preparación en forma de fibras y en forma películas. Las fibras obtenidas por re-precipitación, aunque fue posible su preparación, fueron quebradizas y difíciles de manipular. Se observó que el parámetro más importante para la formación de fibras es la solución para la precipitación, se concluye que las mejores fibras se obtuvieron con NH_4OH en $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ (50:50). Debido a las características de las fibras obtenidas se concluyó que el método wetspinning no es adecuado para formar fibras composites de CS debido a incompatibilidades de solubilidad y precipitación.

Como alternativa, se exploró la formación de películas delgadas, comenzando con monocapas de CS y PLA. El método doctor blade fue más efectivo que spincoating para formar películas con espesor controlado y longitud útil (de hasta 20 cm) para escalamiento. Las películas monocapa de CS mostraron buena cobertura, pero no pudieron retirarse del sustrato. Las películas de PLA sí fueron retiradas del sustrato y se observan, homogéneas y manejables. El análisis por microscopía de fuerza atómica reveló que se tiene un espesor y rugosidad creciente conforme aumenta la mayor concentración del polímero.

Con las mejores condiciones de depósito para películas monocapa de CS y PLAS, se diseñaron películas multicapa PLA/CS que forman películas composites. Se evaluaron tanto configuraciones bicapa como tricapa, siendo esta última la más efectiva. El uso de PLA en ambas caras permitió encapsular el CS, mejorar la manipulación, y lograr una adhesión efectiva entre capas (con tratamiento previo con EtOH). Las películas tricapa PLA/CS/PLA presentaron una resistencia mecánica adecuada para su manipulación, especialmente con CS de alto peso molecular (CSHMw), que alcanzó una carga promedio de fractura de 0.8 N. En este sistema fue posible incorporar el compuesto fluorescente derivado de acrilonitrilo en la película de CS, el sistema composite tricapa presentó un máximo de absorción a 454 nm, que corresponde al compuesto de bajo peso molecular.

Se observó una liberación sostenida del dye en medio acuoso, lo cual valida su uso potencial como sistema de liberación controlada para aplicaciones antibacteriales o biomédicas.

Se evaluó la aplicación de las películas sobre textiles (algodón y nylon 6), y se estableció como óptima una temperatura de aplicación de 75 °C durante 10 segundos para asegurar una buena adherencia sin dañar la película. la adherencia fue superior sobre algodón, atribuida a su mayor rugosidad frente al nylon que mostró desprendimiento posterior. Las películas con CSHMw mostraron mejor adhesión general que las formuladas con CS de bajo peso molecular.

El trabajo realizado demuestra que el sistema tricapa PLA/CS/PLA es una solución viable, biodegradable y funcional para recubrir textiles. Se logró combinar resistencia, funcionalidad fluorescente y potencial antibacteriano en un solo material. El método de fabricación es reproducible, escalable y puede integrarse fácilmente a procesos industriales mediante técnicas como heat transfer con calandras.

ANEXOS

Métodos para evaluar textiles

Para validar la funcionalidad de un textil con propiedades antimicrobianas, es fundamental aplicar métodos estandarizados que evalúen la actividad antibacteriana y antifúngica. Estas pruebas permiten cuantificar la eficacia del tratamiento aplicado, así como comparar diferentes formulaciones o métodos de aplicación. En el caso de la actividad antibacteriana, los métodos más utilizados pueden dividirse en dos categorías: (i) ensayos basados en zonas de inhibición sobre agar, como AATCC 147 o EN ISO 20645, que ofrecen resultados cualitativos o semi-cuantitativos y son más adecuados para tratamientos que liberan agentes antimicrobianos [70]; y (ii) métodos de recuento de colonias bacterianas, como EN ISO 20743 o AATCC 100, que permiten una evaluación cuantitativa precisa de la actividad antibacteriana, incluso en tratamientos no lixiviables como las películas barrera de CS/PLA [70]. Estas pruebas emplean cepas representativas de bacterias Gram-positivas (como *Staphylococcus aureus*) y Gram-negativas (como *Escherichia coli* o *Klebsiella pneumoniae*), y miden la reducción de unidades formadoras de colonias (CFUs) después de periodos definidos de contacto.

