



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Nuevo León

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE NUEVO LEÓN

División de Estudios Profesionales



Trabajo de Titulación

Opción TI Titulación Integral por Tesis

Proyecto: “Degradación de pesticidas con membranas de fibras de biopolímeros funcionalizados con 4-Hidroxi-TEMPO”

EGRESADO (A):	Yessica Jazmin Segura Montes.
No. CONTROL:	19480671.
CARRERA:	Ingeniería Ambiental.
ASESOR DE TESIS:	Dr. José Luis Hernández García.
CO-ASESOR DE TESIS:	Dra. Gethzemani Mayeli Estrada Villegas.

Guadalupe, N.L.

Abril, 2024.

El presente proyecto se desarrolló en dos instancias, el laboratorio 2 de Síntesis Química del Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CIIT) del IT-Nuevo León bajo la dirección del Dr. José Luis Hernández García. El CIIT se encuentra enfocado en la investigación de tecnologías del ambiente y sustentabilidad, procesos industriales, y robótica y control.



Figura 1. Centro de Investigación e Innovación Tecnológica.

Y en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) unidad Monterrey con la Dra. Gethemani Mayeli Estrada Villegas. Es un centro público de investigación del sistema CONAHCYT, centrado en la investigación en los campos de la química, polímeros, materiales, biotecnológica, medio ambiente, recursos naturales y disciplinas afines.



Figura 2. Centro de Investigación en Química Aplicada.

Resumen.

En la presente investigación se desarrolló una propuesta amigable con el medio ambiente centrada en la generación de membranas compuestas por nanofibras de quitosano funcionalizado con la finalidad de remover y degradar contaminantes persistentes en el agua, en este caso un pesticida conocido como formetanato. La modificación química del quitosano se realizó mediante la incorporación de un agente oxidante, el 4-Hidroxi-TEMPO, lo cual se analizó empleando técnicas como FTIR-ATR, TGA y DSC, por las cuales se identificaron las alteraciones químicas realizadas a la molécula del polímero. La obtención de las membranas de nanofibras de quitosano modificado fueron obtenidas a través de la técnica de electrohilado, para lo cual se determinaron las condiciones adecuadas, variando parámetros como la concentración de polímero, mezclas poliméricas, configuración de electrohilado, distancia al colector y el voltaje aplicado. Las nanofibras fueron monitoreadas mediante microscopía óptica y caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para una visión detallada de su morfología y estructura interna.

Palabras clave: quitosano, membranas, electrohilado, 4-Hidroxi-TEMPO, degradación.

Dedicatoria.

A Dios, deseo expresar mi profundo agradecimiento por proporcionarme salud, paciencia y fuerza a lo largo de este viaje académico.

A mis padres, principalmente me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento por su incondicional apoyo y amor en cada paso de mi vida, por enseñarme a ser una persona de valores. Su esfuerzo, persistencia, sacrificios y dedicación en alcanzar sus sueños, son inspiración y aliento que llevaré conmigo toda la vida. Gracias por siempre confiar en mí y ser mis pilares inquebrantables, por siempre acompañarme e iluminarme en momentos de estrés y duda.

Al amor de mi vida, tu presencia ha sido una fuente inagotable de motivación, apoyo y amor. En cada día y noche difícil de estrés, tu amor y palabras sabias me han dado la calma, calidez y fuerza para seguir adelante y superar cualquier obstáculo.

A mis amados sobrinos, quienes me han enseñado mucho con sus infinitas preguntas, inocencia e inagotable energía. Gracias por su amor y por nunca dejarme sola en momentos de estudio aunque no pudiera jugar con ustedes. Espero que este trabajo les recuerde siempre que nunca debemos dejar de aprender y crecer.

A mis hermanas y cuñados, por sus palabras de apoyo y cariño. Gracias por siempre acompañarme, motivarme y enseñarme que todo esfuerzo vale la pena.

Este trabajo lo dedico especialmente a mis abuelitos Isabel y Manuel, que trascendieron a un mejor lugar del universo. Siempre vivirán en mi mente y corazón.

Con todo mi cariño y gratitud, este logro no es solo mío sino nuestro.

Yessica Jazmin Segura Montes.

Agradecimientos.

Expreso mi gratitud hacia el Instituto Tecnológico de Nuevo León y el Centro de Investigación en Química Aplicada, por brindarme el acceso a las instalaciones, materiales y equipos necesarios para llevar a cabo el desarrollo del presente proyecto.

Dr. José Luis, le agradezco por su valioso apoyo, orientación y depositar su confianza en mí en este proyecto de investigación. Su dedicación y experiencia han sido fundamentales para el desarrollo del proyecto. Gracias por su paciencia, sabiduría y disposición para compartirme su conocimiento. Su trayectoria y persistencia para alcanzar sus objetivos, son una fuente de inspiración en mí.

Dra. Mayeli, gracias por orientarme, apoyarme y compartirme su conocimiento durante este proceso, su claridad y disposición para responder mis dudas, han sido importantes para mi desarrollo académico. Aprecio la oportunidad de haber trabajado con alguien tan admirable como usted.

Agradezco a mis compañeras de laboratorio Ceci, Andrea, Dania y Génesis por enseñarme pacientemente a trabajar en laboratorio, responder mis infinitas dudas, y hacer más divertido este proceso de investigación.

