
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ORIZABA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

“Modificación química de nanopartículas de dióxido de titanio para mejorar las propiedades de las películas de quitosano-almidón”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

I.Q. Heber Natanael Martínez Martínez

DIRECTOR DE TESIS:

Dra. Leticia López Zamora

CODIRECTOR DE TESIS

Dr. José Amir González Calderón

Orizaba, Veracruz, México.

Febrero, 2017

A Dios y a mi familia

Gracias a Dios por haberme dado la oportunidad de realizar mi maestría, y sobre todo agradezco a toda mis padres Andrea y Leopoldo y mi hermana Katia por haberme apoyado siempre de manera incondicional, los amo mucho. Realizaron sacrificios para llegar hasta este momento y las palabras no son suficientes ni precisas para describir toda la gratitud que les tengo. También al resto de mi familia, abuelos.

A mis profesores

Estaré siempre agradecido con todos mis profesores de la maestría que han formado el profesionista que he llegado a ser. A mi asesora la Dra. Leticia por haberme seleccionado como su tesista, y darme el privilegio de ingresar a la maestría, a mi co-asesor el Dr. J. Amir por sus enseñanzas y el nuevo conocimiento adquirido.

A mis amigos

Gracias a Juan Pablo, Héctor Alfredo, Luz del Carmen y Laura Méndez, por haberme brindado su apoyo y principalmente su amistad durante todo este tiempo, toda una dicha haberlos conocido, haber vivido y compartido momentos juntos que serán imborrables y permanecerán en nuestras memorias. Gracias también a ti Franco por tu amistad y tu apoyo, eres una persona muy noble y buen amigo, de igual manera a Juana Gámez y Carlos Bazán por su amistad y enseñanzas. También agradezco a Gume, Rodrigo, Xiomara, Fernando, Nico, Luis, Magali, Derian, Diana y Roger por haber compartido tiempo y horas de diversión con todos ustedes.

A Javier Alejandro

Gracias por tu compañía, las horas de risas y de conversaciones, por tus palabras y la capacidad de convertir lo ordinario en extraordinario, por compartir tus escritos y publicaciones, y también por la motivación de continuar con los míos, el solo agradecerlo no es suficiente.

RECONOCIMIENTOS

Presentaciones en congresos

- 2017 Ponencia Efecto de la incorporación de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) a las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de películas de quitosano-almidón. Congreso Internacional de Academia Journals. Instituto Tecnológico de Celaya, Celaya, Guanajuato, México.
- 2017 Cartel Profesional Modificación Química de Nanopartículas de Dióxido de Titanio Para Mejorar su Interacción en Sistemas Acuáticos. 52° Congreso Mexicano de Química. Puerto Vallarta, Jalisco, México.

Publicaciones

López-Zamora, L., González-Calderón, J. A. y Martínez-Martínez, H. N. 2017. Efecto de la incorporación de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) a las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de películas de quitosano-almidón. Compendio Investigativo de Academia Journals Celaya 2017. 19: 3698-3703. ISBN: 978-1-939982-32-2.

López-Zamora, L., González-Calderón, J. A. y Martínez-Martínez, H. N. 2017. Modificación Química de Nanopartículas de Dióxido de Titanio Para Mejorar su Interacción en Sistemas Acuáticos. Colección Memorias de los Congresos de la Sociedad Química de México. 1. Sección Química de Coloides y Superficies: 2-4. ISSN 2448-914X

RESUMEN

Modificación química de nanopartículas de dióxido de titanio para mejorar las propiedades de las películas de quitosano-almidón

Elaborada por: Ing. Heber Natanael Martínez Martínez

**Dirigida por: Dra. Leticia López Zamora
Dr. José Amir González Calderón**

En los últimos años se ha prestado interés en la reducción y/o sustitución del consumo de materiales plásticos que pueden tardar hasta varias décadas en degradarse por aquellos que sean renovables y biodegradables. La nanotecnología y sus novedosos materiales han tenido un gran impacto en diferentes áreas de la ciencia, así como también en los sectores industriales. El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de éstos. Sin embargo, aún existe la delimitación de este material debido a su problema de aglomeración en sistemas a base agua. El objetivo de este trabajo de investigación fue encontrar una solución a la inestabilidad en suspensión de las nanopartículas de TiO_2 mediante una ruta económica, sencilla y sin uso de químicos agresivos para la salud o medio ambiente, y lograr una efectiva dispersión en los sistemas acuosos para la elaboración de películas biodegradables formadas por quitosano y almidón. Se utilizó un proceso de silanización de las NPs de TiO_2 con el agente de acoplamiento 3-Aminopropiltriethoxisilano (APTES) a diferentes proporciones y el método sol-gel para la elaboración de películas con diferentes proporciones de NPs para observar su comportamiento ante diferentes análisis. Los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización tanto para NPs (estabilidad coloidal, TEM, FTIR, potencial Z) y películas (FTIR, WAXD SEM pruebas mecánicas entre otros) evidenciaron cambios significativos como mejor dispersión en sistemas acuosos y existencia de nuevos enlaces superficiales (NPs) y aumento de módulos de elasticidad y resistencia a la tracción (películas), comprobando así de manera exitosa la estabilidad coloidal del TiO_2 durante varias horas, mediante una ruta verde y amigable al medio ambiente, así como también el efecto que produjo en la incorporación a las películas biodegradables.

ABSTRACT

Chemical modification of nanoparticles of titanium dioxide to improve the properties of chitosan-starch films

By: Ing. Heber Natanael Martínez Martínez

**Advisor(s): Dra. Leticia López Zamora
Dr. José Amir González Calderón**

In recent years, interest has been given in reducing and/or replacing the consumption of plastic materials that can take up to several decades to be degraded by those that are renewable and biodegradable. Nanotechnology and its novel materials have had a great impact in different areas of science, as well as in the industrial sectors. Titanium dioxide (TiO_2) is one of these. However, there is still the delimitation of this material due to its problem of agglomeration in water-based systems. The objective of this research work was to find a solution to the instability in suspension of TiO_2 nanoparticles (NPs) by means of an economical, simple route and without the use of aggressive chemicals for health or the environment, in order to achieve an effective dispersion in aqueous systems for the production of biodegradable films formed by chitosan and starch. A silanization process was used for the TiO_2 NPs with the coupling agent 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) at different proportions and the sol-gel method for the production of films with different proportions of NPs to observe their behavior in different analyzes. The results obtained from the different characterization techniques for both NPs (colloidal stability, TEM, FTIR, Z potential) and films (FTIR, WAXD, SEM, mechanical tests among others) showed significant changes such as better dispersion in aqueous systems and the existence of new surface bonds (NPs) and increase of modulus of elasticity and tensile strength (films), thus successfully checking the colloidal stability of TiO_2 for several hours, through a green and friendly route to the environment, as well as the effect it produced in the incorporation into biodegradable films.

ÍNDICE

Lista de Figuras	viii
Lista de Tablas	xi
Nomenclatura	xii
Introducción	1

CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Polímeros biodegradables	4
1.1.1 Recubrimientos comestibles	4
1.1.2 Quitina y Quitosano	6
1.1.3 Almidón	7
1.2 Nanotecnología	8
1.2.1 Dióxido de titanio	8
1.2.2 Estructuras del dióxido de titanio	10
1.3 Nanopartículas	12
1.3.1 Tipos de nanopartículas	12
1.4 Síntesis de nanopartículas	13
1.4.1 Técnicas de aproximación de arriba hacia abajo (Top-down)	13
1.4.2 Técnicas de aproximación de abajo hacia arriba (Bottom-up)	14
1.4.3 Método sol-gel	16
1.5 Agentes de acoplamiento	18
1.5.1 Clasificación de los agentes de acoplamiento	19
1.5.2 Silanos Organofuncionales (Organosilanos)	20
1.5.3 Química de los organosilanos	21
1.5.4 Aminopropiltriétoxisilano (APTES)	22
1.5.5 Métodos de incorporación	23
1.6 Técnicas de caracterización de materiales	24
1.6.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)	24
1.6.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	26
1.6.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	26

1.6.4	Dispersión de rayos X de Amplio Ángulo (WAXD)	27
1.6.5	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	29
1.6.6	Espectroscopia Electrónica de Barrido (SEM)	30
1.6.7	Pruebas mecánicas	31
1.7	Degradación fotocatalítica	32
1.8	Antecedentes	33

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1	Modificación química de nanopartículas de TiO ₂	38
2.1.1	Proceso de silanización	38
2.2	Caracterización de polvos de TiO ₂	39
2.2.1	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	40
2.2.2	Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	40
2.2.3	Estabilidad coloidal y Potencial Z (ζ)	40
2.2.4	Turbidez	42
2.3	Formación de películas	42
2.3.1	Elaboración de película de quitosano-almidón	42
2.3.2	Incorporación de nanopartículas de TiO ₂ a las películas	43
2.4	Caracterización de las películas	44
2.4.1	Color	45
2.4.2	Espesor	45
2.4.3	Actividad de agua (a_w)	45
2.4.4	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	45
2.4.5	Dispersión de Rayos X de Amplio Ángulo (WAXD)	46
2.4.6	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	46
2.4.7	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	46
2.4.8	Pruebas mecánicas	47
2.5	Degradación fotocatalítica	48

CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1	Modificación superficial de nanopartículas de TiO ₂	50
-----	--	----

3.1.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	50
3.1.2 Microscopia Electrónica de Transmisión	51
3.2 Dispersión de nanopartículas funcionalizadas	53
3.2.1 Estabilidad coloidal	53
3.2.2 Potencial Z	54
3.2.3 Turbidez	56
3.3 Caracterización de películas	57
3.3.1 Análisis Físicoquímico	58
3.3.2 Análisis Estructural-Morfológico	64
3.3.3 Análisis Térmico	72
3.3.4 Análisis Mecánico	74
3.4 Degradación fotocatalítica	78
Conclusiones y Recomendaciones	82
Referencias Bibliográficas	85

LISTA DE FIGURAS

Figura		Pag
1.1	Estructuras a granel del rutilo y la anatasa (Diebold, 2003)	10
1.2	Proceso Sol-Gel (Aliofkhazraei, 2015)	18
1.3	Estructuras genéricas de organosilanos funcionales con números variables de sustituyentes hidrolizables sobre silicio (Antonucci et al., 2005)	22
1.4	Esquemática de curvas TG y DTG (Kaufmann, 2003)	25
1.5	Patrones de rayos X por técnica WAXD de una muestra de PET y su comparación con un material amorfo y el fondo instrumental del instrumento (Drioli y Giorno, 2016)	28
2.1	Esquema general de la metodología para la modificación química de nanopartículas de TiO ₂ para mejorar las propiedades de las películas de quitosano-almidón	37
2.2	Proceso de silanización de nanopartículas de TiO ₂	38
2.3	Reacción de silanización de TiO ₂ en etanol	39
2.4	Infrarrojo de polvos de TiO ₂	40
2.5	Medidor de potencial Z Malvern Zen3600	41
2.6	Procedimiento para la elaboración de SFP: a) Incorporación de quitosano después de 13 h b) gelatinización de almidón y c) incorporación de sol de almidón y quitosano	42
2.7	Sol de almidón-quitosano con TiO ₂ sin modificación al 1%	44
2.8	Análisis térmicos de las películas en el calorímetro DSC Q-2000	46
2.9	Equipo para realización de pruebas mecánicas: a) Analizador de texturas y b) Ruptura de una película de quitosano-almidón frente a un ensayo de tracción (TS) y porcentaje de elongación (%E)	47
3.1	Infrarrojos de NPs modificadas y sin modificar	50
3.2	Micrografías TEM de las NPs amorfas de TiO ₂ sin modificación	51

3.3	Micrografías TEM de las NPs funcionalizadas y el recubrimiento sobre la superficie, a)-b) representan M1 , c)-d) M2 , e)-f) M3 y c)-d) M4	52
3.4	Dispersión de TiO ₂ funcionalizado y sin funcionalizar a diferentes tiempos	54
3.5	Curvas de Potencial Z de NPs y desplazamiento del punto isoeléctrico de a) B y M1 , b) B y M2 , c) B y M3 y d) B y M4	55
3.6	Comportamiento de la turbidez de las NPs de TiO ₂ a través de 7.5 h	57
3.7	Luminosidad de las películas con 1% de TiO ₂ modificado y sin modificar y su comparación con C .	59
3.8	Parámetro L* de a) variación de las NPs de B y b) cambio de concentración de M3	60
3.9	Gráficos de la coordenada rectangular a* que denota el cambio a verde de a) películas al 1%, b) variación de la concentración de B y c) variación de la concentración de M3	60
3.10	Parámetro b* y su comportamiento ante la concentración de polvos de TiO ₂ en a) 1% en peso, b) descenso de polvos de B y c) decremento de NPs de M3	61
3.11	Cromaticidad, saturación de color, colorido (C) de películas con a) 1% de NPs, b) variación de B y c) variación de M3	62
3.12	Actividad de agua de las películas poliméricas para a) 1% de NPs silanizadas, b) cambio de concentración de NPs de B y c) variación de concentración de NPs de M3	63
3.13	Espesor de películas a diferentes concentraciones de NPs, a) películas con 1%, b) cambio en la concentración de polvos de B y c) diferentes concentraciones de TiO ₂ de M3	64
3.14	Espectros Infrarrojos de quitosano (CH), almidón (ST) y la película C	65
3.15	Análisis FTIR de películas con NPs a 1% en peso	66
3.16	Espectro infrarrojo de las películas del rango 1700 a 600 cm ⁻¹	67

3.17	Patrones de Rayos X de las películas con 1% peso de NPs y su comparación con el blanco B y las NPs	68
3.18	Difractogramas de rayos X de a) Películas con NPs sin modificar y b) Películas con NPs de M3	69
3.19	Micrografía de a) película C y b) película T	70
3.20	Micrografías de películas con nanopartículas silanizadas, a) F1 y b) F2 , c) F3 y d) F4	71
3.21	Termogramas por DSC de la película control, película T y su comparación con a) película F1 , b) película F2 , c) película F3 y d) película F4	72
3.22	Curva de Deformación (en distancia) /Tensión de la película F6 (NPs de M3 a concentración de 0.5 %)	75
3.23	Espectros infrarrojos de las películas a) antes de la radiación y b) después de 168 horas	78
3.24	Espectros infrarrojos de las películas a) 408 horas y b) después de 696 horas de radiación UV	79
3.25	Espectros infrarrojos de las películas a) 744 horas y b) después de 1008 horas de radiación UV	80

LISTA DE TABLAS

Tabla		Pag
1.1	Propiedades físico-químicas de la anatasa y el rutilo (Maimone <i>et al.</i> , 2015)	11
2.1	Ruta de experimentos para modificación de NPs a diferentes cantidades de TiO ₂	38
2.2	Concentración de TiO ₂ para elaboración de películas	43
2.3	Variación de la concentración de TiO ₂ para la elaboración de las películas	44
3.1	Películas con NPs incorporadas a diferentes concentraciones	58
3.2	Propiedades mecánicas de las películas de quitosano-almidón	76

NOMENCLATURA

APTES	3-Aminopropiltriétoxissilano
a^*	Coordenada rectangular del espacio de color (de rojo a verde)
B	TiO ₂ sin tratamiento de silanización
b^*	Coordenada rectangular del espacio de color (de amarillo a azul)
C	Película control de quitosano-almidón
C	Cromaticidad o saturación de color
CH	Quitosano
E	Módulo de Young
F1	Película con nanopartículas de M1 a 1% en peso
F2	Película con nanopartículas de M2 a 1% en peso
F3	Película con nanopartículas de M3 a 1% en peso
F4	Película con nanopartículas de M4 a 1% en peso
F5	Película con nanopartículas de B a 0.5% en peso
F6	Película con nanopartículas de M3 a 0.5% en peso
F7	Película con nanopartículas de B a 0.1% en peso
F8	Película con nanopartículas de M3 a 0.1% en peso
L^*	Parámetro de Luminosidad
M1	Nanopartículas silanizadas por la ruta experimental 1
M2	Nanopartículas silanizadas por la ruta experimental 2
M3	Nanopartículas silanizadas por la ruta experimental 3
M4	Nanopartículas silanizadas por la ruta experimental 4
NPs	Nanopartículas
ST	Almidón de papa
T	Película con nanopartículas de B a 1% en peso
TiO ₂	Dióxido de titanio
T_g	Temperatura de transición vítrea
TS	Resistencia a la tracción
σ	Tensión (MPa)
ε	Deformación (%)

INTRODUCCIÓN

Uno de los temas de gran preocupación en la actualidad es el causado por la cantidad excesiva de productos que se desechan todos los días, especialmente aquellos materiales plásticos sintéticos convencionales derivados del petróleo, esta realidad ha sido el punto de interés a la investigación para desarrollar nuevos materiales de embalaje biodegradables que podrían considerarse materias primas ecológicas. Entre estos materiales que han recibido más atención se encuentran los derivados a partir de recursos renovables, como son los polisacáridos, las proteínas y lípidos, ya que combinan criterios benéficos, ambientales y sostenibilidad (Dias *et al.*, 2010; Xu *et al.*, 2005). Los polisacáridos a los que se ha prestado más interés son el almidón y el quitosano.

El quitosano ofrece un amplio potencial que puede ser aplicado a la industria alimentaria debido a sus propiedades fisicoquímicas particulares, tales como biodegradabilidad, biocompatibilidad con los tejidos humanos, el no ser tóxico y tener propiedades antimicrobianas y antifúngicas. Estos aspectos lo hacen de vital interés para la preservación de alimentos y las tecnologías emergentes (Quintero *et al.*, 2010). Aunque las películas de quitosano son altamente impermeables al oxígeno, tienen relativamente poco vapor de agua. Las propiedades funcionales de las películas de quitosano se mejoran cuando se combina quitosano con otros materiales formadores de película (Xu *et al.*, 2005). El almidón es un polímero abundante, biodegradable, comestible, renovable y de bajo costo. Sin embargo, la amplia aplicación de la película de almidón y su uso como forma nativa ha sido restringido por algunas limitaciones en aplicaciones específicas debido a su solubilidad en agua y fragilidad, por ello, al igual que el quitosano, las películas de almidón se mezclan con diferentes componentes para disminuir la permeabilidad al vapor de agua y aumentar su resistencia a la tracción (TS) (Xu *et al.*, 2005; Bourtoom y Chinnan, 2008). El interés en combinar polisacáridos, proteínas y lípidos se debe a las ventajas y desventajas de estos componentes (Dias *et al.*, 2010).

La introducción de partículas nanométricas en una matriz polimérica es una estrategia bastante utilizada para producir materiales híbridos con propiedades específicas. Es así como mediante diferentes nanoestructuras, pueden ser obtenidos materiales poliméricos con mayor resistencia a la luz, mejores propiedades mecánicas, reológicas, y térmicas (Cabrera *et al.*, 2007; Moncada, 2007). El TiO_2 , ha llamado el interés en muchos ámbitos industriales, ya que es un semiconductor tipo n sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética, principalmente en la región UV; además es un óxido anfótero muy estable químicamente. Por las características mencionadas, es el fotocatalizador más empleado actualmente para degradar moléculas orgánicas durante la purificación del agua, así como también para relleno en matrices poliméricas y se utiliza en pinturas, recubrimiento anticorrosivo y en cristales, sensor de gases, absorbente de rayos UV, en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica (Furuzono *et al.*, 2003; Bozzi *et al.*, 2005; Daoud *et al.*, 2005; Galvis *et al.*, 2009, Ochoa *et al.*, 2009; Vargas-Urbano *et al.*, 2011; Sreekumar, *et al.*, 2012; Maimone *et al.*, 2015; Mosquera *et al.*, 2015; Shirakawa *et al.*, 2016), así como también a una amplia variedad de materiales, especialmente para aquellos con una baja resistencia al calor tales como textiles, madera, plásticos, papeles y biomateriales (Daoud *et al.*, 2005; Mihailovic *et al.*, 2010). Sin embargo, la buena dispersión de las nanopartículas (NPs) de TiO_2 en sistemas a base agua sigue siendo un gran desafío en numerosas áreas, ya que éstas tienden a aglomerarse y precipitar, dada su alta densidad, limitando su estabilidad en suspensión, por lo tanto, es requerido un agente superficial para mejorar la estabilidad del TiO_2 (Farrokhpay, 2009; Nguyen *et al.*, 2014; Solís-Gómez *et al.*, 2014).

En este trabajo se realizaron películas biodegradables de almidón-quitosano incorporadas con nanopartículas de TiO_2 funcionalizadas superficialmente con el agente de acoplamiento 3-Aminopropiltriethoxisilano (APTES) para modificar las propiedades fisicoquímicas, morfológicas, térmicas y mecánicas de éstas.

CAPÍTULO 1
FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Polímeros biodegradables

En la moderna tecnología de polímeros es una gran demanda que cada material debe especialmente adaptarse al medio ambiente (Mohanty *et al.*, 2000). La completa degradación biológica que sufren estos materiales permite un mejor control de los residuos plásticos generados, ya que los mismos pueden ser tratados junto con los demás desechos orgánicos durante el compostaje y ser posteriormente utilizados como abono en la agricultura, horticultura y forestación (Guerrero *et al.*, 2011).

Un material biodegradable es aquel que sufre degradación por acción de los microorganismos activos presentes en el medio ambiente tales como bacterias, hongos y algas. Producto de dicha descomposición se obtienen moléculas más simples como dióxido de carbono, metano, biomasa y agua, las cuales pueden ser incorporadas al medio sin ocasionar un impacto significativo en el ambiente. Entre los materiales biodegradables, los compuestos poliméricos que resultan de la combinación de resinas biodegradables y fibras naturales han captado especial atención por parte de la industria ya que dichos materiales pueden obtenerse a partir de fuentes de carbono renovables como son los carbohidratos, las proteínas, las grasas y algunos subproductos agroindustriales. Las resinas o polímeros biodegradables son de origen natural, entre los cuales se encuentran el almidón, la celulosa, la lignina, el gluten, el quitosano, el ácido poliláctico (PLA) y los polihidroxicanoatos (PHAs) (Guerrero *et al.*, 2011).

1.1.1 Recubrimientos comestibles

En los últimos años, el creciente interés en las películas comestibles se ha desarrollado principalmente debido a la preocupación por la eliminación de materiales plásticos sintéticos convencionales derivados del petróleo. La degradación de los plásticos

requiere mucho tiempo y la mayoría de ellos terminan sobrecargados en el relleno de tierra. Por el contrario, las películas comestibles de productos agrícolas renovables no sólo se degradan fácilmente después de su eliminación, sino que también pueden prolongar la vida útil de los alimentos, mejorando así la calidad de los mismos (Xu *et al.*, 2005).

Un recubrimiento comestible (RC) se puede definir como una matriz continua, delgada, que se estructura alrededor del alimento generalmente mediante la inmersión del mismo en una solución formadora del recubrimiento. Por otra parte, una película comestible (PC) es una matriz preformada, delgada que posteriormente será utilizada en forma de recubrimiento del alimento o estará ubicada entre los componentes del mismo.

Las PC y RC se han clasificado con base en el material estructural, de modo que se habla de películas y recubrimientos basados en proteínas, lípidos, carbohidratos o compuestas (composites). Una biopelícula (biofilm) consiste en lípidos e hidrocoloides combinados para formar una bicapa o un conglomerado (Quintero *et al.*, 2010).

Los polisacáridos y las proteínas son buenos materiales para la formación de PC y RC, ya que muestran excelentes propiedades mecánicas y estructurales, pero presentan una pobre capacidad de barrera frente a la humedad. Este problema no se encuentra en los lípidos dadas sus propiedades hidrofóbicas, especialmente los que poseen puntos de fusión altos tal como la cera de abejas.

Las películas basadas en emulsiones son menos eficientes en el control de la transferencia de agua, ya que no se logra una distribución homogénea de los lípidos. Sin embargo, exhiben buena resistencia mecánica y requieren un sencillo proceso durante la manufactura y la aplicación (Quintero *et al.*, 2010).

1.1.2 Quitina y Quitosano

Se han hecho extensos esfuerzos para controlar las infecciones de enfermedades que han emergido en las últimas décadas. Sin embargo, la propagación de patógenos resistentes a los antibióticos sigue siendo una preocupación creciente a nivel mundial. Las superficies antimicrobianas no sólo proporcionan protección contra enfermedades infecciosas sino también contra olores, manchas, deterioro y alergias. Como medida preventiva, las superficies antimicrobianas deben ser características necesarias de los materiales usados diariamente, especialmente en algunos ambientes de alto riesgo, como en la medicina (Daoud *et al.*, 2005).

Las películas (films) y recubrimientos antimicrobianos han innovado el concepto de empaque activo y se han desarrollado para reducir, inhibir o detener el crecimiento de microorganismos sobre la superficie de los alimentos (Quintero *et al.*, 2010). Entre los diversos materiales de película comestibles disponibles, se ha prestado considerable atención al quitosano debido a sus propiedades únicas (Xu *et al.*, 2005).

La quitina es un biopolímero de unidades N-acetil-D-glucosamina y D-glucosamina unidas al enlace β -(1-4)-glucósido, aquí predominan las unidades N-acetil-D-glucosamina en la cadena polimérica. La quitina es el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa (Zhai *et al.*, 2003) y tiene un grado de acetilación (DA) de más del 40% e insoluble en ácidos diluidos (Elnashar, 2010). La forma desacetilada de la quitina es el quitosano, el cual consiste de 2-desoxi-2-amino-anhidroglucosa, en términos generales es un copolímero con menos de 40% que, en la mayoría de los casos, será soluble en ácidos (Zhai *et al.*, 2003; Elnashar, 2010). El grupo amino NH_2 puede protonarse en NH_3^+ y formar fácilmente interacciones electrostáticas con grupos aniónicos en un entorno ácido. Esta propiedad se ha aplicado en películas comestibles (Xu *et al.*, 2005).

La quitina y el quitosano se encuentran como materiales de soporte en muchos organismos acuáticos (conchas de camarones y cangrejos y placas óseas de calamares y sepias), en muchos insectos (mosquitos, cucarachas, abejas melíferas, gusanos de seda, crustáceos terrestres, nematodos, hongos y en algunos microorganismos como levaduras, hongos y algas (Elnashar, 2010).

Hoy en día, comercialmente, las quitinas y los quitosanos se producen a partir de desechos biológicos obtenidos de organismos acuáticos (Xu *et al.*, 2005) particularmente, los exoesqueletos de camarón (Hernández-Cocoletzi *et al.*, 2009).

El quitosano ofrece un amplio potencial que puede ser aplicado a la industria alimentaria debido a sus propiedades fisicoquímicas particulares, tales como biodegradabilidad, biocompatibilidad con los tejidos humanos, el no ser tóxico y en especial sus propiedades antimicrobianas y antifungicidas. Estos aspectos lo hacen de vital interés para la preservación de alimentos y las tecnologías emergentes (Quintero *et al.*, 2010).

Aunque las películas de quitosano son altamente impermeables al oxígeno, tienen relativamente poco vapor de agua. Las propiedades funcionales de las películas de quitosano se mejoran cuando se combina quitosano con otros materiales formadores de película (Xu *et al.*, 2005). El interés en combinar polisacáridos, proteínas y lípidos se debe a las ventajas y desventajas de estos componentes (Dias *et al.*, 2010).

