



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PERMEACIÓN DE CAFEÍNA EN MEMBRANAS DE QUITOSANO

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
LICENCIADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA

HUMBERTO PERRY RODRÍGUEZ

ASESORA DE TESIS

DRA. EVA ÁGUILA ALMANZA

DICIEMBRE 2021



BUAP.

Oficio No. FIQ/AC/261/2021
Asunto: Registro de Tema de Tesis

C. HUMBERTO PERRY RODRÍGUEZ
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN
INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Química cuyo título es el siguiente:

“Permeación de cafeína en membranas de quitosano”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Directora de Tesis: Dra. Eva Águila Almanza

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **UNICAMENTE POR UN AÑO.**

Atentamente
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”
H. Puebla de Z., a 8 de septiembre de 2021

Dra. Valeria Jordana González Coronel
Secretaría Académica



C.c.p. Directora de Tesis: Dra. Eva Águila Almanza
C.c.p. Archivo.

AGRADECIMIENTOS

Deseo a través de estas líneas, agradecer a las instituciones y a todas aquellas personas que me ayudaron a hacer posible este logro.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, a la Facultad de Ingeniería Química y a todo su cuerpo académico que me formó de la mejor manera posible.

A mi asesora de tesis, la Dra. Eva Águila Almanza por brindarme su conocimiento y toda la confianza para integrarme a su cuerpo de trabajo y apoyarme en todo momento.

A mis sinodales, el Dr. Heriberto Hernández Cocoletzi, por el apoyo y atención brindados, además por el conocimiento transmitido, así como a la Dra. Lilia Alejandra Conde Hernández por apoyarme en la revisión y contribución de ideas para complementar este proyecto.

A mi padre, Humberto Perry Osorio, por su cariño incondicional, por su paciencia y sobre todo su carácter, que me hizo comprometerme a crecer profesionalmente y desafiarme para emprender nuevos retos y jamás conformarme.

A mi madre, Patricia Rodríguez Vázquez por siempre confiar en mí, por sus palabras de aliento y por alentarme a nunca rendirme y mejorar día con día.

A mi hermana, Kelly Fernanda Perry Rodríguez, por ser mi mejor amiga y soporte en cualquier momento, por apoyarme y nunca dejarme solo cuando más la necesitaba.

Y en general, a todos los miembros de mi familia y a mis amigos, por nunca dejarme solo y demostrarme su amor y lealtad, pero sobre todo su apoyo incondicional en mi crecimiento profesional y personal.

DEDICATORIA

Esta tesis primeramente se la debo a dios, por regalarme la oportunidad de soñar, de crecer, de mejorar y de vivir para cumplir todas y cada una de mis metas, por ser el inspirador en todo momento y darme fuerzas para nunca rendirme.

A mis queridos padres, por su amor, trabajo y arduo sacrificio, gracias a ustedes he logrado llegar hasta aquí y convertirme en lo que soy y en lo que seré. Ha sido un orgullo y privilegio ser su hijo, son los mejores padres.

A mi hermana por estar en cualquier momento y acompañarme y brindarme apoyo sentimental y moral durante toda la vida.

A todas las personas, amigos y familiares que me han apoyado y han hecho de mí una mejor persona, por haber hecho que el trabajo se realice con éxito y en especial a aquellos que me brindaron sus fuerzas, energía y mejores deseos en cada una de las etapas de mi vida.

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se reporta la obtención y caracterización de membranas de quitosano por FTIR para su identificación estructural y su uso para la permeación del contaminante cafeína. Se utilizó una unidad de permeación en condiciones de laboratorio formada por 2 módulos separados por la membrana de quitosano, se utilizó la técnica de espectroscopia Uv-vis para evaluar la interacción entre la cafeína presente en un medio acuoso y la membrana de quitosano. Se obtuvieron membranas de quitosano, que han permitido evaluar su capacidad de permeación contra la molécula de cafeína.

La iniciativa presentada es sustentable para tratar contaminantes emergentes, pero podría ser mejorada, al optimizar las condiciones de contacto entre membrana y cafeína como el tiempo de permeado, propiedades de la sustancia problema y entre otras más.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	1
1.1 Contaminantes emergentes	2
1.1.1 <i>Definición</i>	2
1.1.2. <i>Fuentes Generadoras</i>	2
1.1.3. <i>Impactos en el ambiente</i>	3
1.2 Cafeína.....	3
1.2.1 <i>Definición</i>	3
1.2.2 <i>Propiedades fisicoquímicas</i>	4
1.2.3 <i>Fuentes de obtención</i>	5
1.3 Quitina.....	6
1.3.1 <i>Estructura química</i>	7
1.4 Quitosano.....	8
1.4.1 <i>Desacetilación de la quitina: el quitosano</i>	8
1.4.2 <i>Estructura química</i>	10
1.4.3 <i>Propiedades químicas</i>	10
1.4.4 <i>Principales aplicaciones</i>	11
1.5 Membranas de quitosano.....	12
1.5.1 <i>Uso de las membranas de quitosano</i>	14
1.6 Permeación	15
1.6.1 <i>Permeación por membranas</i>	16
1.7 Espectroscopia Uv-visible	17
SÍNTESIS DE MARCO TEÓRICO	20
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	21
2.1 Materiales y métodos	23
2.1.1 <i>Elaboración de membranas de quitosano</i>	23

2.2. Factor de hinchamiento.....	24
2.3. Experimento de permeación	25
2.4. Análisis Uv-visible	28
2.4.1 <i>Concentraciones finales de cafeína</i>	28
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
3.1. Elaboración de membranas de quitosano.....	30
3.2. Caracterización FTIR	30
3.3. Factor de hinchamiento.....	34
3.4. Experimento de permeación	35
Conclusiones	40
Bibliografía	42

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.</i> Estructura molecular de la cafeína.....	4
<i>Figura 2.</i> Comparación de la estructura molecular de la celulosa y quitina.....	7
<i>Figura 3.</i> Estructura molecular de la quitina	7
<i>Figura 4.</i> Esquema simplificado para la obtención de quitosano a partir de la quitina de las conchas de crustáceos.....	9
<i>Figura 5.</i> Estructura molecular del quitosano	10
<i>Figura 6.</i> Espectro electromagnético	18
<i>Figura 7.</i> Plan de trabajo	22
<i>Figura 8.</i> Quitosano en polvo	23
<i>Figura 9.</i> Membrana de quitosano.....	24
<i>Figura 10.</i> Recorte de la membrana de quitosano	26
<i>Figura 11.</i> Adaptación de la membrana de quitosano	26
<i>Figura 12.</i> Unidad de Permeación de cafeína, (1) modulo con la disolución de cafeína, (2) modulo con agua destilada, (3) soporte universal, (4) membrana de quitosano, (5) brida.	27
<i>Figura 13.</i> Espectro IR de quitosano y de la membrana	31
<i>Figura 14.</i> Espectro IR de la membrana de quitosano	32
<i>Figura 15.</i> Gráfica del factor de hinchamiento.....	34
<i>Figura 16.</i> Curva de calibración de la cafeína	36
<i>Figura 17.</i> Gráfica de tiempo vs concentración final de cafeína en el módulo 1....	39
<i>Figura 18.</i> Gráfica de tiempo vs concentración final de cafeína en el módulo 2....	40

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1.</i> Propiedades fisicoquímicas de la cafeína.	4
<i>Tabla 2.</i> Principales fuentes de cafeína.	5
<i>Tabla 3.</i> Principales polímeros sintéticos utilizados en las membranas orgánicas comerciales y sus aplicaciones.	13
<i>Tabla 4.</i> Características de las membranas de quitosano.....	30
<i>Tabla 5.</i> Bandas representativas de absorción de los espectros IR de quitosano utilizado para la elaboración de las membranas.	33
<i>Tabla 6.</i> Datos del factor de hinchamiento	34
<i>Tabla 7.</i> Valores de absorbancia de curva de calibración de cafeína	35
<i>Tabla 8.</i> Datos del experimento de permeación de cafeína	37
<i>Tabla 9.</i> Concentraciones finales obtenidas por medio del espectro Uv-vis	38

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El conocimiento científico y la comprensión sobre los posibles riesgos para la salud humana y de los ecosistemas que los contaminantes emergentes son aún muy escasos, así como sobre su presencia en los recursos hídricos y las aguas residuales, sus vías y acumulación en el medio ambiente. La mayoría de los contaminantes emergentes incluyendo a la cafeína no están considerados en las regulaciones ambientales de calidad del agua y de descarga de aguas residuales. Por lo tanto, existe una necesidad urgente de fortalecer el conocimiento científico y adoptar enfoques tecnológicos y de políticas apropiados para monitorear los contaminantes emergentes en los recursos hídricos y las aguas residuales, evaluar sus riesgos potenciales para la salud humana y el medio ambiente, así como prevenir y controlar su eliminación en los recursos hídricos y el medio ambiente. En México, no se han estudiado de manera correcta estas sustancias como la cafeína, tampoco se le ha dado la importancia a la implementación de tecnologías capaces de controlar la alta presencia de esta, mucho menos hay normas que regulen su presencia en aguas residuales, es transportada por los fluidos residuales y está fácilmente en contacto con el ambiente y en situaciones altamente peligrosas, con los seres humanos.

JUSTIFICACIÓN

Es necesario proponer soluciones tecnológicas que garanticen la remoción de este tipo de contaminantes, mediante procedimientos que no generen mayor contaminación ambiental. Los procesos sustentables para el tratamiento de aguas, como las separaciones mediante tecnología de membranas, permiten abordar el problema para proponer una solución integral de la remoción y disposición de estos contaminantes. Debido a que existen pocas metodologías eficientes para la remoción de cafeína, así como el nulo desarrollo de tecnologías con membranas a base de biopolímeros para el mismo fin; la importancia de esta investigación radica en elaborar membranas densas, selectivas y efectivas a partir del biopolímero quitosano para la eliminación de la molécula de cafeína en sistemas acuosos

mediante una propuesta tecnológica funcional de bajo impacto ambiental.

HIPÓTESIS

Las membranas de quitosano plastificadas con glicerina funcionan como agentes permeadores frente a la cafeína.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la permeación de la cafeína en membranas de quitosano.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elaborar membranas de quitosano variando el volumen de glicerina para incrementar su espesor.
- Caracterizar las membranas de quitosano por medio de espectroscopía FTIR.
- Evaluar por medio de espectrofotometría Uv-Visible la concentración de la cafeína permeada.

INTRODUCCIÓN

El avance en la tecnología analítica ha llevado a la identificación de muchos compuestos nuevos, como compuestos farmacéuticamente activos, químicos disruptores endocrinos y edulcorantes artificiales en aguas residuales y aguas receptoras, que aún no están regulados o parcialmente regulados por las autoridades y estos contaminantes se denominan contaminantes emergentes (CE). Los productos farmacéuticos, como antibióticos y betabloqueantes, productos de cuidado personal (PCP), como esteroides, perfumes, champús, etc., pesticidas e insecticidas son algunos ejemplos de una lista no exhaustiva de innumerables CE. Aunque los CE están presentes en cantidades mínimas en los cuerpos de agua naturales, su acumulación durante un periodo de tiempo ha suscitado una preocupación mundial debido a su potencial para causar daños al medio ambiente, así como a la salud humana (Raj et al., 2021). Estas sustancias fueron identificadas en muchas investigaciones en medios acuosos, principalmente. Los fármacos presentes en aguas residuales se incluyen principalmente en la categoría de contaminantes emergentes (Natarajan & Banerjee, 2021).