En especial agradezco a Ceci, Dr. José Luis, Dra. Mayeli, Dania y Chuy por ayudarme a trasladarme al PIIT durante el desarrollo de este proyecto.

Índice

1. Introducción.....	8
2. Planteamiento del problema.....	12
3. Hipótesis y Objetivos.....	13
3.1 Hipótesis.....	13
3.2 Objetivo General.....	13
3.3 Objetivos Específicos.....	13
4. Justificación.....	14
5. Marco teórico.....	16
5.1 Problemática agroalimentaria.....	16
5.2 Plaguicidas.....	16
5.2.1 Efectos adversos en el medio ambiente y la salud humana.....	18
5.2.2 Situación actual en México.....	19
5.2.3 Formetanato.....	20
5.3 El agua.....	20
5.3.1 Escasez del agua.....	22
5.4 Procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de agua.....	23
5. 4.1 Clasificación de los PAO.....	24
5.5 TEMPO.....	25
5.6 Adsorción.....	26
5.7 Quitosano.....	28
5.8 PLA.....	30
5.9 Electrohilado.....	31
5.9.1 Parámetros de la solución.....	33
5.9.2 Parámetros de proceso.....	34
5.9.3 Parámetros ambientales.....	34
5.9.4 Aplicaciones.....	35
5.10 Técnicas de caracterización.....	37
5.10.1 Espectrometría de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR).....	37
5.10.2 Espectrometría UV-visible.....	38
5.10.3 Microscopio Electrónico de Barrido.....	39

6. Antecedentes.	41
6.1 4-Hidroxi-TEMPO.	41
6.2 Modificaciones al quitosano para la oxidación de contaminantes.	44
6.3 Electrohilado de quitosano.	47
7. Metodología.	50
7.1 Electrohilado de nanofibras de quitosano.	50
7.1.1 Generalidades.	50
7.1.2 Nanofibras de quitosano/PLA.	50
7.2 Modificación de quitosano con 4-Hidroxi-TEMPO.	52
7.2.1 Generalidades.	52
7.2.2 Modificación de quitosano con 4-Hidroxi-TEMPO.	52
7.3 Electrohilado de nanofibras de quitosano modificado.	55
7.4 Evaluación de nanofibras de quitosano modificado en la degradación de formetionato.	56
7.4.1 Generalidades.	56
7.4.2 Evaluación de las membranas.	56
8. Discusión de Resultados.	57
8.1 Electrohilado de quitosano.	57
8.2 Modificación de quitosano con 4-Hidroxi-TEMPO.	64
8.3 Nanofibras de membrana modificada.	72
8.4 Evaluación de la membrana modificada en la degradación de formetionato.	74
9. Conclusión.	78
10. Bibliografía.	79
11. Anexos.	89
Anexo 1. Operación y controles del equipo de electrospinning: CE NanoSpinner Inovenso NS24.	89
Anexo 2. Participación en LatinxChem.	95
Anexo 3. Logros durante formación como ingeniera.	97

Índice de Figuras.

Figura 1. Centro de Investigación e Innovación Tecnológica.....	2
Figura 2. Centro de Investigación en Química Aplicada.	2
Figura 3. Distribución de agua dulce en el planeta. ¹⁹	21
Figura 4. Regiones hidrológico-administrativas de México. ²⁰	22
Figura 5 Adsorción.	27
Figura 6 Esquema del equipo de electrohilado	32
Figura 7. Configuración típica de un espectrofotómetro FTIR. ⁵⁰	38
Figura 8 Esquema general de un espectrofotómetro UV-Vis.	39
Figura 9. Interacción del haz de electrones con la muestra.	40
Figura 10. Oxidación verde de As (III) a as (V) empleando un sistema de esporas Bacillus - TEMPO.	43
Figura 11. Oxidación de contaminantes por Mn(VII) y mediadores redox de TEMPO.	43
Figura 12. Equipo de electrohilado.	51
Figura 12. Metodología de quitosano modificado.	54
Figura 14. Espectro FTIR-ATR de fibras de quitosano/PEO.	58
Figura 15. Micrografía SEM e histograma del diámetro de fibra de quitosano/PLA.	61
Figura 16. Espectro FTIR-ATR de las fibras de quitosano/PLA.	62
Figura 17. Espectro FTIR-ATR de quitosano y fibras de quitosano-PLA.	63
Figura 18. Espectro FTIR-ATR de PLA y fibras de quitosano-PLA.	63
Figura 19. Espectro FTIR-ATR de la reacción 15.	67
Figura 20. Metodología 2 de quitosano modificado.	69
Figura 24. Espectros FTIR-ATR de nanofibras de quitosano modificado-quitosano-PLA, y quitosano modificado.	72
Figura 25. Espectros FTIR-ATR de nanofibras de quitosano modificado-quitosano-PLA, y quitosano-PLA.	73
Figura 26 Curva de calibración de formetinato.	74
Figura 27 Cinéticas de degradación de formetinato.	76
Figura 28 Porcentajes de degradación de formetinato.	77
Figura 29. Espectros UV-Vis de degradación de formetinato.	77

Índice de Esquemas.