1.1.3 Almidón

Las películas de polímero biodegradables como el almidón, están destinadas a limitar la migración de humedad, aroma y lípidos entre componentes de alimentos donde el envase tradicional no puede funcionar. Las películas biodegradables y comestibles pueden utilizarse para productos alimenticios versátiles para reducir la pérdida de humedad, restringir la absorción de oxígeno, disminuir la migración de lípidos y mejorar

las propiedades de manejo mecánico (Bourtoom y Chinnan, 2008). El almidón es uno de los biopolímeros más difundidos y utilizados en diferentes aplicaciones, como en las industrias de papel, textil, alimentos, farmacéutica, cosmética y en diversos campos industriales (Elnashar, 2010). El almidón y sus componentes principales, la amilosa y la amilopectina, al ser biopolímeros son materias primas atractivas para su uso como barreras en los materiales de envasado (Bourtoom y Chinnan, 2008).

El almidón es el principal componente químico de los granos de cereales (Dias *et al.*, 2010). El uso de un biopolímero como el almidón puede ser una solución interesante porque este polímero es abundante, biodegradable, comestible, renovable y de bajo costo (Bourtoom y Chinnan, 2008). Sin embargo, la amplia aplicación de la película de almidón y su uso como forma nativa ha sido restringido por algunas limitaciones en aplicaciones específicas debido a su solubilidad en agua y fragilidad (Xu *et al.*, 2005; Bourtoom y Chinnan, 2008), por ello, al igual que el quitosano, las películas de almidón se mezclan con diferentes proteínas para disminuir la permeabilidad al vapor de agua y aumentar su resistencia a la tracción (TS) (Xu *et al.*, 2005).

1.2 Nanotecnología

La nanotecnología se ha vuelto una prioridad en el desarrollo científico para la producción de nuevos materiales (Mosquera *et al.*, 2015). Las aplicaciones de estos materiales nanoestructurados y de las nanotecnologías para producirlos se están desarrollando con extrema rapidez y ha favorecido su expansión hacia todo tipo de materiales: metálicos, no-metálicos, plásticos y compuestos, y a través de ellos hacia diversos campos científicos, tecnológicos, médicos e industriales (Moncada, 2007).

1.2.1 Dióxido de titanio

La introducción de partículas nanométricas en una matriz polimérica es una estrategia bastante utilizada para producir materiales híbridos con propiedades específicas. Es

así como mediante diferentes nanoestructuras, los polímeros (plásticos) pueden presentar diferentes valores de permeabilidad al vapor de agua/gases, para atender los requisitos de preservación de fármacos, frutas, verduras, bebidas, etc. También pueden ser obtenidos materiales poliméricos con mayor resistencia a la luz, mejores propiedades mecánicas, reológicas, y térmicas (Cabrera *et al.*, 2007; Moncada, 2007). Estas modificaciones en los materiales pueden significar aumentos en el tiempo de almacenamiento del producto, menores pérdidas de las características químicas, físicas, organolépticas, además de facilitar el transporte (Moncada, 2007).

El dióxido de titanio (TiO_2), ha llamado el interés en muchos ámbitos industriales, pero recientemente en los campos ambiental y médico como un agente antibacterial y antifúngica. El TiO_2 es un semiconductor tipo n sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética, principalmente en la región UV; además es un óxido anfótero muy estable químicamente. Por las características mencionadas, es el fotocatalizador más empleado actualmente para degradar moléculas orgánicas durante la purificación del agua, así como también para relleno en matrices poliméricas. Además, se utiliza en pinturas, pigmentos, recubrimiento anticorrosivo y en cristales, sensor de gases, producción de electrodos para electroquímica, celdas solares, absorbente de rayos UV, en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica (Furuzono *et al.*, 2003; Bozzi *et al.*, 2005; Daoud *et al.*, 2005; Galvis *et al.*, 2009, Ochoa *et al.*, 2009; Vargas-Urbano *et al.*, 2011; Sreekumar, *et al.*, 2012; Maimone *et al.*, 2015; Mosquera *et al.*, 2015; Shirakawa *et al.*, 2016), así como también a una amplia variedad de materiales, especialmente para aquellos con una baja resistencia al calor tales como textiles, madera, plásticos, papeles y biomateriales (Daoud *et al.*, 2005; Mihailovic *et al.*, 2010).

La anisotropía de las partículas (fibras, cilíndricas, elípticas o laminadas) juega un rol importante en el reforzamiento de la matriz polimérica, especialmente en lo que concierne a las propiedades reológicas y comportamiento de fase. Sin embargo, las propiedades mecánicas de los nanocompuestos poliméricos dependen en gran

medida de una dispersión homogénea de la carga anisotrópica. Las cargas introducidas en los polímeros figuran principalmente las arcillas, silicatos, nanotubos de carbono y óxidos metálicos. Entre estos últimos se puede resaltar el TiO_2 que se ha introducido dentro de una gama de bases poliméricas a fin de retener el agente antimicrobiano, además de impartir propiedades específicas, como filtros UV y buenas propiedades mecánicas, así como también su no toxicidad, y estabilidad (Cabrera *et al.*, 2007; Daels *et al.*, 2014; Huang *et al.*, 2016).

1.2.2 Estructuras del dióxido de titanio

El TiO_2 cristaliza en tres diferentes estructuras principales; rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal), brookita (estructura ortorrómbica) (Diebold, 2003) y una cuarta estructura de alta presión del tipo $\alpha\text{-PbO}_2$ (Ochoa *et al.*, 2009).

En la Figura 1.1 se muestran las celdas unitarias del rutilo y la anatasa. En ambas estructuras, la celda unitaria consiste de un átomo de titanio rodeado por 6 átomos de oxígeno en una configuración más o menos distorsionada (Diebold, 2003).

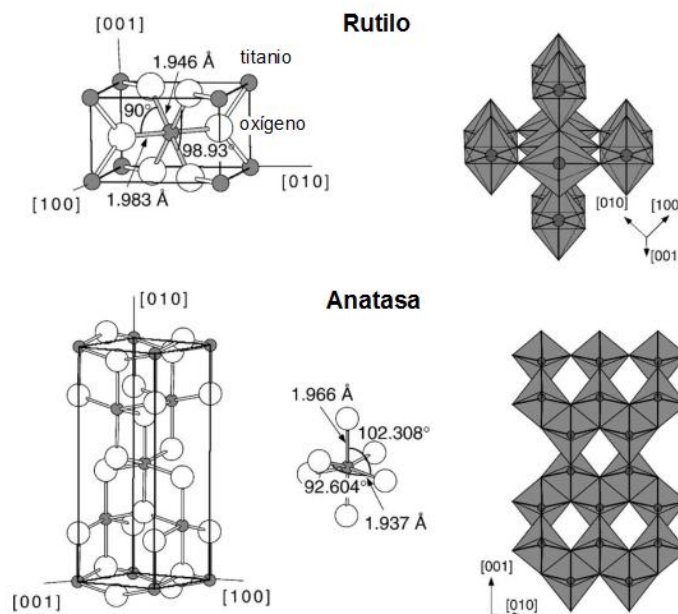


Figura 1.1. Estructuras a granel del rutilo y la anatasa (Diebold, 2003)

Como lo requiere la regla electrostática de valencia, cada átomo de oxígeno es compartido por tres octaedros. Para el rutilo y el TiO_2 de alta presión, cada octaedro tiene dos lados comunes con otros octaedros, mientras que en la brookita son tres y en la anatasa cuatro los lados compartidos por octaedros. Por lo anterior, el rutilo y la fase de alta presión son las formas más estables del TiO_2 , mientras que la anatasa y la brookita son metaestables y se transforman irreversiblemente a rutilo al calentarse (Koparde y Cummings, 2008; Ochoa *et al.*, 2009). Sin embargo, solo el rutilo y la anatasa presentan un papel importante en las aplicaciones del TiO_2 (Diebold, 2003). No obstante, se puede esperar que la estabilidad relativa de la fase en la nanoescala sea diferente que en la estructura a granel. Por ejemplo, la nano-anatasa es más fotocatalítica que el nano-rutilo (Koparde y Cummings, 2008).

En la Tabla 1.1 se resumen las principales propiedades físico-químicas que presentan estas dos estructuras. Entre las características de los óxidos de titanio, anatasa y rutilo destaca el ancho de banda prohibida, característica de interés científico y tecnológico en diferentes áreas, como la fabricación de celda solares (DSSC's), electrólisis de agua para la generación de hidrógeno, purificación de aire, tratamiento de agua, recubrimientos auto limpiantes, en la puerta de los transistores mosfet y en sensores para la detección de humedad (Vargas-Urbano *et al.*, 2011; Maimone *et al.*, 2015).

Tabla 1.1 Propiedades físico-químicas de la anatasa y el rutilo (Maimone *et al.*, 2015)

Propiedad	Anatasa	Rutilo
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Átomos por celda unitaria	4	2
Parámetro de red	$a = 3.782 \text{ \AA}$ $c = 9.502 \text{ \AA}$	$a = 4.584 \text{ \AA}$ $c = 2.953 \text{ \AA}$
Densidad (Kg/m^3)	3894	4250
Banda prohibida	~3.2	~3.0
Índice de refracción	2.49	2.90

Los polvos de TiO₂ han sido obtenidos utilizando diversos métodos, entre los que se destacan la síntesis química en fase vapor, hidrotermal, precursor polimérico (Pechini), precipitación controlada y sol-gel (Vargas-Urbano *et al.*, 2011).

1.3 Nanopartículas

El uso de nanopartículas de zinc, titanio, circonio, plata, entre otros, han permitido obtener nanomateriales con propiedades químicas, mecánicas y físicas superiores a los materiales convencionales (Mosquera *et al.*, 2015).

Los nanomateriales son clasificados en tres divisiones, 1) nanopartículas (NPs): cuando las tres dimensiones de partículas están en nanómetros, son nombradas nanopartículas isodimensionales. 2) Nanotubos: cuando dos de las dimensiones están en nanómetros. 3) Nanocapas: cuando solo una dimensión está en nanómetros (Shadpour y Nikkhoo, 2013).

1.3.1 Tipos de nanopartículas

Las nanopartículas pueden clasificarse de acuerdo a su tamaño en:

Nanoclusters: son partículas que tienen por lo menos una de sus dimensiones entre 1 y 10 nm con una distribución de tamaño limitado.

Nanopolvos: son aglomerados de nanopartículas y/o nanoclusters

Nanocristales: son agregados de cientos o miles de partículas de tamaño nanométrico que se combinan en forma cristalina.

Nanopartículas sólidas lipídicas: constituyen un sistema de transporte coloidal alternativo a las emulsiones para la entrega controlada de fármacos. El sistema está formado por una matriz lipídica en la cual se incorpora el fármaco y ciertos surfactantes que permiten mantener la estabilidad de la dispersión.

Nanopartículas poliméricas: se obtienen a partir de polímeros naturales o sintéticos y su diámetro promedio es de 1 μm .

Estructuras de carbono: son estructuras huecas con arquitecturas en forma de jaula. Dentro de este grupo están los nanotubos de carbono de pared simple y multicapa y los fullerenos.

Estructuras metálicas: son partículas metálicas o de óxidos metálicos que tienen alguna de sus dimensiones dentro del rango nanométrico (Guerrero *et al.*, 2011).

1.4 Síntesis de nanopartículas

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías. La primera aproximación “de arriba hacia abajo” consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. La segunda aproximación, “de abajo hacia arriba”, consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este último enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas (Zanella, 2012).

1.4.1 Técnicas de aproximación de arriba hacia abajo (*Top-down*)

Existen varios métodos que utilizan la aproximación “de arriba hacia abajo”, los más representativos son:

- a) La evaporación térmica, que consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. Se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría requiriendo en todo momento un control preciso de las condiciones de crecimiento para no producir una modificación de la morfología de la capa depositada.

- b) El depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés) que consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, en el interior de una cámara de vacío (reactor), en o cerca de la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nanopartículas.
- c) La preparación de clusters gaseosos, que utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados en un gas inerte y posteriormente son depositados en un óxido monocristalino u otro sustrato, bajo condiciones de ultra-alto vacío.
- d) La implantación de iones, que consiste en que los iones de un material pueden ser implantados en un sólido, cambiando por tanto las propiedades físicas y químicas de este último, ya que el ion implantado puede ser de un elemento distinto al que lo compone, también se pueden causar cambios estructurales en el sólido implantado, puesto que la estructura cristalina del objetivo puede ser dañada.
- e) La molienda de partículas de tamaño macro o micrométrico, por medio de molinos de alta eficiencia; las partículas resultantes son clasificadas por medios físicos, recuperándose las de tamaño nanométrico (Zanella, 2012).

1.4.2 Técnicas de aproximación de abajo hacia arriba (*Bottom-up*)

Varios de los métodos que utilizan la aproximación “de arriba hacia abajo”, salvo la molienda, requieren de instrumentación compleja, lo cual los hace costosos, por tanto, muchas veces se prefieren los métodos que utilizan la aproximación “de abajo hacia arriba”. Existen diversos métodos que utilizan esta aproximación para la síntesis de nanopartículas, los más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos. Por lo general, inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos,

seguido por la agregación controlada de estos átomos (Zanella, 2012). Entre estas técnicas de preparación, el método sol-gel es el más utilizado (Daoud *et al.*, 2005).

A continuación, se describen los métodos más comunes (Zanella, 2012):

- a) Reducción fotoquímica y radioquímica. La síntesis de nanopartículas metálicas modificando el sistema químico por medio de altas energías se asocia con la generación de reductores fuertes altamente activos como electrones, radicales y especies excitadas. La reducción fotoquímica (fotólisis) y la radiación química (radiólisis) difieren en el nivel de energía utilizado. La síntesis fotoquímica está caracterizada por energías por debajo de 60 eV, mientras que la radiólisis utiliza energías de 10³-10⁴ eV. Estos métodos producen nanopartículas de alta pureza. Además, la reducción fotoquímica y radioquímica permiten producir nanopartículas en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas. La reducción fotoquímica en solución se emplea frecuentemente para sinterizar partículas de metales nobles.

- b) Irradiación con microondas. Esta técnica produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logre un control preciso en la morfología, como pasa en la mayoría de las técnicas de “abajo hacia arriba”. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido. Es un método rápido, uniforme y efectivo, que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud.

- c) Utilización de dendrímeros. La síntesis de nanopartículas también se ha llevado a cabo usando micelas, emulsiones y dendrímeros como nanorreactores que permiten la síntesis de partículas de forma y tamaño definidos. Esto se logra alterando la naturaleza de los dendrímeros. Los dendrímeros son moléculas

altamente ramificadas, las que incluyen un núcleo central, unidades intermediarias repetitivas y grupos funcionales terminales. El tamaño de los dendrímeros varía de 2 a 15 nm y representan nanorreactores naturales. Los grupos terminales de los dendrímeros pueden ser modificados con grupos hidróxidos, carboxilos, hidroxicarboxilos, entre otros.

- d) Síntesis solvotermal. Bajo este nombre se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos). El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales.

- e) Precursor polimérico (Método Pechini). En el método Pechini, normalmente, se adicionan las sales o los compuestos orgánicos que contienen los cationes de interés, a una solución viscosa de ácido cítrico y etilenglicol. Esta mezcla, en agitación continua, lleva a la conformación de una disolución líquida transparente. El calentamiento de la solución se debe realizar continuamente hasta que toda el agua y el ácido cítrico se destilen, lo que da como resultado el polímero. Esta resina, comúnmente amorfa, se calcina a temperaturas inferiores a 350°C (Ochoa *et al.*, 2009; Vargas-Urbano *et al.*, 2011).

1.4.3 Método sol-gel

El método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales (Zanella, 2012). Implica la transición de un sistema en estado líquido, “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas de tamaño nanométrico que está en esta condición gracias al movimiento Browniano), a una fase sólida

denominada “gel” (sólido constituido por al menos dos fases, una fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida) (Ochoa *et al.*, 2009). Un gel puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta. El solvente es atrapado en la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta (Zanella, 2012).

Este método se utiliza principalmente para la fabricación de nanomateriales (normalmente un óxido metálico). El proceso sol-gel involucra el uso de precursores moleculares, principalmente alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos (Guzmán *et al.*, 2007; Zanella, 2012). Éstos sufren varias reacciones que ocurren en el seno del sistema, durante la formación del sol y su transición a gel, las cuales son la hidrólisis y la policondensación (Ochoa *et al.*, 2009). En general, los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello que la hidrólisis para la formación del gel es llevada a cabo usando alcoholes como un solvente común para los diferentes líquidos inmiscibles (Zanella, 2012).

El secado por evaporación bajo condiciones normales da lugar a una presión capilar que provoca el encogimiento de la red de gel. El gel seco resultante, llamado *xerogel* (*xero* significa seco), es a menudo reducido en volumen por un factor de 5 a 10 comparado con el gel húmedo original (Brinker y Scherer, 1990). Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nanoestructurado final (Zanella, 2012).

Si el gel húmedo es introducido en un autoclave y secado bajo condiciones supercríticas, no hay interfaz entre líquido y vapor, así que no existe presión capilar y el encogimiento es relativamente pequeño. Este proceso es llamado secado *supercrítico* (o *hipercrítico*), y el producto es llamado un *aerogel*. Éstos pueden ser en su mayor parte aire, teniendo fracciones de volumen de sólidos tan bajas como $\sim 1\%$ (Brinker y Scherer, 1990). En la Figura 1.2 se muestra el esquema general del proceso sol-gel.

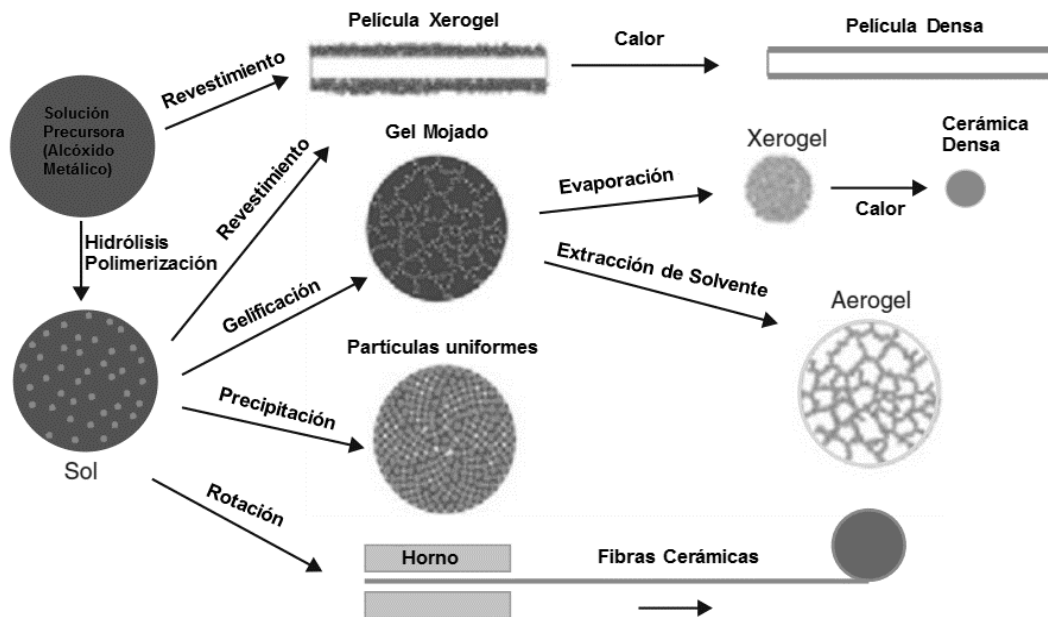


Figura 1.2. Proceso Sol-Gel (Aliofkhazraei, 2015)

1.5 Agentes de acoplamiento

La modificación de la interfaz entre un polímero orgánico y un sustrato inorgánico puede tener muchos resultados beneficiosos en la fabricación de compuestos. Los agentes de acoplamiento deben definirse como un compuesto híbrido, orgánico-inorgánico, que actúa como material intermedio, y que es capaz de formar un enlace químico tanto con los grupos activos superficiales de los componentes inorgánicos, como con la propia matriz polimérica, mejorando la resistencia química (especialmente al agua) del enlace a través de la interfaz (Plueddemann, 1982; Nieto *et al.*, 1985; Rodríguez *et al.*, 2001).

Los agentes de acoplamiento están constituidos por un elemento tetravalente (por ejemplo, Si, Ti, Sn) cuyas valencias están saturadas por cadenas orgánicas (Rodríguez *et al.*, 2001).

1.5.1 Clasificación de los agentes de acoplamiento

Los diferentes tipos de agentes de acoplamiento se pueden clasificar de acuerdo con los siguientes apartados (Bautista *et al.*, 1991):

Organometálicos

Son compuestos de Cr, Ni o Ti y actúan sobre la superficie a modificar a través de los hidroxilos libres de ésta y los unidos al catión metálico tras su hidrólisis. De todos estos materiales han tenido mayor relevancia los complejos de cromo. En presencia de agua, los cloruros de cromo se hidrolizan a sales básicas. Estas sales pueden dar lugar a especies oligoméricas que se producirían a través de los grupos hidroxilo de átomos de cromo adyacentes.

Ortosilicatos

Este grupo está formado por alilortosilicatos y otros ortoésteres usados como agentes de acoplamiento para el reforzamiento de poliésteres. Los compuestos que contribuyen en mayor grado a la resistencia al agua son aquellos que presentan un sustituyente negativo en el segundo átomo de carbono del grupo alcoxi.

Otros compuestos organofuncionales

Generalmente, los grupos polares de un polímero mejoran la adhesión y la resistencia de los enlaces al agua de las superficies minerales hidrofílicas. Según esto podrían usarse aditivos polares como promotores de adhesión, aunque ésta no se lleva a cabo debido a que los agentes de acoplamiento resultan más efectivos en la adhesión y el grado de mejora que se obtiene con una pequeña cantidad del mismo es mayor.

Otros ortoésteres

Entre los ésteres inorgánicos usados como agentes de acoplamiento se encuentran los aminobencilfosfatos, dicetilisopropilboratos, octilisopropóxido de estaño y numerosos titanatos sustituidos que destacan del resto por presentar un

comportamiento análogo a los silanos (agentes de acoplamiento más ampliamente usados). Los titanatos más importantes son aquellos que presentan una estructura tipo monoalcoxi y quelato.

1.5.2 Silanos Organofuncionales (Organosilanos)

Los agentes de acoplamiento de silano organofuncionales son ampliamente utilizados en la industria para mejorar el rendimiento mecánico de los plásticos. Estos agentes de acoplamiento también mejoran mucho la resistencia de los compuestos al ataque por el agua (Culler *et al.*, 1983) y otras aplicaciones como el tratamiento de cargas para aumentar el refuerzo, aditivos en tintas, recubrimientos, tratamiento de relleno mineral y selladores para mejorar la adhesión o en plásticos y cauchos para permitir la reticulación (De Jaeger y Gleria, 2007).

Los organosilanos son una clase única de compuestos que tienen un grupo funcional basado en silicio hidrolíticamente activo (Antonucci *et al.*, 2005). El enlace carbono-silicio es muy estable y no polar, y en presencia de un grupo alquilo da lugar a baja energía superficial y efectos hidrófobos.

Los silanos organofuncionales son moléculas que llevan dos grupos reactivos diferentes sobre su átomo de silicio para que puedan reaccionar y acoplarse con otros materiales (De Jaeger y Gleria, 2007) como, por ejemplo; sustratos inorgánicos, orgánicos u otros silanos mediante reacciones complejas de hidrólisis-condensación para formar una variedad de estructuras orgánicas-inorgánicas híbridas (Antonucci *et al.*, 2005).

El promotor de adhesión de silano, o "agente de acoplamiento", puede funcionar como un modificador de acabado o superficie, un imprimador o tamaño, o como un adhesivo, dependiendo del espesor del material de unión en la interfaz (Plueddemann, 1982).

Un modificador de superficie o "acabado" puede ser teóricamente sólo una capa monomolecular, pero en la práctica pueden tener varias capas gruesas. El material funciona para modificar químicamente una superficie sin aportar ninguna propiedad mecánica a sí misma (Plueddemann, 1982).

Un imprimador o tamaño es generalmente de 0,1 a 10 μm de grosor, y debe tener propiedades de película mecánica adecuadas, tales como rigidez, resistencia a la tracción y dureza, para soportar la carga mecánica cuando el material compuesto está sometido a estrés (Plueddemann, 1982).

Un adhesivo es un polímero de llenado de huecos usado para unir adherentes sólidos tales como metales, cerámicas o madera, cuyas superficies sólidas no pueden conformarse entre sí en contacto (Plueddemann, 1982).

1.5.3 Química de organosilanos

Los silanos organofuncionales tienen la siguiente estructura molecular típica (De Jaeger y Gleria, 2007):



Son posibles muchas combinaciones, pero estas se caracterizan por el hecho de que contienen dos tipos diferentes de grupos reactivos (De Jaeger y Gleria, 2007). Los grupos OR, pueden ser sustituyentes reactivos con grupos funcionales terminales capaces de reacciones químicas específicas (Antonucci, *et al.*, 2005), tales como grupos metoxi, etoxi o acetoxi. El grupo X es un grupo organofuncional, tal como epoxi, amino, metacriloxi o sulfuro. La presencia de algunos grupos Silicio-alquilo asegura una baja tensión superficial y buenas propiedades de humectación (De Jaeger y Gleria, 2007). Las estructuras genéricas de estos tipos de organosilanos son ilustradas en la

Figura 1.3, junto con un silano dipodal con dos grupos de silano trifuncional por molécula (Antonucci *et al.*, 2005).

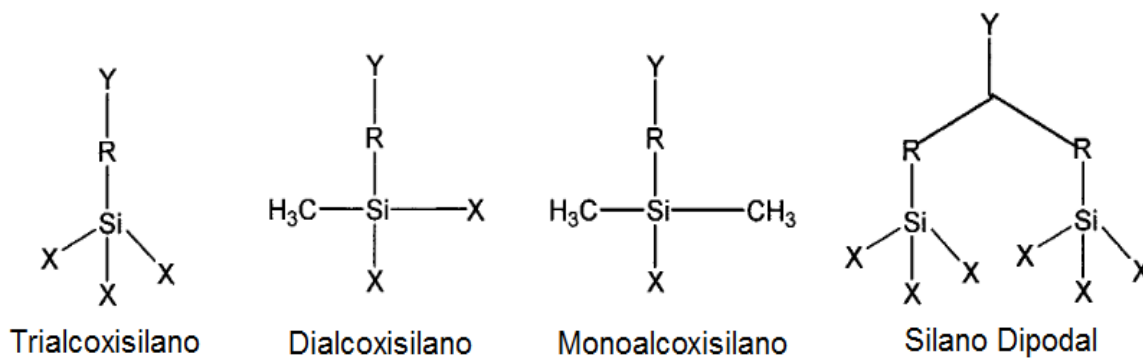


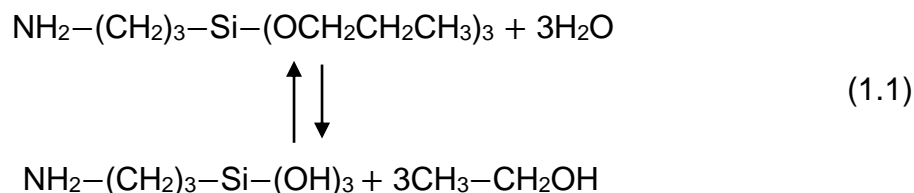
Figura 1.3. Estructuras genéricas de organosilanos funcionales con números variables de sustituyentes hidrolizables sobre silicio (Antonucci *et al.*, 2005)

La organofuncionalidad del agente de acoplamiento se puede seleccionar para compatibilidad con la matriz polimérica (Culler *et al.*, 1983), es decir, deben coincidir con la reactividad de la resina con grupos apropiados sobre el silano para reaccionar con ésta. Pero también debe coincidir con el parámetro de solubilidad de la resina adyacente para asegurar una transición suave en la interfaz (De Jaeger y Gleria, 2007). Un agente de acoplamiento de silano es mucho más efectivo que cualquier monómero orgánico polar para mejorar la adhesión (Plueddemann, 1982).