La cafeína (1, 3, 7-trimetilxantina) es uno de los muchos CE que pertenecen a la clase farmacéutica y es un ingrediente común de muchos alimentos, bebidas, fármacos y PCP, que actúa principalmente como un estimulador del sistema nervioso central y reduce la somnolencia. Se encuentra naturalmente en el café, té, cacao y otras plantas; sin embargo, la producción sintética de cafeína también está aumentando rápidamente para satisfacer su alta demanda (Pavithra, 2021)

Se han implementado varias tecnologías para eliminar cafeína de medios acuosos, que se basan en procesos oxidativos avanzados (Edyta, 2017), biorremediación (Kahl & Nivala, 2017), proceso de separación por medio de biorreactores de membranas (Chitorou et al., 2018) y por adsorción (Sotelo et al., 2014). Cada tecnología tiene sus particularidades, limitaciones, ventajas y desventajas. Por mencionar algunos ejemplos, los procesos oxidativos avanzados, son extremadamente complejos y además requieren reactivos y luz UV, lo que hace que aumenten de manera significativa los costos de operación (Chung et al., 2017). Los procesos de separación por medio de reactores de membrana tienen algunas

desventajas significativas, como lo son el alto costo de la membrana, los altos costos de energía y la poca durabilidad de la membrana (Chtourou et al., 2018). Los procesos de biorremediación son limpios, ecológicos y económicos, por tal motivo, se vuelven atractivos. Sin embargo, estos procesos también dependen de diferentes factores que interfieren en la biorremediación, como el suplemento de carbono y nitrógeno, el pH, la temperatura y la concentración, los cuales influyen en la degradación. También es importante resaltar que el largo período de degradación requerido hace que el proceso sea menos atractivo económicamente (Dubchack & Bondar, 2018). La mayoría de los métodos de eliminación de contaminantes emergentes, son demasiado costosos por sus altos requerimientos energéticos, coste de equipos y de materia prima, siendo este el principal motivo del abandono y del caso omiso que se le hace a esta problemática ambiental, por lo que, se deben proponer y desarrollar otras alternativas y tecnologías sustentables que puedan cumplir con la misma función, para así, darles un correcto uso a los tan precarios recursos hídricos.

CAPÍTULO I.

MARCO TEÓRICO

1.1 Contaminantes emergentes

1.1.1 Definición

Los contaminantes emergentes (CE) son compuestos de distinto origen y naturaleza química cuya presencia en el medio ambiente, o las posibles consecuencias de esta, han pasado en gran parte inadvertidas. Son compuestos de los cuales se sabe relativamente poco o nada acerca de su presencia e impacto en los distintos compartimentos ambientales y en el hombre y que, por tanto, precisan profunda investigación (Barceló & López de Alda, 2015). Cuando se habla de los CE y productos farmacéuticos de cuidado personal principalmente se refiere a cualquier producto utilizado por las personas para el cuidado de la salud, por motivos cosméticos o aquellos productos utilizados para aumentar el crecimiento o la salud de los animales. Diversos estudios han demostrado que los contaminantes emergentes se encuentran en cuerpos de agua, aguas residuales, ríos, arroyos, aguas subterráneas y entornos marinos. Existe la necesidad de estudiar el efecto que producen estos compuestos en el ambiente, pues se piensa que pueden causar daños a la salud y ecológicos (Peña & Castillo, 2015). Se consideran CE principalmente a aquellas sustancias para las cuales no existen regulaciones actualmente, que requieren monitoreo o reporte público de su presencia en nuestro medio ambiente acuático y circundante (Wells et al., 2010).

1.1.2. Fuentes Generadoras

Las actividades industriales y domésticas son a menudo las fuentes más importantes de contaminantes en el medio acuático. Plaguicidas, plaguicidas organoclorados (OCP), hexaclorobenceno (HCB), dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF), hidrocarburos aromáticos policíclicos y bifenilos policlorados son algunos ejemplos de contaminantes orgánicos clásicos que se detectan y se detectan con frecuencia en los sistemas acuáticos (con frecuencia se detectan en sistemas acuáticos). El aumento en la producción y el uso de nuevos productos, como materiales plásticos y textiles, fragancias, desodorantes y otros productos de cuidado personal, utensilios de

cocina antiadherentes, etc., han provocado descargas continuas de cientos de nuevos contaminantes químicos al medio acuático (Egbuna et al., 2021).

1.1.3. Impactos en el ambiente

Se han estudiado sus impactos en el medio ambiente y la salud humana y, aunque sus efectos aún no están claros, los contaminantes emergentes ya se reconocen como contaminantes de preocupación emergente (Hernandez et al., 2019; Massima Mouele et al., 202). Por ejemplo, los antibióticos liberados al medio ambiente pueden causar efectos a largo plazo e irreversibles en los microorganismos al provocar un intercambio genético, acelerando así la resistencia de los patógenos contra una amplia gama de antibióticos (González et al., 2021).

1.2 Cafeína

1.2.1 Definición

La cafeína es un alcaloide que se encuentra de forma natural en las hojas, frutos y semillas de más de 60 especies vegetales diferentes y que pertenece a una serie de sustancias denominadas genéricamente metilxantinas. Los alimentos con mayor contenido en cafeína son el café y el té (alrededor de 100 y 30 mg en una taza de café y té, respectivamente), así como las bebidas refrescantes de cola (40 mg aproximadamente en una lata de 330 mL) y el chocolate (en torno a 10 mg en una taza de chocolate a la taza). Además de encontrarse de manera natural en algunos alimentos, también forma parte de numerosos preparados farmacológicos (estimulantes, supresores del apetito y analgésicos, entre otros) (Gil-Antuñano et al., 2008). Esta, es la droga psicoestimulante más ampliamente utilizada en el mundo. El exagerado consumo de cafeína induce una serie de cambios biológicos y fisiológicos de forma aguda y crónica, que se pueden traducir en déficit cognitivo, depresión, fatiga, insomnio, cambios cardiovasculares y cefalea (Espinosa & Mejía, 2014).

1.2.2 Propiedades fisicoquímicas

La cafeína también incluye a los compuestos teofilina y teobromina, con estructura química similar. En estado puro es un polvo blanco muy amargo. Su fórmula química es $C_8H_{10}N_4O_2$, su nombre sistemático es 1,3,7-trimetilxantina o 3,7-dihidro-1,3,7-trimetil-1H-purina-2,6-diona (QUIMICA.ES, 2021). La solubilidad de ésta a temperatura ambiente (25 °C) es 21 mg/mL y aumenta conforme aumenta la temperatura. Su peso molecular es 194,19 g/mol (Lasheras, 2011). La estructura molecular y algunas propiedades fisicoquímicas se muestran en la Figura 1 y en la Tabla 1, respectivamente.

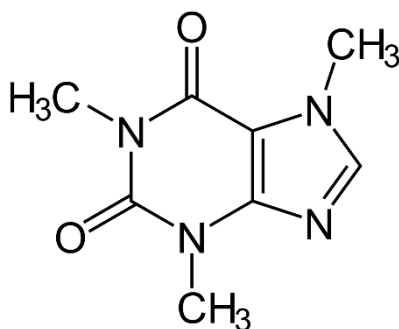


Figura 1. Estructura molecular de la cafeína

Fuente: Pardo (2007)

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de la cafeína.

Propiedades	
Densidad y fase	1.2 g/cm, sólido
Solubilidad en agua	Ligeramente soluble
Punto de fusión	237 °C
Punto de ebullición	178 °C
Acidez	14 (24 °C)

Fuente: Pardo (2007)

1.2.3 Fuentes de obtención

El café es la semilla madura desecada de la planta. Este es el producto que contiene la cantidad más alta y variable de cafeína en la dieta (0.8-1.8%). La dosis de cafeína del café depende de las diferencias genéticas de los granos, así como del tiempo y la forma de preparación (Tabla 2.), oscilando entre 30 y 175 mg por 150 mL. El café descafeinado contiene entre 2 y 8 mg por 150 mL. El té es el segundo producto en contenido de cafeína. Es la hoja desecada del arbusto *Camellia* o *Thea sinensis*, bohea o *viridis*. Además, se encuentra en menor cantidad la teofilina (hoja divina, en griego). Básicamente, existen cuatro tipos de té: el verde (no fermentado), el té rojo (semifermentado), el té negro (fermentado) y el té blanco. La concentración oscila entre 20-73 mg /100 mL según el método de elaboración y el tiempo de extracción. El cacao es la semilla desecada y fermentada de la *Theobroma* (alimento de los dioses, en griego) cacao ('Ka'kaw, árbol del cacao en maya). En el cacao predomina la teobromina (2,5%) y en menor cantidad la cafeína (0,4%). El contenido de cafeína del chocolate oscila entre 5-20 mg/100g y depende del lugar de procedencia del cacao. El chocolate negro, amargo o semidulce posee mucha más cafeína que en el chocolate con leche (Pardo, 2007)

Tabla 2. Principales fuentes de cafeína.

	Volumen/Peso [mL]	Contenido cafeína [mg]
Café		
Tostado	150	83
Instantáneo	150	59
Tostado descafeinado	150	3
Instantáneo descafeinado	150	4
Tostado de goteo	150	84
Todos los cafés excepto descafeinado	150	

Té

Té	150	27
Bolsa de té	150	30
Hoja de té	150	41
Té instantáneo	150	28

Cacao

Cacao americano	150	6
Cacao	150	42
Tableta de chocolate	28 g	20
Chocolate con leche	28 g	6
Chocolate dulce	28 g	3
Leche con chocolate	240	5
Chocolate a la taza	28 g	60

Bebida

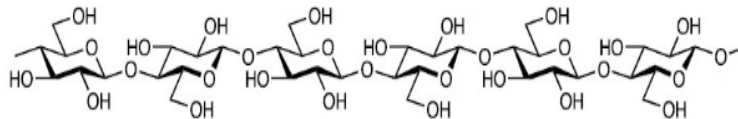
Colas	180	
Colas descafeinadas	180	
Colas light	180	

1.3 Quitina

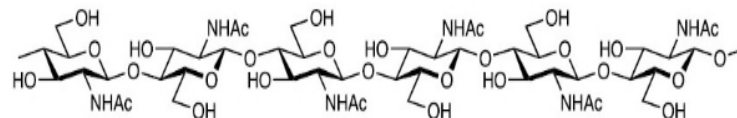
Entre las moléculas poliméricas más abundantes en la naturaleza se halla la quitina, que es un componente de los exoesqueletos de invertebrados y las paredes celulares de algunos hongos y algas. La quitina se produce por biosíntesis en los organismos ante indicados y presenta una tasa de reposición tan alta en la biosfera que, se estima, duplica a la de la celulosa. Los desechos de crustáceos producidos por la industria pesquera son la materia prima para la industrialización de la quitina. El procedimiento para obtenerla consiste en aislarla de proteínas, minerales, generalmente calcáreos y pigmentos. Las etapas de este procedimiento se denominan procesos de desproteínización y desmineralización (Barra et al., 2012).

1.3.1 Estructura química

La estructura de la quitina presenta similitud con la de la celulosa, la diferencia entre ellas se encuentra en que el carbono 2 contiene un grupo hidroxilo en la celulosa y un grupo acetamida en la quitina (Figura 2).



(a) Celulosa: polímero de β -(1 \rightarrow 4) D-Glucopiranososa



(b) Quitina: polímero de β -(1 \rightarrow 4) 2 acetamido-2 deoxi-D Glucopiranososa

Figura 2. Comparación de la estructura molecular de la celulosa y quitina

Fuente: Romero & Pereira (2020).

En la Figura 3 se muestra la fórmula desarrollada de la quitina.

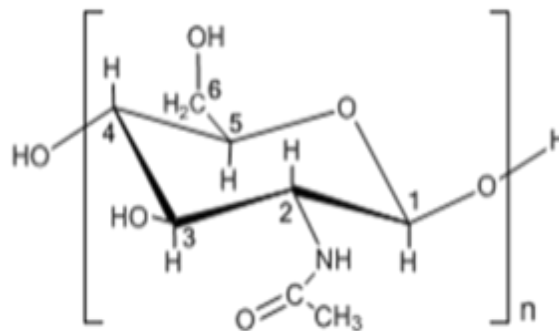


Figura 3. Estructura molecular de la quitina

Fuente: (Meza, 2019)

1.4 Quitosano

El quitosano, es el principal derivado de la quitina, se obtiene industrialmente mediante un tratamiento de desacetilación. Dependiendo de las condiciones de reacción, se obtiene quitosano de diferente peso molecular y grado de desacetilación. Estas variables los hacen útiles para diversas aplicaciones (Barra et al., 2012). El grupo amino primario rinde propiedades especiales que hacen al quitosano muy útil en aplicaciones farmacéuticas. Comparado con muchos otros polímeros naturales, el quitosano tiene una carga positiva y es mucoadhesivo. Por lo tanto, se utiliza ampliamente en aplicaciones de administración de fármacos. Este, se degrada bajo la acción de fermentos, es atóxico y fácilmente extraíble del organismo sin causar reacciones secundarias concurrentes. Posee propiedades antimicrobianas y absorbe los metales tóxicos como: mercurio, cadmio, plomo, etc. Además, tiene buena adhesión, capacidad de coagulación y actividad inmunoestimulante (Zepeda, 2016). En general, el quitosano es un polímero biodegradable y natural proveniente de la quitina, componente natural de la concha de los crustáceos. Es un biomaterial que ha demostrado ser biocompatible y que puede ser utilizado en diversas áreas. (Hernández, 2011). En los últimos años, se ha observado el uso creciente de este biopolímero en actividades relacionadas con la preservación del medio ambiente y el cuidado de la salud humana (Águila et al., 2019)

1.4.1 Desacetilación de la quitina: el quitosano

Entre los materiales naturales más usados en la actualidad existe un polisacárido que ha tomado mucho auge por la infinidad de aplicaciones que ha logrado encontrarsele, y, especialmente, por su poco impacto ambiental, lo constituye la quitina y su derivado el quitosano. Ambos biopolímeros están químicamente emparentados; la quitina, por su parte, es una poli(β -N-acetil-glucosamina), la cual, mediante una reacción de desacetilación que elimine al menos un 50% de sus grupos acetilo, se convierte en quitosano (poli (β -N-acetil-glucosamina-co- β -glucosamina)). Cuando el grado de desacetilación alcanza el 100% el polímero se

conoce como quitano. Estos dos biopolímeros poseen la ventaja de ser conocidos por la naturaleza desde hace millones de años. (Velásquez, 2006). En cuanto al grado de acetilación se ha establecido, que la quitina con más de un 50% de desacetilación debe ser considerada quitosano e incluso algunos investigadores la definen como tal con un grado de desacetilación superior al 60%. Usualmente en el caso del quitosano el grado de desacetilación se encuentra comprendido entre 60-98 %; sin embargo, también se ha reportado que, para lograr una mayor actividad biológica, el contenido de los acetilos debe encontrarse alrededor de un 40 % (Shih, 2008). La Figura 4 representa la obtención del quitosano a partir de la quitina presente en conchas de crustáceos.