Esquema 1. Formetinato.....	20
Esquema 2. TEMPO y algunos de sus derivados.....	26
Esquema 3. Quitina y quitosano.....	29
Esquema 4. Síntesis de PLA.....	31
Esquema 5. Oxidación de alcoholes con 4-Hidroxi-TEMPO.....	41
Esquema 6. Síntesis Oxidativa con 4-Hidroxi-TEMPO como catalizador.....	41
Esquema 7. TEMPO soportado por TAP.....	42
Esquema 8. Oxidación aeróbica de alcoholes a carbonilos.....	42
Esquema 9. Oxidación catalítica y selectiva de TEMPO.....	42
Esquema 10. Síntesis del quitosano fotosensible.....	44
Esquema 11. Reacción entre quitosano y naftilo.....	45
Esquema 12 Síntesis de ferroceno-quitosano.....	46
Esquema 13. Acoplamiento 4-Hidroxi-TEMPO y trifosgeno.....	52
Esquema 14. Modificación de quitosano con 4-Hidroxi-TEMPO.....	53
Esquema 15. Metodología 2 de la modificación de quitosano con 4-Hidroxi-TEMPO.....	68

Índice de Tablas.

Tabla 1. Potenciales de estándar de oxidación de algunos oxidantes químicos ²⁴	24
Tabla 2 Clasificación general de los procesos avanzados de oxidación ²⁴	25
Tabla 3. Electrohilado de quitosano para diversas aplicaciones.....	49
Tabla 4. Condiciones de electrohilado de quitosano 10%/PLA 3.5%.....	51
Tabla 5. Condiciones de electrohilado de quitosano-quitosano modificado (25%:75)10% /PLA 3.5%.....	55
Tabla 6. Condiciones de electrohilado núcleo-cubierta de PEO/quitosano.....	57
Tabla 7. Factores y niveles del DOE Taguchi.....	59
Tabla 8. Diseño de experimentos Taguchi.....	60
Tabla 9. Condiciones de reacción primera etapa en la modificación al quitosano.....	65
Tabla 10. Variables de reacción en la etapa dos del quitosano modificado.....	66
Tabla 11. Condiciones de reacción metodología 2.....	68
Tabla 12. Cinéticas de degradación de formetinato evaluadas.....	75

1. Introducción.

A lo largo de la evolución de la humanidad, se han realizado innovaciones en productos y tecnología que proporcionan beneficios, y mejoran la eficiencia de distintas actividades o sectores, sin embargo, estos han traído consigo efectos en la naturaleza y sus ecosistemas, perturbando el equilibrio ecológico.

La contaminación del medio ambiente es un efecto inherente de las actividades humanas e incluso, en algunos casos, de la misma naturaleza, como el asociado a erupciones volcánicas y la erosión de las rocas. No obstante, desde hace algunas décadas se ha convertido en una problemática global, debido al crecimiento poblacional, el cual ha impulsado la producción masiva de productos, servicios y alimentos para satisfacer las necesidades, conduciendo a la extracción inmoderada de recursos naturales, la generación de residuos y por consiguiente la degradación de los ecosistemas, y sus recursos bióticos y abióticos. Los efectos más severos en la naturaleza tienen lugar cuando la cantidad de sustancias contaminantes sobrepasa la capacidad que tienen los ecosistemas para degradarlas.

La problemática global es parte de lo que se denomina como Antropoceno, es un término utilizado para designar la época donde las actividades del ser humano comenzaron a generar cambios biológicos y geofísicos a escala mundial, por factores como el uso de combustibles fósiles, deforestación, la demanda del recurso hídrico y la explotación de recursos marinos. También es definido como las repercusiones en el clima y la biodiversidad por la rápida acumulación de gases de efecto invernadero y los daños por la sobreexplotación de recursos naturales.¹

Las actividades antropogénicas con mayor impacto ambiental son las relacionadas a la producción de energía, la explotación de combustibles fósiles, la industria en general y la agricultura. Estos sectores generan emisiones de gases de efecto invernadero que contribuyen al calentamiento global, emiten contaminantes dañinos, producen residuos

peligrosos y emplean sustancias químicas tóxicas. Esto resulta en afectaciones a la biodiversidad y la degradación de la calidad de agua, aire, suelo y la salud humana.

El agua es deteriorada por una gran variedad de contaminantes con diferentes propiedades fisicoquímicas y perfiles toxicológicos, entre ellos químicos empleados en actividades humanas, contaminantes geogénicos y compuestos persistentes. Los contaminantes más relevantes que afectan al recurso involucran metales pesados, metaloides, pesticidas, biocidas, productos farmacéuticos y otros compuestos orgánicos e inorgánicos emergentes. ²

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, la agricultura es una amenaza para el recurso hídrico, debido a que lo contaminan mediante plaguicidas, nitratos, oligoelementos metálicos y contaminantes emergentes. Por el momento, no podemos eliminar el uso de plaguicidas en agricultura, ya que son necesarios para cubrir la demanda actual de alimentos en nuestro país, lo que si podemos hacer es innovar en soluciones concretas que coadyuven a un uso responsable y amigable con nuestro entorno.

En respuesta a esta problemática, este trabajo muestra un proceso amigable en la protección del recurso hídrico, mediante la remoción y degradación de un pesticida en el agua.