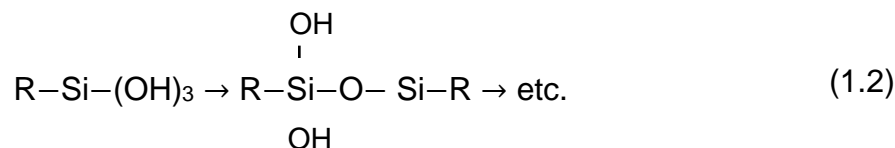
1.5.4 Aminopropiltriethoxisilano (APTES)

Dentro de los organosilanos se encuentran los aminosilanos que se utilizan para la modificación superficial y la promoción de la adherencia. Tienen la capacidad de formar un vínculo duradero entre los materiales orgánicos e inorgánicos. Una superficie modificada con aminosilanos tiene muchas aplicaciones: se puede utilizar en la cromatografía, como un biosensor, en la medicina o para la fijación de nanopartículas de metal, la detección de gases y explosivos, etc. (Jaksa *et al.*, 2014).

El agente de acoplamiento aminosilano primario, γ -aminopropiltriétoxissilano (γ -APTES), tiene grupos etoxi que se hidrolizan en agua (Culler *et al.*, 1983) como se presenta en la reacción 1.1 (Nieto *et al.*, 1985).



La formación de los ($-\text{OH}$) da lugar a una polimerización según el esquema de la reacción 1.2 (Nieto *et al.*, 1985).



Los grupos silanol estarán disponibles para reaccionar con grupos hidroxilos dentro de las superficies de las partículas o en superficies planas (Wang *et al.*, 2011). EL γ -APTES, al hidrolizarse, puede dar lugar también a compuestos cíclicos en los que el átomo de nitrógeno interacciona con el átomo de silicio o con uno de los grupos silanol (Rodríguez *et al.*, 2001). El grupo amino en el extremo del agente de acoplamiento puede ser funcionalizado con técnicas generales de bioconjugación para reaccionar químicamente con la matriz polimérica. El agente de acoplamiento γ -APTES es estable en agua y forma una solución clara en un amplio intervalo de concentración (Culler *et al.*, 1983; Wang *et al.*, 2011).

1.5.5 Métodos de incorporación

Es importante llevar a cabo la incorporación de los agentes de acoplamiento de una forma conveniente pues de ello va a depender el comportamiento del refuerzo en el

material final y, por lo tanto, las propiedades del mismo. Existen tres métodos de incorporación (Bautista *et al.*, 1991):

- a) *Mezcla Integral*. El agente de acoplamiento se añade directamente a la mezcla polímero-refuerzo. Cuando la matriz es un elastómero, la incorporación se realiza anteriormente a la adición de los elementos vulcanizantes. El silano o agente de acoplamiento se hidroliza y condensa en la superficie de las fibras hidratadas para lo cual el proceso se realiza en tiempos de contacto largos.
- b) *Mezcla seca*. El agente de acoplamiento se adsorbe a muy altos niveles sobre el refuerzo para su posterior mezclado con el polímero. La simple mezcla en seco del agente de acoplamiento con los refuerzos a temperatura ambiente puede no cubrir de forma óptima la superficie debido a dos factores conflictivos: dispersión y condensación.
- c) *A partir de disolventes*. Es el tratamiento de laboratorio más simple. Consiste en mezclar el refuerzo con una solución del agente de acoplamiento en un disolvente, filtrarlo y secarlo. El disolvente puede ser acuoso u orgánico. La elección del mismo depende del tipo de material que se pretenda modificar.

1.6 Técnicas de caracterización de materiales

Entre las técnicas de caracterización de materiales se encuentran los análisis térmicos, estructurales y las pruebas mecánicas. A continuación, se describen algunos de estas técnicas más representativas.

1.6.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La definición formal de Termogravimetría (TG ó TGA), ha sido nombrada por el Comité de Nomenclatura de la Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría

(ICTAC por sus siglas en inglés), como una técnica en la cual la masa de una sustancia es medida como una función de temperatura mientras que es sometida a un programa de temperatura controlada. En la anterior definición, un programa de temperatura controlada mide el calentamiento o enfriamiento de una muestra en alguna velocidad predeterminada y definida. Aunque es común tener sólo una velocidad constante de calentamiento o de enfriamiento, también es ventajoso en algunos casos tener diferentes velocidades de más de diferentes rangos de temperatura e incluso en algunos casos una tasa de variación en un rango de temperatura específico (Kaufmann, 2003). Los datos termogravimétricos se pueden presentar en dos formas. La curva TG es un gráfico de la masa en función del tiempo o la temperatura, con la pérdida de masa en la ordenada y en relación con una línea de base. Alternativamente, los datos pueden ser presentados como una curva termogravimétrica derivada (DTG), que es un gráfico de la tasa de cambio de masa m con respecto al tiempo t o la temperatura T . En una DTG las pérdidas de masa también deben ser trazada hacia abajo y las ganancias hacia arriba, como se muestran en la Figura 1.4, (Kaufmann, 2003).

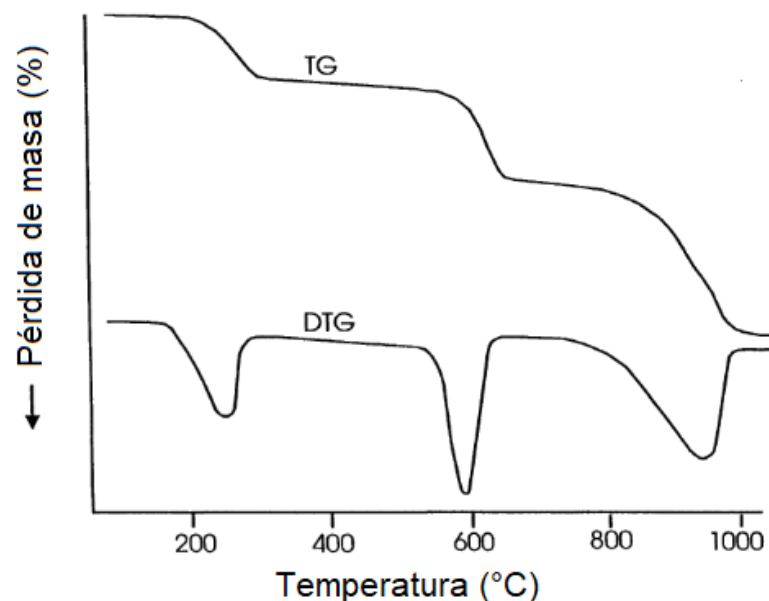


Figura 1.4 Esquemática de curvas TG y DTG (Kaufmann, 2003)

1.6.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Es un método en el cual el material bajo investigación es típicamente sometido a un cambio de temperatura programado y los efectos térmicos en el material son observados. El término “diferencial” indica la variación entre el comportamiento del material bajo estudio y un material inerte de referencia examinado. De esta manera cualquier evento de temperatura, ya sea que se absorba o libere calor puede ser encontrado. Esto permite la determinación de, por ejemplo, temperaturas de fases de transición y el estudio de la transición orden-desorden y reacciones químicas. Este método es ideal para el control de calidad, la estabilidad y seguridad de los estudios (Kaufmann, 2003).

Los dos tipos básicos de DSC son (Höhne *et al.*, 2003):

- a) *Flujo de calor DSC*. Pertenece a la clase de calorímetros de intercambio de calor. En el flujo de calor DSC se produce un intercambio definido de calor a medir con el medio ambiente a través de una ruta de conducción de calor bien definida dada la resistencia térmica. La señal de medición primaria es una diferencia de temperatura; determina la intensidad del intercambio y el resultado de la velocidad de flujo de calor (Φ) es proporcional a ella
- b) *Compensación de potencia DSC*. Pertenece a la clase de calorímetros de compensación de calor, el calor a medir es (casi en totalidad) compensado con una energía eléctrica, para incrementar o disminuir un ajuste de Joule. La compensación de potencia DSC comercial es frecuentemente utilizada en un instrumento con una operación isoperibólica

1.6.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La radiación infrarroja de frecuencias inferiores a aproximadamente 100 cm^{-1} es absorbida y convertida por una molécula orgánica en energía de rotación molecular. Esta absorción se cuantifica; por lo tanto, un espectro de rotación molecular consiste

en líneas discretas. La radiación infrarroja en el rango de aproximadamente 10 000-100 cm^{-1} es absorbida y convertida por una molécula orgánica en energía de vibración molecular. Esta absorción también se cuantifica, pero los espectros vibratorios aparecen como bandas en lugar de líneas porque un solo cambio de energía vibratoria se acompaña de varios cambios de energía rotacional. Son estas bandas vibratorias-rotacionales, particularmente aquellas que ocurren entre 4000 y 400 cm^{-1} que son de interés. La frecuencia o longitud de onda de absorción depende de las masas relativas de los átomos, las constantes de fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos.

Las posiciones de las bandas en los espectros IR se presentan como números de onda ($\bar{\nu}$) cuya unidad es el recíproco del centímetro (cm^{-1}); esta unidad es proporcional a la energía de la vibración. La longitud de onda (λ) se usó en la literatura anterior en unidades de micrómetros ($\mu\text{m} = 10^{-6}$ m, más temprano llamado micrones). Los números de onda están relacionados recíprocamente con la longitud de onda.

1.6.4 Dispersión de rayos X de Amplio Ángulo (WAXD)

Los métodos de dispersión y espectroscopia de rayos X pueden proporcionar riqueza de información respecto a la estructura física y electrónica de materiales cristalinos y no cristalinos en una variedad de condiciones externas y ambientales (Kaufmann, 2003).

En la técnica de Dispersión de Rayos X de Amplio Ángulo (WAXD), la muestra se escanea en un goniómetro de rayos X, y la intensidad de la dispersión se traza como una función del ángulo 2θ . Cuando los rayos X se dirigen a los sólidos, se dispersarán en patrones predecibles basados en la estructura interna del sólido. Un sólido cristalino consiste en átomos espaciados regularmente (electrones) que puede ser descrito por planos imaginarios. La distancia entre estos planos se llama d-espacio. La intensidad del patrón del d-espacio es directamente proporcional a la cantidad de electrones (átomos) que se encuentran en los planos imaginarios.

Cada sólido cristalino tendrá un patrón único de espaciado-d, que representa una huella dactilar propia. De hecho, sólidos con la misma composición química, pero diferentes fases, se pueden identificar por su patrón de d-espacio. Para materiales isotrópicos semicristalinos, una medida cualitativa de cristalinidad se obtiene directamente de la curva WAXD. La Figura 1.5 muestra el fenómeno para la membrana de tereftalato de polietileno (PET). La curva en línea sólida muestra una curva WAXD con muchas reflexiones. El PET es un material con un alto grado de cristalinidad. La línea delgada sólida en la parte inferior presenta la curva de dispersión correspondiente de una muestra completamente amorfa. En comparación con el material semicristalino, solo muestra dos picos muy anchos: llamados primer y segundo orden del halo amorfo.

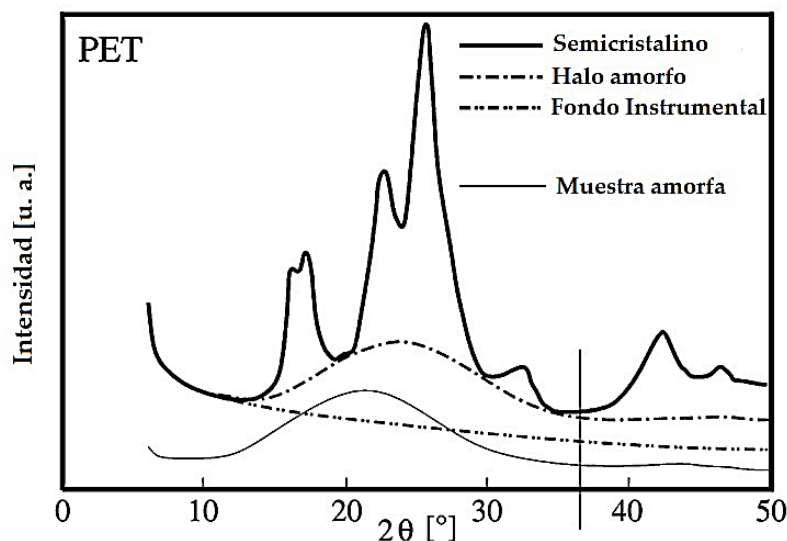


Figura 1.5 Patrones de rayos X por técnica WAXD de una muestra de PET y su comparación con un material amorfo y el fondo instrumental del instrumento (Drioli y Giorno, 2016)

Es obvio que el material semicristalino contiene esta característica amorfa también, debajo las reflexiones. En el material semicristalino, el halo se desplaza a un mayor ángulo de dispersión. De hecho, la curva punteada es simplemente una imagen de la curva de dispersión del material amorfo estirado tanto en las direcciones vertical como

en la horizontal. La curva en puntos y rayas muestra el *fondo instrumental* del goniómetro (Drioli y Giorno, 2016).

1.6.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Esta es la primera herramienta para entender la microestructura interna de los materiales a nivel nanométrico. A pesar de que las técnicas por difracción de rayos X generalmente proporcionan mejor información cuantitativa que las técnicas de difracción de electrones, los electrones tienen una importante ventaja sobre los rayos X en el que se puede centrar usando lentes electromagnéticas. Esto permite a uno obtener imágenes en espacio real de materiales con resolución en el orden de pocos nanómetros, dependiendo de las condiciones de imagen, y simultáneamente se obtiene información de difracción de regiones específicas en las imágenes (por ejemplo, pequeños precipitados) tan pequeños como 1 nm. La variación en la intensidad de dispersión de electrones a través de un espécimen fino puede ser utilizado para campos de deformación de la imagen, defectos tales como perturbaciones y partículas en segunda fase, e incluso columnas atómicas en materiales bajo ciertas condiciones de formación de imágenes (Kaufmann, 2003).

Además de la difracción y de formación de imágenes, los electrones de alta energía (por lo general en el rango de 100 a 400 keV de energía cinética) en TEM causan excitaciones electrónicas de los átomos en el espécimen. Dos técnicas espectroscópicas importantes hacer uso de estas excitaciones mediante la incorporación adecuada de detectores en el microscopio electrónico de transmisión (Kaufmann, 2003).

En la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), espectro de rayos X se toma de pequeñas regiones del espécimen iluminado con una sonda de electrones enfocado utilizando un detector de estado sólido. los rayos X característicos de cada

elemento se utilizan para determinar las concentraciones de los diferentes elementos presentes en la muestra (Kaufmann, 2003).

En la espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS), un prisma magnético se utiliza para separar los electrones de acuerdo a sus pérdidas de energía después de haber pasado a través de la muestra. Los mecanismos de pérdida de energía tales como las excitaciones de plasmones y excitaciones nucleo-electrones causan características distintas en EELS. Éstos pueden ser usados para cuantificar los elementos presentes, así como proporcionar información sobre unión atómica y una variedad de otros fenómenos útiles (Kaufmann, 2003).

1.6.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos más ampliamente utilizados en los laboratorios de investigación de materiales y es común en diversas formas en la fabricación de plantas. La SEM es fundamental para análisis microestructurales, por tanto, importante para cualquier investigación en relación con el procesamiento, propiedades y comportamiento de materiales que implica su microestructura. La SEM proporciona información relativa a las características topográficas, morfológicas, de distribución de fase, las diferencias de composición, estructura cristalina, orientación de cristal, y la presencia y la localización de defectos eléctricos.

La SEM también es capaz de determinar la composición elemental de los micro-volumenes con la adición de una placa de rayos x o espectrómetro electrónico, y la fase de identificación mediante el análisis de los patrones de difracción de electrones. La fuerza de la SEM reside en su inherente versatilidad debido a las múltiples señales generadas, simple proceso de formación de la imagen, amplia gama de amplificación, y excelente profundidad de campo (Kaufmann, 2003).

1.6.7 Pruebas mecánicas

El comportamiento mecánico de los materiales se refiere principalmente a la respuesta de éstos a fuerzas o cargas. Este comportamiento gobierna la utilidad de los materiales en una gran variedad de aplicaciones desde automóviles y motores de reacción hasta rascacielos, así como a los productos más comunes tales como tijeras, afeitadoras eléctricas, tazas de café, y utensilios de cocina. Las fuerzas o cargas que estos materiales experimentan en sus respectivas aplicaciones hacen que sea necesario identificar los valores límites que pueden resistir sin fallos o deformaciones permanentes. De hecho, en muchos casos es necesario conocer no sólo la respuesta de los materiales a una carga aplicada, sino también para poder predecir su comportamiento bajo repetidas cargas y descargas (Kaufmann, 2003).

El resultado obtenido a partir de un ensayo de tracción es llamado curva de tensión/deformación, la cual es una gráfica de estrés (fuerza/área unitaria) contra la tensión (cambio de longitud/longitud original). Las pruebas de tracción pueden utilizarse para obtener información sobre los siguientes tipos de propiedades (Kaufmann, 2003):

Propiedades elásticas. Estas son esencialmente aquellas constantes que relacionan las tensiones con las deformaciones en el régimen de deformación pequeño donde la deformación es reversible. Se dice que la deformación es reversible cuando una muestra o componente que ha sido sometido a tensión vuelve a sus dimensiones originales después de que se ha retirado la carga (Kaufmann, 2003).

Propiedades plásticas. Son aquellas que describen las relaciones entre el estrés y la tensión cuando la deformación es lo suficientemente grande como para ser irreversible (Kaufmann, 2003).

Indicación de la dureza del material. En una visión simplificada, la tenacidad es la capacidad de un material para absorber energía al ser traída a la fractura.

Intuitivamente, la tenacidad se manifiesta por la absorción del trabajo mecánico y está relacionada con el área bajo la curva de estrés contra tensión (Kaufmann, 2003).

1.7 Degradación fotocatalítica

Las propiedades de los polímeros puros son bien conocidas, pero la posibilidad de la aplicación de mezclas poliméricas requiere un análisis cuidadoso de sus propiedades, haciendo especial hincapié en las interacciones entre los dos componentes y la consiguiente susceptibilidad superficial de los materiales a factores externos tales como calor, tensiones mecánicas o radiación UV (Bajer y Kaczmarek, 2010).

La fotodegradación implica la tendencia natural de la mayoría de los polímeros a experimentar una reacción gradual con el oxígeno atmosférico en presencia de luz. Típicamente, se emplea un agente fotosensibilizante para acelerar esta tendencia natural. El mecanismo de fotodegradación implica la absorción de luz UV, que conduce a la generación de radicales libres. Entonces se produce un proceso de auto-oxidación, que conduce a la eventual desintegración del polímero (Vallejo-Montesinos *et al.*, 2017).

Existen materiales con propiedades idóneas para desarrollar este tipo de procesos, como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , FeOOH , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles e incluso muchos de ellos, están presentes en la naturaleza, participando en procesos químicos ambientales. Además, muchos de estos materiales se excitan con luz de contenido energético moderado, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide en la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés de dichos materiales para un posible aprovechamiento de la luz solar (Sánchez *et al.*, 2001).

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento han sido los óxidos semiconductores y dentro de ellos, el TiO_2 en diferentes formas y preparaciones. Este

es capaz de producir pares electrón-hueco por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UVA), con longitudes de onda menores de 387 nm. Se favorecen así las reacciones de óxido-reducción de compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie del óxido (Sánchez *et al.*, 2001).

1.8 Antecedentes

Li *et al.* (2016), realizaron un estudio sintetizando, caracterizando y evaluando las propiedades antimicrobianas del quitosano y las nanopartículas de TiO₂, así como también la combinación de éstos ante la presencia de *Xanthomonas oryzae*. Las pruebas fueron realizadas en presencia y ausencia de luz. Obtuvieron que la mezcla quitosano/TiO₂ tiene una mejor actividad bactericida que la de los componentes individuales. Basándose en los análisis realizados como SEM, FTIR, XRD y TGA, dieron como resultado un cambio en la superficie morfológica, propiedades fisicoquímicas, estructura y función que al de los componentes individuales.

Lian *et al.* (2016), investigaron el impacto del nano-TiO₂ y el tratamiento de alta presión hidrostática (HHP) en las propiedades de barreras de vapor de agua y gases, mecánicas, antimicrobianas y microestructurales de las películas de la mezcla alcohol polivinílico(PVA)-quitosano. El tratamiento HHP promovió la interacción entre las moléculas del PVA y el quitosano, resultando una red estructural más compacta entre las películas. Los resultados de dicho estudio revelaron que el tratamiento HHP combinado con el TiO₂ mejoraba las propiedades mecánicas y de barreras, así como también la actividad antimicrobiana de las películas.

Xiao *et al.* (2015), prepararon compuestos de quitosano con TiO₂ y nanopartículas de plata. Encontraron un gran potencial para la desinfección del agua potable debido al efecto antimicrobiano bajo la irradiación de luz visible, reutilización satisfactoria y baja citotoxicidad para células de mamíferos. Las actividades antimicrobianas mejoradas se originaron a partir de los efectos sinérgicos de los tres componentes. Contribuyendo

así a una nueva idea en el diseño de luz activada con agentes fotocatalíticos y antimicrobianos para la desinfección de agua.

Solís-Gómez *et al.* (2014), otorgaron estabilidad a nanopartículas de TiO₂ en sistemas acuosos por medio de polimerización inducida por plasma con ácido acrílico, utilizando dos reactores de radiofrecuencia de plasma, y en ambos casos, las nanopartículas fueron caracterizadas por diferentes técnicas revelando la presencia del polímero en la superficie de éstas. La estabilidad coloidal de las partículas fue determinada por precipitación en agua y observaron que, a bajos niveles de polimerización de ácido acrílico, la superficie de TiO₂ no fue modificada lo suficientemente para tener estabilidad en el medio y, por otro lado, un alto grado de polimerización condujo a la formación de grandes aglomerados.

Mallakpour y Nikkhoo, (2014) prepararon nanocompuestos (NC) de poliamida-imina (PAI)/ TiO₂ y para mejorar la dispersión de las nanopartículas y la interacción entre éstas y la matriz polimérica, utilizaron el agente de acoplamiento 3-aminopropiltriétoxissilano para modificar la superficie de las NPs. Los NC fueron caracterizados mediante FTIR, XRD, TEM, FE-SEM, y TGA, con este último demostraron la mejora de la estabilidad térmica con el incremento de porcentaje de NPs de TiO₂. Las micrografías mostraron que las partículas fueron dispersas uniformemente en la matriz del polímero, además de que examinaron el efecto del nano- TiO₂ bajo radiación UV por medio de espectroscopia UV-visible.

Sreekumar *et al.* (2012), estudiaron el efecto del nano-dióxido de titanio en la morfología, propiedades térmicas y mecánicas de la mezcla de almidón/alcohol de polivinilo (PVA). Determinaron el grado de cristalinidad de la mezcla por escaneo calorimétrico y difracción de rayos X, llegando a un resultado que revelaba el incremento del grado, así como también los estudios de tensión-deformación indicaron un incremento en las propiedades de tracción y un decremento en el porcentaje de

elongación y energía a la rotura particularmente en unas altas cantidades de nano-TiO₂.

Vargas-Urbano *et al.* (2011), sintetizaron nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa por el método sol-gel y el método de precursor polimérico (Pechini), con el fin de evidenciar las ventajas comparativas en relación con otros métodos, así como también las diferencias que existen entre ellos. Caracterizaron las muestras, y los resultados de las fases cristalinas para los sólidos obtenidos para ambos métodos a 350°C son amorfos y a 450°C cristalizan. Para la morfología y el tamaño, las partículas sintetizadas por el método sol-gel en presencia del acomplejante (AcacH) resultaron irregulares, y un tamaño <200nm mientras que sin acomplejante, la forma fue esferoidal y <500nm. Por otro lado, el método Pechini obtuvo partículas más pequeñas y <100nm. Así como también aglomerados >10 µm y >5 µm respectivamente.

Wang *et al.* (2011), reportaron la modificación de la superficie de la nano-hidroxiapatita mediante la incorporación de aminopropiltriétoxissilano (APTES). La cual con la ayuda de los grupos amino en las superficies, y con reacciones de acetilación y carboxilación, obtuvieron nano-hidroxiapatita con cargas neutras y negativas respectivamente. Además de que la nano-hidroxiapatita neutral y con carga negativa no mostraron citotoxicidad en una concentración de hasta 100mg/mL. Así, estos grupos funcionales en la superficie reactiva, pueden lograr una conjunción con otros polímeros o ligados biológicos para diversas aplicaciones biomédicas.

CAPÍTULO 2
MATERIALES Y MÉTODOS

CAPITULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología general para la realización y cumplimiento de objetivos de esta investigación se presenta a continuación en la Figura 2.1.