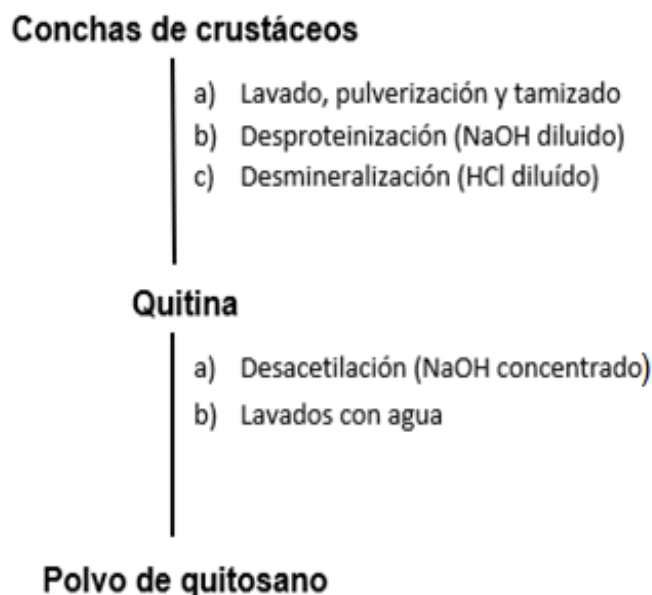


Figura 4. Esquema simplificado para la obtención de quitosano a partir de la quitina de las conchas de crustáceos.

Fuente: (Hernández et al., 2009)

1.4.2 Estructura química

El quitosano no se presenta como una molécula única (Figura 5). Muestra variabilidad no solamente en el tamaño de las cadenas, sino, también, en el grado de acetilación de estas. Esta variabilidad obliga a usar, para estos biopolímeros, valores de peso molecular y grado de acetilación promedios (Barra et al.,2012).

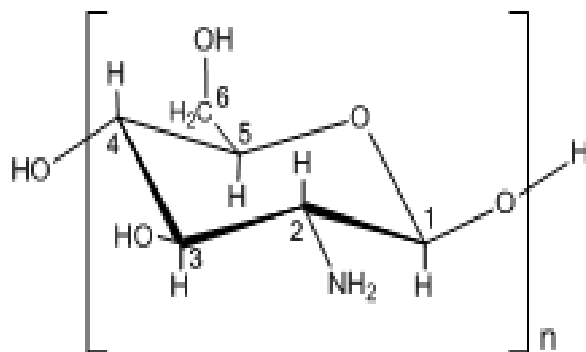


Figura 5. Estructura molecular del quitosano

Fuente: (Meza, 2019)

1.4.3 Propiedades químicas

Algunas de las principales y más importantes propiedades químicas del quitosano son (Zargar & Dashti, 2015):

- Estructura rígida de D-glucosamina; alta hidrofiliidad y cristalinidad.
- Permite la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares; en solución presenta alta viscosidad.
- Capacidad para formar polielectrolitos.
- El grupo amino desprotonado actúa como un poderoso nucleófilo.
- Insoluble en agua y disolventes orgánicos; soluble en soluciones acuosas de ácidos diluidos.
- Tiene propiedades de captura y adsorción; filtración y separación; con elementos afines a su grupo amina.
- Amino-polisacáridos lineales con alto contenido de hidrogeno.
- Agente floculante; Interactúa con moléculas cargadas negativamente.

- Biocompatibilidad.
- Bioactividad y No tóxico.

1.4.4 Principales aplicaciones

Algunas de las más importantes aplicaciones que tiene actualmente el quitosano en el mundo (Chitosanlab, 2021):

- a) **Agricultura:** Son diversas las aplicaciones que se han desarrollado en esta área, algunas de ellas son:
 - Recubrimiento de semillas con películas de quitosano para su conservación durante el almacenamiento.
 - Sistemas liberadores de fertilizantes.
 - Bactericida y fungicida para la protección de plántulas.
- b) **Medicina:** Estudios, demuestran que el quitosano se usó en la antigüedad para acelerar el proceso de sanación de heridas. Por ejemplo, los ancestros de los mexicanos aplicaban sobre heridas quitosano obtenido de las paredes celulares de algunos hongos para así, favorecer al proceso de cicatrización. Características incomparables para las aplicaciones de la medicina regenerativa (Rezai et al., 2021). Estudios más detallados han permitido su aplicación en la ingeniería de tejidos, cicatrización de heridas y administración de fármacos médico, por ejemplo, en la producción de suturas quirúrgicas, gasas y vendajes, cremas bactericidas para el tratamiento de quemaduras y actualmente en la aplicación terapéutica para distintos tipos de cáncer (Shikhi-Abadi & Irani, 2021).
- c) **Tratamiento de aguas:** Esta es una de las áreas con más influencia e importancia, debido a que el quitosano es una sustancia química amigable con el medio ambiente. Entre los usos más destacados de este biomaterial y derivados son:
 - Coagulante primario para aguas residuales de alta turbidez y alcalinidad
 - Floculante para la remoción de partículas coloidales sólidas.
 - Captura de metales pesados y pesticidas en soluciones acuosas.

El uso del quitosano en esta área es una alternativa viable para el tratamiento de

aguas residuales, dado que no produce grandes sedimentos, no origina residuos y es un material biodegradable compatible con el medio ambiente. Se sabe que es un coagulante convencional eficaz para el tratamiento de agua para consumo humano con turbidez de 100 y 1500 NTU, dado que presenta resultados de remoción para turbidez que superan el 96 %, además como coagulante natural presenta las características suficientes puesto que es no-tóxico, además interacciona con contaminantes incluyendo partículas y sustancias disueltas; su uso podría sustituir las sales inorgánicas y polímeros sintéticos en el tratamiento de aguas crudas para el consumo humano (Rodríguez et al., 2015). Trimukhe y Varma (2008) emplearon el quitosano entrecruzado para la acomplejación de metales pesados presentes en el agua con buenos resultados en la eliminación de hierro, cobre y plomo (Song et al., 2007), utilizaron celulosa con injertos de quitosano como resina de intercambio para remover metales pesados, las cuales mostraron alta selectividad a bajas concentraciones.

1.5 Membranas de quitosano

Las primeras membranas a nivel industrial se desarrollaron en los años sesenta. Después ellas han conocido un gran desarrollo y son la base de un gran número de procesos de separación. Las diferentes categorías de éstas son consecuencia de numerosos factores ligados a los tipos de materiales utilizados, a su modo de preparación, a su estructura y al modo de transporte de materia en la membrana, en especial de 2 categorías, orgánicas o inorgánicas (Guizard, 2021)

- **Membranas orgánicas:** Los materiales de las membranas a base de polímeros (Tabla 3) se han beneficiado de los progresos realizados en el campo de los polímeros sintéticos en los últimos treinta años. Las primeras membranas artificiales se prepararon a partir de la celulosa y de sus derivados. Estas membranas se utilizan todavía, pero presentan una resistencia limitada a los productos químicos y a la temperatura. Por el contrario, los polímeros sintéticos más recientes tienen una resistencia química y térmica más elevada que la de la celulosa.

- **Membranas inorgánicas:** La utilización de membranas inorgánicas es relativamente reciente y son actualmente objeto de desarrollos importantes. Esto es el resultado de las propiedades intrínsecas de las membranas inorgánicas que son más resistentes mecánicamente, térmicamente y químicamente que las membranas orgánicas.

Tabla 3. Principales polímeros sintéticos utilizados en las membranas orgánicas comerciales y sus aplicaciones.

Polímero	Micro filtración	Ultra filtración	Nanofiltración osmosis inversa	Separación de gases pervaporación
Celulosa y derivados	*	*	*	*
Polidimetil siloxano				*
Poli etileno	*			
Polipropileno	*			
Polivinil Fluoruro	*	*		
Poli (4-metil 1 penteno)				*
Poliéster	*			
Polivinil alcohol				*
Poliacriló nitrilo	*	*	*	*
Policarbonato	*			
Politetra fluoroetileno	*	*		
Poliamida modificada	*	*	*	
Polisulfona	*	*	*	*
Polieter Sulfona				*
Oxido de polifenilo			*	*
Polieterimida				*
Poliaramida		*		*
Poliamida imida		*		
Poliamida				*

Fuente: Guizard (2008)

Como se observa en la Tabla 3, existen membranas elaboradas con diferentes polímeros, pero todos ellos contribuyen a la alta toxicidad y contaminación en los procesos de obtención de las mismas, pero sobre todo su fabricación requiere de un alto costo económico y energético, lo que hace al quitosano un material sustentable y biocompatible en comparación de los mencionados anteriormente, para poder utilizarse en diferentes áreas y aplicaciones.

El quitosano se procesó en membranas o películas, geles o hidrogeles, fibras o nanofibras, perlas y nanopartículas para su uso en diversos campos, como como cromatografía, industrias alimentarias, protección del medio ambiente, productos biomédicos o farmacéuticos, antimicrobianos o antioxidantes, electroquímica, etc. Sin embargo, es difícil disolver el quitosano en agua pura y solventes orgánicos comunes debido al fuerte enlace de hidrógeno intra e intermolecular y al empaquetamiento de cadena cerrada molecular en el quitosano. La provisión de un sistema de solución de quitosano estable y homogéneo juega un papel importante en la modificación química y utilización eficaz de materiales a base de quitosano (Zhang et al., 2021).

La membrana a base de quitosano se ha estudiado recientemente como una membrana polimérica de intercambio potencial debido a las ventajas de poseer los grupos hidrófilos de hidroxilo, amina primaria y éter unidos en su columna vertebral que permite la modificación química para facilitar transporte de protones, un bajo costo debido a su abundancia en la naturaleza y material sustentable con el medio ambiente. Se han investigado numerosos métodos a través de la modificación química para preparar la membrana de quitosano, como la sulfonación en sitios de amina o sitios de hidroxilo, fosforilación, cuaternización y reticulación química (Wong et al., 2018).

1.5.1 Uso de las membranas de quitosano

Debido a su alto peso molecular y a su estructura lineal no ramificada, el quitosano es un potente agente viscosizante en un medio ácido y se comporta como un material pseudoplástico, con viscosidad dependiente de la agitación. Gracias a esto, tiene importantes propiedades mecánicas, químicas y físicas que las hacen ideales

para su utilización en diversas áreas y para diferentes fines, por ejemplo, en la adsorción de contaminantes como el CO_2 (Bergohain et al., 2021), tintes sintéticos (Zia et al., 2021) colorantes industriales (Jadoon et al., 2021), remoción de metales presentes en el agua (Alshahrani et al., 2021), para acelerar el proceso de cicatrización de heridas (Sari et al., 2021), ingeniería de tejidos (Castro et al., 2015), y muchos otros más

1.6 Permeación

La permeación es la capacidad de un material para permitir que un fluido lo atraviese sin alterar su estructura interna. Se dice que un material es permeable si deja pasar a través de él una cantidad apreciable de fluido en un tiempo dado, e impermeable si la cantidad de fluido es despreciable. La velocidad con la que el fluido atraviesa el material depende de tres factores básicos:

- La porosidad del material.
- La densidad del fluido considerado, afectada por su temperatura.
- La presión a que está sometido el fluido.