2. Planteamiento del problema.

La calidad del agua se ve comprometida por la contaminación de plaguicidas, genera consecuencias perjudiciales a los ecosistemas y a la salud humana. La compleja remoción de los mismos en el agua es difícil, puesto que se requiere de tratamientos costosos. Se estima que el 64% de las tierras agrícolas mundiales presentan riesgos de contaminación por ingredientes activos de plaguicidas, de las cuales el 31% exhibe un alto riesgo de contaminación, mismas que se encuentran en regiones con gran biodiversidad, escasez de agua e ingresos bajos. ³ Se han reportado efectos drásticos por pesticidas en especies no objetivo, dado que los mecanismos de acción carecen de especificidad hacia una especie en particular, esto conduce a la reducción de biodiversidad tanto en entornos terrestres como acuáticos ⁴. Cabe mencionar que las repercusiones a la salud son notables, cada año 385 millones de personas enferman por intoxicación con pesticidas, ya sea por exposición en el campo y bosques, o por la ingestión de alimentos y agua contaminados. ⁵

3. Hipótesis y Objetivos.

3.1 Hipótesis.

Las membranas elaboradas con nanofibras de quitosano modificado con 4-Hidroxi-TEMPO tienen la capacidad de remover y degradar formetato presente en agua.

3.2 Objetivo General.

Desarrollar membranas a base de biopolímeros funcionalizados con 4-hidroxi-TEMPO para la degradación de pesticidas en el agua.

3.3 Objetivos Específicos.

- Desarrollar la metodología adecuada para funcionalizar quitosano con 4-hidroxi-TEMPO.
- Evaluar la viabilidad para generar membranas con quitosano funcionalizado a través de la técnica de electrohilado.
- Evaluar los biocompositos generados en procesos de degradación de pesticidas.
- Caracterizar los materiales generados mediante diferentes técnicas de análisis.

4. Justificación.

El aumento de la población mundial, la creciente necesidad alimentaria y los recientes hábitos de consumo han provocado la búsqueda de extender las zonas agropecuarias, nuevas formas de producción e insumos para mejorar los rendimientos de los cultivos. Estudios informan que las plagas agrícolas reducen el rendimiento productivo, aumentan los costos para el control, reducen el valor económico del cultivo y dañan la calidad del mismo, una de las formas más utilizadas que la humanidad desarrolló para mejorar el rendimiento de los cultivos es la aplicación de pesticidas.⁶

Anteriormente, el control de plagas era manejado a través de sistemas de producción en milpa, rotación de cultivos y el descanso de la tierra (para recuperar nutrientes). A inicios del siglo XX se reportó el incremento de la producción de plaguicidas orgánicos sintéticos como parte del desarrollo de la industria petrolera y la explosión demográfica.⁷ A causa de ello, de 1990 a 2018 la FAO registró un aumento en el consumo mundial de plaguicidas del 79%, pasando de 2.3 a 4.1 millones de toneladas, los principales contribuyentes a esta suma fueron China (43%) y Estados Unidos (10%). En ese mismo periodo, en México se duplicó el consumo de plaguicidas de 26.6 a 53.1 millones de toneladas.⁸

Si bien los plaguicidas tienen impactos positivos también conllevan impactos negativos que no solo afectan al sitio en donde se utilizan, afectando así temporal o permanentemente a recursos como el suelo, agua y aire, y por consiguiente la biodiversidad y la salud humana.

Derivado de las problemáticas que traen consigo el uso de pesticidas, se han investigado y desarrollado tratamientos para la degradación de contaminantes del agua, como los procesos de oxidación avanzados (POAs), los cuales son procesos fisicoquímicos que involucran la generación y uso de radicales libres para la oxidación de contaminantes en el agua, o procesos de oxidación química clásica, transformando los plaguicidas en compuestos menos perjudiciales para el medio ambiente.

Con base a lo anterior, en este trabajo se pretende soportar el agente radicalario 4-hidroxi-TEMPO en la estructura de un polímero natural como el quitosano con la finalidad de

producir membranas por la técnica de electrohilado, con el objetivo de emplearlas en procesos de degradación de pesticidas presentes en el agua, mediante la generación de radicales libres en presencia de agentes oxidantes amigables con el ambiente, como lo son NaClO y NaH_2PO_4 . Con este trabajo buscamos generar una metodología para remover contaminantes de manera eficaz y responsable ambientalmente.

5. Marco teórico.

5.1 Problemática agroalimentaria.

Actualmente el crecimiento de la población ha incrementado exponencialmente trayendo como consecuencia un aumento gradual en la producción de alimentos, productos y servicios básicos para solventar las necesidades humanas. La Organización de las Naciones Unidas estima que la población mundial aumentó a 8,000 millones de personas para el año 2022, y sus últimas proyecciones indican que el número de habitantes incrementará a aproximadamente 8,500 millones en el 2030 y 9,700 millones en 2050. ⁹ Por otro lado, en México se registró en el Censo de Población y Vivienda de 1950 una población de 25.8 millones y en el 2020 se reportaron alrededor de 126 millones de personas. Este último dato posiciona al país en el lugar 11 de las naciones más pobladas del mundo. ¹⁰

El aumento de la producción alimentaria en el mundo ha propiciado la expansión de los terrenos agrícolas y la búsqueda de estrategias que permitan una mayor producción y rendimiento de cultivos, en algunos casos amigables con el medio ambiente como la rotación de cultivos, y en otros casos contaminantes para la naturaleza como los pesticidas, fertilizantes y los organismos genéticamente modificados. En el período del 2002 al 2018, el uso de plaguicidas aumentó alrededor del 30% y el de fertilizantes inorgánicos incrementó un 23% para el nitrógeno, 13% fósforo y 56% potasio. ¹¹

5.2 Plaguicidas.

Los plaguicidas o pesticidas son cualquier sustancia o mezcla de sustancias (como compuestos activos, sustancias inertes de acompañamiento y disolventes) que permiten controlar las plagas presentes en los cultivos y los vectores que propagan enfermedades. Presentan beneficios como la reducción de la pérdida de cultivos, menor propagación de enfermedades transmitidas por vectores y aumento de la vida útil de los productos agrícolas. Estos compuestos se desarrollaron a finales del siglo XIX, y se extendieron alrededor del mundo luego de la segunda guerra mundial.