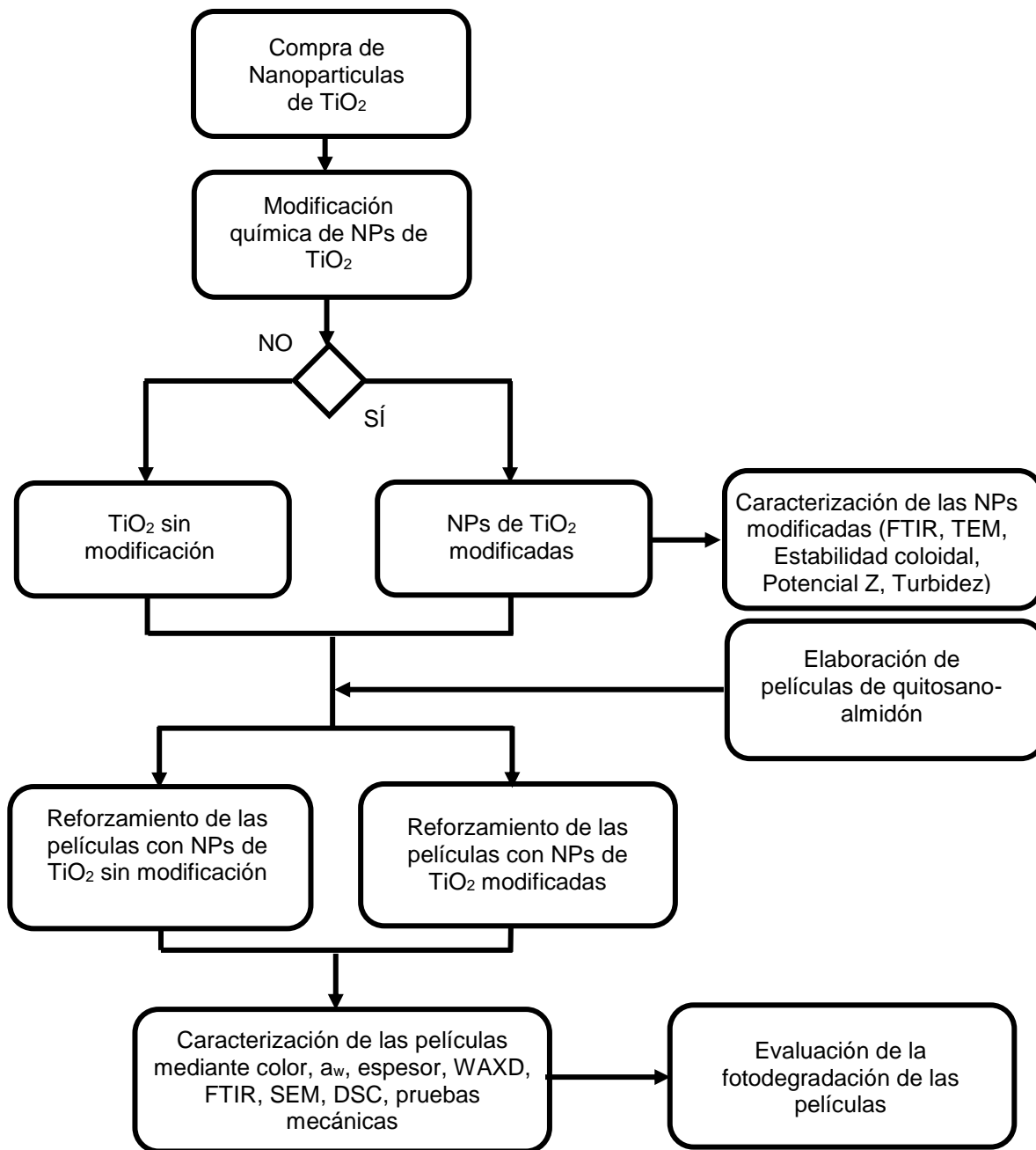


Figura 2.1 Esquema general de la metodología para la modificación química de nanopartículas de TiO₂ para mejorar las propiedades de las películas de quitosano-almidón

2.1 Modificación química de nanopartículas de TiO₂

Las nanopartículas de TiO₂ en fase cristalina de rutilo con código R-104 y con un diámetro aproximado de 350 nm fueron adquiridos de la empresa DuPont. El agente de acoplamiento 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES) fue adquirido de Sigma Aldrich, México. El desarrollo experimental se realizó en el laboratorio de investigación de fisicoquímica y materiales de empaque alternativos. En la Figura 2.2 se presenta el esquema de las etapas de la modificación de las NPs de TiO₂.

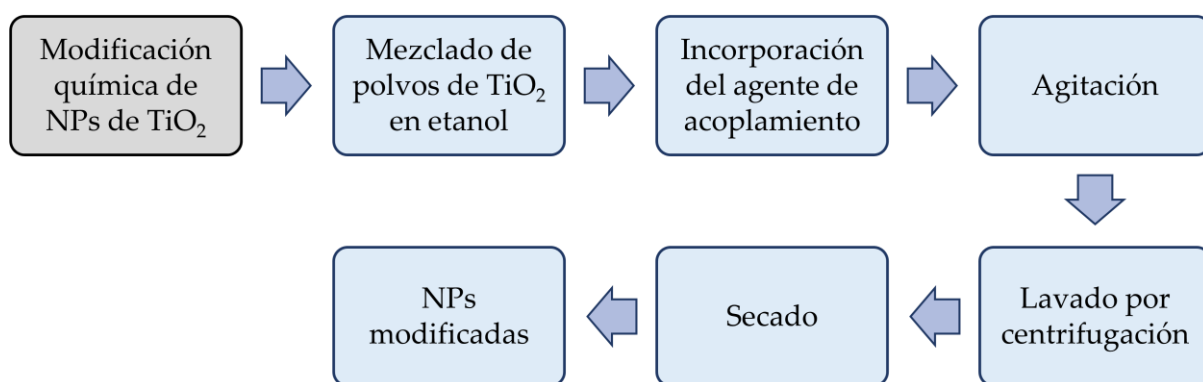


Figura 2.2 Proceso de silanización de nanopartículas de TiO₂

2.1.1 Proceso de silanización

La incorporación del APTES de manera superficial en el TiO₂ se conoce como silanización, y fue realizado en cuatro experimentos (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Ruta de experimentos para modificación de NPs a diferentes cantidades de TiO₂

Ruta	Experimento	TiO ₂ (g)	APTES (mL)	Etanol (mL)	Agua (mL)
1	M1	0.5	1	100	1
2	M2	1	1	100	1
3	M3	5	1	100	1
4	M4	10	1	100	1

Para la incorporación del TiO_2 en el etanol en todos los experimentos, se intercalaron 30 min de agitación en una parrilla eléctrica con agitación magnética Cimarec marca Thermo Scientific, con 30 min de sonicado a 40 KHz en un baño ultrasónico marca Cole Parmer®, hasta completar un total de 2.5 h. Posteriormente, se añadió el APTES y en un intervalo de 10 min se agregó 1 mL de agua para promover la hidrólisis en la reacción y se dejó en agitación de 400 rpm por 6 h más (Figura 2.3). La solución fue colocada en tubos de 50 mL marca Capp Demark®. Éstos fueron compensados en peso con agua destilada para remover el medio de reacción, y para los lavados por centrifugación que se realizaron dos veces con agua destilada y cinco con metanol a 3000 rpm durante 10 min por lavado, esto para retirar los agentes que no hayan reaccionado. El secado se realizó en un horno a 80°C durante 3 h. Los polvos secos fueron almacenados en viales para posteriores pruebas.

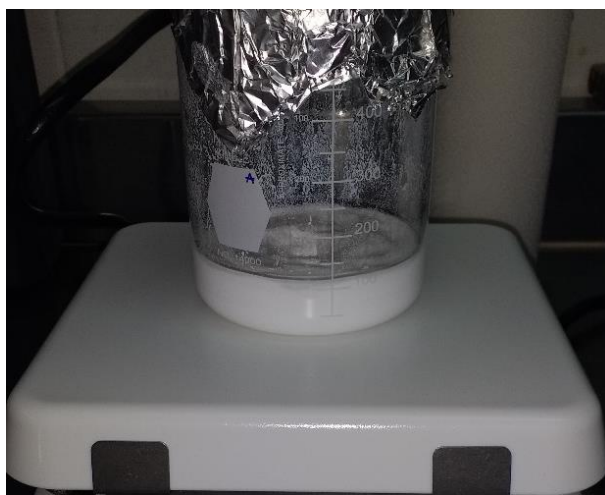


Figura 2.3 Reacción de silanización de TiO_2 en etanol

2.2 Caracterización de polvos de TiO_2

Para determinar la silanización de la superficie de las nanopartículas de TiO_2 se realizaron los siguientes análisis de caracterización: espectroscopia infrarroja, microscopía electrónica de transmisión, y pruebas de estabilidad coloidal como dispersión de partículas, potencial Z y turbidez.

2.2.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Las curvas de los espectros se realizaron en un espectrómetro FTIR-ATR marca Perkin-Elmer. Antes de la lectura se realizó el *background* del equipo para calibrar las mediciones. Los análisis comprendieron el rango de número de onda de 1800 a 1000 cm^{-1} con un escaneo de 80 barridos por espectro y las nanopartículas se colocaron en forma de pastilla para una mejor lectura como se ilustra en la Figura 2.4. Al final de cada corrida se exportaron los datos originales y con línea base.

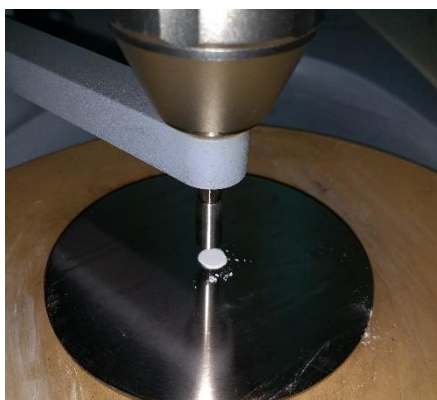


Figura 2.4 Infrarrojo de polvos de TiO_2

2.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las imágenes del recubrimiento de las NPs fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión JEOL TEM-1010 operando a 100 kV. Las nanopartículas fueron suspendidas en etanol y 5 μL de la dilución fueron colocadas en rejillas de cobre revestidas con carbono e insertadas en el portamuestras del microscopio y se dejaron secar a 70 $^{\circ}\text{C}$.

2.2.3 Estabilidad coloidal y Potencial Z (ζ)

La existencia de grupos funcionales y sus cargas electrostáticas en el TiO_2 provocaría una estabilidad coloidal sin aglomeración rápida. Con el fin de determinar de manera

cualitativa la presencia del agente de acoplamiento en la superficie de las nanopartículas, se colocaron 146 mg de polvos de cada experimento y de TiO_2 sin modificar (nombrado *Blanco* y denotado con la letra B) en viales y se añadieron 15 mL de agua en cada uno. De la misma manera en un segundo grupo de cinco viales, pero con una solución de ácido láctico al 1% en volumen. Los diez viales fueron sonicados a 40 KHz por 15 min para lograr hacer una solución coloidal, y mezclados con ayuda de un agitador tipo vórtex modelo Vortex-Genie 2 de Scientific Industries durante 1 min. El monitoreo de la precipitación de partículas se realizó hasta un tiempo final de 164 h.

Para la medición del Potencial Z se utilizó un medidor de Potencial Z marca Malvern Instrument modelo Malvern Zen3600 (Figura 2.5). Los polvos de TiO_2 fueron suspendidos en agua destilada y 1.75 mL de la solución se colocaron en celdas capilares plegadas para potencial Z, una vez selladas las celdas se insertaron en la cámara de lectura del instrumento. En el software se colocó la temperatura de lectura (ambiental), se seleccionó el parámetro de potencial Z y se inició la corrida experimental. Los experimentos se realizaron por triplicado variando el pH de 3 a 12.

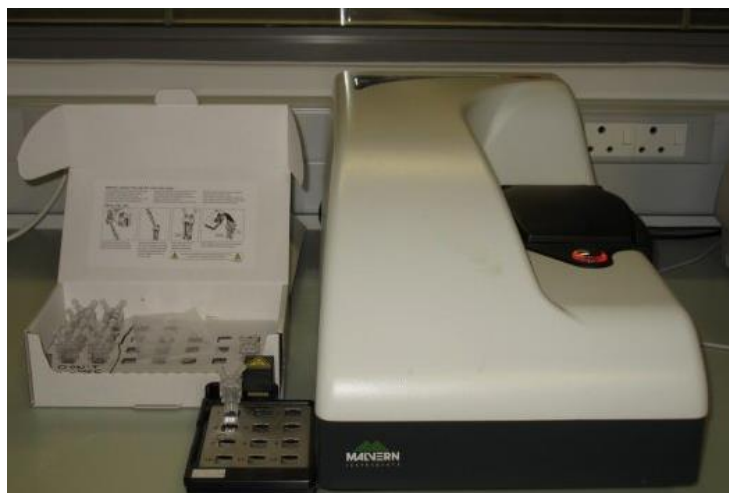


Figura 2.5 Medidor de potencial Z Malvern Zen3600

2.2.4 Turbidez

Para determinar la estabilidad coloidal de las partículas de manera cuantitativa [en unidades nefelométricas de turbidez (NTU)], se utilizó el turbidímetro portátil marca Hanna Instrument, modelo HI 93703-11 con alcance de lectura de 999 NTU. En celdas de 10 mL se colocaron 5 mg de NPs. Se mezcló con la ayuda del agitador tipo vórtex por 5 min cada celda y se realizó la lectura de la turbidez en intervalos de 1 h, 1.5 h y 1 h, hasta completar un total de 7.5 h.

2.3 Formación de películas

2.3.1 Elaboración de película de quitosano-almidón

Para la solución formadora de películas (SFP) primeramente, se prepararon 200 mL de solución de ácido láctico (1% v/v), la cual se agitó a 400 rpm durante 1 min. Se añadieron 6 g de quitosano (3% w/v) y se aumentó la agitación a 650 rpm durante 13 h (Figura 2.6a). Se desgasificó por 30 min para retirar las burbujas de la solución en el baño ultrasónico con la opción de desgasificar.

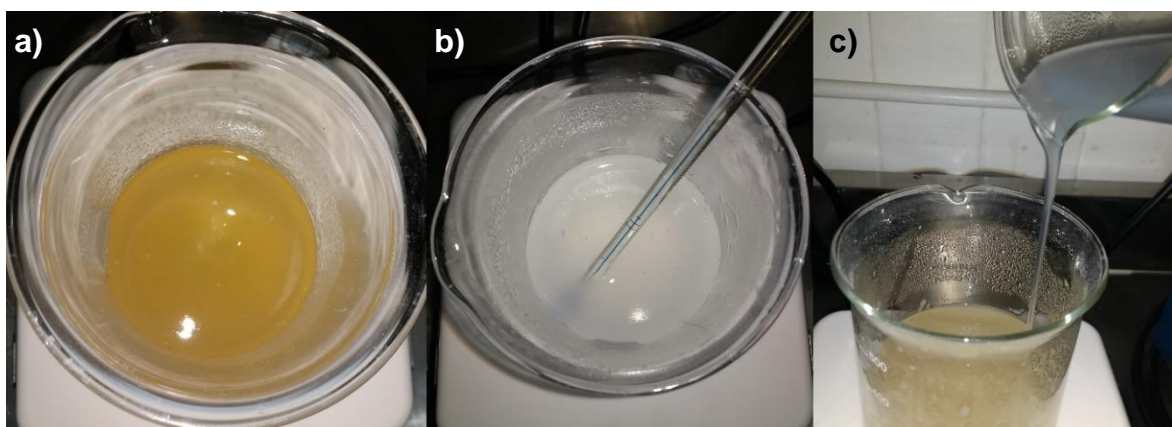


Figura 2.6 Procedimiento para la elaboración de SFP: a) Incorporación de quitosano después de 13 h b) gelatinización de almidón y c) incorporación de sol de almidón y quitosano

El procedimiento de formación del sol de quitosano se realizó a temperatura ambiente. Para el sol del almidón se utilizó el mismo volumen, pero en este caso fue de agua destilada. La agitación se realizó a 400 rpm y el calentamiento se detuvo una vez alcanzada la gelatinización a 75°C (Figura 2.6b). Se llevó a temperatura ambiente y se incorporó en el sol de quitosano desgasificado como se ilustra en la Figura 2.6c.

El glicerol se añadió en 25% en peso de sólidos totales con agitación de 700 rpm durante 2 h más. Finalmente se vertieron en placas de acrílico con la ayuda de un aplicador de capa fina marca Desaga Heidelberg formando 4 películas. El secado se realizó en un anaquel de placas y se intercaló convección forzada a 55 °C durante 6 h y posteriormente a temperatura ambiente hasta completar 48 h. Las películas secas se despegaron de las placas y almacenaron en papel aluminio para posteriores análisis.

2.3.2 Incorporación de nanopartículas de TiO₂ a las películas

Las películas reforzadas con las nanopartículas se realizaron incorporando 1% en peso de sólidos totales de las cuatro silanizaciones más la del TiO₂ sin modificar (Tabla 2.2), teniendo 5 lotes de películas, uno con cada tipo de polvos de TiO₂.

Tabla 2.2 Concentración de TiO₂ para elaboración de películas

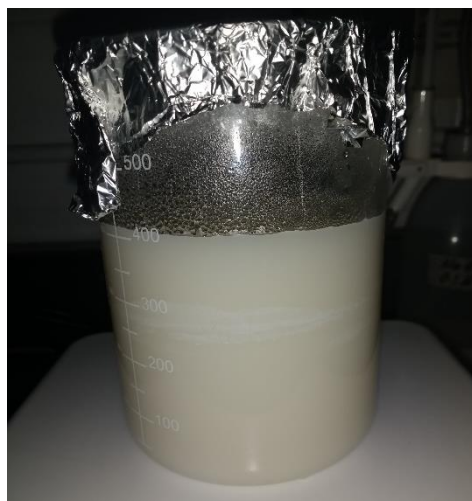
Muestra	TiO ₂ (g)	M1 (g)	M2 (g)	M3 (g)	M4 (g)
Concentración 1%	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12

De acuerdo a los resultados de los análisis realizados a las nanopartículas, se observó que los polvos de **M3** fueron los mejores, por ello se realizó la variación de la concentración del TiO₂ a 0.5% y 0.1% de la tercera silanización y de los polvos sin modificar como se presenta en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Variación de la concentración de TiO_2 para la elaboración de las películas

Concentración	TiO_2 (g)	M3 (g)
0.5%	0.06	0.06
0.1%	0.012	0.012

La adición del TiO_2 se realizó antes de incorporar el quitosano. Se añadieron los polvos a la solución de ácido láctico con agitación a 350 rpm durante 2 h, posteriormente un sonicado a 40 KHz por 10 min y nuevamente agitación de 4 h. El quitosano fue añadido y el procedimiento para la formación de la solución de éste y del almidón se siguió como se describió en la sección 2.3.1, resultando un sol como se presenta en la Figura 2.7. El secado y el almacenamiento se realizaron de la misma manera que en la sección 2.3.1.

Figura 2.7 Sol de almidón-quitosano con TiO_2 sin modificación al 1%

2.4 Caracterización de las películas

Las películas elaboradas se caracterizaron por medio de las siguientes pruebas: color, espesor, actividad de agua (a_w) análisis estructurales (FTIR, WAXD, SEM), análisis

térmicos (DSC) y pruebas mecánicas (Módulo de Young, Resistencia a la tracción y Alargamiento a la Rotura o Elongación).

2.4.1 Color

Un colorímetro Chroma Meter, modelo CR-400, Minolta Konica se utilizó para realizar las lecturas del color de las películas mediante el espacio de color CIE L* a* b* (CIELAB). Primeramente, se realizó la calibración del colorímetro mediante la placa de calibración blanca. La lectura de las muestras se realizó por triplicado de ambos lados de las películas.

2.4.2 Espesor

Para medir el espesor de las películas se cortaron muestras en lugares aleatorios de éstas y se utilizó un calibrador de Vernier digital marca Electronic Digital Caliper, con una sensibilidad de 0.01 mm. La medición se realizó por triplicado.

2.4.3 Actividad de Agua (a_w)

Con la ayuda de un higrómetro digital Aqualab marca Decagon se evaluó la actividad de agua de las películas. En las celdas del instrumento se colocaron muestras circulares de las películas, teniendo en cuenta que el fondo de la celda quedara cubierto con la muestra. Los análisis se llevaron a cabo por triplicado.

2.4.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó el espectrómetro FTIR-ATR marca Perkin-Elmer para identificar los compuestos presentes en los diez tipos de películas formadas. El análisis en un rango de 4000 a 600 cm^{-1} y un escaneo de 80 barridos por espectro. Los espectros originales y con línea base fueron exportados al final de cada lectura.

2.4.5 Dispersión de Rayos X de Amplio Ángulo (WAXD)

Los patrones de rayos X de las películas fueron obtenidos utilizando un difractor de rayos X PANalytical modelo X'Pert PRO, utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. Las muestras fueron colocadas en el portamuestras para películas. Se realizaron los escaneos entre $2\theta = 20$ a 50° (configuración Bragg Brentano) con una velocidad de $4^\circ/\text{min}$.

2.4.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El análisis morfológico de las películas fue observado con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6060 y operando bajo alto vacío. Las muestras fueron secadas y colocadas en los soportes con cinta de carbono y recubiertas con oro.

2.4.7 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las pruebas de calorimetría se realizaron en un calorímetro diferencial de Barrido DSC marca TA-Instruments Modelo Q-2000 (Figura 2.8).



Figura 2.8 Análisis térmicos de las películas en el calorímetro DSC Q-2000

Primeramente, se abrió el flujo de nitrógeno y el manómetro se autoreguló a 20 psi. Se procedió a encender el equipo y éste fue calibrado antes de iniciar los análisis. En el *pan* de los crisoles para análisis térmicos se colocaron muestras de 6 mg \pm 1 mg de seis tipos de películas diferentes y fueron encapsulados con el *lid* del crisol por una prensa Tzero, se colocaron en el carrusel del equipo al igual que la referencia (un crisol con un material inerte, o en este caso, un crisol vacío). Los análisis fueron realizados de 25°C hasta 350°C con una rampa de temperatura de 10°C/min.

2.4.8 Pruebas mecánicas

Se realizaron pruebas mecánicas de Resistencia a la tracción y Porcentaje de Elongación (TS y E respectivamente por sus siglas en inglés), las cuales fueron llevadas a cabo con la ayuda de un analizador de texturas (texturómetro) Stable Micro Systems modelo TA.XT plus (Figura 2.9a). El instrumento fue ensamblado con las tenazas, éstas se limpiaron previamente con etanol al 80% para evitar contaminación de muestras y se calibró la altura del brazo mecánico del equipo.

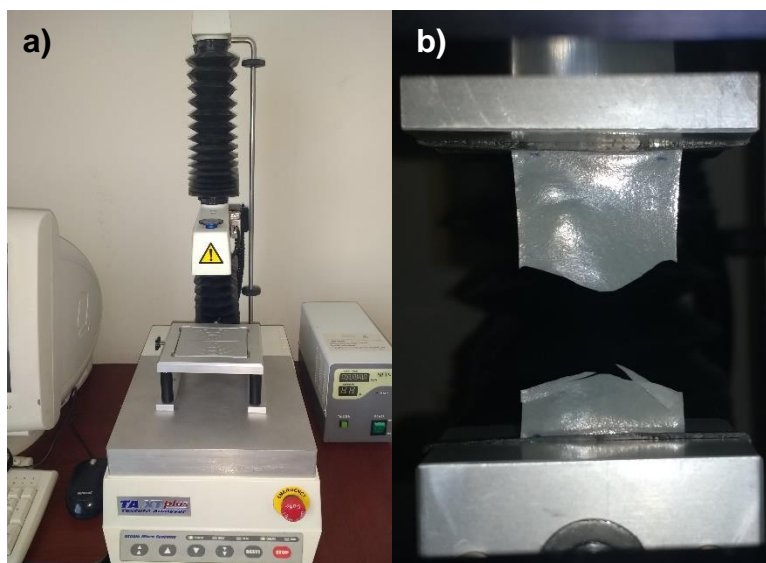


Figura 2.9 Equipo para realización de pruebas mecánicas: a) Analizador de texturas y b) Ruptura de una película de quitosano-almidón frente a un ensayo de tracción (TS) y porcentaje de elongación (%E)

En el software del texturómetro se ingresó la velocidad de desplazamiento del brazo mecánico (1 mm/s), así como también los datos de la muestra, tales como la geometría, dimensiones (largo, ancho y espesor) y temperatura, además de las unidades deseadas (% y MPa) para los gráficos en tiempo real de las pruebas de E vs TS. Se estableció la distancia entre la tenaza del brazo mecánico y la tenaza fija de la plataforma (20 mm) y se prensaron las películas en ellas. Los análisis se realizaron por triplicado (Figura 2.9b) y se exportaron los datos del equipo para procesamiento y discusión de ellos.

2.5 Degradación fotocatalítica

Para las pruebas de degradación fotocatalítica se utilizaron muestras de cada uno de los diferentes lotes de películas. Las geometrías de éstas fueron rectangulares con dimensiones de 4 cm x 2 cm, todas las muestras fueron expuestas a una lámpara de radiación ultravioleta durante 1008 horas, además durante este tiempo se realizaron análisis de infrarrojos en tiempos aleatorios para determinar los cambios producidos por la luz UV en los espectros de las películas.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Modificación superficial de nanopartículas de TiO₂

3.1.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

Los espectros infrarrojos confirmaron la modificación superficial de las NPs con APTES y éstos se analizaron del rango de 1800 a 1000 cm⁻¹ como se presentan en la Figura 3.1. En ésta se pueden apreciar los picos en 1260 y 1120 cm⁻¹, ocasionados por la vibración del enlace C-N como también lo reportaron Silverstein *et al.* (2005) y Gradzik *et al.* (2011) respectivamente, estas vibraciones se encuentran presentes en los espectros de las nanopartículas que fueron silanizadas (excepción de **M4**, que sólo presenta el pico de 1120 cm⁻¹) mientras que en el TiO₂ sin modificar no existen dichas bandas además de que la intensidad es mayor en el espectro correspondiente a **M3**. La curva en 1640 cm⁻¹ en la muestra B es atribuido al agua absorbida (grupos -OH) en la superficie del TiO₂ (Gradzik *et al.*, 2011; Weerachawanasak *et al.*, 2014 y Mallakpour y Nikkhoo, 2013).

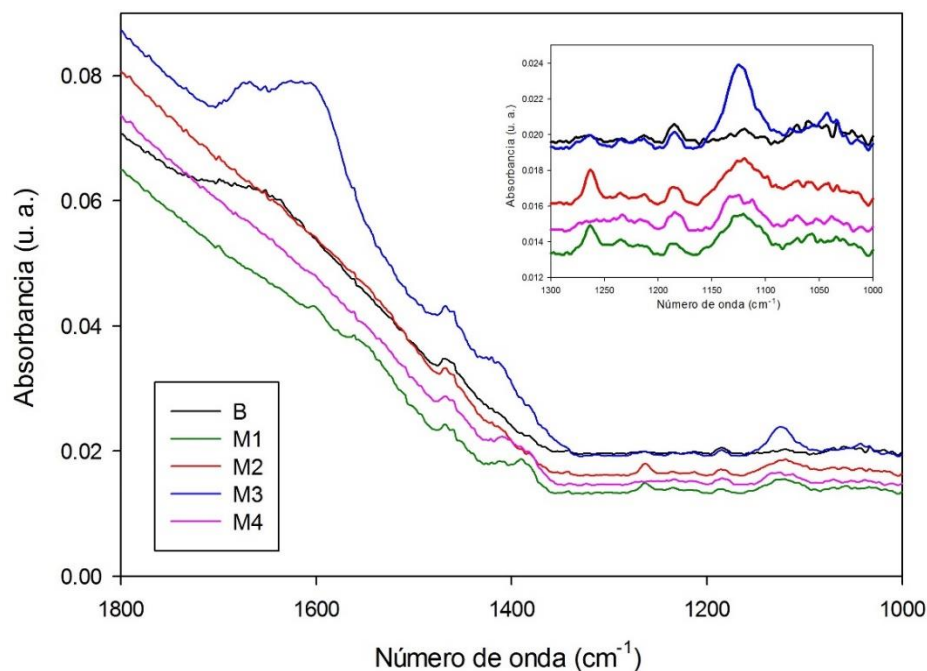


Figura 3.1 Infrarrojos de NPs modificadas y sin modificar

Por otro lado, en la región de $1670\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de **M3** se logra apreciar las vibraciones de tijereo del enlace N-H de la amina primaria (Silverstein *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2015; Meroni *et al.*, 2017), lo que sugiere la modificación superficial del TiO_2 con el APTES.