Para ser permeable un material debe ser poroso, es decir, debe contener espacios vacíos o poros que le permitan absorber fluido. A su vez tales deben estar interconectados para que el fluido disponga de caminos a través del material (Chen, 2021). Está impulsada por el gradiente de concentración de permeante, que va siempre del lado de mayor concentración al de menor concentración, este mecanismo tiene tres pasos (Figura 6):

- 1 Las moléculas del permeante se introducen en la superficie (lado de alta concentración)
- 2 Las moléculas del permeante se mueven o se difunden a través del material de barrera
- 3 Las moléculas del permeante salen por el otro lado (lado de baja concentración)

(AMETEK, 2021)

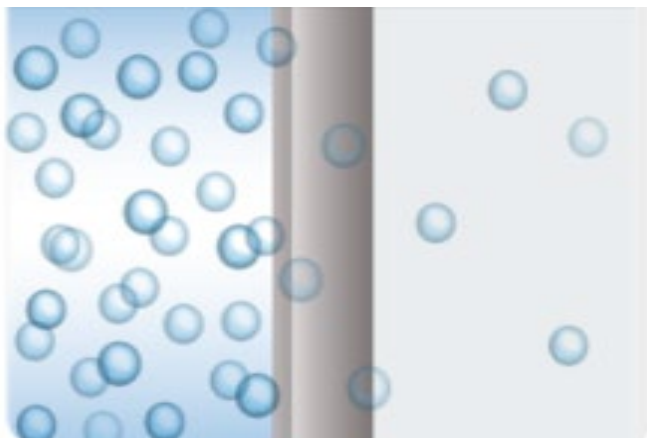


Figura 6. Mecanismo de permeación

Fuente: AMETEK (2021)

1.6.1 Permeación por membranas

El funcionamiento de una membrana cualquiera se puede comparar al de un filtro: es una barrera que deja pasar ciertos compuestos (permeado), mientras retiene otros (residuo). Las membranas se clasifican por su naturaleza en dos tipos: inorgánicas y orgánicas o poliméricas. Las membranas inorgánicas pueden ser metálicas o cerámicas. Las de tipo orgánico son las más utilizadas y se dividen por su estructura en porosas y densas o no porosas. Las membranas porosas efectúan una separación basada en el tamaño y distribución de los poros. Las membranas densas se consideran membranas no porosas o “no defectuosas” ya que el tamaño de poro es extremadamente pequeño y sus propiedades de separación dependerán mucho de las interacciones de la matriz polimérica y del componente a separar. Entre los procesos a base de membranas, la permeación de un fluido es el más utilizado para separar compuestos contaminantes en distintas fases. Este opera bajo la aplicación de una fuerza motriz entre ambos lados de la membrana (gradiente de concentración o de presión) (Rebollar et al., 2010).

1.7 Espectroscopia Uv-visible

Esta es una de las técnicas utilizadas para monitorear el proceso de degradación de compuestos contaminantes en experimentos como la permeación. Se basa en el comportamiento de la materia ante la radiación electromagnética. La radiación electromagnética es el resultado de la correlación entre un campo eléctrico y un campo magnético, toda radiación electromagnética posee una longitud de onda (λ), una frecuencia (ν) y una energía (E). La relación existente entre ellas está dada por la ecuación de Planck (Castro et. al, 2009).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde:

E = energía transportada por la radiación en forma de cuantos o fotones

h = constante de planck ($6.6256 \times 10^{-34} \text{ j s fotón}^{-1}$)

c = velocidad de la luz ($2.9979 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$)

λ = longitud de onda (m)

ν = frecuencia de la radiación (s^{-1})

La radiación electromagnética está considerada como un conjunto de ondas en el espacio con diferente longitud, algunas de ellas pueden percibirse por el ojo humano como el caso de la radiación visible o pueden ser no detectadas como la radiación de tipo infrarroja (Figura 7). Dependiendo de la longitud que las ondas electromagnéticas posean, será la energía que transmitirán, las longitudes de onda más cortas son las que presentan mayor energía. El espectrofotómetro Uv-vis posee una fuente de luz, que emite longitudes de onda que abarcan desde los 1000 nm a los 190 nm. Es decir, abarca desde la región de radiación ultravioleta (190 nm – 380nm), pasando por la luz visible (400 nm – 700 nm) y terminando en el espectro infrarrojo (780 nm- 1000 nm) (Owen, 2000).

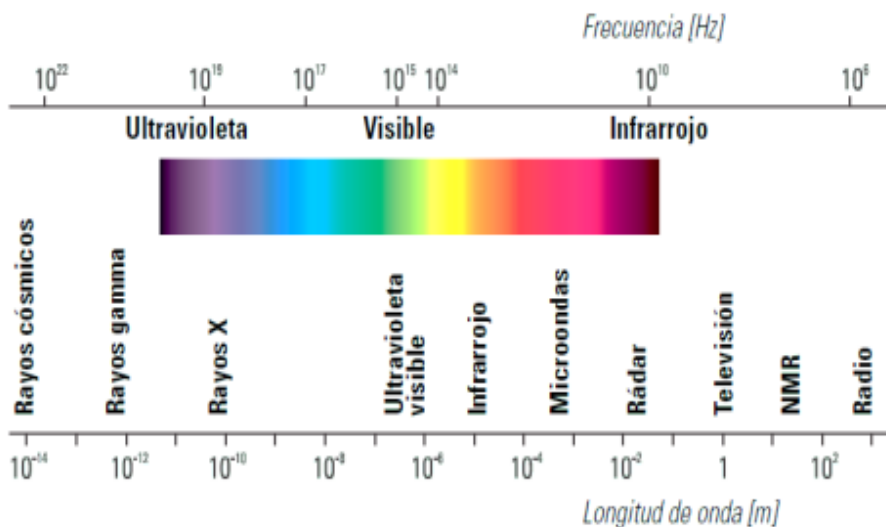


Figura 6. Espectro electromagnético

Fuente: (Owen, 2000)

Para realizar el análisis de una muestra en el espectrofotómetro Uv-vis tiene que encontrarse en estado líquido y en disolución, debido a que muestras muy concentradas alterarían los resultados. La muestra se introduce dentro de una celda transparente y un haz de luz, pasando previamente por un monocromador o filtro, la irradia con el rango de longitudes de onda específicas establecidas por el usuario, entonces la cantidad de luz recibida después de atravesar la muestra es convertida a una señal eléctrica que es mandada a un transductor, el cual procesa y emite información (Rubinson, 2001). Cuando la muestra es irradiada, los fotones proporcionados por la luz causan que el contenido de energía en las moléculas aumente, dando como resultado transiciones electrónicas en las moléculas, es decir provoca el movimiento de un electrón desde un nivel de energía inferior a uno superior. Cuando el transductor procesa la señal imprime en pantalla un gráfico (espectro) que muestra las longitudes de onda en las que presenta la molécula mayor absorción. En el espectro, adicional a las transiciones electrónicas se muestran también movimientos de la molécula ante la energía vibracional y la energía rotacional, ya que se encuentran superpuestas sobre los niveles de energía electrónica (Owen, 2000).

La espectrofotometría Uv-vis en el análisis cuantitativo de un compuesto involucra el uso de la ley de Lambert-Beer, que establece que la absorbancia depende de la

cantidad de especies absorbentes que la ruta de la luz encuentra cuando atraviesa la celda que contiene a la muestra en solución, es decir la luz es afectada por la concentración de la muestra.

$$A = a * c * l$$

Donde:

a = constante de absortividad

l = longitud del camino óptico

c = concentración de la sustancia absorbente

Utilizando la ecuación anterior es posible encontrar la concentración de una sustancia problema, sustituyendo las variables necesarias. En la mayoría de los casos en vez de utilizar dicha ecuación se opta por utilizar una herramienta llamada curva de calibración, debido a que en la ecuación de Lambert Beer es necesario un alto grado de precisión para obtener el valor de la variable absortividad lo cual podría aumentar el margen de error en los cálculos de la concentración la curva de calibración consiste en realizar mediciones con concentraciones conocidas, tomar una longitud de onda de referencia en la que se medirá la degradación y realizar una gráfica con los resultados de cada concentración. Con los puntos graficados se obtiene una línea que se asemejan a una recta (curva de calibración) y posteriormente con dicha recta se obtiene la ecuación que mejor se ajuste a ella por el método estadístico de mínimos cuadrados (Castro Esparza et al. 2009).

En este proyecto se utilizará el espectrofotómetro Uv-vis de la facultad de ingeniería química de la BUAP para determinar la longitud de onda de máxima absorción de la cafeína (273 nm) y graficar los datos de absorbancia vs concentración para posteriormente por mínimos cuadrados obtener la ecuación de la recta y así determinar la concentración presente de cafeína en cada dilución preparada, para que de esta manera se obtenga información acerca del desempeño de las membranas de quitosano para la permeación.

SÍNTESIS DE MARCO TEÓRICO

Los contaminantes emergentes (CE), se han convertido en una gran problemática ambiental, al igual que nuevos tipos de contaminantes, ya que, al desconocer sus efectos nocivos y dañinos para la salud y el medio ambiente, se les han denominado de esta manera, tal como lo ha estudiado Barceló et al. (2015).

La cafeína en especial ha demostrado gran interés por estar presente de manera continua en los efluentes de las estaciones de aguas residuales, en agua superficial, agua marina, potable y subterránea en todo el mundo gracias al gran avance y desarrollo de nuevos métodos de análisis más avanzados y sensibles, Este CE es proveniente de diversos productos de cuidado y consumo personal, así como de distintos fármacos. El riesgo de aparición de ésta en los ecosistemas acuáticos estaría relacionado con la densidad de población y la proximidad de núcleos poblacionales al medio fluvial, y su aparición en el agua superficial y potable estaría estrechamente ligada a la ineficiencia de los sistemas de depuración de aguas residuales y estaciones de tratamiento de aguas potables. Se necesitan estudios de toxicidad crónica para evaluar el riesgo real que podría tener la cafeína de forma aislada y combinada con otros contaminantes emergentes sobre los organismos expuestos (Dafouz & Valcárcel, 2017).

Estudios realizados por la mayoría de estos autores han descubierto una realidad inquietante: hay muchos más contaminantes en el agua de los que se pensaban, no son biodegradables y cada día se detectan más. La mala noticia es que gran parte de ellos se deben a productos de consumo de uso habitual en los hogares y es difícil eliminarlos; la cafeína no es la excepción. Las depuradoras no pueden con los contaminantes emergentes y mucho menos con la cafeína, por tal motivo, se han implementado diversas tecnologías y técnicas de separación, casi todas altamente costosas, complejas, con elevados requerimientos energéticos y de materia prima, por lo qué, esto le da un área importante de oportunidad al presente trabajo para utilizar técnicas sustentables y económicas capaces de permear un porcentaje de cafeína, como lo son las membranas de quitosano.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

Plan de trabajo

En el presente capítulo, se reporta la preparación de membranas de quitosano con diferente volumen de glicerina y la descripción del proceso de permeación de las membranas con disoluciones acuosas de cafeína. Se presenta el plan de trabajo (Figura 8), indicando que la metodología se divide en dos etapas. En la primera etapa, se lleva a cabo la preparación y caracterización de las membranas de quitosano mediante la espectrofotometría FTIR, se determina el grosor y el factor de hinchamiento de las membranas; la segunda etapa consiste en la adaptación de la unidad de permeación, preparación de las disoluciones acuosas de cafeína y el desarrollo de los experimentos de permeación para la cuantificación del analito mediante espectroscopia UV-Vis.