En cuanto a la actividad antifúngica, se han estandarizado procedimientos como AATCC 30, DIN 53931 o ISO 13629, que evalúan el crecimiento de hongos —por lo general *Aspergillus niger* o *Chaetomium globosum*— sobre las superficies tratadas [70]. Estas metodologías incluyen tanto evaluaciones visuales del crecimiento fúngico sobre la superficie textil como pruebas cuantitativas basadas en recuento de esporas o medición de biomasa mediante luminiscencia. También se contempla el ensayo EN ISO 11721, diseñado para determinar la resistencia de textiles al ataque microbiano cuando se entierran en suelo, una prueba útil para textiles en contacto prolongado con ambientes húmedos o naturales [70]. La elección del método depende de las características del tratamiento (liberación vs. barrera), del tipo de sustrato textil y del entorno de uso previsto.

En cuanto a la resistencia a la tensión, una de las propiedades mecánicas más relevantes en textiles técnicos, esta puede evaluarse mediante el método ASTM D5034 (Grab Test), que consiste en aplicar una carga a una porción central del textil mediante mordazas, simulando

condiciones de esfuerzo localizadas similares a las del uso real del material. Este ensayo permite determinar la resistencia máxima a la tracción y la elongación en el punto de ruptura, lo cual es fundamental para evaluar la integridad estructural del textil recubierto o funcionalizado [71]

Para la determinación del espesor de las películas aplicadas sobre el textil, se puede emplear el procedimiento descrito en la norma interna MA-PT-04 de la empresa Bustextil, que contempla la medición del espesor total utilizando un micrómetro AMES. Este parámetro es esencial, ya que el grosor de la película influye directamente en las propiedades mecánicas, barrera y ópticas del acabado textil, así como en su comportamiento frente a las diferentes pruebas.

Por otro lado, la evaluación del ángulo de contacto se lleva a cabo conforme a la norma AATCC 193-2007, la cual permite determinar el grado de hidrofobicidad o hidrofiliidad de la superficie tratada. El método consiste en depositar una gota de líquido sobre la superficie textil y medir el ángulo que esta forma en el punto de contacto. Valores elevados indican una superficie más hidrofóbica, lo cual puede correlacionarse con la repelencia a fluidos, mientras que ángulos bajos reflejan mayor afinidad al agua, útil para aplicaciones donde se requiere absorción o liberación controlada de agentes activos.

REFERENCIAS

- [1] R.B. Seymour, C.E.Jr. Carraher, *Introducción a la ciencia de los polímeros.*, 2nd ed., Editorial Reverté, 1995.
- [2] T. An Phung Hai, M. Tessman, N. Neelakantan, A. A. Samoylov, Y. Ito, B. S. Rajput, N. Pourahmady, M. D. Burkart, *Renewable Polyurethanes from Sustainable Biological Precursors*, *Biomacromolecules* 22 (2021) 1770–1794.
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c01610>.
- [3] EPA, *Guide to the Facts and Figures Report about Materials, Waste and Recycling*, (2023). https://www.epa.gov/facts-and-figures-about-materials-waste-and-recycling/guide-facts-and-figures-report-about#Materials_and_Products (accessed November 30, 2023).
- [4] J. Yu, H. Yang, H. Ji, X. Zhang, R. Wang, S. Zhao, R. Wang, L. Zhang, *Solvent-Free Environmentally Friendly Method to Prepare Thermo-Reversible Fully Bio-Based Elastomers*, *ACS Omega* 8 (2023) 32146–32158.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.3c04528>.
- [5] J. Zhang, L. Li, K. Boonkerd, Z. Zhang, J.K. Kim, *Formation of bio-based elastomer from styrene-butadiene copolymer and epoxidized soybean oil*, *Journal of Polymer Research* 21 (2014). <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0404-9>.
- [6] L. Valencia, F.J. Enríquez-Medrano, H.R. López González, R. Handa, H.S. Caballero, R.M. Carrizales, J.L. Olivares-Romero, R.E.D. De León Gómez, *Bio-elastomers based on polyocimene synthesized: Via coordination polymerization using neodymium-based catalytic systems*, *RSC Adv* 10 (2020) 36539–36545.
<https://doi.org/10.1039/d0ra06583h>.
- [7] A. Tenorio-Alfonso, M.C. Sánchez, J.M. Franco, *Preparation, characterization and mechanical properties of bio-based polyurethane adhesives from isocyanate-functionalized cellulose acetate and castor oil for bonding wood*, *Polymers (Basel)* 9 (2017). <https://doi.org/10.3390/polym9040132>.