De acuerdo a su estructura química los plaguicidas se clasifican en:

- **Organoclorados.**

Empleados como insecticidas y herbicidas, se caracterizan por poseer una alta persistencia en el medio ambiente. Ejemplos: DDT, lindano, metoxiclor, atracina, aldrin, dieldrin y simazina.

- **Organofosforados.**

Utilizados como insecticidas, presentan una toxicidad más selectiva en comparación con los anteriores y presentan una menor persistencia en el medio ambiente. Repercute en el sistema nervioso muscular del insecto. Ejemplos: Paratión, malatión, metidatión, fenitrotión, clorpirifós, clorfenvinfós y diazinón.

- **Carbamatos.**

Son insecticidas domésticos y agrícolas, se caracterizan por ser menos tóxicos que los organofosforados y organoclorados. Su mecanismo de acción actúa sobre el sistema nervioso muscular del insecto. Ejemplos: formetanato, carbofurán, dimetoato, mobán, oxamil y propoxur.

- **Piretrinas y piretroides.**

Usados como insecticidas, se degradan en poco tiempo y presentan una escasa acumulación en los seres vivos. Actúan en el sistema nervioso central de los insectos. Ejemplo: cipermetrina y lambdacialotrina.

- **Triazinas y triazinonas.**

Derivados heterocíclicos del nitrógeno, generalmente utilizadas como herbicidas ya que intervienen en la fotosíntesis, además ocasionan fitotoxicidad en algunos cultivos. Ejemplos: simazina, propazina, atrazina y ciprazina.

- **Sustitutos de urea.**

Herbicidas compuestos a partir de la urea, relativamente persistentes. El mecanismo de acción es similar a las triazinas ya que actúa sobre la fotosíntesis. Ejemplo: diuron, linuron e isoproturon.

- **Uracilos.**

Herbicidas con mayor potencial que las triazinas y sustitutos de urea, pero con el mismo mecanismo de acción. Es difícil que se lixivien. Ejemplos: bromacil, terbacil y lenacil.

- **Hidroxibenzonitrilos.**

Herbicidas que inhiben la fotosíntesis. Ejemplo: bromoxinil.

- **Neocoticoides.**

Insecticidas neurotóxicos empleados en la agricultura y en campos de golf. Afecta a las células nerviosas, el sistema inmunológico, la memoria y fertilidad. No solo tiene efectos en plagas, también en polinizadores. Ejemplo: thiacloprid e imidacloprid.

- **Otros compuestos.**

Se han reportado derivados de tetroxocanos, benzotiazinonas, anilinas, derivados de azufre, mercurio y arsénico.

5.2.1 Efectos adversos en el medio ambiente y la salud humana.

La persistencia y el uso frecuente de los pesticidas puede ocasionar en el medio ambiente la contaminación de aguas superficiales y subterráneas a través de la persistencia del compuesto o la de sus productos de transformación, contaminando el suelo, los sedimentos y los mantos acuíferos. En consecuencia, pueden presentarse efectos adversos como la pérdida de la diversidad biológica (microorganismos, insectos, animales, especies vegetales, etc.), afectaciones al proceso de polinización y el control natural de plagas, la bioacumulación y biomagnificación de los residuos de los plaguicidas persistentes en los seres vivos. Así mismo, en el suelo se tienen impactos negativos en la fertilidad del suelo al intervenir en los procesos biológicos; y la desaparición de los organismos del suelo (bacterias, hongos y animales) que regulan el buen funcionamiento del mismo. En el aire es posible que los pesticidas se encuentren en forma de vapor como aerosoles o unidos a partículas sólidas, también están asociados a transformaciones químicas y fotoquímicas por la exposición a agentes oxidantes, a la luz solar y a otros reactivos, por lo que sus productos de transformación también contaminan al aire.¹²

Por otro lado, estas sustancias llegan al ser humano por medio de la biomagnificación en la cadena trófica, causada por la exposición de las especies vegetales y animales a los plaguicidas; y por la exposición prolongada que experimentan día a día los trabajadores del sector agropecuario. Los efectos de estos productos en la salud pueden ser moderados, graves o agudos de acuerdo al mecanismo de acción, las dosis de exposición y la susceptibilidad de cada persona. No obstante, se han reportado efectos como cáncer, efectos neurológicos, inmunitarios y reproductivos, además la exposición de mujeres en etapa gestacional y niños se ha asociado a leucemia en infantes.¹¹

5.2.2 Situación actual en México.

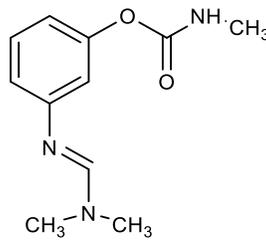
Actualmente se utilizan más de 1000 plaguicidas en el sector agrícola alrededor del mundo. El uso de pesticidas en México inició en la década de 1960 con la revolución verde. La regulación de estos compuestos fue hasta 1988 con la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Medio Ambiente (LGEEPA), donde se establecieron los criterios para prevenir la contaminación del agua (artículo 120) y suelo (artículo 134 y 135), así también la obligación de elaborar normas oficiales mexicanas en materia de plaguicidas (artículo 143) y la declinación a la importación de pesticidas que fueron prohibidos en los países de producción.