Finalmente existe un pico de baja intensidad en 1044 cm^{-1} en el espectro de **M3** y es causado por la extensión asimétrica del enlace Si-O-Si también observado por Sodipo y Aziz (2014) y Majoul *et al.* (2015), esta misma tensión la señalaron Ma *et al.* (2003), con un valor de 1051 cm^{-1} , mientras que Liu *et al.* (2015) reportaron el enlace Si-O-Si en 1066 cm^{-1} , de la misma manera Ahmad *et al.* (2017) detectaron el enlace Si-O en 1026 cm^{-1} y Dalod *et al.* (2017) en 1020 cm^{-1} . Dicha banda detectada de las muestras que se analizaron al igual que las reportadas por los autores mencionados caen en el rango de $830\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$ como lo reportaron Silverstein *et al.* (2005).

3.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

En la Figura 3.2 se presentan las micrografías de las nanopartículas de TiO_2 sin modificación, en ellas se logran distinguir las superficies amorfas del TiO_2 . mientras que la Figura 3.3 presentan las micrografías de las partículas funcionalizadas, donde

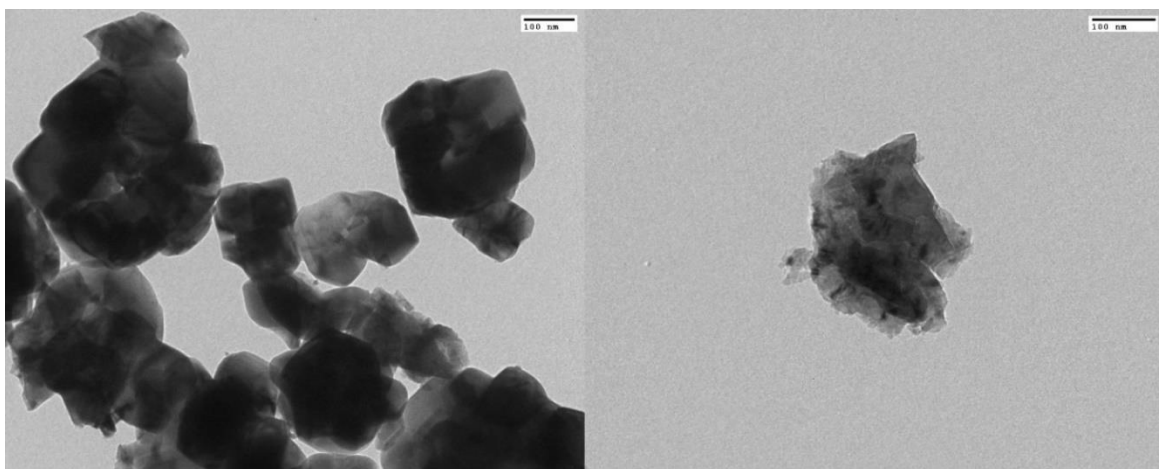


Figura 3.2 Micrografías TEM de las NPs amorfas de TiO_2 sin modificación

a) y b) corresponden a **M1**, con magnificaciones de 15000x y 250000x respectivamente, ésta última reveló el recubrimiento orgánico parcial sobre la superficie del TiO₂ de tamaños ~ 2.34 y 2.63 nm, c) y d) muestran las NPs de **M2**, en las cuales se aprecia una superficie menos amorfa y con incrustaciones parciales del APTES en el TiO₂, mientras que e) y f) evidenciaron recubrimientos de APTES en **M3**

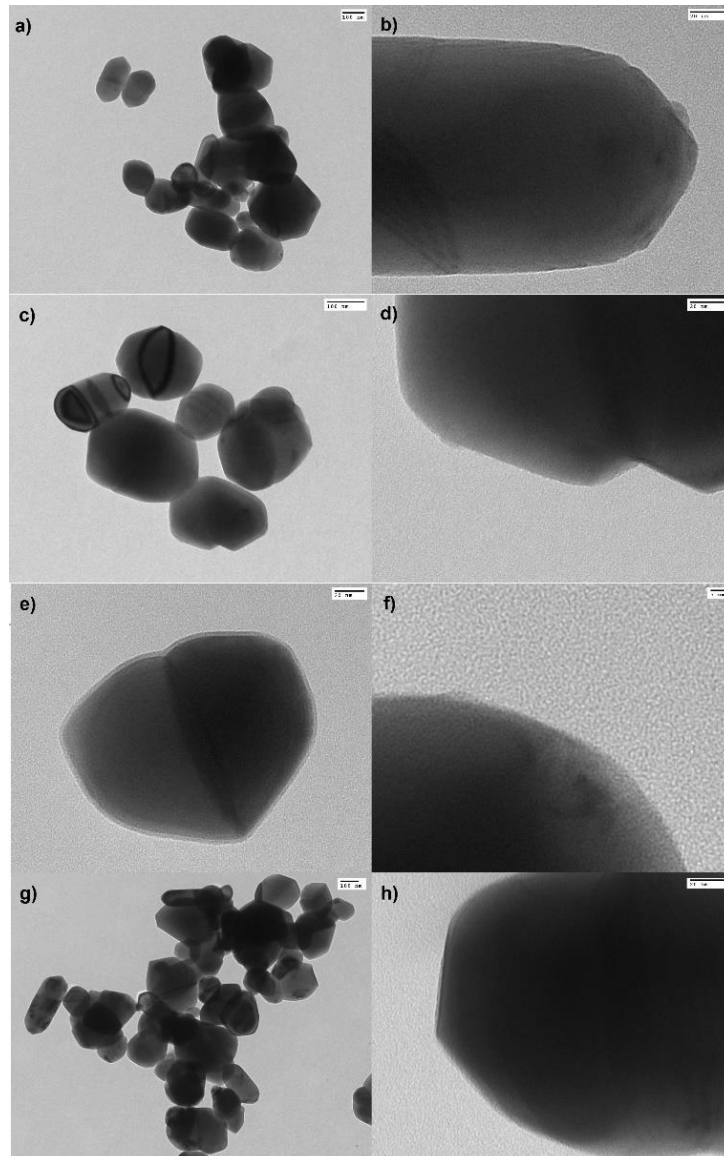


Figura 3.3 Micrografías TEM de las NPs funcionalizadas y el recubrimiento sobre la superficie, a)-b) representan **M1**, c)-d) **M2**, e)-f) **M3** y g)-h) **M4**

de diferentes longitudes como, por ejemplo 3.06, 3.27, 2.73 y 2.21 nm aproximadamente. Las micrografías g) y h) pertenecen a las partículas de **M4** con 1.77 nm del agente de acoplamiento. Los recubrimientos formados por el organosilano se visualizaron de manera parcial en las partículas de las cuatro silanizaciones, esto por la cantidad pequeña que se utilizó al realizar las funcionalizaciones en los experimentos, pero cabe resaltar que las micrografías de **M3** mostraron NPs con un recubrimiento mayor comparado a las demás muestras, esto en conjunto con los datos proporcionados por los infrarrojos comprueban la presencia de los grupos aminos en el TiO₂ de esta muestra.

3.2 Dispersión de nanopartículas funcionalizadas

3.2.1 Estabilidad coloidal

La evaluación de la estabilidad coloidal fue realizada por precipitación de partículas como se muestra en la Figura 3.4. La columna de la izquierda pertenece al sistema en agua, mientras que la columna central al sistema de ácido al 1% (v/v) y del lado derecho, el tiempo. El monitoreo fue realizado en intervalos de una hora las primeras 6 h para después considerar lapsos mayores de tiempo hasta completar un total de 164 h. En el tiempo inicial se puede apreciar que las NPs de **B** en ambos sistemas comienzan a tener una aglomeración y precipitación rápida (Solís-Gómez *et al.*, 2014) mientras que en las nanos modificadas permanecen suspendidas. En el tiempo de 6 h se observa como la muestra **B** ya se ha aglomerado totalmente, mientras que las NPs con el APTES continúan dispersas a excepción de **M4** en el sistema ácido y comienza a existir una delgada línea de separación entre las fases dispersa y dispersante en ambos sistemas.

La precipitación en el tiempo de 66 h del TiO₂ funcionalizado en el sistema ácido es más notable que en el sistema agua, sin embargo, aún existe dispersión en los viales. Para el tiempo final, las NPs de todos los viales han precipitado y aportaron datos cualitativos del comportamiento coloidal debido a las nuevas cargas electrostáticas del

recubrimiento orgánico presente sobre la superficie de las partículas como las micrografías TEM lo demostraron.

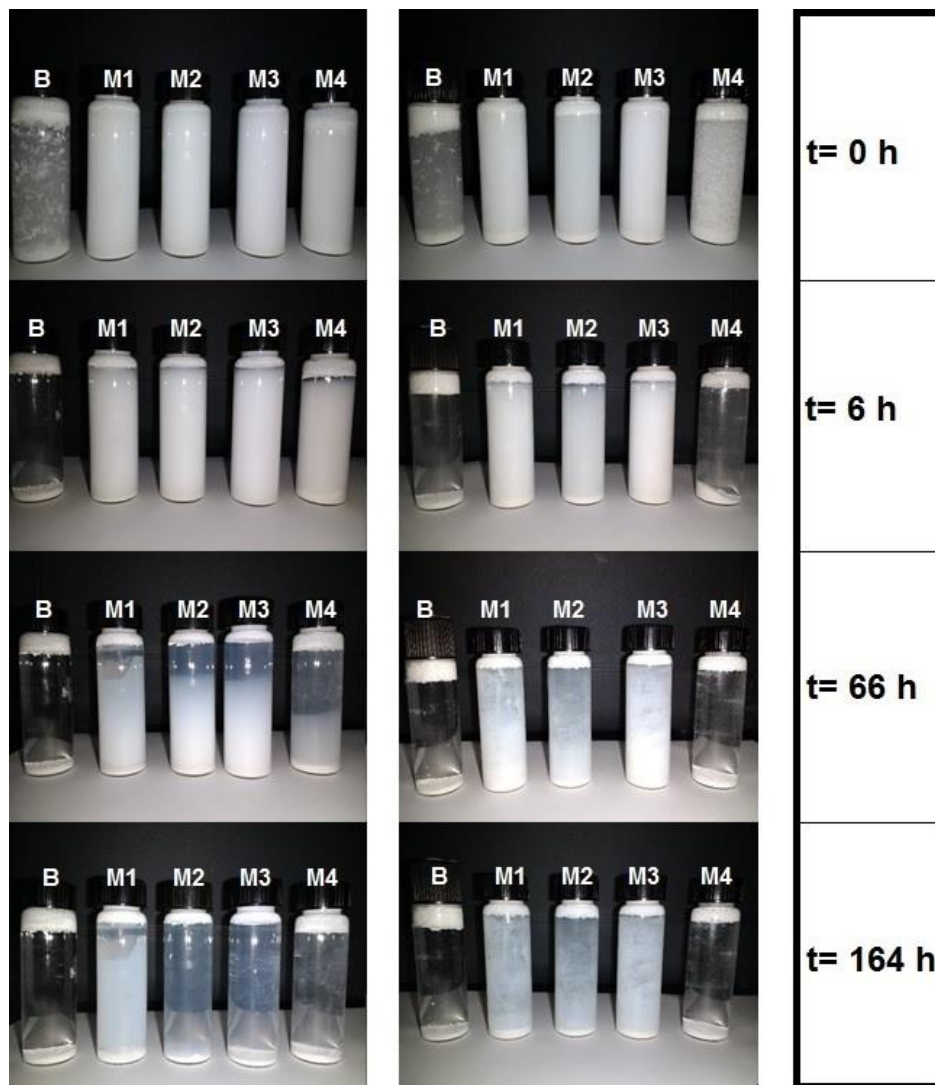


Figura 3.4 Dispersión de TiO_2 funcionalizado y sin funcionalizar a diferentes tiempos

3.2.2 Potencial Z

Las mediciones de potencial Z de las muestras modificadas superficialmente y su comparación respecto al TiO_2 sin tratamiento se muestran en la Figura 3.5. Las curvas

descritas por **M1** (a), **M2** (b) y **M3** (c) claramente demuestran un desplazamiento del punto isoeléctrico hacia un pH menos ácido en comparación de **B**, además de que el potencial Z incrementa aproximadamente 18 mV (hasta 45.8 mV en pH de 3) debido a la existencia de cargas positivas en el TiO_2 (ocasionado por el recubrimiento orgánico de APTES) incrementando la repulsión entre ellas, este incremento de potencial Z es favorable porque aleja de la inestabilidad (punto isoeléctrico) de las NPs y con ello la aglomeración, sin embargo, **M4** (Figura 3.5d) mostró un comportamiento muy similar al blanco. Los valores de potencial Z de -30 a 30 mV indican inestabilidad en el sistema, valores por debajo de -30 y arriba de 30 mV, indican aumento en la estabilidad, siendo ésta, cada vez mayor conforme aumenta (de forma absoluta) el valor del potencial Z (Kosegarten-Conde y Jiménez-Mungía, 2012).

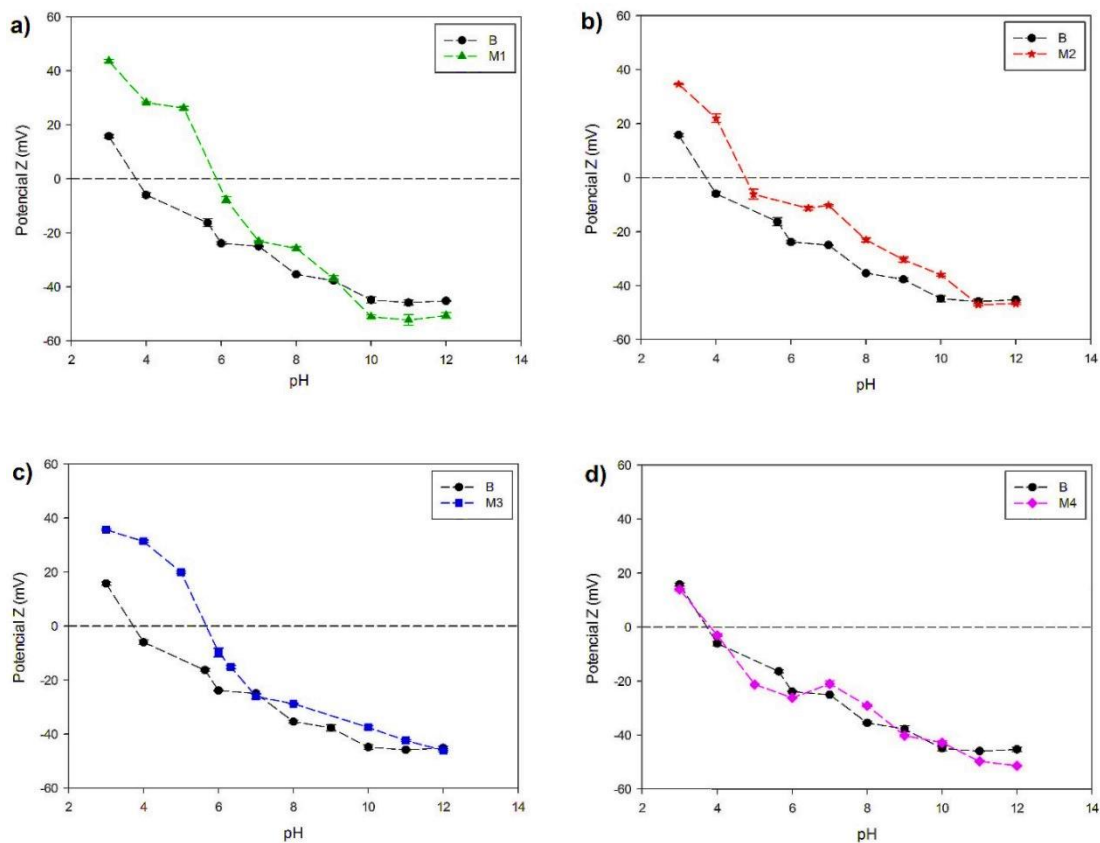


Figura 3.5 Curvas de Potencial Z de NPs y desplazamiento del punto isoeléctrico de a) **B** y **M1**, b) **B** y **M2**, c) **B** y **M3** y d) **B** y **M4**

Solís-Gómez *et al.* (2014) realizaron una funcionalización de NPs de TiO₂ por polimerización de plasma y lograron obtener hasta un potencial Z de -45 mV, (negativo debido a las cargas presentes de su agente de acoplamiento), resultados similares se consiguieron en este trabajo de investigación, lo cual indica una estabilidad de nuestras nanopartículas. Finalmente, a pH alcalinos todas las muestras tienden a semejarse al TiO₂ no modificado, pero cabe recordar que es de más interés una buena dispersión (estabilidad coloidal) a un pH ácido porque es el que se manejó en la incorporación de las NPs en las soluciones para la formación de soles de quitosano.

3.2.3 Turbidez

El parámetro de turbidez aportó datos cuantitativos de las suspensiones coloidales. La Figura 3.6 representa las unidades nefelométricas de turbidez (NTU) contra el tiempo de precipitación de partículas durante 7.5 h.

El TiO₂ tiende a aglomerarse y precipitar (Solís-Gómez *et al.*, 2014). La curva descrita por las NPs de **B** tiende a un descenso brusco, Amiano *et al.* (2012) midieron la turbidez de NPs de TiO₂ a diferentes concentraciones (1, 10, 20 y 50 mg/L) durante un lapso de 48 h, obtuvieron como resultados una turbidez a las primeras 6 h de hasta 60 NTU en la concentración más alta, al final del tiempo, la turbidez había decaído hasta un 97.5% sin importar la concentración de la muestra. Comparado con nuestro blanco, persiste una turbidez mayor, debido a que existía una concentración elevada con respecto al trabajo de Amiano, pero se corroboró la tendencia de rápida aglomeración de **B** en la Figura 3.6. Las muestras con agente de acoplamiento **M1** y **M2** muestran una turbidez mayor que **B** y llegan a tener una precipitación similar a lo largo del tiempo monitoreado, **M3** es la muestra que permanece más turbia, es decir, con una mayor suspensión de partículas, atribuido a una superior repulsión de cargas electrostáticas entre nanopartículas, mientras que **M4** tuvo una tendencia similar a la de **B**.

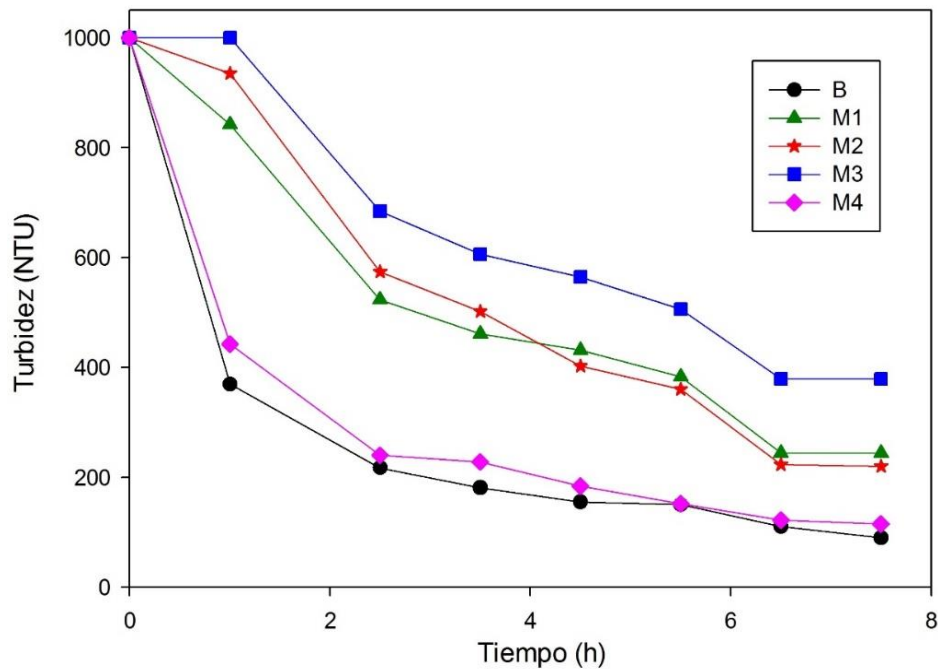


Figura 3.6 Comportamiento de la turbidez de las NPs de TiO_2 a través de 7.5 h

Esto concordó con la medición del potencial Z, además de que se apreció de manera visual en la precipitación de las partículas en las pruebas coloidales y esta conducta es atribuida al poco agente de acoplamiento unido a la superficie del TiO_2 como se apreció en las micrografías TEM y además también corroborado en los infrarrojos con la existencia de menos enlaces C-N, sin embargo, utilizando pocas cantidades de APTES se logra mejorar la dispersión de TiO_2 en agua y soluciones ácidas. Y a pesar de las 7.5 horas de mediciones, las suspensiones comprobaron una mayor estabilidad (mayor turbidez) por más tiempo que el TiO_2 no modificado.

3.3 Caracterización de películas

Como se analizó en la sección 3.1 y 3.2 de nanopartículas y su caracterización, se llegó a la conclusión con la ayuda de los resultados obtenidos, que las partículas de la silanización 3 (**M3**) fueron las que tuvieron un mayor recubrimiento orgánico y por consiguiente se utilizaron las NPs de esta silanización para realizar variaciones de

porcentajes en peso para la elaboración de las películas. Se obtuvieron 10 lotes de películas con diferentes porcentajes en peso de nanopartículas como se presenta en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Películas con NPs incorporadas a diferentes concentraciones

Muestra de películas	Concentración de NPs % (w/w)	Muestra de NPs
C	0	-
T	1	B
F1	1	M1
F2	1	M2
F3	1	M3
F4	1	M4
F5	0.5	B
F6	0.5	M3
F7	0.1	B
F8	0.1	M3

3.3.1 Análisis fisicoquímico

Color

Una de las características fisicoquímicas de alto impacto para la aceptación del consumidor es el color (Bourtoom y Chinnan, 2008). Los resultados obtenidos de las mediciones fueron expresados acordando con el sistema de color CIE $L^* a^* b^*$ (Bourtoom y Chinnan, 2008, Silva-Pereira *et al.*, 2015) y las escalas correspondientes para los parámetros L (entre 100 (blanco) a 0 (negro)), para a^* y b^* $+a^*$ (rojo) a $-a^*$ (verde), $+b^*$ (amarillo) a $-b^*$ (azul) respectivamente. (Silva-Pereira *et al.*, 2015). En la Figura 3.7 se presenta el gráfico del parámetro L^* de las películas con 1% w/w de NPs y su

comparación con la película almidón-quitosano (**B**). En esta figura se pueden apreciar los valores de luminosidad (L^*) de las muestras con nanopartículas, siendo la película con mayor luminosidad (más blanca) la correspondiente a **F1**, de manera muy cerca la película con TiO_2 sin modificación. La muestra analizada de **F4** fue la que menor luminosidad presentó de las películas con nanopartículas. La película compuesta únicamente por los biopolímeros era de esperarse que tuviera el valor más bajo de luminosidad, y esto se puede apreciar de manera visual en las muestras.

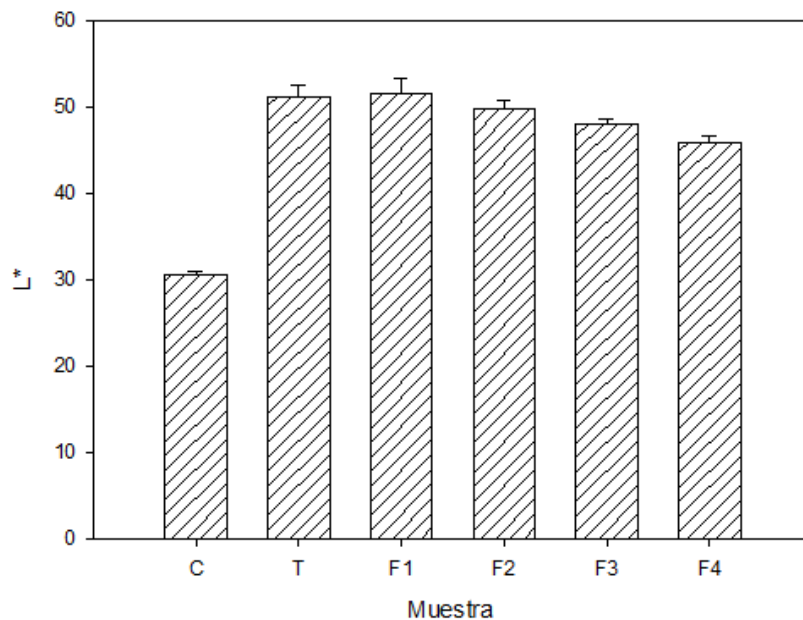


Figura 3.7 Luminosidad de las películas con 1% de TiO_2 modificado y sin modificar y su comparación con **C**.

Por otra parte, la Figura 3.8a representa los datos de luminosidad de las películas de **C** y las tres variaciones en la concentración en peso de las nanopartículas sin funcionalización, mientras que la Figura 3.8b de las películas con diferentes concentraciones de las NPs de **M3**. Ambos gráficos presentan la comparación con la película **C**. Los datos demuestran cómo la luminosidad decrece con la disminución de la concentración de los polvos de TiO_2 , pero en la concentración de 0.5% la muestra de **F6** aún posee mayor luminosidad que la de **F5**, ambas a la misma concentración, esto se atribuye a una mejor dispersión de las NPs silanizadas en la superficie de la película. También se logra visualizar que las muestras con la menor cantidad de las

partículas se acercan a valores de L^* a las de la película de quitosano-almidón y de manera visual era la menos “blanca”.

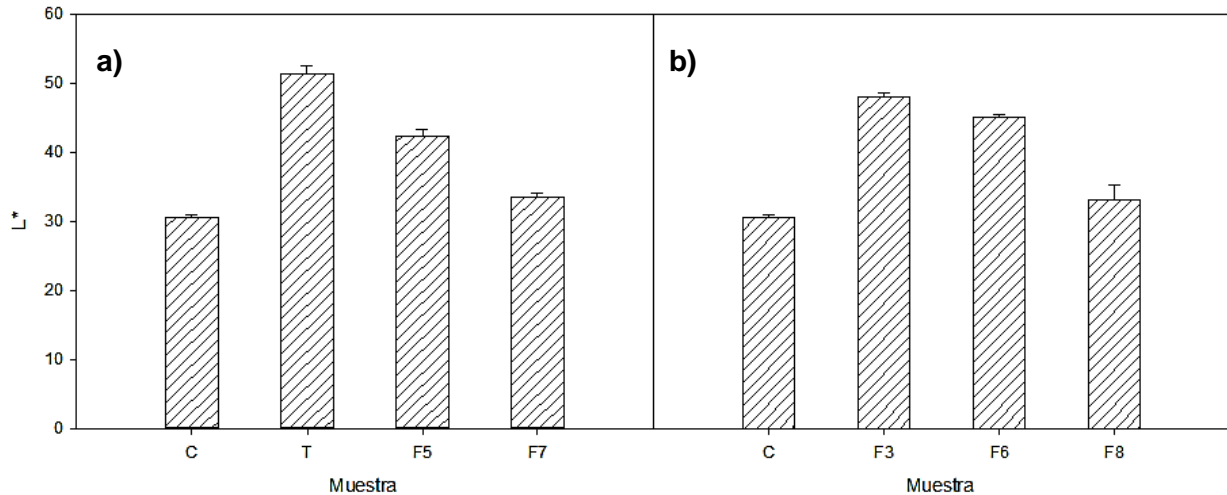


Figura 3.8 Parámetro L^* de a) variación de las NPs de **B** y b) cambio de concentración de **M3**

Para el parámetro a^* , las gráficas se presentan en la Figura 3.9. Todos los resultados fueron negativos, indicando una ligera coloración hacia la región verde del espacio de color. En la Figura 3.9a la película de **F1** fue la *más verde* respecto a las demás con 1% en peso de NPs.