- [8] S. Tang, J. Li, R. Wang, J. Zhang, Y. Lu, G. Hu, Z. Wang, L. Zhang, Current trends in bio-based elastomer materials, *SusMat* 2 (2022) 2–33.
<https://doi.org/10.1002/sus2.45>.
- [9] Lenzing Group, VEOCEL, (2023). <https://www.veocel.com/en/fiber-types> (accessed November 30, 2023).
- [10] S.B. Kurt, N. Sahiner, Chitosan based fibers embedding carbon dots with anti-bacterial and fluorescent properties, *Polym Compos* 42 (2021) 872–880.
<https://doi.org/10.1002/pc.25872>.
- [11] B. Xu, Q. Yin, F. Han, J. Cheng, J. Zhao, J. Zhang, A Bio-based healable/renewable polyurethane elastomer derived from L-Tyrosine/Vanillin/Dimer acid, *Chem Eng Sci* 258 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117736>.
- [12] L. McKeen, Introduction to Plastics and Elastomers, in: *Effect of Temperature and Other Factors on Plastics and Elastomers*, 2nd ed., 2008: pp. 1–39.
- [13] T. An Phung Hai, M. Tessman, N. Neelakantan, A. A. Samoylov, Y. Ito, B. S. Rajput, N. Pourahmady, M. D. Burkart, Renewable Polyurethanes from Sustainable Biological Precursors, *Biomacromolecules* 22 (2021) 1770–1794.
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c01610>.
- [14] X. Zhu, X. Hou, B. Ma, H. Xu, Y. Yang, Chitosan/gallnut tannins composite fiber with improved tensile, antibacterial and fluorescence properties, *Carbohydr Polym* 226 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115311>.
- [15] M. Ouederni, Polymers in textiles, *Polymer Science and Innovative Applications: Materials, Techniques, and Future Developments* (2020) 331–363.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816808-0.00010-X>.
- [16] M.T. Islam, Md.M. Rahman, N. Mazumder, Polymers for Textile Production, in: *Frontiers of Textile Materials*, Wiley, 2020: pp. 13–59.
<https://doi.org/10.1002/9781119620396.ch2>.
- [17] M. Ouederni, Polymers in textiles, in: *Polymer Science and Innovative Applications*, Elsevier, 2020: pp. 331–363. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816808-0.00010-X>.