De acuerdo a estudios sobre el uso de plaguicidas en 22 estados de la república mexicana del periodo de 1980-2018, los cultivos en los que generalmente se aplicaron estas sustancias son los de maíz, chile, jitomate, caña de azúcar y sorgo. Además, se reportaron otros usos diferentes al sector agrícola como el florícola, hortícola, milpa, fumigación urbana y veterinario. Los plaguicidas más utilizados fueron principalmente paratión metílico, carbofurán, 2,4-D, cipermetrina, endosulfán, glifosato, paraquat, metamidofos, clorpirifos etil, monocrotofos, diazinón, lambda cyalotrina, dimetoato, atrazina, malatión, captan, imidacloprid, benomilo, formetanato, entre otros.¹³

Debido a la degradación ambiental y los efectos a la salud ocasionados por el uso de pesticidas, México se ha unido al Convenio de Estocolmo (sobre contaminantes orgánicos persistentes) en el 2003 y al Convenio de Rotterdam (sobre el procedimiento de consentimiento fundamentado previo aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objeto de comercio internacional) en 1998, con la finalidad de salvaguardar el medio ambiente y la salud humana ante el uso de plaguicidas. Con base a las recomendaciones de los convenios se ha establecido la prohibición de pesticidas tóxicos como el Azinfós-metilo, Captafol, Clordano, DDT, Endosulfán, Lindano, Alaclor, Aldicarb, Fosfamidón, Metilparatión, Carbofurano y Triclorfón.¹⁴ Además, se prevé que para el 2024 se prohibirá el uso de glifosato por daños a la salud e impactos ambientales, de acuerdo al decreto presidencial del 31 de diciembre del 2020 para prescindir del uso, adquisición, distribución e importación de glifosato y maíz transgénico.¹⁵

5.2.3 Formetanato.

El clorhidrato de formetanato o dicarzol (nombre comercial) es un insecticida, acaricida y tripticida perteneciente a la familia de los carbamatos, su nombre IUPAC es clorhidrato de 3-[(EZ)-dimetilaminometilenoamino]fenil metilcarbamato. Se comercializa en su forma de polvo color rojizo y es inodoro, en solución presenta una coloración rosa, con un pH de 4 (100 g/L a 20 °C) y una densidad de 600 kg/m³ a 20 °C.¹⁶



1)

Esquema 1. Formetanato.

El formetanato actúa por contacto e ingestión en larvas y adultos de las especies sensibles al pesticida, su mecanismo de acción afecta el sistema nervioso central, actúa por carbamilación reversible de la acetilcolinesterasa alterando funciones motoras.¹⁷

El movimiento del formetanato en el suelo es limitado, ya que se degrada con rapidez en terrenos sueltos y alcalinos, su vida media es menor a 1 mes.¹⁸

5.3 El agua.

El agua es un recurso fundamental para la vida, todos los ecosistemas dependen de su disponibilidad para mantener el equilibrio ecológico. En el caso de los seres humanos, la industria, agricultura, ganadería, energía y otras actividades económicas también dependen directamente de este recurso para un óptimo funcionamiento, y para sostener una adecuada calidad de vida para la población.

En el planeta existen aproximadamente 1,400 millones de km³ de agua, de los cuales el 2.5% representa agua dulce, que se encuentra en ríos, lagos, glaciares, mantos de hielo y acuíferos. El agua dulce que se encuentra en los glaciares y mantos de hielo corresponde a alrededor del 68.7%, el 97% de este recurso no puede utilizarse por su ubicación geográfica, ya que se ubica en la Antártica, el Ártico y en Groenlandia. El resto del agua dulce

permanece en el agua subterránea (30%), el permafrost (0.8%), y en el agua superficial y la atmósfera (0.4%).¹⁹