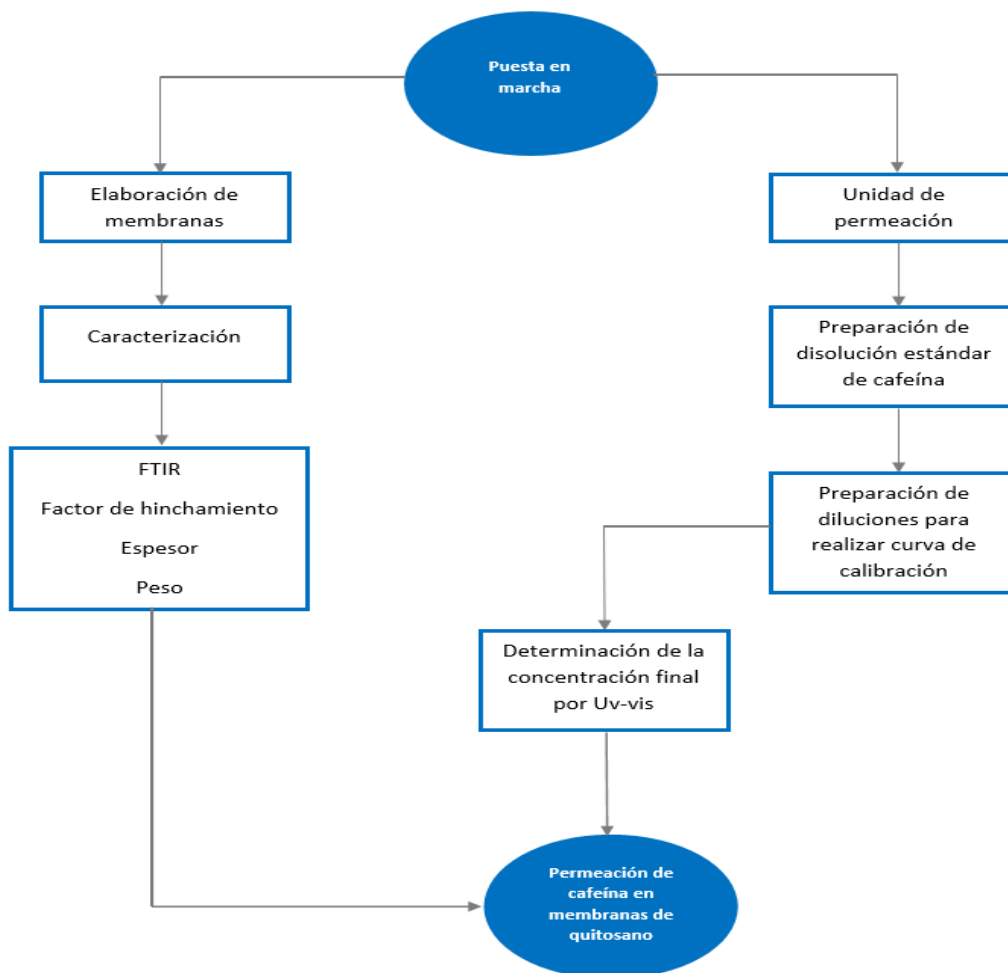


Figura 7. Plan de trabajo

2.1 Materiales y métodos

2.1.1 Elaboración de membranas de quitosano

2.1.1.1 Materia prima

El quitosano utilizado tiene un grado de desacetilación de 87% y peso molecular promedio viscoso de 55.66 kDa. Fue obtenido de exoesqueletos de camarón de la especie *Litopenaeus vannamei* y suministrado por el Laboratorio de materiales de la Facultad de Ingeniería Química de la BUAP (Meza, 2019). Para la preparación de las membranas se requirió ácido acético glacial (CAS 64-19-7) y glicerina grado alimentario como agente plastificante. Se utilizó cafeína anhidra de alta pureza marca Sigma Aldrich (CAS 58-08-2), para la preparación de los estándares en la cuantificación por UV-Vis y la elaboración de la curva de calibración.

2.1.1.2 Preparación de membranas

Las membranas de quitosano se prepararon mediante el método de evaporación del solvente. Se utilizaron 2g de quitosano (Figura 9) disueltos en 57mL de ácido acético 1M, donde posteriormente se agregó el agente plastificante, en diferente proporción %v/v: 0.4, 0.6 y 0.8mL. La disolución mantuvo en agitación constante durante 2h a temperatura ambiente; finalmente la mezcla se vierte en una caja Petri de vidrio para evaporar el solvente a temperatura controlada de 25°C durante 24h. La membrana formada se presenta en la Figura 10.



Figura 8. Quitosano en polvo

Fuente: Elaboración propia



Figura 9. Membrana de quitosano

Fuente: Elaboración propia

2.1.1.3 Caracterización de membranas (FTIR)

La caracterización de las membranas de quitosano, se realizó en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier y sistema ATR, modelo Spectrum One, marca Perkin Elmer. Para el análisis se requirió de 0.03 g de muestra limpia y seca que se coloca directamente sobre el plato de ATR; se realizan tres barridos espectrales en la región del IR medio con una resolución de 4 cm^{-1} .

2.2 Factor de hinchamiento

Es una medida de la cantidad de fluido que puede absorber la membrana en su interior. En numerosos estudios se ha demostrado que, al variar la composición inicial de plastificante y la densidad de entrecruzamiento de una membrana, se afecta su índice de hinchamiento. Al incrementar el contenido de incorporación del plastificante en la reacción de copolimerización, éste aporta una mayor cantidad de grupos afines a las moléculas de agua, favoreciendo así la interacción del plastificante con las soluciones acuosas (Katime et al., 2004).

Para el cálculo, se recortaron con diámetro de 1.5 cm muestras de cada membrana, las cuales se pesaron cada una de ellas para después agregarlas en un recipiente

con agua de un volumen aproximado de 10 mL durante un tiempo total de 24 horas, al haber transcurrido este tiempo, se retiraron del recipiente con agua, donde posteriormente se pesaron las mismas muestras ahora ya húmedas, después, se trasladan a la mufla a una temperatura de 25 °C para el secado de las muestras, donde también permanecerán durante un periodo de 24 h, como paso siguiente, después de haber concluido todo este proceso de mojado y secado, se puede continuar con la determinación del factor de hinchamiento. Para determinar la relación del factor de hinchamiento, se utiliza la siguiente ecuación para cada uno de los casos:

$$FH = \frac{PH - PS}{PS}$$

Donde:

FH: Es el factor de hinchamiento [adimensional]

P-H: Representa al peso húmedo de la muestra [g]

PS: Representa al peso seco de la muestra [g]

2.3 Experimento de permeación

Una vez obtenidas las membranas y desprendidas de las cajas Petri, se recortaron círculos de 5cm diámetro (Figura 11), recubriendo la circunferencia con cinta teflón y papel aluminio (Figura 12) con la finalidad de facilitar el contacto entre las superficies de la unidad de permeación y a su vez evitar fugas o derrames. Posteriormente, se preparó una disolución patrón de cafeína de concentración de 20 ppm, a partir de ella se prepararon 3 disoluciones de 100 mL y concentración de 5 ppm, estas para para realizar el experimento con cada membrana.



Figura 10. Recorte de la membrana de quitosano

Fuente: Elaboración propia

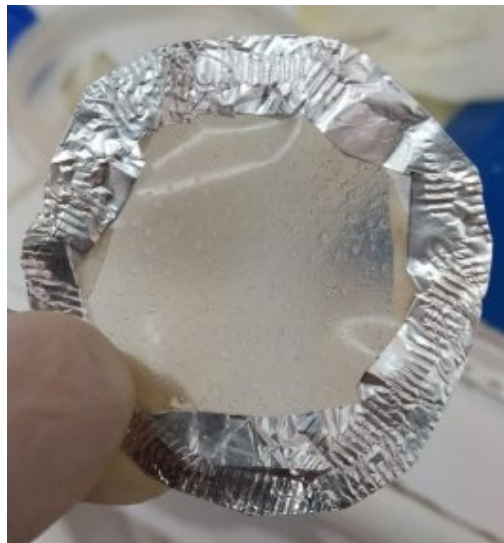


Figura 11. Adaptación de la membrana de quitosano

Fuente: Elaboración propia

Se utilizó una unidad según la Figura 13, la cual se utiliza para la permeación de las diluciones del contaminante emergente. Se tienen dos módulos paralelos entre sí, que conforman la unidad permeable, con un volumen aproximado cada uno de 50 mL que se unen con ayuda de una rosca asegurada con tornillos y tuercas, en dicha unión se coloca la membrana de quitosano previamente adaptada para así separarse del segundo módulo donde se agrega agua destilada y en el primer módulo está presente la dilución de 5 ppm de la solución estándar de 20 ppm.

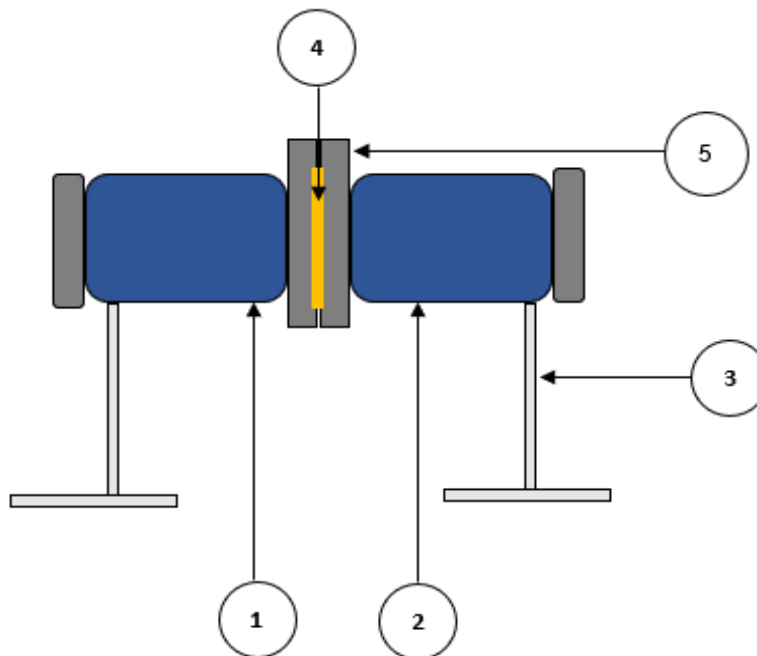


Figura 12. Unidad de Permeación de cafeína, (1) modulo con la disolución de cafeína, (2) modulo con agua destilada, (3) soporte universal, (4) membrana de quitosano, (5) brida.

Fuente: Elaboración propia

2.4. Análisis Uv-visible

2.4.1 Concentraciones finales de cafeína

La dilución de cafeína con concentración de 5 ppm es colocada en el módulo 1 de la unidad permeable, esto para obtener la absorbancia por medio del espectro Uv-Vis a 273 nm, las alícuotas se obtuvieron de ambos módulos para determinar las concentraciones del contaminante, este proceso se hizo para cada membrana en donde se varía el volumen de glicerina (0.4, 0.6 y 0.8 mL), mediante mínimos cuadrados se realizó una curva de calibración de concentraciones diluidas: 0, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5 y 5 ppm para ajustar por medio de regresión lineal y así obtener la ecuación de la recta para evaluar la concentración final de cafeína durante el tiempo de contacto (0, 20, 30, 60, 120, 240, 300 min). Esta parte del trabajo es de suma importancia ya que valida si se lleva a cabo la permeación a través de las membranas de quitosano y también si el plastificante es un factor determinante para que esta se favorezca durante el proceso, y así, se determina si existe una disminución en la concentración remanente del contaminante.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Elaboración de membranas de quitosano

A partir de una disolución diluida de polímero, se lleva a cabo la evaporación total del disolvente en atmósfera y temperatura controlada, formándose grandes huecos en las capas internas de la membrana (1-2 μm). Las membranas formadas mediante este método muestran permeabilidad y selectividad altas.

En la Tabla 4 se presentan las características de las membranas formadas; se puede observar que, con el incremento del volumen de glicerina, el espesor y el peso se incrementan de manera proporcional. Un análisis cualitativo al tacto permite determinar que las membranas son de textura más consistente, resistente, suave y homogénea.

Tabla 4. Características de las membranas de quitosano

Muestra	Volumen plastificante [mL]	Espesor [μm]	Peso membrana [g]
Membrana 1	4	0.021	3.071
Membrana 2	6	0.025	3.152
Membrana 3	8	0.030	3.273

Fuente: Elaboración propia

3.2. Caracterización FTIR

En la Figura 14, se presenta el espectro de absorción FTIR del quitosano y de la membrana; se identifican las cinco bandas de absorción características de los grupos funcionales representativos del quitosano. Puede observarse que las bandas de absorción en la membrana muestran un incremento en su intensidad respecto al espectro del quitosano, esto es debido a la presencia de los grupos -OH

de la glicerina ya que este grupo funcional forman puentes de hidrógeno con el polímero lo que favorece que las cadenas se extiendan y se propicie una mejor vibración de los grupos característicos de la molécula.