- [18] Lenzing Group, TENCEL, (2023). <https://www.tencel.com/es/about> (accessed November 30, 2023).
- [19] C. Hinojosa, Ananas Anam, (2017). <https://www.ananas-anam.com/about-us/> (accessed December 4, 2023).
- [20] C. Obregón, WOOCOA, (2020). <https://www.carolinaobregon.com/woocoa> (accessed November 30, 2023).
- [21] C. Obregón, M. Ortiz, M. Hernández, J.P. Hinestroza, G. Danies, Preparation, Extraction, and Processing of Water-Retted Cannabis Sativa L. Fibers, *Journal of Natural Fibers* 20 (2023). <https://doi.org/10.1080/15440478.2023.2166647>.
- [22] Y. Huang, C. Peng, Y. Li, Y. Yang, W. Feng, Elastomeric polymers for conductive layers of flexible sensors: Materials, fabrication, performance, and applications, *Aggregate* 4 (2023). <https://doi.org/10.1002/agt2.319>.
- [23] A. Kumar Mahanta, V. Mittal, N. Singh, D. Dash, S. Malik, M. Kumar, P. Maiti, Polyurethane-Grafted Chitosan as New Biomaterials for Controlled Drug Delivery, *Macromolecules* 48 (2015) 2654–2666. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00030>.
- [24] Y. Kuboe, H. Tonegawa, K. Ohkawa, H. Yamamoto, Quinone Cross-Linked Polysaccharide Hybrid Fiber, *Biomacromolecules* 5 (2003) 348–357. <https://doi.org/10.1021/bm034363d>.
- [25] S.P. Davis, *Chitosan : manufacture, properties, and usage*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2011.
- [26] R.C. Goy, D. de Britto, O.B.G. Assis, A Review of the Antimicrobial Activity of Chitosan, *Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP* 17 (2009) 241–247.
- [27] E. Zeimaran, S. Pourshahrestani, B. Pinguan-Murphy, D. Kong, S.V. Naveen, T. Kamarul, N.A. Kadri, Development of poly (1, 8-octanediol citrate)/chitosan blend films for tissue engineering applications, *Carbohydr Polym* 175 (2017) 618–627. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.038>.

- [28] Y. Wu, C. Yan, Y. Wang, C. Gao, Y. Liu, Biomimetic structure of chitosan reinforced epoxy natural rubber with self-healed, recyclable and antimicrobial ability, *Int J Biol Macromol* 184 (2021) 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.037>.
- [29] M. Râpă, A.C. Miteluț, E.E. Tănase, E. Grosu, P. Popescu, M.E. Popa, J.T. Rosnes, M. Sivertsvik, R.N. Darie-Niță, C. Vasile, Influence of chitosan on mechanical, thermal, barrier and antimicrobial properties of PLA-biocomposites for food packaging, *Compos B Eng* 102 (2016) 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.07.016>.
- [30] A. Fiore, S. Park, S. Volpe, E. Torrieri, P. Masi, Active packaging based on PLA and chitosan-caseinate enriched rosemary essential oil coating for fresh minced chicken breast application, *Food Packag Shelf Life* 29 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100708>.
- [31] C. Ingrao, C. Tricase, A. Cholewa-Wójcik, A. Kawecka, R. Rana, V. Siracusa, Polylactic acid trays for fresh-food packaging: A Carbon Footprint assessment, *Science of the Total Environment* 537 (2015) 385–398. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.023>.
- [32] J. Gu, P. Xiao, P. Chen, L. Zhang, H. Wang, L. Dai, L. Song, Y. Huang, J. Zhang, T. Chen, Functionalization of Biodegradable PLA Nonwoven Fabric as Superoleophilic and Superhydrophobic Material for Efficient Oil Absorption and Oil/Water Separation, *ACS Appl Mater Interfaces* 9 (2017) 5968–5973. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13547>.
- [33] J.M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois, Polylactide (PLA)-based nanocomposites, *Prog Polym Sci* 38 (2013) 1504–1542. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014>.
- [34] F. Sébastien, G. Stéphane, A. Copinet, V. Coma, Novel biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) with antifungal properties against mycotoxinogen strains, *Carbohydr Polym* 65 (2006) 185–193. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2006.01.006>.