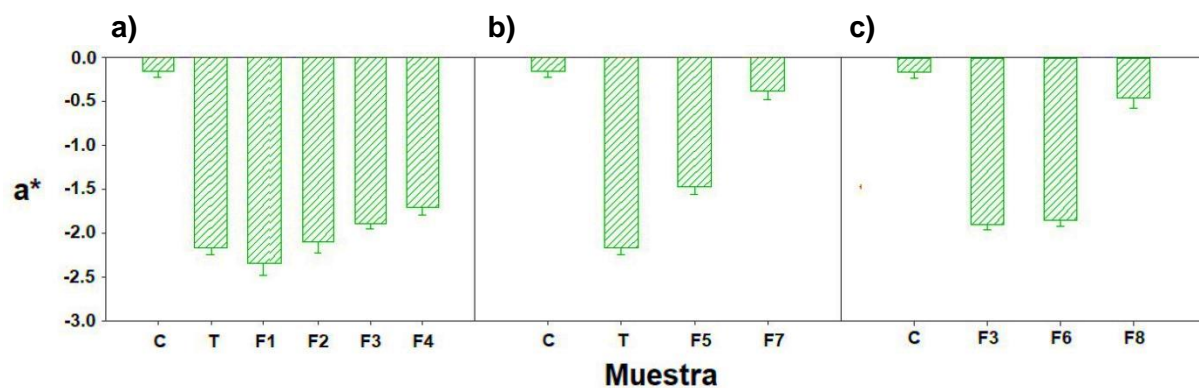


Figura 3.9 Gráficos de la coordenada rectangular a^* que denota el cambio a verde de a) películas al 1%, b) Variación de la concentración de **B** y c) variación de la concentración de **M3**.

De la misma manera que en luminosidad, el parámetro a^* en la variación de 1 a 0.5% en las Figuras 3.9b y 3.9c en las muestras **T** y **F3** tiene un comportamiento similar que sus homólogas en L^* , es decir, el descenso del verde en **F3** es ligeramente menor que el decremento en **T** y de igual manera, la muestra con la menor concentración de TiO_2 en **F3** es mayor que la muestra sin silanizar a la misma concentración.

Respecto al parámetro b^* , las muestras mostraron un comportamiento hacia el color amarillo (como también puede distinguirse de manera visual). En la Figura 3.10a la película de **F1** fue la *más amarilla* mientras que **F2** fue la muestra con el menor color mencionado, incluso menor que **C**. Para la Figuras 3.10b, el decremento del color es directamente proporcional al descenso de la concentración, mientras que para la Figura 3.10c la disminución de 1% (**F3**) a 0.5% (**F6**) ocasiona un incremento en el color amarillo, incluso mayor a **F1**.

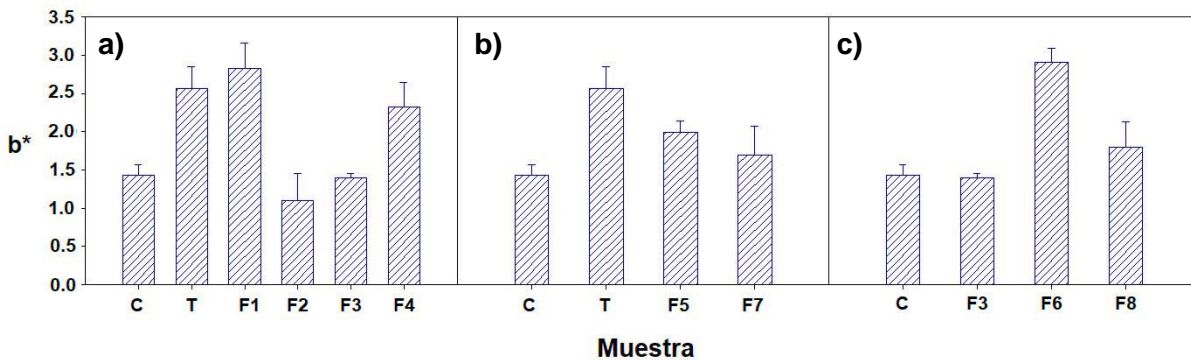


Figura 3.10 Parámetro b^* y su comportamiento ante la concentración de polvos de TiO_2 en a) 1% en peso, b) descenso de polvos de **B** y c) decremento de NPs de **M3**

Finalmente, ambas películas (**F7** y **F8**) con 0.1% de NPs están por encima de **C** concluyendo que la adición de nanopartículas ocasiona un aumento en el color amarillo y que la incorporación del APTES incrementa de manera notable el parámetro b^* que el a^* .

La Figura 3.11 presenta los datos de C (Cromaticidad o croma) que indica la saturación del color (Mei *et al.*, 2013) de las películas. En la Figura 3.11a hubo un mayor colorido en **F1** mientras que **F3** presentó la menor saturación. El comportamiento de croma en la Figura 3.11b tuvo una tendencia de descenso como en los tres parámetros analizados anteriormente (L^* , a^* y b^*) mientras que la disminución de concentración de NPs funcionalizadas de 1% (**F3**) a 0.5% (**F7**) exhibió una saturación de color mayor (Figura 3.11c). La película quitosano-almidón fue con la menor pureza de color.

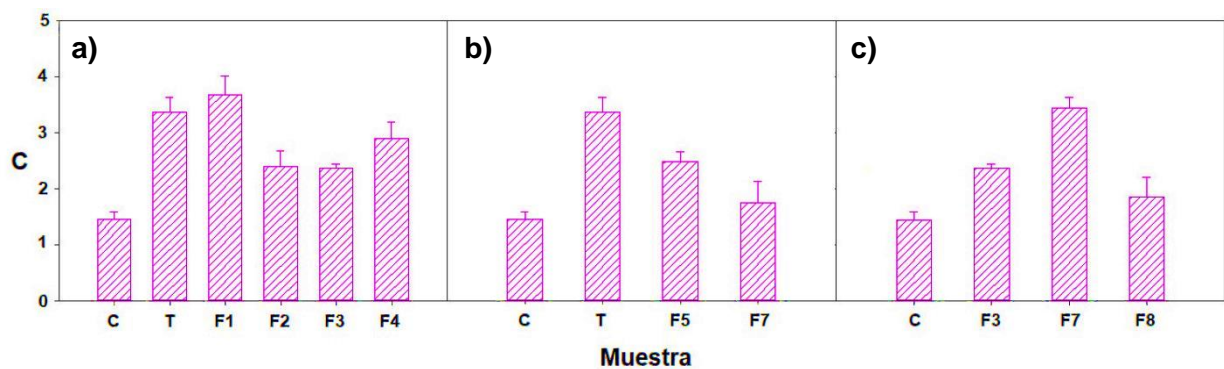


Figura 3.11 Cromaticidad, saturación de color, colorido (C) de películas con a) 1% de NPs, b) variación de **B** y c) variación de **M3**

Actividad de agua (a_w)

Para la actividad de agua los datos de películas con TiO_2 al 1% se presentan en la Figura 3.12a donde se aprecia un pequeño incremento de a_w en las muestras de las películas con NPs, el aumento de la actividad de agua no es factible en las películas, ya que propicia a la deterioración de alimentos, así como la proliferación de microorganismos en las superficies (Sánchez-Aldana *et al.*, 2015). En **F4** aumenta a_w este incremento es atribuido al incremento del espesor y heterogeneidad en los componentes de la muestra, mientras que en las Figuras 3.12b y 3.12c, se observan las variaciones en las concentraciones para las películas de **B** y **M3** respectivamente, la disminución de concentración de TiO_2 ocasionó que las actividades de agua de las películas fueran similares al comportamiento de la muestra polimérica sin NPs.

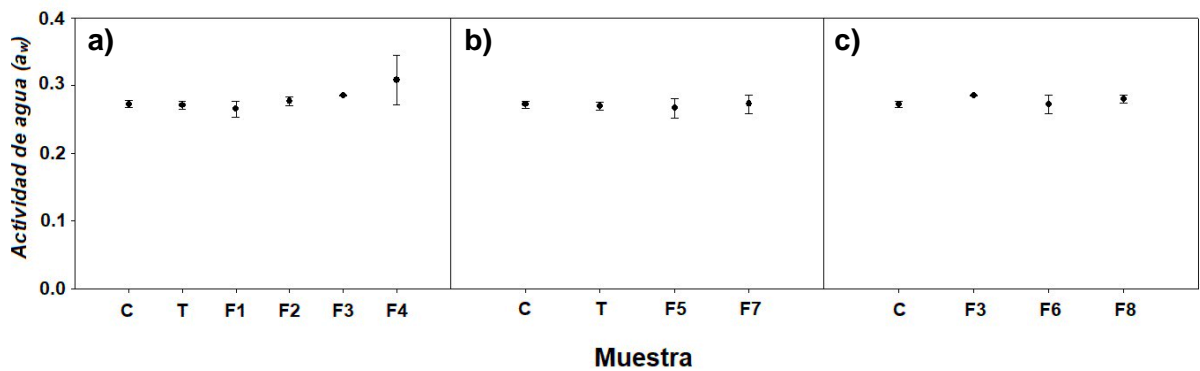


Figura 3.12 Actividad de agua de las películas poliméricas para a) 1% de NPs silanizadas, b) cambio de concentración de NPs de **B** y c) variación de concentración de NPs de **M3**.

Espesor

Los datos de mediciones de espesor de las películas se presentan en la Figura 3.13a. Las muestras de películas con TiO₂ modificado como **F1**, **F2** y **F3** demostraron un espesor de 0.07, 0.066 y 0.07 mm respectivamente, y fueron semejantes a la película control **C** (0.073 mm).

Este comportamiento de ligera disminución del espesor también fue observado por Lian *et al.* (2016) en la incorporación de nano-TiO₂ a películas de alcohol polivinílico (PVA) y quitosano por tratamiento de alta presión hidrostática, los grupos funcionales en la superficie de las NPs ocasionan una “compatibilidad” con la matriz polimérica, haciendo que el TiO₂ sea aceptado por la película y no aumente el espesor.

Por otra parte, las películas que exhibieron un incremento de espesor fueron aquellas con las partículas funcionalizadas por la ruta 4 (Tabla 2.1) al igual que las no modificadas (**F4** con 0.1 y **T** con 0.093 mm respectivamente). Cabe mencionar que el comportamiento de dispersión de estas NPs fue similar en los análisis de pruebas coloidales, este aumento de espesor podría deberse a la formación de cúmulos de los polvos de TiO₂ por su inestabilidad en el sol de quitosano y la no efectiva interacción entre los componentes de la matriz polimérica.

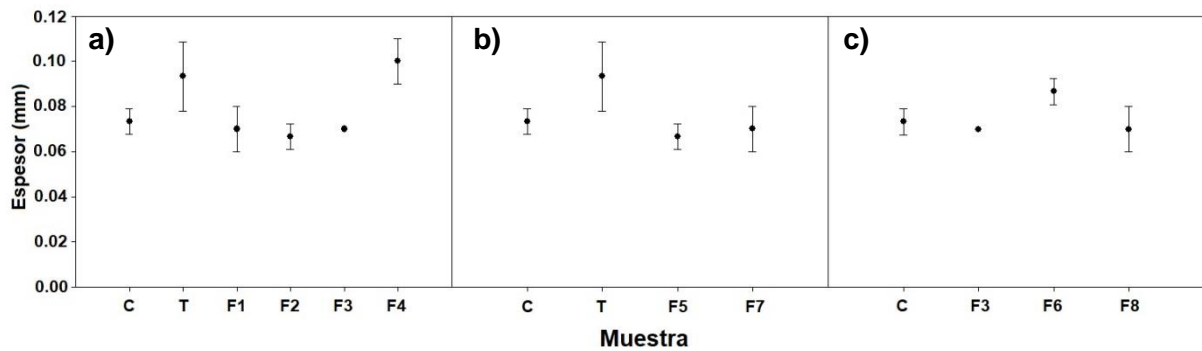


Figura 3.13 Espesor de películas a diferentes concentraciones de NPs, a) películas con 1%, b) cambio en la concentración de polvos de **B** y c) diferentes concentraciones de TiO_2 de **M3**

En la Figura 3.13b se observa que el espesor tiende a disminuir y se asemeja a la película quitosano-almidón cuando la concentración de las partículas de **B** disminuye, probablemente debido a que la existencia de una menor cantidad de NPs favorece a una menor aglomeración, sin embargo, las muestras siguen demostrando un espesor similar al control.

Mientras que para las muestras con diferentes concentraciones de NPs de **M3** hubo un incremento en el espesor con la concentración de 0.5% (**F6**) probablemente ocasionado por la existencia de gránulos de quitosano que no se incorporaron de manera correcta en la solución formadora de película. (véase la Figura 3.13c). Los espesores más adecuados son aquellos que tuvieron una semejanza al control (**F1**, **F2** y **F3**) ya que el indicio de formación de enlaces de hidrógeno favorece a la interacción entre los componentes de las películas.

3.3.2 Análisis Estructural-Morfológico

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

Los análisis por infrarrojos son una herramienta de gran utilidad para identificar compuestos orgánicos y su interacción en mezclas poliméricas (Silva-Pereira *et al.*,

2015). Para comparar el cambio de los grupos orgánicos en la película de quitosano-almidón también se realizó la lectura de sus materiales de formación, el quitosano y almidón (CH y ST por sus siglas en inglés respectivamente). En la Figura 3.14 se presentan los espectros correspondientes a los materiales mencionados y su comparación con el espectro de la película quitosano-almidón (C).

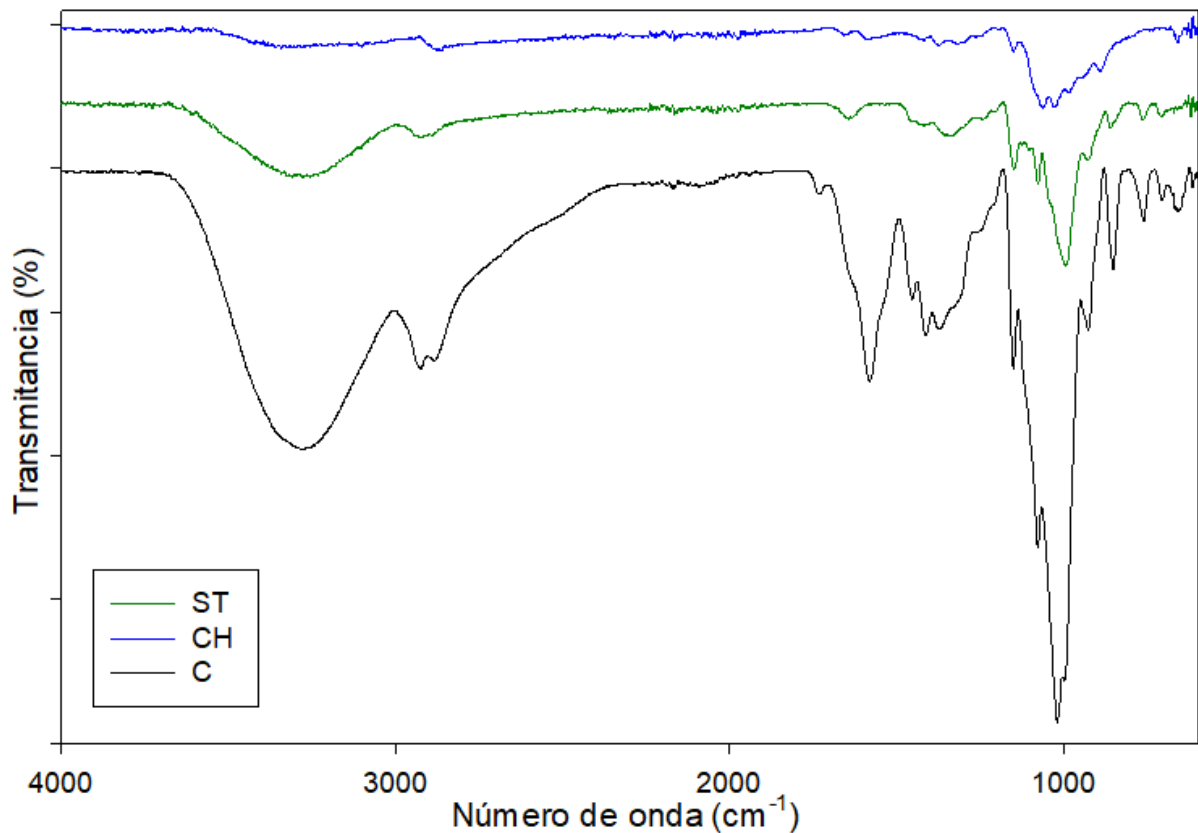


Figura 3.14 Espectros Infrarrojos de quitosano (CH), almidón (ST) y la película C

Los tres espectros presentaron la banda de 3680 a 2999 cm^{-1} (Silva-Pereira *et al.*, 2015) característica del enlace O–H atribuida por el agua absorbida, se distingue que es de mayor intensidad en la película que en los materiales de formación, ya que estos últimos se analizaron en una forma de polvo, mientras que la película al ser elaborada por el método sol-gel tuvo una mayor absorción de humedad.

En 2925 cm^{-1} de espectro del almidón se encuentra la flexión del enlace C–H correspondiente a $-\text{CH}_2$ del anillo de piranosa (Silva-Pereira *et al.*, 2015), por otra parte, en 2878 cm^{-1} del IR del quitosano se aprecia el pico de C–H correspondiente al grupo $-\text{NHCOCH}_3$ (Silva-Pereira *et al.*, 2015), mientras que ambos picos están presentes en la curva de la película polimérica indicando la interacción entre ambos materiales de formación.

En 1151 cm^{-1} existe un pico que se asignó al enlace glucosídico (C–O–C) y con mayor intensidad en la película. En 1580 cm^{-1} está presente la vibración de tijereo de la amina primaria N–H (Silverstein *et al.* (2005)). Las vibraciones C–O se presentan en 1075 y 1020 cm^{-1} , mientras que para el enlace C–N de amina primaria se localiza en 1250 cm^{-1} (Silverstein *et al.*, 2005). En 1380 existe un pico atribuido a la tensión C–O de un grupo de alcohol primario (Silva-Pereira *et al.*, 2015). En 1655 cm^{-1} se aprecia de manera débil las bandas ocasionadas por un vínculo C=O.

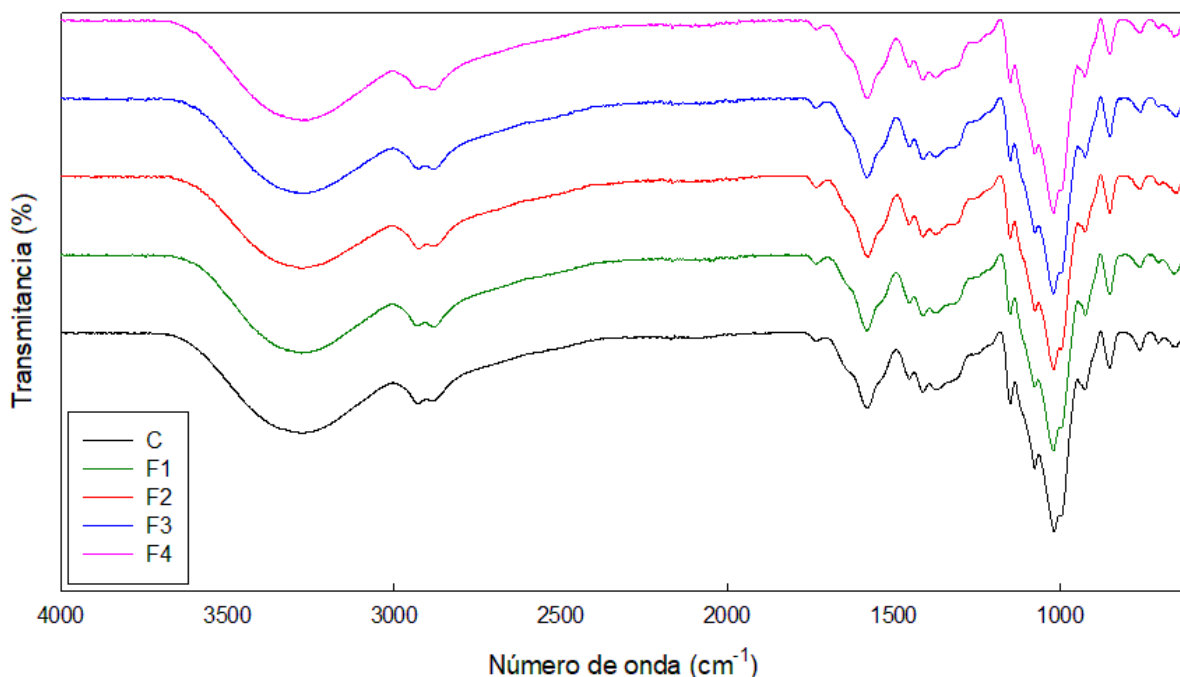


Figura 3.15 Análisis FTIR de películas con NPs a 1% en peso

En la Figura 3.15 se muestran los espectros de infrarrojos de las películas con NPs funcionalizadas (de **F1** a **F4**) y la película **C**, en ella los espectros son similares, sin embargo, si se colocan los espectros sin desplazamiento y analizando la región comprendida de 1700 a 600 cm^{-1} se aprecian las pequeñas diferencias en intensidades de los picos de las películas con TiO_2 de la del blanco, tal como se ilustra en la Figura 3.16, donde la banda de 1150 cm^{-1} de los enlaces glucosídicos disminuyó indicando un cambio en la longitud de la cadena de estos enlaces, de igual manera el pico en 760 cm^{-1} de deformación de enlace C–H disminuyó de intensidad, sin embargo este cambio es despreciable ya que no ocasionó formación de nuevos compuestos, sino simplemente la formación de puentes de hidrogeno de la matriz de los polímeros con las NPs, confirmando así que la adición del TiO_2 no altera la composición estructural de las películas (Silva-Pereira *et al.*, 2015).

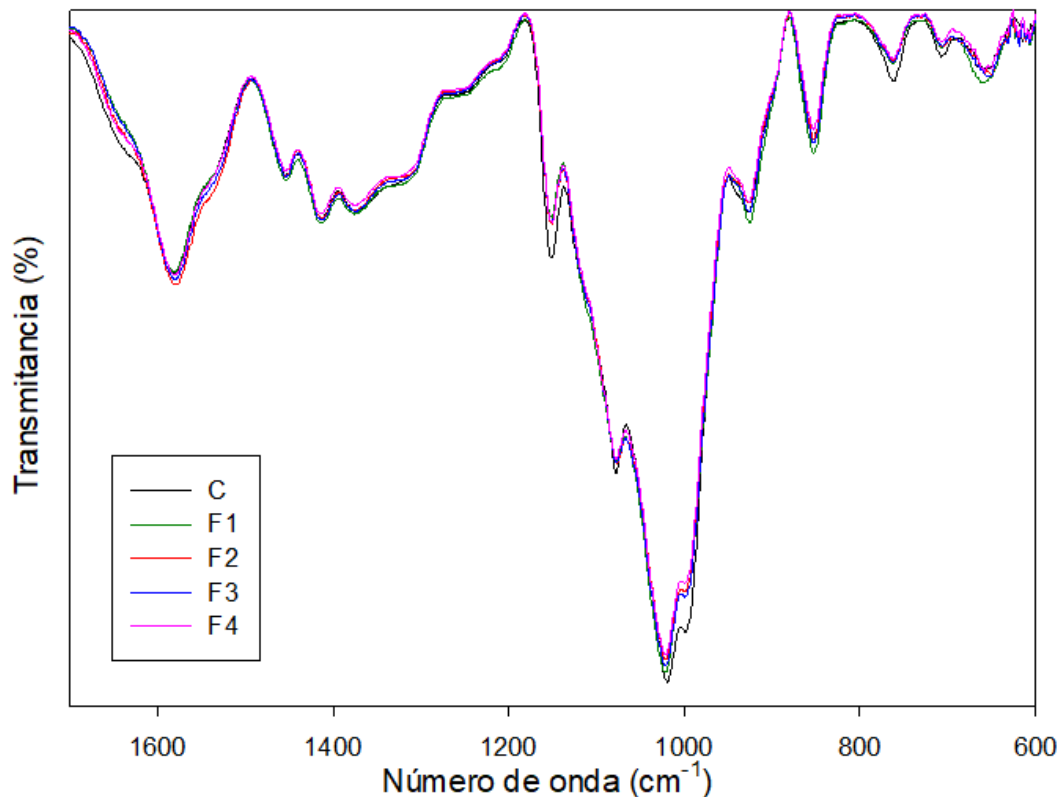


Figura 3.16 Espectro infrarrojo de las películas del rango 1700 a 600 cm^{-1}

Dispersión de Rayos X de Amplio Ángulo

Un material amorfo como lo es la película de almidón-quitosano, no presenta picos cristalinos como las nanopartículas. Para distinguir el cambio de la estructura de las películas, en la Figura 3.17 se presentan los difractogramas de rayos X. El pico característico en 27° de la fase rutilo del TiO_2 , está presente con una intensidad baja en todas las películas. Mallakpour y Nikkhoo, (2013) fabricaron nanocompuestos de poliamida(PAI) con TiO_2 y reportaron la aparición de picos cristalinos de las NPs en el material amorfo con una mayor intensidad debido a la mayor proporción (5 veces mayor) que la utilizada en este trabajo. También existe un pico de intensidad menor en 36° para las películas con NPs, indicando un cambio en la morfología de las películas con TiO_2 .