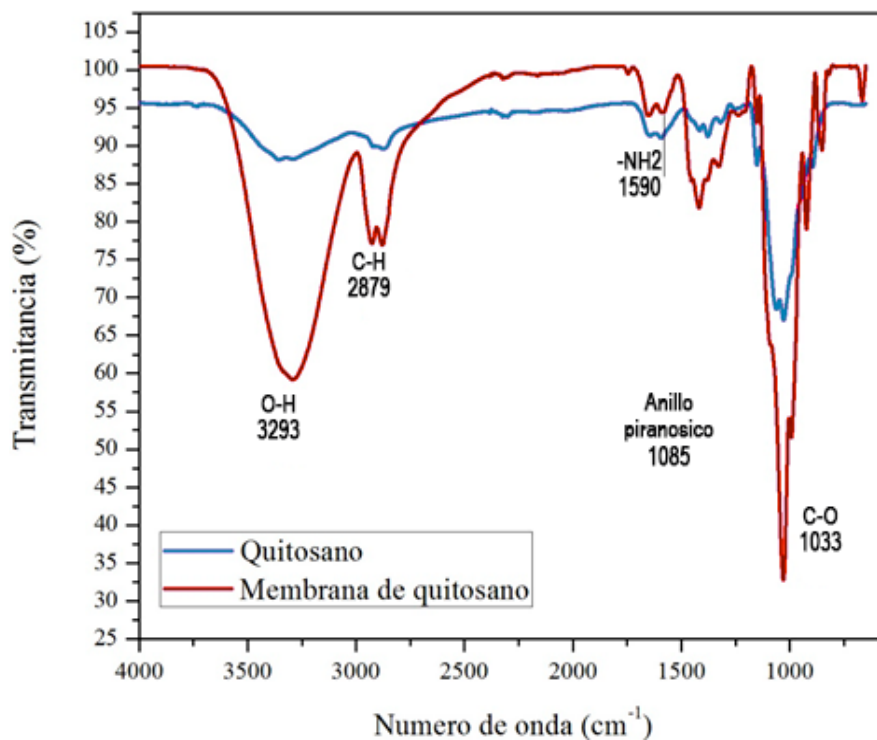


Figura 13. Espectro IR de qitosano y de la membrana

Fuente: Elaboración propia

En el espectro infrarrojo de la Figura 15, se identifican todas las señales de las vibraciones de tensión y flexión del IR en la membrana 3 (0.8 mL de glicerina).

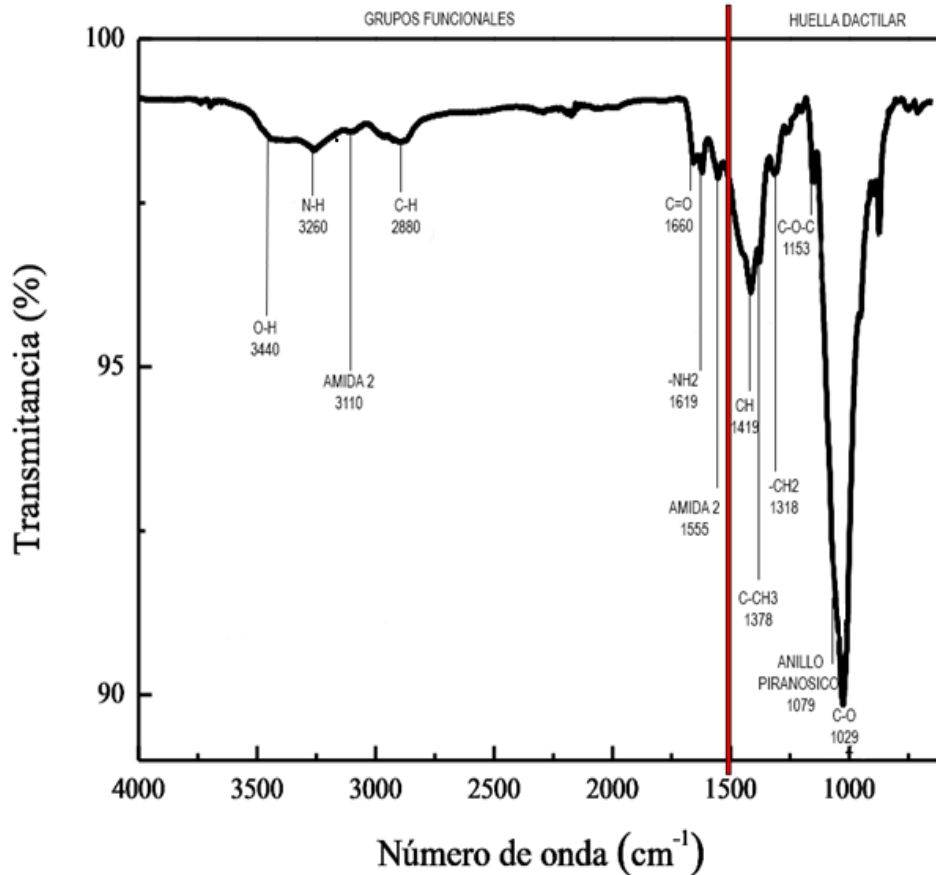


Figura 14. Espectro IR de la membrana de quitosano

Fuente: Elaboración propia

Se identifican los grupos en 3440 cm^{-1} que pertenece al estiramiento del grupo $-OH$, también está presente en 3260 cm^{-1} el estiramiento del grupo NH . En 2915 cm^{-1} está presente el estiramiento asimétrico de CH_2 y en 2880 cm^{-1} el estiramiento simétrico del CH de los alquenos. De 1619 cm^{-1} y de 1555 cm^{-1} se encuentran las bandas características de las amidas (NH_2 y NH) respectivamente. De acuerdo a Mohammed et al, en la región de 1540 cm^{-1} la ausencia de bandas de absorción indica la eliminación de proteínas, esto se debe al proceso de desacetilación. En 1419 cm^{-1} se presenta la flexión del grupo CH , se muestra también en 1318 cm^{-1} la banda de la amida terciaria y la vibración del grupo $-CH_2$, a 1153 cm^{-1} donde se hace presente el estiramiento del puente $C - O - C$ y para finalizar se observa en 1029 cm^{-1} el estiramiento del grupo $C - O$. En ambas figuras, se puede apreciar

claramente que en los intervalos comprendidos de 1540 cm^{-1} y 1308 cm^{-1} existe una disminución en las bandas de absorción que distinguen especialmente al contenido residual del grupo N-acetilo (Tabla 5).

Tabla 5. Bandas representativas de absorción de los espectros IR de quitosano utilizado para la elaboración de las membranas.

QUITOSANO	
GRUPOS FUNCIONALES	número de onda [cm^{-1}]
Estiramiento, OH	3440
Estiramiento, NH	3260
Estiramiento asimétrico, $CH_2 - CH_3$	2915
Estiramiento, CH	2880
Banda característica, NH_2	1619
Banda característica, NH	1555
Doblamiento en plano, CH_2	1419
Doblamiento, CH	1376
Banda característica, N	1314
Doblamiento $-OH$	1259

Fuente: Elaboración propia

3.3. Factor de hinchamiento

Tabla 6. Datos del factor de hinchamiento

Membrana	Volumen plastificante [mL]	Peso húmedo (PH) [g]	Peso seco (PS) [g]	Factor de hinchamiento (FH)
1	0.4	0.0047	0.011	3.2727
2	0.6	0.04	0.0056	6.1428
3	0.8	0.0139	0.0015	8.2667

Fuente: Elaboración propia

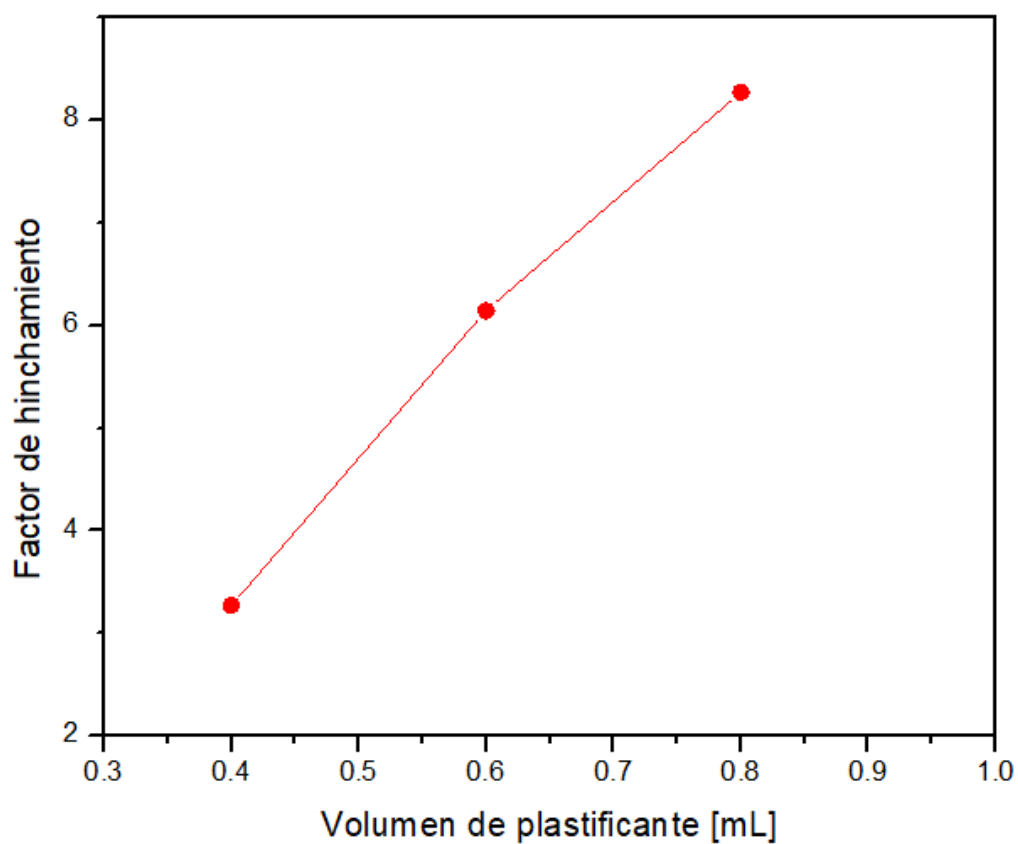


Figura 15. Gráfica del factor de hinchamiento

Fuente: Elaboración Propia

3.4. Experimento de permeación

Se elaboró una curva de calibración a partir de una serie de disoluciones de cafeína de diferente concentración y la absorbancia determinada por espectroscopía Uv-Vis. Los datos utilizados se muestran en la Tabla 7 y Figura 17, respectivamente.