- [35] P. Bie, P. Liu, L. Yu, X. Li, L. Chen, F. Xie, The properties of antimicrobial films derived from poly(lactic acid)/starch/chitosan blended matrix, *Carbohydr Polym* 98 (2013) 959–966. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.004>.
- [36] C.A. Vega-Cázar, J. López-Cervantes, D.I. Sánchez-Machado, T.J. Madera-Santana, A. Soto-Cota, B. Ramírez-Wong, Preparation and Properties of Chitosan–PVA Fibers Produced by Wet Spinning, *J Polym Environ* 26 (2018) 946–958. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1003-8>.
- [37] M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications, *Prog Polym Sci* 31 (2006) 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>.
- [38] M.J. Percino, POLYMER RESEARCH GROUP BUAP, https://Research.Buap.Mx/Polymer_research_group.html (n.d.).
- [39] A.K. Roy Choudhury, Introduction to finishing, in: *Principles of Textile Finishing*, Elsevier, 2017: pp. 1–19. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100646-7.00001-1>.
- [40] B.S. Gupta, J.V. Edwards, Textile materials and structures for wound care products, in: *Advanced Textiles for Wound Care*, Elsevier, 2009: pp. 48–96. <https://doi.org/10.1533/9781845696306.1.48>.
- [41] Y. Yan, Developments in fibers for technical nonwovens, in: *Advances in Technical Nonwovens*, Elsevier, 2016: pp. 19–96. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100575-0.00002-4>.
- [42] B.C.-E. Zhou, C. Kan, C. Sun, J. Du, C. Xu, A Review of Chitosan Textile Applications, *AATCC Journal of Research* 6 (2019) 8–14. <https://doi.org/10.14504/ajr.6.S1.2>.
- [43] A.K.. Sen, *Coated textiles : principles and applications*, CRC Press, 2008.
- [44] M.E. Hall, Coating of technical textiles, in: *Handbook of Technical Textiles*, Elsevier, 2000: pp. 173–186. <https://doi.org/10.1533/9781855738966.173>.

- [45] Oscar de Jesús Rodríguez Meza, Nuevos compuestos orgánicos para posible aplicación como biosensor, síntesis y caracterización., Licenciatura en Biomedicina, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2017.
- [46] Aarón Jiménez Báez, Polielectrolitos a partir de p-MABF-Na, p-MAFAFA, S-(-)-(α)-(MBMA), R-(+)-(α)-(MBMA) y estudio cinético de la polimerización de los monómeros quirales., Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2002.
- [47] R. Czechowska-Biskup, R.A. Wach, J.M. Rosiak, P. Ulański, Procedure for determination of the molecular weight of Chitosan by viscometry, *Prog Chem Appl Chitin Deriv* 23 (2018) 45–54. <https://doi.org/10.15259/PCACD.23.04>.
- [48] M.C. Rodrigo Ramos Hernández, CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE MATERIALES ORGÁNICOS SEMICONDUCTORES, BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA, 2022.
- [49] Silverstein - Spectrometric Identification of Organic Compounds 7th ed, (n.d.).
- [50] E.M. Dahmane, M. Taourirte, N. Eladlani, M. Rhazi, Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from *Parapenaeus longirostris* from Moroccan Local Sources, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 19 (2014) 342–351. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2014.902577>.
- [51] A. Drabczyk, S. Kudłacik-Kramarczyk, M. Głab, M. Kedzierska, A. Jaromin, D. Mierzwiński, B. Tyliczszak, Physicochemical investigations of chitosan-based hydrogels containing Aloe vera designed for biomedical use, *Materials* 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13143073>.
- [52] E. Antaby, K. Klinkhammer, L. Sabantina, Electrospinning of chitosan for antibacterial applications—current trends, *Applied Sciences (Switzerland)* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/app112411937>.
- [53] Y. Li, J. Sun, Q. Du, L. Zhang, X. Yang, S. Wu, Y. Xia, Z. Wang, L. Xia, A. Cao, Mechanical and dye adsorption properties of graphene oxide/chitosan composite fibers prepared by wet spinning, *Carbohydr Polym* 102 (2014) 755–761. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.094>.