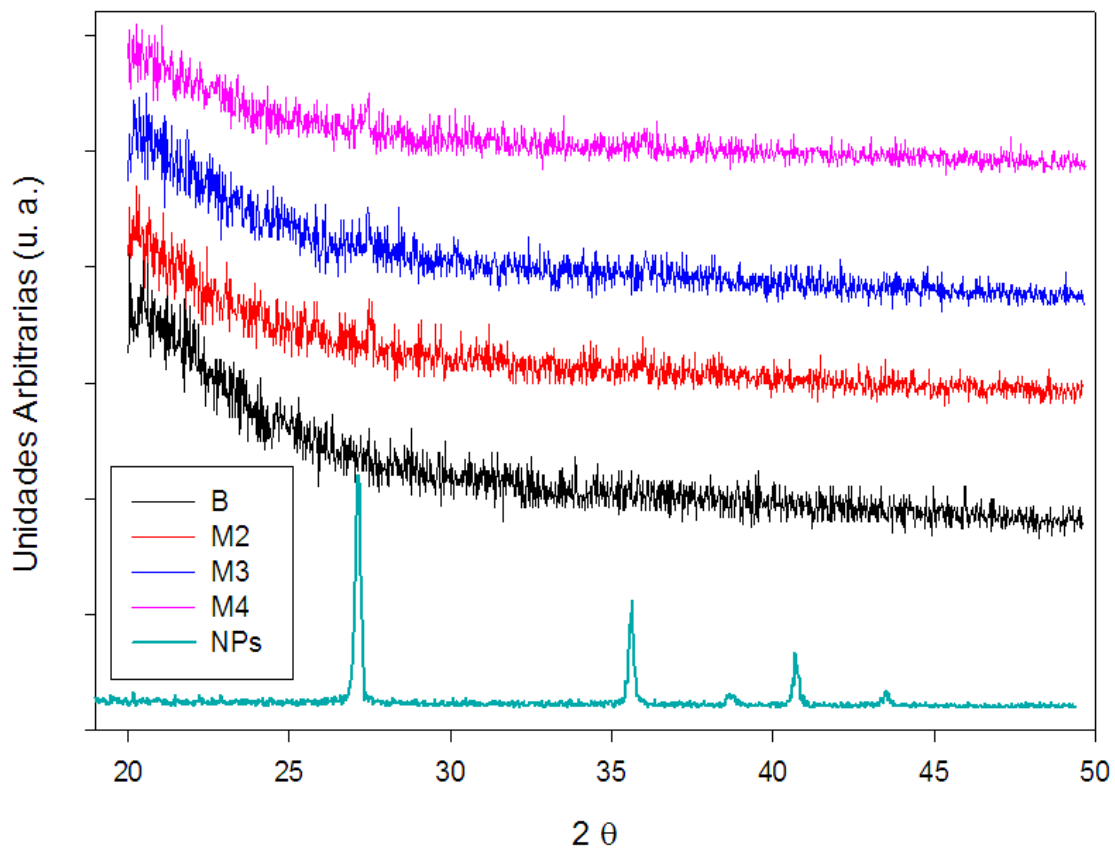


Figura 3.17 Patrones de Rayos X de las películas con 1% peso de NPs y su comparación con el blanco **B** y las NPs

Los patrones de rayos X de las películas del mismo tipo de NPs y sus diferentes concentraciones (1, 0.5 y 0.1%) se presentan en la Figura 3.18 así como también la comparación de la película **C** y las NPs. Para los polvos de TiO_2 sin funcionalizar, los gráficos generados por la película a 1% en peso presenta un pico de baja intensidad en 27° , mientras que para las concentraciones de 0.5 y 0.1% en peso no logra apreciarse dicho pico, esto se atribuye a la menor cantidad de TiO_2 presente en las superficies de las películas (veáse Figura 3.18a). Por otra parte, las partículas silanizadas de **M3** en las películas también presentan el pico cristalino como se mencionó en la Figura 3.17, sin embargo, al comparar con sus variaciones de concentraciones respectivas (Figura 3.18b) en 0.5% no se logra distinguir, de la misma manera que para 0.1% en peso.

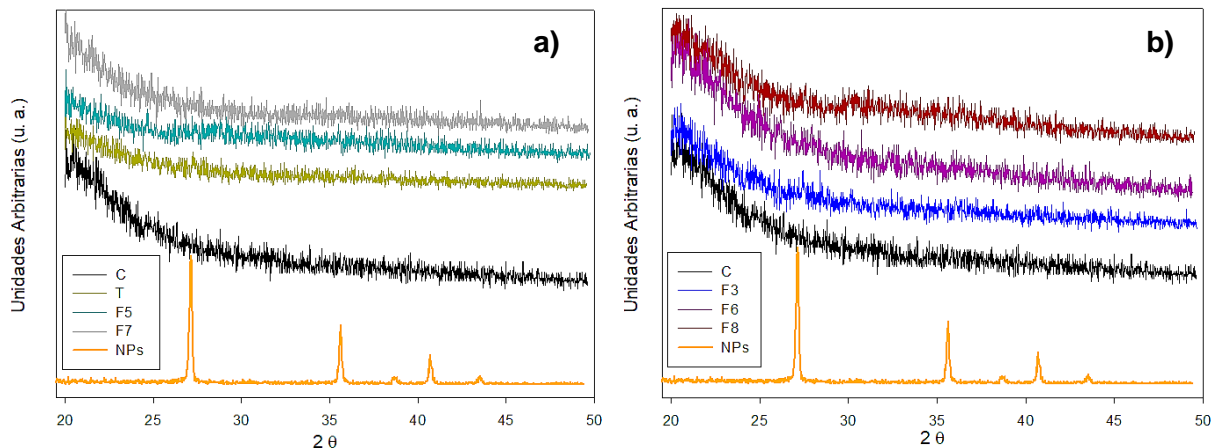


Figura 3.18 Difractogramas de rayos X de a) Películas con NPs sin modificar y b) Películas con NPs de **M3**

Microscopía Electrónica de Barrido

En la Figura 3.19a se muestra la micrografía obtenida por SEM de la película de quitosano-almidón, se aprecia una superficie suave, las irregularidades observadas como “líneas” se deben a las ralladuras existentes en las placas de acrílico donde se vertieron las películas para realizar el secado, mientras que en la Figura 3.19b se

visualiza la muestra de la película con polvos de TiO_2 sin modificación, en ella se distinguen las NPs como puntos luminosos, y se visualiza la existencia de cúmulos ocasionados por la aglomeración de éstas, tal y como se sabe de las pruebas coloidales en sistemas acuosos.

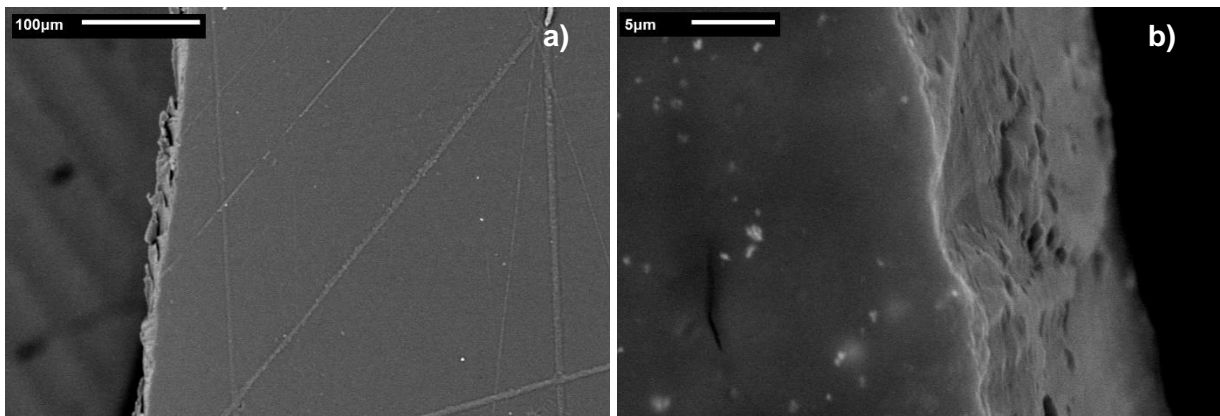


Figura 3.19 Micrografía de: a) película **C** y b) película **T**

Las micrografías obtenidas de las muestras con nanopartículas silanizadas se muestran en la Figura 3.20. En la Figura 3.20a el TiO_2 de la película **F1** se observa con una mejor dispersión en la película, sin embargo, aún existen zonas en la muestra donde hay aglomeraciones, pero en menor cantidad comparada con los polvos sin modificar, mientras que en la Figura 3.20b las NPs en **F2** también muestran una dispersión efectiva, pero al igual que las partículas de **F1**, se observan pequeños cúmulos del TiO_2 .

La atracción de las partículas de TiO_2 se debe a las fuerzas de atracción de Van der Waals, al no presentar cargas de repulsión en las superficies de las partículas éstas tienden a chocar y formar aglomerados.

La micrografía de la Figura 3.20c muestra la superficie de la película **F3**, buena dispersión, pero existe aún una presencia de conglomerados, sin embargo, en la Figura 3.20d, la película **F4** se aprecia de manera muy notoria como las partículas

forman acumulaciones mayores que las anteriores micrografías, debido a que la muestra representativa contiene los polvos de TiO_2 de **M4**, éstos últimos fueron los más semejantes a las NPs sin modificación, ya que presentaban menor cantidad de recubrimiento por el agente de acoplamiento, acordando a los análisis realizados en las secciones 3.1 y 3.2.

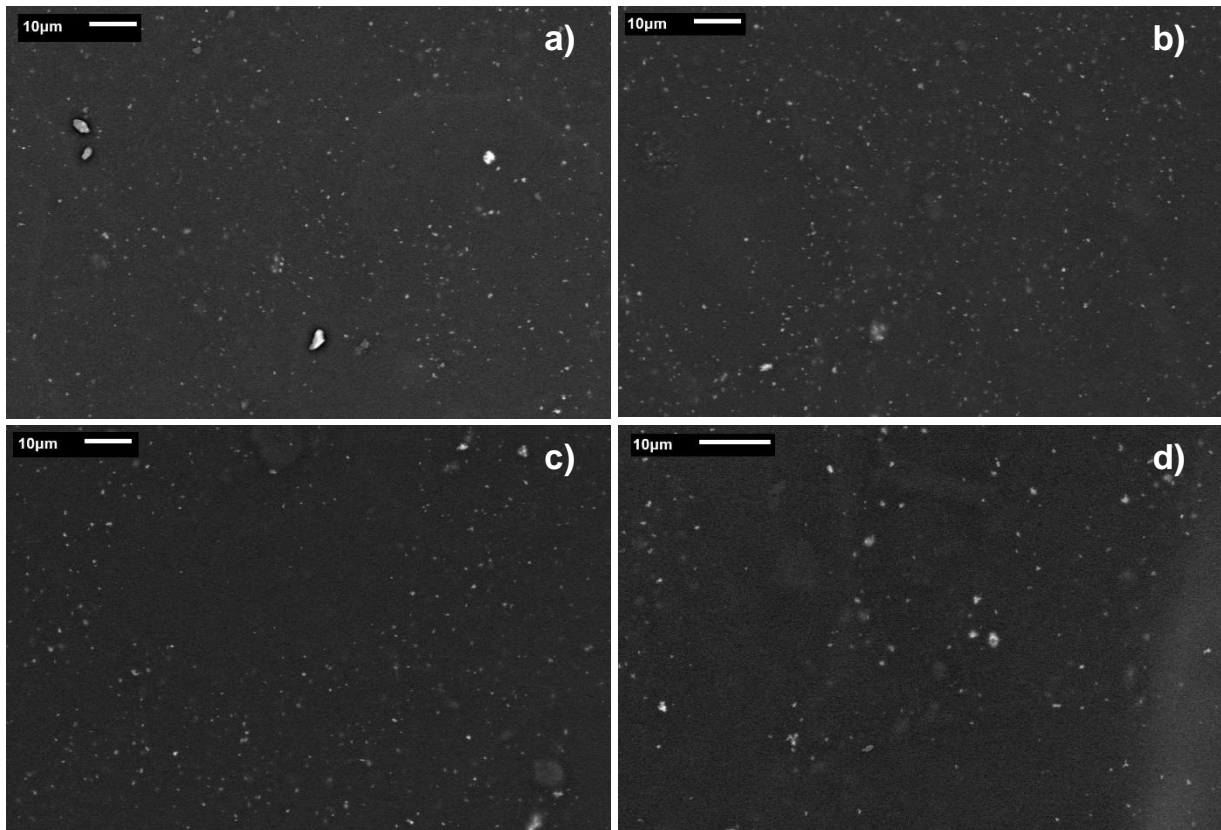


Figura 3.20 Micrografías de películas con nanopartículas silanizadas, a) **F1** y b) **F2**, c) **F3** y d) **F4**

Lian *et al.* (2016), observaron en las micrografías partículas de TiO_2 y cúmulos de éstas sobre las superficies de sus películas de alcohol polivinílico-quitosano que aparentaban puntos luminosos, además de que algunas de sus muestras presentaban transiciones entre los componentes de la mezcla y la capa inferior no era lisa. En las micrografías de las muestras con NPs, obtenidas en este trabajo, se logran apreciar

unas especies de *manchas* y se atribuyeron a la dispersión no efectiva que tuvo el quitosano en el momento de la formación de soles.

3.3.3 Análisis Térmico

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los análisis de calorimetría se realizaron a las películas con TiO₂ funcionalizado (**F1**, **F2**, **F3** y **F4**), así como también a las películas **T** y control **C** mostrándose en la Figura 3.21 se muestran las curvas por DSC de estas.

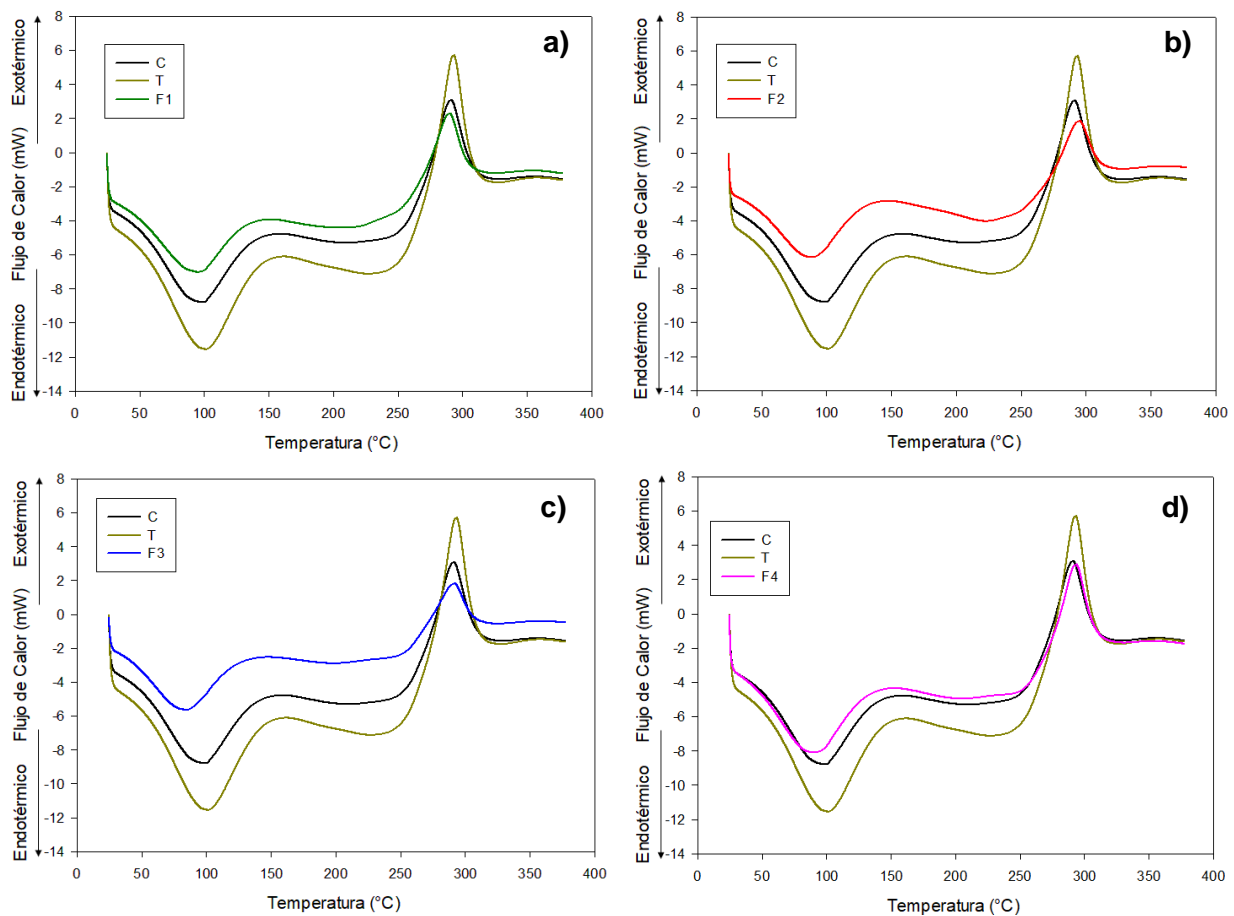


Figura 3.21 Termogramas por DSC de la película control, película **T** y su comparación con a) película **F1**, b) película **F2**, c) película **F3** y d) película **F4**

En los termogramas se puede identificar la *Temperatura de transición vítrea* (glass transition temperature, T_g) de las películas control y **T** las cuales tienen unos valores de aproximadamente 67 °C y 69 °C respectivamente. En el termograma de la Figura 3.21 la transición vítrea de las películas se da temperatura (T_g) de 64°C, 60°C, 57°C y 63 °C, para la película **F1**, **F2**, **F3** y **F4**, respectivamente, esto se debe a la “movilidad” de las cadenas poliméricas, una cadena que pueda movilizarse fácilmente, tendrá una T_g baja, mientras que uno que no se mueva tanto, tendrá una T_g alta. Cuanto más fácilmente pueda moverse un polímero, menor calor habrá que suministrarle para que las cadenas empiecen a contornearse para salir de un estado vítreo rígido y pasar a otro blando y flexible. El efecto producido por la introducción de NPs de TiO₂ ocasionó que las cadenas de la matriz polimérica tuvieran menor movilidad debido a la incompatibilidad de la NPs inorgánicas con los polímeros. La presencia de grupos funcionales del APTES otorgó movilidad y compatibilidad por la formación de puentes de hidrógeno de TiO₂ con los polímeros Lian *et al.* (2016) y por consiguiente el descenso en T_g .

Los picos endotérmicos comprendidos del rango de 85 a 100 °C que mostraron las películas se atribuyen a la pérdida de agua, y representan la energía necesaria para evaporar el agua absorbida en la película (Tripathi *et al.*, 2009). Acorde a esto, la película **T** poseía una mayor cantidad de agua absorbida a la hora de la realización de los análisis, por ello la descripción de un pico endotérmico mayor.

Todas las películas presentaron un pico exotérmico en 290 °C representa la degradación térmica de las películas (Tripathi *et al.*, 2009). Primeramente, se observa que la adición de NPs no funcionalizadas (película **T**) ocasiona que el pico exotérmico se mayor que el de las demás películas, también se puede apreciar que las películas con TiO₂ silanizado mostraron este pico con menor intensidad, incluso menor que la película control **C** (a excepción de **F4** que tuvo un comportamiento similar a ésta), finalmente se puede concluir de este comportamiento que la existencia del agente de acoplamiento APTES en la superficie del TiO₂ influye en los análisis térmicos de las

películas, la temperatura de descomposición prácticamente no se ve afectada, sin embargo, la entalpía de la descomposición de la película se reduce, lo que demuestra que el APTES reduce el calor generado por la descomposición de la mezcla quitosano-almidón de papa, dando así una mayor estabilidad térmica a la película (Tiemi-Kimura *et al.*, 2016).

El comportamiento similar de **F4** con **C**, es probablemente debido a que las NPs de dicha película poseían una menor cantidad de agente de acoplamiento (como se demostró en las secciones 3.1 y 3.2), debido a esto es probable que la entalpía tendiera a aumentar hasta describir una curva como la película control, sin embargo, la mínima cantidad presente de APTES ocasionó que el pico del termograma de **F4** no tuviera la intensidad que la película **T**.

3.3.4 Análisis Mecánico

Módulo de Young, Resistencia a la tracción, Alargamiento a la rotura

En la prueba de materiales, la Ley de Hooke se expresa frecuentemente como una relación entre la deformación y la tensión como es indicada en la ecuación 3.1 (Kaufmann, 2003).

$$\sigma = \mathcal{E} \cdot \varepsilon \quad (3.1)$$

Donde σ es la tensión (MPa), ε la deformación (%) y \mathcal{E} el *módulo de Young* (o módulo de elasticidad). La deformación también suele reportarse en distancia (mm). Del análisis mecánico realizado a las películas se obtuvieron curvas de tensión-deformación como se aprecia en la Figura 3.22. Los gráficos de ε vs σ presentan una zona elástica, en la cual se determina el módulo de Young, con la ayuda del software del analizador de texturas se calculó \mathcal{E} de las muestras.

Los datos de las propiedades mecánicas de las películas se muestran en la Tabla 3.2 (las concentraciones de nanopartículas de cada película se pueden consultar en la Tabla 3.1). Un valor alto de módulo de Young indica mayor rigidez del material, de lado contrario, un material será blando cuando presente un módulo de Young menor Sreekumar *et al.*, (2012). El módulo de Young más alto de las muestras al 1% fue la de **T** con un valor de 348.13 MPa, haciendo a la película más rígida. Sin embargo, la película **F7** (correspondiente a una concentración de 0.5% de TiO₂ sin funcionalizar) presentó un valor más alto del módulo (428.3 MPa), este comportamiento sugirió que la adición de diferentes concentraciones de TiO₂ sin tratamiento produce un cambio significativo en la rigidez de la película.

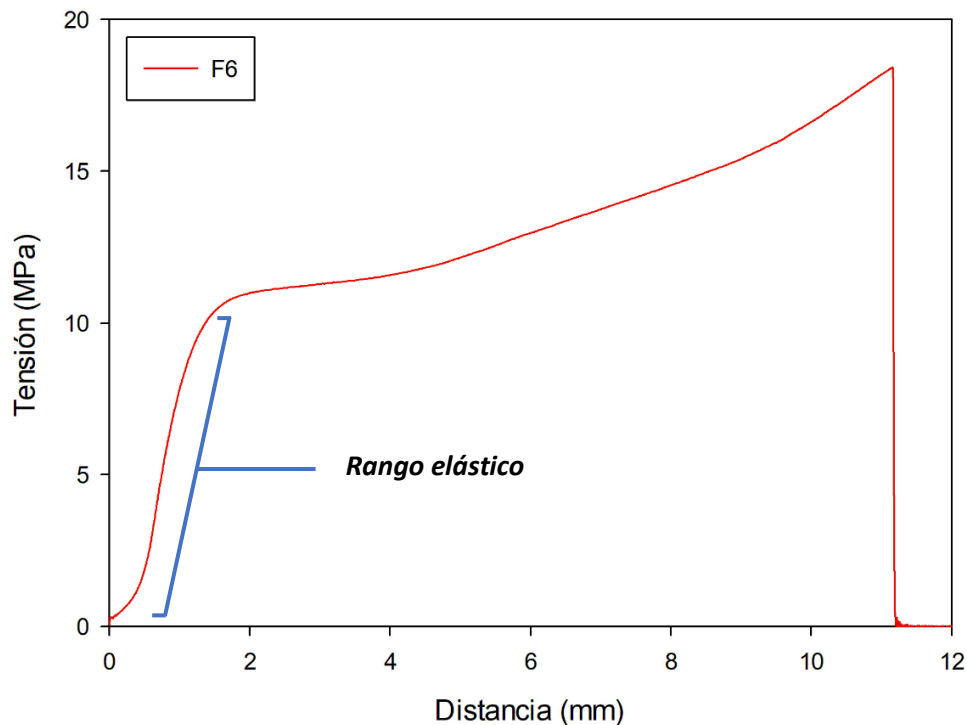


Figura 3.22 Curva de Deformación (en distancia) /Tensión de la película **F6** (NPs de **M3** a concentración de 0.5%)

Los datos de las curvas de tensión-deformación también proporcionaron la Resistencia a la Tracción (TS), que de igual manera en la Tabla 3.2 se muestran los valores de este parámetro. En la comparación de todas las películas se distingue el resultado de

la incorporación del TiO₂ a estas, así como el efecto de la variación de la concentración de las NPs. El valor de TS de la película control **C** fue de 20 ± 2 MPa, semejándose al valor obtenido por Volpe *et al.*, (2017), ellos reportaron un valor de TS de 19 ± 2 MPa para una película formada por caseinato de sodio y quitosano en la proporción 1:1.

El máximo valor de TS se presenta a 24.06 MPa también en la muestra **F7**, mientras que el mínimo está en **F4** con 13.25 MPa. La película control y la película T, presentan valores de TS cercanos, sin embargo, existen cambios muy notables con las películas con NPs silanizadas, esto atribuido a causa del agente de acoplamiento en las superficies del TiO₂.

Tabla 3.2 Propiedades mecánicas de las películas de quitosano-almidón

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la Tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)
C	333.7	20.2673333	29
T	348.13333	20.7635333	37
F1	67.1	14.8715333	71
F2	253.13333	15.2517667	32
F3	237.96667	18.0603667	45
F4	215	13.2528667	41
F5	180.4	18.3686667	43
F6	236.6	22.3513333	54
F7	428.33333	24.0598333	36
F8	373.2	16.5497667	18

El estudio realizado por Sreekumar *et al.*, (2012), proporcionó un valor de TS de 15.3 ± 0.4 MPa a 1% en peso de TiO₂, sin embargo, la película que fabricaron fue de almidón con alcohol polivinilo, mientras que Jiang *et al.*, (2016) obtuvieron una mejora

de TS de 8.8 a 15 MPa en películas de almidón de guisante cuando incorporaron nanopartículas de almidón de papa.

Para el cálculo del Alargamiento a la Rotura, o porcentaje de Elongación (%E) se utilizó la ecuación 3.2, con los datos proporcionados de las curvas de tensión-deformación, ésta última en unidades de distancia.

$$\%E = \left[\frac{L - L_0}{L_0} \right] 100 \quad (3.2)$$

Donde L es la distancia final que el material alcanzó antes de la rotura y L_0 la distancia inicial. Mientras más rígido sea un material (módulo de Young más alto) menos elasticidad tendrá, es decir, menos se elongará.

F1 fue la película que alcanzó un mayor alargamiento antes de la ruptura con un valor aproximado al 71% de su tamaño original. Las películas con NPs funcionalizadas de **F1** hasta **F6** presentaron un cambio notable por la influencia de los grupos funcionales del APTES en el TiO_2 funcionalizado, ya que mejoraron su flexibilidad respecto a la película control **C** (tuvieron mayor elongación).

En comparación con la película **T**, de igual manera, superaron el %E de ésta (a excepción de **F2**) debido a que su rigidez (módulo E) más alto que las películas mencionadas. Finalmente, **F7** tuvo una elongación muy similar a la película **T**, pero el cambio brusco de utilizar 0.1% de NPs de TiO_2 sin tratamiento de silanización, ocasionó que las curvas de tensión deformación tuvieran un comportamiento diferente en las zonas elásticas y plásticas de las películas, lo cual arrojó valores mayores de del gradiente del cálculo de E y su TS, y mientras que para **F8** los valores de %E fueron relativamente pobres (y los más bajos) esto debido a que en el momento de los ensayos de tracción, la película no era lo suficientemente elástica para elongar, ocasionando una ruptura de manera más inmediata que otras.