Tabla 7. Valores de absorbancia de curva de calibración de cafeína

Cafeína [ppm]	Absorbancia [u.a.]
0	0
1	0.102
1.5	0.163
2	0.211
2.5	0.301
3	0.385
3.5	0.432
4	0.499
4.5	0.562
5	0.598

Fuente: Elaboración Propia

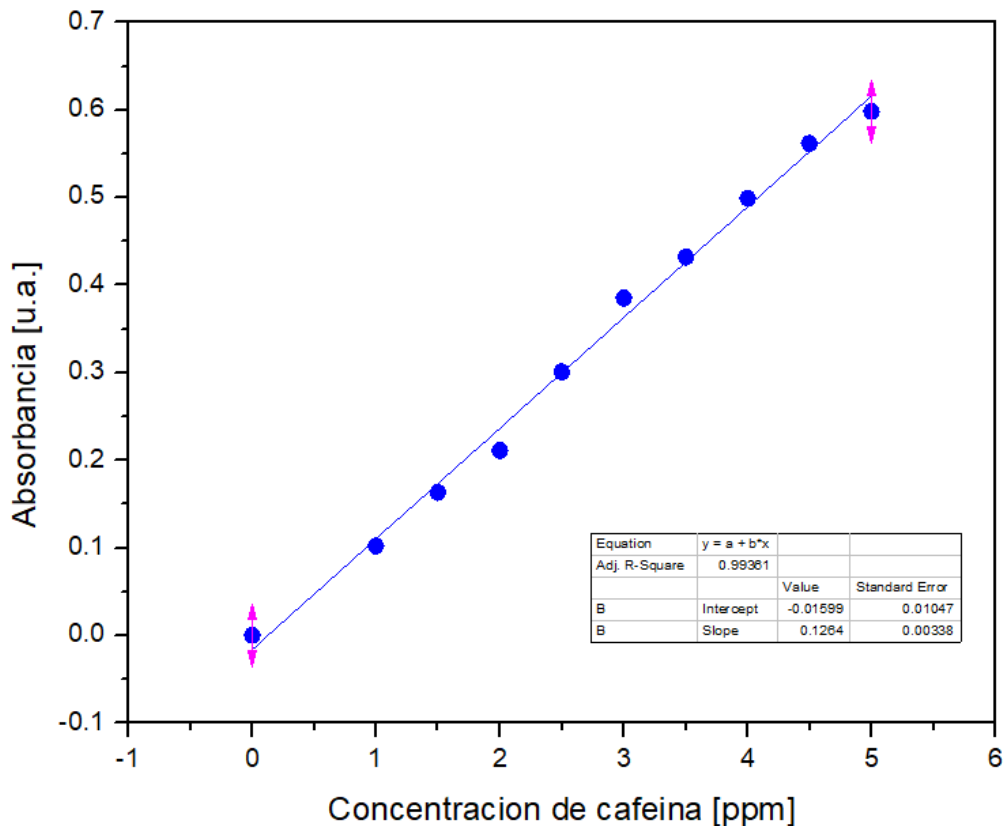


Figura 16. Curva de calibración de la cafeína

Fuente: Elaboración Propia

Se puede observar que hay un incremento en la absorción directamente proporcional a la concentración del contaminante. Gracias a este experimento se observa una disminución considerable en la concentración de las muestras problemas y un aumento en la concentración del contaminante presente en el módulo 2 donde había únicamente agua destilada; esto ocurre por el desplazamiento de la molécula del contaminante a través de la membrana de quitosano, por esta razón hay una disminución en la señal de la absorbancia. Utilizando los datos obtenidos anteriormente de absorbancia en cada dilución a diferente concentración se genera por regresión lineal una ecuación de la recta para obtener la concentración durante el tiempo de contacto membrana y contaminante como se observa en la Tabla 8.

Tabla 8. Datos del experimento de permeación de cafeína

Membrana 1			Membrana 2			Membrana 2		
Tiempo de contacto [min]	Solución cafeína [u.a.]	Agua [u.a.]	Tiempo de contacto [min]	Solución cafeína [u.a.]	Agua [u.a.]	Tiempo de contacto [min]	Solución cafeína [u.a.]	Agua [u.a.]
0	0.618	0	0	0.618	0	0	0.618	0
20	0.615	0.001	20	0.612	0.001	20	0.609	0.002
30	0.601	0.003	30	0.599	0.004	30	0.596	0.005
60	0.597	0.008	60	0.588	0.01	60	0.585	0.012
120	0.589	0.029	120	0.574	0.031	120	0.571	0.035
240	0.577	0.035	240	0.563	0.037	240	0.560	0.044
300	0.566	0.048	300	0.558	0.051	300	0.552	0.055

Fuente: Elaboración Propia

Después de 5 horas de contacto, se obtuvo la concentración del contaminante en el módulo 1 y se observó una disminución en la concentración inicial de 5 ppm del contaminante y un aumento en la concentración del mismo en el módulo 2, donde inicialmente se encontraba agua destilada (Tabla 9, Figura 18 y 19) por lo cual se deduce que ocurre el fenómeno de permeación, es importante recalcar que en ningún momento se alcanza un equilibrio químico ya que el tiempo de contacto no es suficiente para que esto llegara a ocurrir.

Tabla 9. Concentraciones finales obtenidas por medio del espectro Uv-vis

		Concentración final de cafeína (mg/L)						
Tiempo [min]		0	20	30	60	120	240	300
Membrana 1	Modulo 1	5.0158	4.9921	4.8813	4.8497	4.7864	4.6915	4.6044
	Modulo 2	0.1266	0.1345	0.1503	0.1899	0.3560	0.4035	0.5063
Membrana 2	Modulo 1	5.0158	4.9684	4.8655	4.7785	4.6677	4.5807	4.5411
	Modulo 2	0.1266	0.1345	0.1582	0.2057	0.3718	0.4193	0.5301
Membrana 3	Modulo 1	5.0158	4.9446	4.8418	4.7547	4.6440	4.5570	4.5174
	Modulo 2	0.1266	0.1424	0.1661	0.2215	0.4035	0.4747	0.5617

Fuente: Elaboración propia

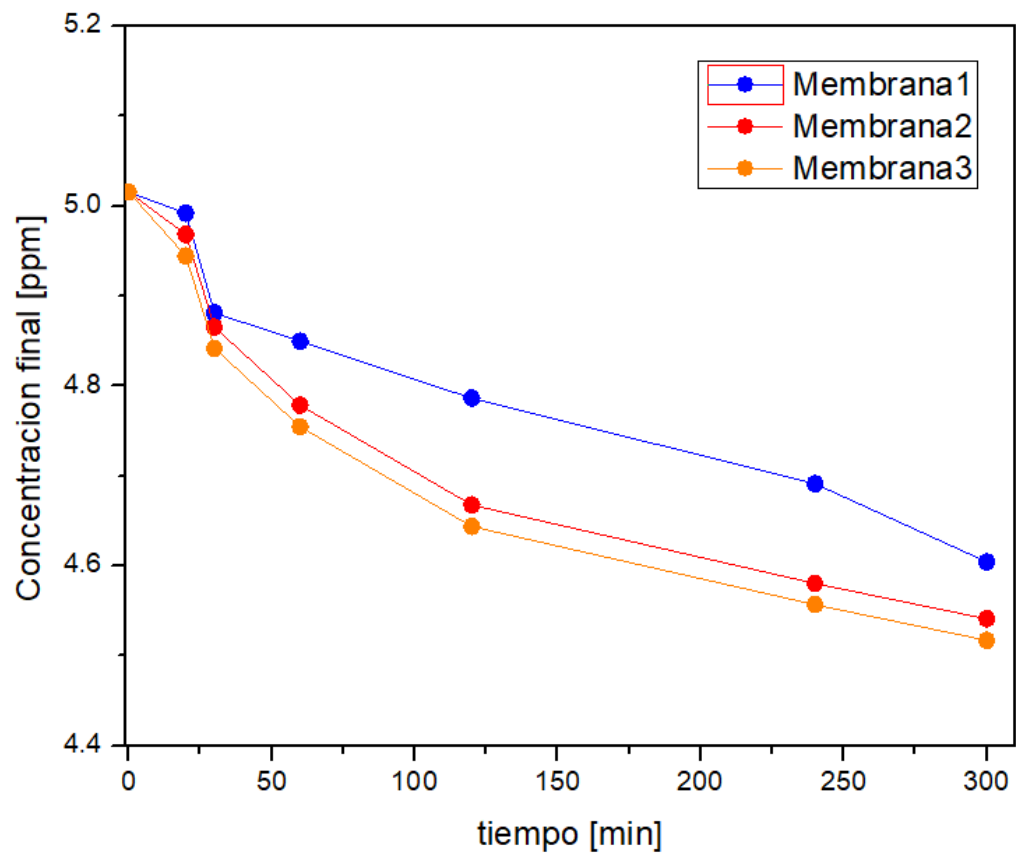


Figura 17. Gráfica de tiempo vs concentración final de cafeína en el módulo 1

Fuente: Elaboración propia

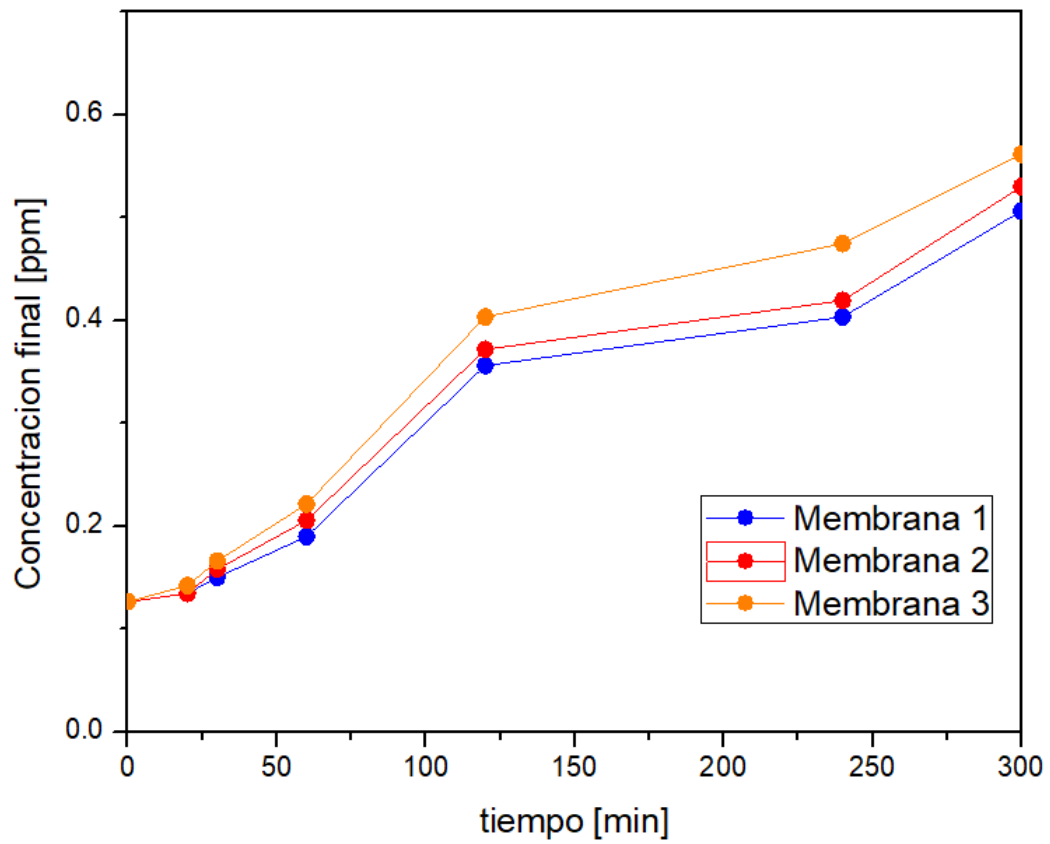


Figura 18. Gráfica de tiempo vs concentración final de cafeína en el módulo 2

Fuente: Elaboración propia

Conclusiones

- Se obtuvieron membranas de quitosano densas por medio del método de evaporación del solvente a temperatura constante, variando la concentración del plastificante.
- Los espectros de infrarrojo mostraron que la estructura del quitosano no presenta cambio alguno por la adición del plastificante.
- Las membranas se caracterizaron mediante la determinación del espesor y factor de hinchamiento; los resultados revelaron que el plastificante contribuye al incremento de ambos.
- Se realizaron experimentos de permeación con las membranas en disoluciones acuosas de cafeína.
- Los experimentos de permeación de cafeína mostraron que este proceso se logra a través de la membrana de quitosano.