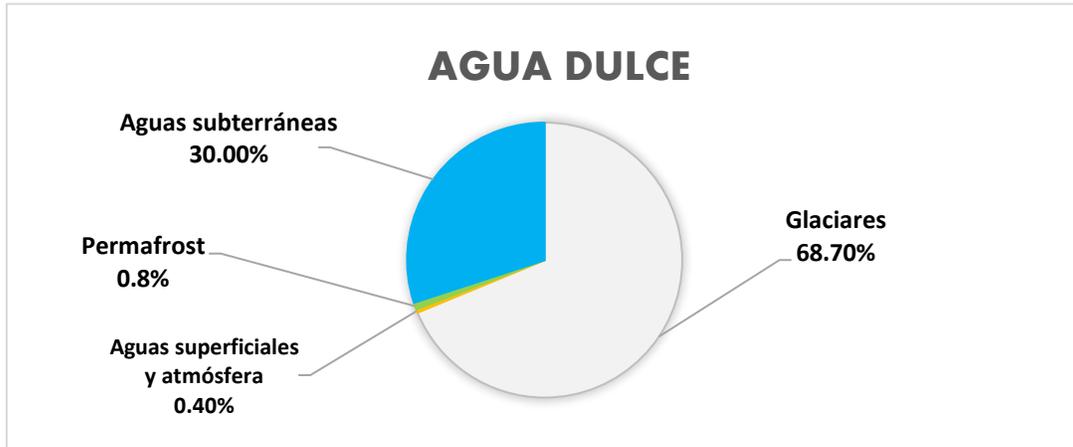


Figura 3. Distribución de agua dulce en el planeta.¹⁹

El agua disponible proviene principalmente de la precipitación, es aquella que circula por ríos y se deposita en cuerpos de agua, y la que se infiltra en los mantos acuíferos o se vacía en zonas marinas. México cuenta con una disponibilidad natural media de agua al año de 451.6 km³, el 80% corresponde al escurrimiento superficial nacional y el 20% de la recarga de los acuíferos. En comparación de países como Estados Unidos, Brasil y Canadá, México cuenta con una disponibilidad media nacional baja.

La Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) ha delimitado 13 regiones hidrológico-administrativas para una mejor gestión del agua disponible en México. Las regiones están agrupadas en función de características morfológicas, orográficas e hidrológicas.



Figura 4. Regiones hidrológico-administrativas de México. ²⁰

Del agua disponible en el país, 66.8 km³ (76%) del agua se concesionan para el sector agrícola, 12.6 km³ (14.4%) está destinada para abastecimiento público, 8.5 km³ (4.9%) se utiliza en la industria y 4.2 km³ (4.7%) para energía eléctrica. ¹⁹

5.3.1 Escasez del agua.

México es un territorio de clima árido y semiárido, donde las sequías son frecuentes, sin embargo, en los últimos años se han experimentado estrés hídrico, con sequías más recurrentes y extremas, por el aumento de la temperatura en la tierra, ocasionada por la creciente cantidad de gases de efecto invernadero que se liberan a la atmósfera. ²¹

La posibilidad de que el agua dulce circule en la naturaleza ha hecho pensar que es un recurso inacabable. El agua dulce se recircula continuamente a partir de la evaporación, el transporte mediante los vientos y la precipitación en forma de agua, nieve o hielo. ²²

La sobreexplotación de los mantos acuíferos, la inadecuada gestión de las concesiones y la falta de mantenimiento a la red de abastecimiento pública han aumentado la escasez del agua.

Además, el aumento de la población ha ocasionado un incremento en la demanda de agua a través de la producción de alimentos, productos y servicios. El ciclo hidrológico se altera significativamente si se considera que parte de la precipitación pluvial pasa por zonas pobladas donde se degrada por contaminantes atmosféricos, desechos orgánicos e inorgánicos, aguas residuales domésticas e industriales sin tratar, derrames de hidrocarburos, la escorrentía agrícola, entre otros, la cual arrastra estos contaminantes hasta cuerpos de agua, impactando así a los ecosistemas, y disminuyendo la disponibilidad de agua en ciertas regiones.

Junto con los sedimentos que aumentan día a día con el aumento de la erosión, los plaguicidas, fertilizantes, desechos industriales y detergentes llegan a las cuencas de agua en cantidades inimaginables. Los ríos aportan gran cantidad de contaminantes al mar, sin embargo, en el océano también se encuentran contaminantes, como derrames de petróleo crudo, restos químicos y biológicos de laboratorios y hospitales, depósitos de medicamentos y residuos radiactivos en cantidades y frecuencia desconocidas.²²

5.4 Procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de agua.

Las aguas residuales contienen una gran variedad de contaminantes que las hacen inadecuadas para la mayoría de usos, generalmente estas aguas son tratadas por métodos convencionales compuestos por un pretratamiento, un tratamiento primario y un tratamiento secundario, conformados por procesos de cribado, desarenado, floculación-coagulación, sedimentación, procesos biológicos, cloración, entre otros. Sin embargo, la actual degradación del agua con contaminantes emergentes, a niveles que los tratamientos convencionales no pueden remover de forma eficiente, requiere de métodos de tratamiento más intensivos que suelen aplicarse como un tratamiento terciario, los cuales han sido denominados procesos de oxidación avanzada (POA) o tecnologías de oxidación avanzada.

Las tecnologías de oxidación avanzada son una eficiente opción para la eliminación de sustancias tóxicas de naturaleza orgánica e inorgánica, además de metales y patógenos, cuando estos presentan una alta estabilidad química o una baja biodegradabilidad. Se ha reportado el uso de estas tecnologías en la remediación de suelos contaminados, aguas subterráneas o superficiales y sustancias que contaminan la atmósfera.²³

Los POAs consisten en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes, que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas. Entre estas transformaciones encontramos a los radicales libres, los cuales se pueden producir a través de fuentes fotoquímicas u otras formas de energía, y estos poseen una alta efectividad para degradar materia orgánica, en la tabla 1 se presentan los potenciales estándar de oxidación frente al electrodo de hidrogeno de algunos oxidantes químicos en un medio ácido a temperatura ambiente. Generalmente la descomposición de los contaminantes resulta en productos menos perjudiciales para el medio ambiente y más biodegradables, como el dióxido de carbono, agua y otros compuestos inorgánicos. ²⁴