3.4 Degradación Fotocatalítica

La degradación fotocatalítica o también foto-oxidación se realizó a las películas durante 1,008 horas. Los análisis por FTIR realizados a las muestras en el tiempo inicial (antes de la radiación ultravioleta) son mostrados en la Figura 3.23a, mientras que los espectros de la Figura 3.23b pertenecen a las mismas muestras 168 h después de haber iniciado la radiación. En ellas se logra apreciar de manera significativa los cambios producidos por la luz de la lámpara ultravioleta, ya que ambas figuras presentan una escala en transmitancia diferente al existir un decremento en la intensidad de los picos como se menciona a continuación.

Primeramente, la intensidad de la banda ocasionada por el grupo hidroxilo (-OH) en 3680 a 2999 cm^{-1} disminuyó debido a la pérdida de humedad en las muestras por la exposición de la luz UV, así como también las intensidades de los demás picos, y se atribuyó al rompimiento parcial de los enlaces de hidrógenos intermoleculares e intramoleculares, como fue reportado por Bajer y Kaczmarek (2010). En el número de onda aproximado a 3740 cm^{-1} surgieron picos en las muestras con TiO_2 , atribuido también al grupo -OH (Almazan-Sánchez *et al.*, 2015).

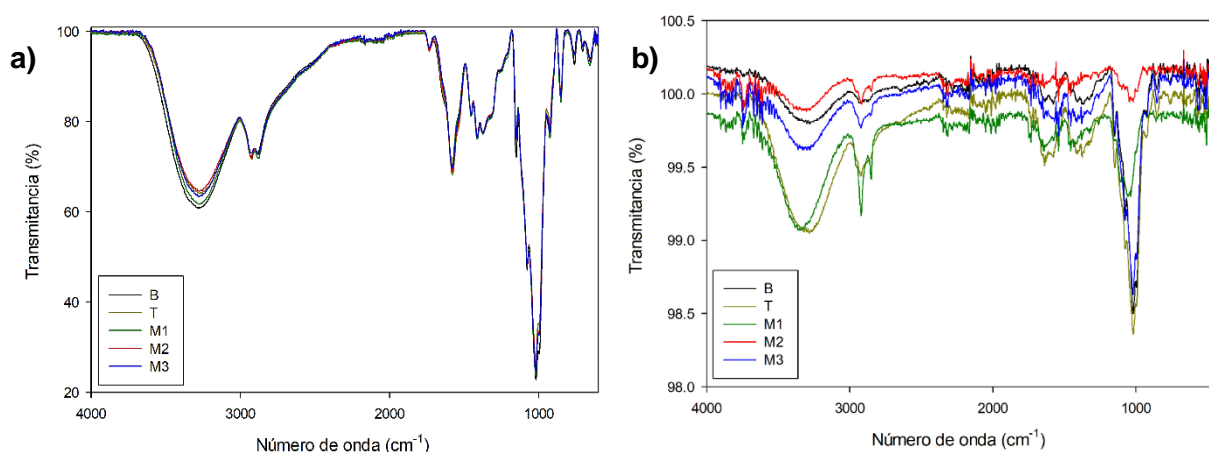


Figura 3.23 Espectros infrarrojos de las películas a) antes de la radiación y b) después de 168 h.

Los procesos de foto-oxidación de especies poliméricas como el quitosano conduce a la formación de grupos hidroxilo y carbonilo (en 3740 cm^{-1} y en 1730 cm^{-1} respectivamente) en la superficie de la película.

La formación de tales grupos polares inducidas por la luz UV es identificada por el aumento y/o disminución de la relación entre los picos característicos de los enlaces glucosídicos y aminos (Praxedes *et al.*, 2012).

En la Figura 3.24a los espectros de las muestras han recibido la radiación por 408 h y describen un patrón similar al tiempo de 168 h, pero los picos y las bandas en menor intensidad, además de que los grupos amino en 1580 cm^{-1} y el grupo C=O en 1730 cm^{-1} (carbonilo) cambiaron a números de onda más altos (1650 cm^{-1} y 1750 cm^{-1}) debido a que los puentes de hidrógeno formados entre los polímeros sufrieron rupturas, lo que puede reducir la cristalinidad de los polímeros (Bajer y Kaczmarek, 2010).

Por otra parte, al tiempo de 696 h de exposición a luz UV, los picos y bandas en los espectros tienden a presentar más “ruido”, así como también disminuyen la transmitancia de éstos, este comportamiento se aprecia en la Figura 3.24b.

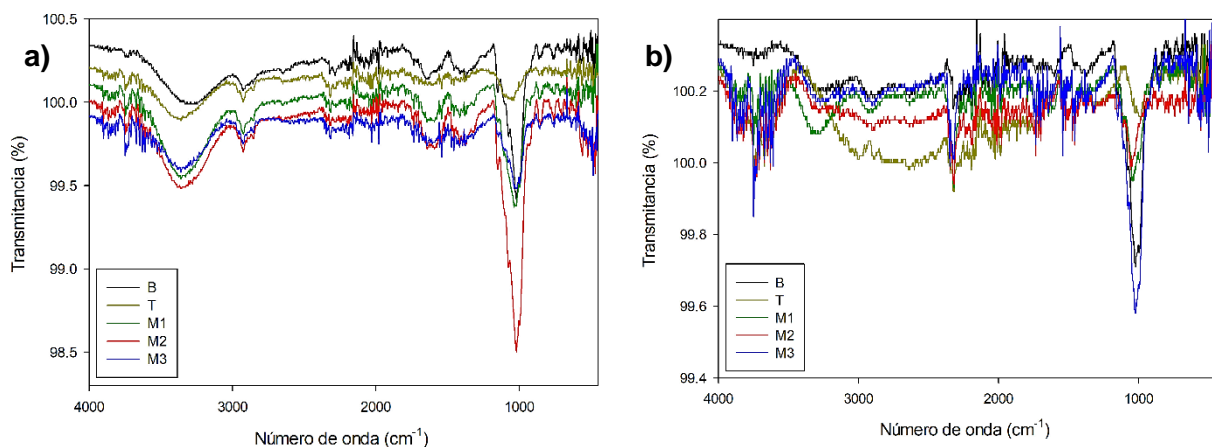


Figura 3.24 Espectros infrarrojos de las películas a) 408 horas y b) después de 696 horas de radiación UV

Cabe resaltar que los espectros de las muestras con TiO_2 son las que presentaron mayor deformación de bandas que la película sin nanopartículas, la luz ultravioleta produce la descomposición del quitosano y el almidón, sin embargo, el TiO_2 aumenta la velocidad de degradación de enlaces por puente de hidrógeno por su actividad fotocatalítica.

La Figura 3.25 muestra el comportamiento de los espectros a las 744 h y a la hora final de la radiación (1008 h). En ellas, las bandas de agua han aumentado debido al contacto de la humedad relativa con las muestras. Con estos análisis se comprueba los efectos que la radiación tiene sobre los polímeros, resaltando el incremento en la foto-oxidación de los compuestos orgánicos al introducirse nanopartículas de TiO_2 .

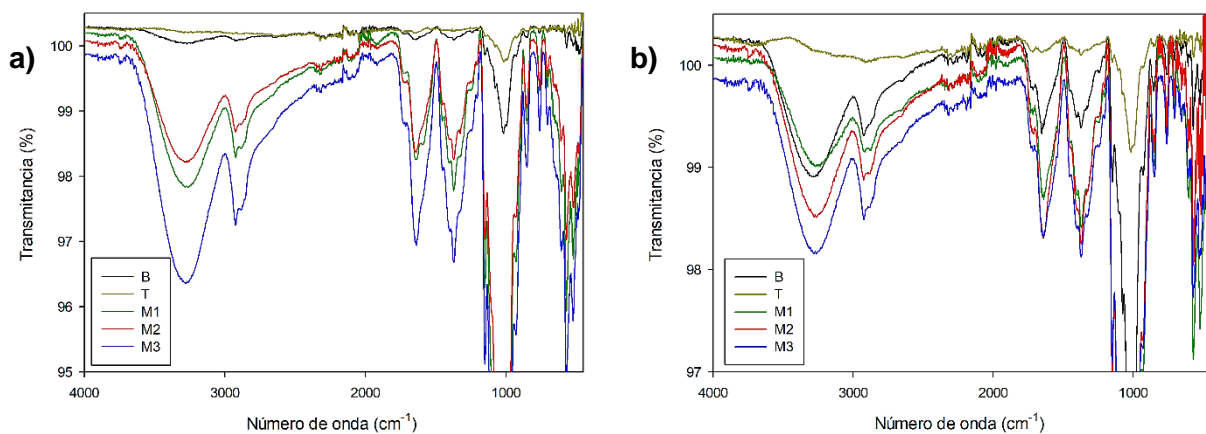


Figura 3.25 Espectros infrarrojos de las películas a) 744 horas y b) después de 1008 horas de radiación UV

CONCLUSIONES
Y
RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- En esta investigación el problema de la inestabilidad del TiO_2 logró mejorarse mediante un proceso que excluye el uso de sustancias tóxicas a la salud y al medio ambiente.
- Se disminuyó la aglomeración y aumentó el tiempo de suspensión coloidal de las nanopartículas de TiO_2 gracias al proceso de funcionalización con el agente de acoplamiento 3-Aminopropiltriethoxisilano (APTES), evitando el uso de solventes agresivos para este proceso de silanización, además de que la proporción utilizada del APTES fue relativamente baja comparado con lo reportado en la literatura, comprobando de manera exitosa la dispersión del TiO_2 utilizando una ruta económica y verde.
- El proceso sol-gel para la elaboración de películas de quitosano-almidón es eficiente y económico. Los cambios producidos en las películas a causa de la adición de NPs fueron considerablemente notables, tanto para las propiedades fisicoquímicas como las morfológicas y mecánicas. Los componentes formadores de la matriz no sufrieron alteraciones significativas por la incorporación de los polvos de TiO_2 , el comportamiento diferente entre las muestras tratadas en un proceso de silanización y otro, se atribuyó a un recubrimiento parcial y/o mayor del agente de acoplamiento APTES y su capacidad para formar enlaces de puente de hidrógeno entre los componentes que constituyen las películas. El comportamiento elástico y de resistencia de las algunas muestras demostraron mejoras respecto a la película control.
- La exposición a la radiación UV de las películas comprobó la aceleración del efecto de foto-oxidación del TiO_2 en los constituyentes de la matriz polimérica, produciendo radicales libres.

RECOMENDACIONES

- Para futuras investigaciones se recomienda utilizar un material formador de película con una mejor barrera de humedad, o incluso realizar variaciones en las proporciones de la relación quitosano:almidón, para evitar que la película tuviera una gran captación de humedad del ambiente, y del mismo modo también considerar la humedad relativa de la ciudad donde se realiza la investigación y el impacto de la variación de este mismo parámetro debido a que la humedad relativa cambia conforme a zonas geográficas.
- En la realización del sol de quitosano sería más conveniente utilizar un instrumento de dispersión de alto rendimiento en lugar de agitación magnética, esto para reducir el tiempo de la incorporación del quitosano, así como también garantizar una mejor homogenización.
- Un aporte de valor científico sería realizar pruebas de permeabilidad de oxígeno, y de la misma manera considerar un análisis microbiológico para cuantificar las propiedades antimicrobianas del quitosano y del TiO_2 .
- La buena suspensión de TiO_2 en sistemas acuosos y llevados a un tratamiento de funcionalización por un método económico y verde, aumenta el panorama a futuras aplicaciones para este tipo de nanopartículas en diferentes ramas de la ciencia y las industrias diversas.

**REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmad, A., Razali, M. H., Mamat, M., Mehamod, F. S. B. y Amin, K. A. M. 2017. Adsorption of methyl orange by synthesized and functionalized-CNTs with 3-aminopropyltriethoxysilane loaded TiO₂ nanocomposites. *Chemosphere*. **108**:474-482.
- Aliofkhazraei, M. 2015. Handbook of Nanoparticles. Springer International Publishing Tehran, Iran.
- Almazan-Sánchez, P. T., Catañeda-Juárez, M., Martínez-Miranda, V., Solache-Ríos, M., Lugo-Lugo, V. y Linares-Hernández, I. 2015. Behavior of TOC and Color in the Presence of Iron-Modified Activated Carbon in Methyl Methacrylate Wastewater in Bath and Column Systems. *Water Air Soil Pollut* **226**(72):1-13
- Amiano, I., Olabarrieta, J., Vitorica, J. y Zorita, S. 2012. Acute toxicity of nanosized TiO₂ to *Daphnia magna* under UVA irradiation. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **31**: 2564–2566.
- Antonucci, J. M., Dickens, S. H., Fowler, B. O., Xu, H. H. K. y McDonough, W. G. 2005. Chemistry of Silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. **110**:541-558.
- Bajer, D. y Kaczmarek, H. 2010. Study of the influence OV UV radiation on biodegradable blends based on chitosan and starch. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*. **15**:17-24.
- Bautista, M. C., Rubio, J. y Oteo, J. L. 1991. El proceso de organofilización de vidrios para su aplicación en materiales compuestos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. **30**(2):81-91.
- Bourtoom, T. y Chinnan, M. S. 2008. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. *LWT-Food Science and Technology*. **41**:1633-1641.
- Bozzi, A., Yuranoza, T., Guasaquillo, I., Laub, D. y Kiwi, J. 2005. Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ at low temperatures under daylight

irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **174**:156-164.

- Brinker, C. J. y Scherer, G. W. 1990. SOL-GEL SCIENCE: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc. New York. USA.
- Cabrera, J., Paredes, C., Urday, E. y Santiago, J. 2007. Preparación y caracterización de películas de alcohol polivinílico conteniendo nanopartículas de TiO₂. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. **8**(4):323-332.
- Culler, S. R., Naviroj, S., Ishida, H. y Koenig, J. L. 1983. Analytical and Spectroscopic Investigation of the Interaction of CO₂ with Amine Functional Silane Coupling Agents on Glass Fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*. **96**(1):69-79.
- Daels, N., Radoicic, M., Radetic, M., Van-Hulle, S. W. H. y De-Clerck, K. 2014. Functionalization of electrospun polymer nanofibre membranes with TiO₂ nanoparticles in view of dissolved organic matter photodegradation. *Separation and Purification Technology*. **133**:282-290.
- Dalod, A. R. M., Henriksen, L., Grande, T. y Einarsrud, M. 2017. Functionalized TiO₂ nanoparticles by single-step hydrothermal synthesis: the role of the silane coupling agents. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. **8**:304-312.
- Daoud, W. A., Xin, J. H. y Zhang, Y. 2005. Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities. *Surface Science*, **599**:69-75.
- De Jaeger, R. y Gleria, M. 2007. Inorganic Polymers. Nova Science Publishers, New York, USA.
- Dias, A. B., Müller, C. M. O., Larotonda, F. D. S. y Laurindo, J. B. 2010. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*. **51**:213-219.
- Diebold, U. 2003. The Surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. **48**:53-229.
- Drioli, E. y Giorno L. 2016. Encyclopedia of Membranes. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG. Berlín, Alemania.

- Elnashar, M. M. 2010. Biopolymers. Sciyo, India.
- Farrokhpay, S. 2009. A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment. *Advances in Colloid and Interface Science*. **151**:24-32.
- Furuzono, T., Iwasaki, M., Yasuda, S., Korematsu, A., Yoshioka, T., Ito, S. y Kishida, A. 2003. Photoreactivity and cell adhesiveness of amino-group-modified titanium dioxide nano-particles on silicone substrate coated by covalent linkage. *Journal of materials science letters*. **22**:1737-1740.
- Galvis, J. A., Ramírez, H., Montes, J., Sánchez, L.C., Beltrán, J., Barrero, C. A., Morales, A. L., Gómez, J. F., Tirado-Mejía, L. y Osorio, J. 2009. Crecimiento y caracterización de películas delgadas de TiO₂ y Ti_{1-x}Fe_xO₂. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. **1**(3):975-983.
- Gradzik, B., El Fray, M. y Wiśniewska, E. 2011. Surface modification of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles for application in polymeric nanocomposites. *Science Technique*. **65**(7):621-626.
- Guerrero, V. H., J. Dávila, S. Galeas, P. Portón, N. Rosas, V. Sotomayor, C. Valdivieso. 2011. Nuevos Materiales: Aplicaciones Estructurales e Industriales. Imprefepp, Quito, Ecuador.
- Guzmán, A.M., Fernández, A. M., Franco, Y., Bautista, J.H. y Rodríguez-Páez, J.E. 2007. Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilcetona. *Revista Académica Colombiana de Ciencias*. **31**(121):529-536.
- Hernández-Cocoletzi, H., Águila-Almanza, E., Flores-Agustín, O., Viveros-Nava, E. L. y Ramos-Cassellis, E. 2009. Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*. **22**(3):57-60.
- Höhne, G. W., Hemminger, W. F., y Flammersheim, H. J. 2003. Differential Scanning Calorimetry. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Huang, S., Guild, B., Neethirajan, S., Therrien, P., Tak-Lim, L. y Warriner, K. 2016. Antimicrobial coatings for controlling *Listeria monocytogenes* based on polylactide modified with titanium dioxide and illuminated with UV-A. *Food Control* **30**:1-5.

- Jaksa, G., Stefane, B. y Kovac, J. 2014. Influence of different solvents on the morphology of APTMS-modified silicon surfaces. *Applied Surface Science*. **315**(1):516-522.
- Jiang, S., Chengzhen, L., Wang, X., Xiong, L. y Sun, Q. 2016. Physicochemical properties of starch nanocomposite films enhanced by self-assembled potato starch nanoparticles. *LWT-Food Science and Technology*. **69**:251-257.
- Kaufmann, E. N. 2003. Characterization of Materials. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Koparde, V. N. y Cummings, P. T. 2008. Phase Transformations during Sintering of Titania Nanoparticles. *American Chemical Society*. **2**(8):1620-1624.
- Kosegarten-Conde, C. E., y Jiménez-Mungía, M. T. 2012. Factores principales que intervienen en la estabilidad de una emulsión doble. *Temas selectos de Ingeniería de Alimentos*. **6**(2):1-18.
- Li, B., Zhang, Y., Yang, Y., Qui, W., Yang, X., Liu, B., Wang, Y. y Sun, G. 2016. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of chitosan/ TiO₂ nanocomposites against *Xanthomonas oryzae*. *Carbohydrate Polymers*. **152**:825-831.
- Lian, Z., Zhang, Y. y Zhao, Y. 2016. Nano-TiO₂ particles and high hydrostatic pressure treatment for improving functionality of polyvinyl alcohol and chitosan composite films and nano-TiO₂ migration from film matrix in food simulants. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. **33**:145-153.
- Liu, L., Mei, A., Liu, T., Jiang, P., Sheng, Y., Zhang, L. y Han, H. 2015. Fully printable mesoscopic perovskite solar cells with organic silane self-assembled monolayer. *Journal of the American Chemical Society*. **137**(5):1790-1793
- Ma, M., Zhang, Y., Yu, W. Shen, H., Zhang, H. y Gu, N. 2003. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. *Colloids and surfaces*. **212**:219-226.

- Maimone, A., Camero, S. y Blanco, S. 2015. Caracterización del óxido de titanio obtenido mediante tratamiento térmico y anodizado electroquímico. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*. **30(1)**:189-200.
- Majoul, N., Aouida, S. y Bessaïs, B. 2015 Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations. *Applied Surface Science*. **331**:388-391.
- Mallakpour, S. y Nikkhoo, E. 2013 Production and characterization of nanocomposites based on poly(amide-imide) containing 4,4'-methylenebis(3-chloro-2,6-diethylaniline) using nano-TiO₂ surface-coupled by 3-aminopropyltriethoxysilane. *Progress in Organic Coatings*. **76**:231-237.
- Mei, J., Yuan, Y., Wu, Y. y Li, Y. 2013. Characterization of edible starch-chitosan film and its application in the storage of Mongolian cheese. *International Journal of Biological Macromolecules*. **57**:17-21.
- Meroni, D., Lo Presti, L., Di Liberto, G., Ceotto, M., Acres, R. G., Prince, K. C., Bellani, R., Soliveri, G. y Ardizzone, S. 2017. A close look at the structure of the TiO₂-APTES interface in hybrid nanomaterials and its degradation pathway: An experimental and theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry C*. **121**:430-440.
- Mihailovic, D., Saponjic, Z., Radoicic, M., Radetic, T., Jovancic, P., Nedeljkovic, J. y Radetic, M. 2010. Functionalization of polyester fabrics with alginates and TiO₂ nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*. **79**. 526-532.
- Mohanty, A. K., Misra, M. y Hinrichsen, G. 2000. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering*. **276/277**:1-24.
- Moncada, E. 2007. Nanotecnología, aplicaciones en embalajes para alimentos y productos farmacéuticos. *VITAE, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica*. **14(2)**:114-120.
- Mosquera, E., Rosas, N., Debut, A. y Guerrero, V. H. 2015. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Dióxido de Titanio Obtenidas por el método Sol-Gel. *Revista Politécnica*. **36**:7-13.

- Nguyen, V. S., Rouxel, D. y Vincent, B. 2014. Dispersion of nanoparticles: From organic solvents to polymer solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*. **21**(1):149-153.
- Nieto, M. I., Rubio, J., Rodríguez, M. A. y Oteo, J. L. 1985. Tratamientos superficiales de vidrios y reacción con moléculas orgánicas. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. **24**(5):343-349.
- Ochoa, Y., Ortegón, Y. y Rodríguez-Páez, J. E. 2009. Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio de la presencia de AcacH en el sistema. Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos. **52**:29-40.
- Plueddemann, E. P. 1982. Silane Coupling Agents. Plenum Press, New York, USA.
- Praxedes, A. P. P., da Silva, A. J. C., da Silva, R. C., Lima, R. P. A., Tonholo, J., Ribeiro, A. S. y de Oliveira I. N. 2012. Effects of UV irradiation on the wettability of chitosan films containing dansyl derivatives. *Journal of Colloid and Interface Science*. **376**:255-261.
- Quintero, C. J., Falquera, V. y Muñoz, H. A. 2010. Películas y recubrimientos comestibles: importancia y tendencias recientes en la cadena hortofrutícola. *Revista Tumbaga*. **5**:93-118.
- Rodríguez, M. A., Rubio, J., Rubio, F., Liso, M. J. y Oteo, J. L. 2001. Reacción del γ -aminopropiltriethoxisilano (γ -APS) con partículas de pizarra. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. **40**(2):101-107.
- Sánchez, B., Cardona. A. I., Peral, J. y Litter, M. I. 2001. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Miguel A. Blesa. La Plata, Argentina.
- Sánchez-Aldana D., Contreras-Esquivel, J. C., Nevárez-Moorillón, G. V. y Aguilar, C. N. 2015. Caracterización de películas comestibles a base de extractos pécticos y aceite esencial de limón mexicano. *CyTA-Jurnal of Food*. **13**(1):17-25.
- Shadpour, M. y Nikkhoo, E. 2013. Production and characterization of nanocomposites based on poly(amide-imide) containing 4,4'-methylenebis(3-

- chloro-2,6—diethylaniline) using TiO₂ surface-coupled by 3-aminopropyltriethoxysilane. *Progress in Organic Coatings*. **76**:231-237.
- Shirakawa, M. A., John, V. M., Mocelin, A., Zilles, R., Toma, S. H., Araki, K., Toma, H. E., Thomaz, A. C. y Gaylarde, C. C. 2016. Effect of silver nanoparticle and TiO₂ coatings on biofilm formation on four types of modern glass. *International Biodeterioration and Biodegradation*. **108**:175-180.
 - Silva-Pereira, M. C., Teixeira, J. A., Pereira-Júnior, V. A. y Stefani, R. 2015. Chitosan/corn starch blend films with extract from *Brassica oleraceae* (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. *Food Science and Technology*. **61**:258-262.
 - Silverstein, R. M., Webster F. X., y Kiemle, D. J., 2005. Spectrometric Identification of organic compounds. John Wiley & Sons, Inc. United States of America.
 - Sodipo, B. K. y Aziz, A. A. 2014. A sonochemical approach to the direct Surface functionalization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with (3-aminopropyl)triethoxysilane. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. **5**:1472-1476.
 - Solís-Gómez, A., Neira-Velázquez, M. G., Morales, J., Sánchez-Castillo, M. A. y Pérez Elías. 2014. Improving stability of TiO₂ particles in water by RF-plasma polymerization of poly(acrylic acid) on the particle Surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **451**:66-74.
 - Sreekumar, P., Al-Harhi, M. A. y De, S. K. 2012. Reinforcement of starch/polyvinyl alcohol blend using nano-titanium oxide. *Journals of Composite Materials*. **46**(25):3181-3187.
 - Tiemi-Kimura, V., Satiyo-Miyasato, C., Pereira-Genesi, B., Lopes-Santos, P., Pedroso-Yoshida, C. M. y Ferreira-da Silva, C. 2016. *Polímeros*. **26**(2):168-175.
 - Tripathi, S., Mehrotra, P. K. y Dutta, P. K. 2009. Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan-PVA film for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. **45**:372-376.

- Vallejo-Montesinos, J., López-Martínez, J. C., Montejano-Carrizales, J. M., Pérez, E., Balcázar-Pérez, J., Almendárez-Pérez, A. y González-Calderon, J. A. 2017. Passivation of titanium oxide in polyethylene matrices using polyelectrolytes as titanium dioxide Surface coatings. *Mechanics, Materials Science & Engineering*. ISSN 2412-5954.
- Vargas-Urbano M. A., Ochoa-Muñoz, Y. H., Ortegón-Fernández, Y., Mosquera, P., Rodríguez-Páez, J. E. y Camargo-Amado, R. J. 2011. Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizada por métodos químicos. *Ingeniería y Desarrollo*. **29**(2):186-201.
- Volpe, S., Cavella, S., Masi, P. y Torrieri, E. 2017. Effect of solid concentration on structure and properties of chitosan-caseinate blend films. *Food Packaging and Shelf Life*. **13**:76-84
- Wang, S., Wen, S., Shen, M., Guo, R., Cao, X., Wang, J. y Shi, X. 2011. Aminopropyltriethoxysilane-mediated surface functionalization of hydroxyapatite nanoparticles: synthesis, characterization, and in vitro toxicity assay. *International Journal of Nanomedicine*. **6**:3449–3459.
- Weerachawanasak, P., Hutchings, G. J., Edwards, J. K., Kondrat, S. A., Miedziak, P. J., Prasertam, P. y Panpranot, J. 2014. Surface functionalized TiO₂ supported Pd catalysts for solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol. *Catalysis Today*. **250**:218-225.
- Xiao, G., Zhang, X., Zhang, W., Zhang, S., Su, H. y Tan, T. 2015. Visible-light-mediated synergistic photocatalytic antimicrobial effects and mechanism of Ag-nanoparticles@chitosan-TiO₂ organic-inorganic composites for water disinfection. *Applied Catalysis*. **170**:255-262.
- Xu, Y. X., Kim, K. M., Hanna, M. A. y Nag, D. 2005. Chitosan-starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*. **21**:185-192.
- Zanella, R. 2012. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano, Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Tecnologías*. **5**(1):69-81.

- Zhai, M., Zhao, L., Yoshi, F. y Kume, T. 2003. Study on antibacterial starch/chitosan blend film formed under the action of irradiation. *Carbohydrate Polymers*. **57**:83-88.