Bibliografía

- Águila Almanza, E., Salgado Delgado, R., Vargas Galarza, Z., García Hernández, E., & Hernández Cocolletzi, H. (2019). Enzymatic Depolymerization of Chitosan for the Preparation of Functional Membranes. *Journal of Chemistry*, 8.
- Alshahrani, A., Alharbi, A., Alnasser, S., Almihdar, M., Alsuhybani, M., & AlOtaibi, B. (2021). Enhanced heavy metals removal by a novel carbon nanotubes buckypaper membrane containing a mixture of two biopolymers: Chitosan and i-carrageenan. *Separation and Purification Technology*, 276.
- AMETEK. (06 de octubre de 2021). *Permeación*. Obtenido de AMETEK MOCON: <https://www.ametekmocon.es/knowledge/learnaboutpermeation/permeationfaq>
- Barceló, D. L., & López de Alda, M. J. (2015). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Nueva cultura del agua*, 1-27.
- Barra, A. A., Romero, A. S., & Beltramino, J. B. (2012). Obtención de Quitosano. *Sitio Argentino de Producción Animal*, 2-4.
- Bergohain, R., Pattnaik, U., Prasad, B., & Mandal, B. (2021). A review on chitosan-based membranes for sustainable CO₂ separation applications: Mechanism, issues, and the way forward. *Carbohydrate Polymers*, 267.
- Castro Esparza, M. L., Litter, M. I., Wong, M., & Mori, V. (2009). Métodos Espectrofotométricos Uvvis. *IBEROARSEN*, Cytel.
- Castro Piedra, S. E., Calvo Castro, L. A., Alvarenga Venutolo, S., Centeno Cerdas, C., Ramos Madrigal, M., Vega Baudrit, J., . . . Rojas Chaves, M. (2015). Membranas de colágeno y quitosano de fuentes alternativas: Evaluación para su uso potencial en ingeniería de tejidos. *Tecnología en Marcha*, 58-68.
- Chen, W. H., Chen, Z.-Y., Lim, S., Park, Y.-K., & Show, P.-L. (2021). Hydrogen permeation in a palladium membrane tube: Impacts of outlet and vacuum degree. *International Journal of Hydrogen Energy*, 8-14.
- Chitosanlab. (24 de 10 de 2021). *Chitosanlab*. Obtenido de <https://chitosanlab.com/es/aplicaciones/>
- Chitorou, M., Mallek, M., Dalmau, M., Mamo, J., & Santos-Cotas, E. (2018). Triclosan, carbamazepine and caffeine removal by activated sludge system focusing on membrane bioreactor. *Process safety and environmental protection*, 9-12.
- Chung, Y.-t., Wang, C.-K., Wang, K.-S., Huang, S.-Y., & Chang, S.-H. (2017). Facile modification of graphite sheet by novel electrochemical exfoliation/oxidant method and its adsorption of caffeine from water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 747-753.
- Crini, G. (2019). Historical Landmarks in the Discovery of Chitin. *Sustainable Agriculture Reviews*, 35.
- Dafouz Ramirez, R., & Valcárcel Rivera, Y. (2017). Caféina como contaminante ambiental, (34). *Toxicología*, 136-142.
- Dubchack, S., & Bondar, O. (2018). Biorremediation and phytoremediation: Best Approach for rehabilitation of soils for future use. *Remediation Measures for Radioactively Contaminated Areas*, 201-221.
- Edyta, K. (2017). Decomposition of contaminants of emerging concern in advanced oxidation processes. *proceedings*, 4-9.
- Egbuna, C., Amadi, C. N., Patrick-Iwuanyanwu, K. C., Ezzat, S. M., Awuchi, C. G., & Ugonwa, P. O. (2021). Emerging Pollutants in Nigeria: A systematic review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 85.
- Escobar Sierra, D. M., Castro Ramírez, A. M., & Vergara Castrillón, N. A. (2014). Determinación de la relación entre el porcentaje del grupo amino y el grado de

- desacetilación del quitosano. *Revista de Ciencias*, 12.
- Espinosa, J., & Mejía, S. (2014). Cafeína y cefalea: Consideraciones especiales. *Neurología*, 32(6), 394-398.
- Gil-Antuñano, N. (2008). Efecto de la cafeína en el rendimiento deportivo. *Medicina Clínica*, 131(19), 751-755.
- González González, R. B., Sharma, A., Parra, S. R., Ramírez Mendoza, R. A., Bilal, M., & Iqbal, H. (2021). Decontamination of emerging pharmaceutical pollutants using carbon-dots as robust materials. *Journal of Hazardous Materials*, 1-19.
- Guizard, C. (26 de octubre de 2021). *Modulo de enseñanza en fenómenos interfaciales*. Obtenido de <https://es.firp-ula.org/wp-content/uploads/2019/07/S452B.pdf>
- Hernández Cocoltzi, H., Águila Almanza, E., Flores Agustín, O., Viveros Nava, E., & Ramos Casellis, E. (2009). Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón. *Superficies y vacío*, 1-4.
- Hernández, B. M., Inostroza, V. C., Chaparro, P. A., Quintero, H. A., & Sanz, R. A. (2011). Proliferación de células madres mesenquimales obtenidas de tejido gingival humano sobre una matriz de quitosano: estudio in vitro. *Revista de Clínica de Periodoncia, Implantología y Rehabilitación Oral*, 4(2), 59-63.
- Hernández, F., Calisto Ulloa, N., Gómez Fuentes, C., Gómez, M., Ferrer, J., González Rocha, G., . . . Montory, M. (2019). Occurrence of antibiotics and bacterial resistance in wastewater and sea water from the Antarctic. *Journal of Hazardous Materials*, (363), 447-456.
- Jadoon, A., Ali, Z., Farooq, W. A., Ali, F., Price, G. J., Taimur, S., . . . Bibi, S. (2021). Probing the role of hydrolytically stable, 3-aminopropyl triethoxysilane crosslinked chitosan/graphene oxide membrane towards Congo red dye adsorption. *Current Applied Physics*, 4-9.
- Kahl, S., & Nivala, J. (2017). Effect of design and operational conditions on the performance of subsurface flow treatment wetlands: Emerging organic contaminants as indicators. *Water research*, 24-27.
- Katime, I., Katime, O., & Katime, D. (2004). *Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones*. España: Universidad del País Vasco.
- Kenneth A. Rubinson, J. F. (2001). Espectrometría de absorción. En J. F. Kenneth A Rubinson, *Análisis instrumental*. Prentice Hall.
- Kurita, K. (2006). Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans. *Marine Biotechnology*, 203-226.
- Lasheras, E. (2011). Síntesis de materiales mesoporosos ordenados silíceos con cafeína micelada encapsulada. 41.
- Lotmar, W., & Picken, L. (1950). A new crystallographic modification of chitin and its distribution. *Experientia*, 58-59.
- Massima Moule, E. S., Tijani, J. O., Badmus, K. O., Perea, O., Babajide, O., Zhang, C., . . . Petrik, L. F. (2021). Removal of Pharmaceutical Residues from Water and Wastewater Using Dielectric Barrier Discharge Methods—A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(4), 1-42.
- Meyer, K., & Pankow, G. (1935). Sur la constitution et la structure de la chitine. *Helvetica*, 589-598.
- Meza, J. O. (2019). *Eficiencia de membranas de quitosano para la retención de diclofenaco e irgasán [Tesis de licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla]*. Repositorio Institucional.
- Minke, R., & Blackwell, J. (1978). The Structure of a chitin. *Journal of Molecular Biology*, 167-181.
- M. H. Mohammed, P. A. Williams, and O. Tverezovskaya, "Food Hydrocolloids Extraction of

- chitin from prawn shells and conversion to low molecular mass chitosan," *Food Hydrocoll.*, vol. 31, no. 2, pp. 166–171, 2013.
- Mora Molina, J., Chaves Barquero, L., Araya Marchena, M., & Starbird Pérez, R. (2012). Desarrollo de membranas de quitosano y diseño de un equipo para la eliminación de metales pesados del agua. *Tecnología en marcha*, 3-18.
- Natarajan, R., & Banerjee, K. (2021). Performance study on adsorptive removal of acetaminophen from wastewater using silica microspheres: Kinetic and isotherm studies. *Chemosphere*, 2-3.
- Owen, T. (2000). Principios y aplicaciones de espectroscopía UV-visible. *Agilent Technologies*, 54.
- Pardo Lozano, R., Álvarez García, Y., Barral Tafalla, D., & Farré Albaladejo, M. (2007). Cafeína: Un nutriente, un fármaco o una droga de abuso. *Adicciones*, 225-238.
- Pavithra, K. G. (2021). Removal of emerging pollutants from aquatic system using electrochemical treatment and adsorption: Comparison analysis. *enviromental technology & innovation*, 2-4.
- Peña Álvarez, A., & Castillo Alanís, A. (2015). Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM). *Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 18(1), 29-42.
- QUIMICA.ES. (2 de Octubre de 2021). *Cafeína*. Obtenido de QUIMICA.ES: <https://www.quimica.es/enciclopedia/Cafe%C3%ADna.html>
- Raj, R., Tripathi, A., Das, S., & Ghangrekar, M. (2021). Removal of caffeine from wastewater using electrochemical advanced oxidation process. *Case studies in chemical and enviromental engineering*, 2-9.
- Rebollar, G., Carretier, E., & Moulin, P. (2010). APLICACIONES DE LA PERMEACION DE VAPOR: EL TRATAMIENTO DE COMPUESTOS ORGANICOS VOLÁTILES DE ORIGEN ANTROPOGÉNICO. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 67-77.
- Rezai, F., Sharifianjazi, F., & Esmailkhanian, A. (2021). Chitosan films and scaffolds for regenerative medicine applications: A review. *Carbohydrate Polymers*, 273.
- Rodríguez Díaz, Y. J., De la Cruz Frías, G. A., López Mena, W. E., Ricaurte Valdés, L., & Morales Gutiérrez, M. L. (2015). Uso de un polímero natural (quitosano) como coagulante durante el tratamiento de agua para consumo. *Ingeniare*, 1-8.
- Rodríguez Hermura, N., Valderrama Negrón, A., Alarcón Cavero, H., & López Milla, A. (2010). Preparación de partículas de quitosano reticuladas con tripolifosfato y modificadas con polietilenglicol. *revista de la Sociedad Química de Perú*, 12.
- Romero Serrano, A., & Pereira, J. (2020). Chitosan, a versatile biomaterial. State of the art from its obtaining to its multiple applications. *INGENIERÍA UC*, 118-135.
- Romero Serrano, A., & Pereira, J. (2020). Estado del arte: Quitosano, un biomaterial versátil. Estado del Arte desde su obtención a sus múltiples aplicaciones. *IINGENIERÍA UC*, 118-135.
- Rudall, K., & Kenchington, W. (1973). The chitin system. *Biological Reviews*, 597-633.
- Rundall, K. (1963). The Chitin/Protein Complexes of insect Cuticles. *Advances in Insect Physiology*, 257-313.
- Sari, M., Tamrin, Kaban, J., & Alfian, Z. (2021). A novel composite membrane pectin from Cyclea Barbata Miers blend with chitosan for accelerated wound healing. *Polymer Testing*, 99.
- Shih-Bing, L., Shan-He, C., & Kou-Chen, P. (2008). Preparation of antibacterial chito-oligosaccharide by altering the degree of deacetylation of a chitosan in a trichoderma a harzianum chitinase-hydrolysing process. *-journal of the science of food and agriculture*, 238-244.
- Shikhi-Abadi, P., & Irani, M. (2021). A review on the applications of electrospun chitosan

- nanofibers for the cancer treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183.
- Song, S., Shim, W., Hudson, S., & Hwang, T. (2007). Synthesis of Biocompatible CS-gCMS ion exchangers and their adsorption Behavior for heavy metal ions. *Synthesis of Biocompatible CS-gCMS ion exchangers and their adsorption Behavior for heavy metal ions*, 13(6), 1009-1016.
- Sotelo, J., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., Galán, J., & García, J. (2014). Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 5-7.
- Tom, J. (10 de octubre de 2021). *Análisis y separaciones*. Obtenido de Espectroscopía UV-Vis: principio, fortalezas y limitaciones y aplicaciones: <http://www.news-courier.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865>
- Trimukhe, K. D., & Varma, A. J. (2008). Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 71(1), 66-73.
- Velásquez, C. L. (2006). Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances en química*, 1(2), 15-21.
- Velazco, G., Ortiz, R., & Gonzalez, A. (2014). Miscibilidad del quitosano unido con metronidazol para la liberación controlada en membranas de uso periodontal. *Revista europea de odontología*, 3-5.
- Wells, M. B.-L. (2010). Emerging Pollutants. *Water environment Research*, 82(10), 2095-2170.
- Wong, C. Y., Yin, W. W., Walvekar, R., Shyuan, L. K., Mohammad, K., & Long, L. K. (2018). effect of deep eutectic solvent in proton conduction and thermal behaviour of chitosan-based membrane. *Journal of molecular liquids*, 2-6.
- Zargar, V., & Dashti, A. (2015). A review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivates and Applications. *ChemBioEng*, 204-226.
- Zepeda, Á. P. (2016). Preparación y caracterización de membranas poliméricas electrohiladas de policaprolactona y quitosano para la liberación controlada de clorhidrato de tiamina. *Ciencia en desarrollo*, 133-151.
- Zhang, H., Kong, M., Jiang, Q., Hu, K., Ouyang, M., Zhong, F., . . . Wang, G. (2021). Chitosan membranes from acetic acid and imidazolium ionic liquids: Effect of imidazolium structure on membrane properties. *Journal of molecular liquids*, (340), 2-5.
- Zia, Q., Tabassum, M., Umar, M., Nawas, H., Gong, H., & Li, J. (2021). Cross-linked chitosan coated biodegradable porous electrospun membranes for the removal of synthetic dyes. *Reactive Functional Polymers*, 166.