- [54] J.D. Giraldo, B.L. Rivas, Direct ionization and solubility of chitosan in aqueous solutions with acetic acid, *Polymer Bulletin* 78 (2021) 1465–1488. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03172-w>.
- [55] D. Filion, M. Lavertu, M.D. Buschmann, Ionization and solubility of chitosan solutions related to thermosensitive chitosan/glycerol-phosphate systems, *Biomacromolecules* 8 (2007) 3224–3234. <https://doi.org/10.1021/bm700520m>.
- [56] A.K. Franz, *Organic Chemistry*. By David R. Klein., *Angewandte Chemie International Edition* 51 (2012). <https://doi.org/10.1002/anie.201206161>.
- [57] A. Wan, Q. Xu, Y. Sun, H. Li, Antioxidant Activity of High Molecular Weight Chitosan and N,O-Quaternized Chitosans, *J Agric Food Chem* 61 (2013) 6921–6928. <https://doi.org/10.1021/jf402242e>.
- [58] O. da Mata Cunha, A.M.F. Lima, O.B.G. Assis, M.J. Tiera, V.A. de Oliveira Tiera, Amphiphilic diethylaminoethyl chitosan of high molecular weight as an edible film, *Int J Biol Macromol* 164 (2020) 3411–3420. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.145>.
- [59] H.N. da Silva, M.C. da S. Barbosa, M.F. de Souza, A.M. de S. Lima, R.R. de A. Duarte, R.F. Navarro, S.M. de L. Silva, M.V.L. Fook, How Molar Mass, Acid Type, and Coagulation Bath Composition Influence Coagulation Kinetics, Mechanical Properties, and Swelling Behavior of Chitosan Filaments: A Full Factorial Approach, *Polymers (Basel)* 17 (2025). <https://doi.org/10.3390/polym17070927>.
- [60] Prothecnic, 7GA FILM Technical data sheet, Cernay, 2020.
- [61] Prothecnic, 5XA FILM Technical data sheet, France, 2020.
- [62] T. Basu, B. Pal, S. Singh, Fabrication of core–shell PLGA/PLA–pNIPAM nanocomposites for improved entrapment and release kinetics of antihypertensive drugs, *Particuology* 40 (2018) 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.10.002>.
- [63] C. Reichardt, *Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators*, (n.d.). <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

- [64] M.S. Paley, R.A. McGill, S.C. Howard, S.E. Wallace, J.M. Harris, Solvatochromism. A New Method for Polymer Characterization, 1990.
<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [65] Th. Sesselmann, W. Richter, D. Haarer, H. Morawitz, Spectroscopic studies of impurity-host interactions in dye-doped polymers: Hydrostatic-pressure effects versus temperature effects, *Phys Rev B* 36 (1987) 7601–7611.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.7601>.
- [66] J. Siepmann, Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC), *Adv Drug Deliv Rev* 48 (2001) 139–157.
[https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00112-0](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00112-0).
- [67] D. Radha, J.S. Lal, K.S. Devaky, Chitosan-Based Films in Drug Delivery Applications, *Starch/Staerke* 74 (2022). <https://doi.org/10.1002/star.202100237>.
- [68] 3M, Introducción a la energía superficial,
<https://www.3m.com/Es/ES/Union-y-Montaje/Formacion/Ciencia-de-La-Adhesion/Introduccion-a-La-Energia-Superficial/> (2025).
- [69] 3M, Clasificación de la energía superficial,
<https://www.3m.com/Es/ES/Union-y-Montaje/Formacion/Ciencia-de-La-Adhesion/Clasificacion-de-La-Energia-Superficial/> (2025).
- [70] K.L. Mittal, T. Bahners, Part 1 RECENT DEVELOPMENTS AND CURRENT CHALLENGES IN TEXTILE FINISHING, 2017.
- [71] Section Seven - Textiles, in: 2011 Annual Book of ASTM Standards , ASTM International, 2011.