Oxidantes químicos	E° (V)
Fluoruro (F ⁻)	3.03
Radical hidroxilo (OH [·])	2.8
Oxígeno molecular (O ₂)	2.42
Ozono (O ₃)	2.07
Péroxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	1.77
Permanganato de potasio (K ₂ MnO ₇)	1.67
Ácido hipobromoso (HBrO)	1.59
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1.5
Ácido hipocloroso (HClO)	1.49
Cloro (Cl ₂)	1.36
Bromo (Br ₂)	1.09

Tabla 1. Potenciales estándar de oxidación de algunos oxidantes químicos. ²⁴

5. 4.1 Clasificación de los PAO.

Existen diversas maneras de generar radicales libres, y con base a ello los procesos avanzados de oxidación se clasifican de la siguiente forma:

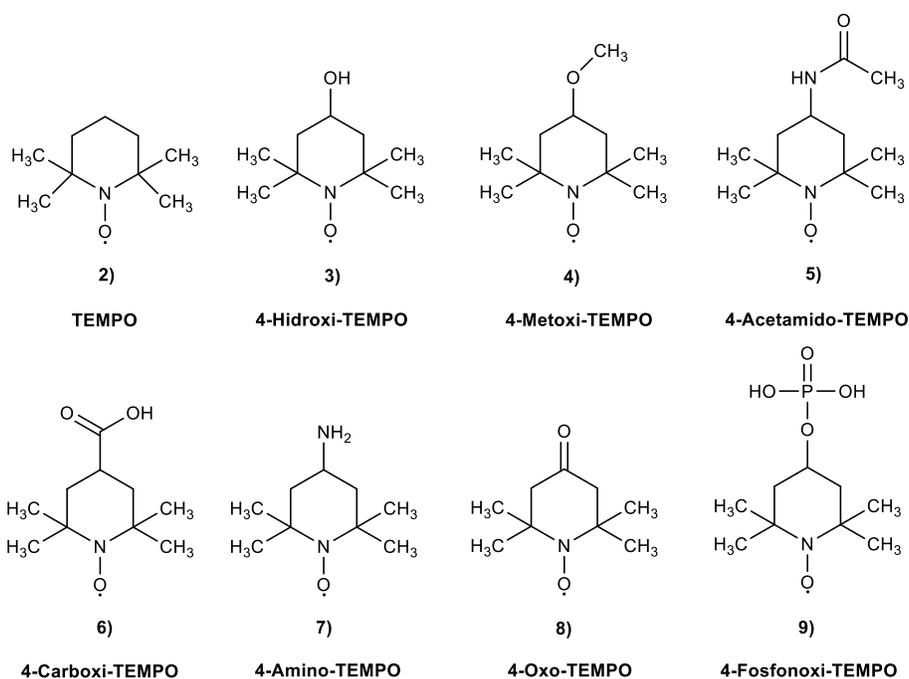
Proceso	Fuente de la energía externa	Proceso de Oxidación Avanzada
Procesos homogéneos	Sin aporte de energía externa.	Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)
		Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂) y (O ₃ /H ₂ O ₂ /OH ⁻)
		Oxidación con reactivo de Fenton (H ₂ O ₂ / Fe ²⁺)
	Energía de radiación ultravioleta (UV).	Radiación UV en presencia de ozono (O ₃ /UV)
		Radiación UV en presencia de peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂ /UV)
		Radiación UV en presencia de ozono y

		peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)
		Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)
	Energía de ultrasonido (US).	US y ozonización (O ₃ /US)
		US y peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂ /US)
		Sono-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /US)
	Energía electroquímica.	Oxidación electroquímica.
Oxidación anódica.		
Electro-Fenton.		
Procesos heterogéneos	Sin aporte de energía externa.	Ozonización catalítica (O ₃ /Catalizador).
	Energía de radiación ultravioleta.	Ozonización fotocatalítica (O ₃ /catalizador/UV)
		Fotocatálisis heterogénea (catalizador/UV)

Tabla 2 Clasificación general de los procesos avanzados de oxidación. ²⁴

5.5 TEMPO.

TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidil-1-oxilo; C₉H₁₈NO) fue descubierto por Lebedev y Kazarnovskii en 1960, este compuesto y sus derivados (**Esquema 2**) son radicales nitroxi estables con un potencial redox valioso. Se ha reportado su uso en la oxidación de alcoholes, aminas, sulfuros y compuestos organometálicos; así mismo, se emplea en la formación de enlaces C-C y C-N, y en la síntesis de productos naturales; en la química de polímeros se ha utilizado en la polimerización mediada por nitróxido para la obtención de polímeros con macromoléculas complejas; en la electroquímica se une el TEMPO a polímeros para el almacenamiento de energía con muy buenas propiedades; y en la medicina, el TEMPO actúa como antioxidante y como agente portador de fármacos.²⁵ El TEMPO es un producto costoso, la industria opta por emplear en sus procesos derivados de nitroxilo funcionalizados en la posición 4, como por ejemplo 4-hidroxi-TEMPO y 4-acetamido-TEMPO. ²⁶



Esquema 2. TEMPO y algunos de sus derivados.

Industrialmente en la producción de bisnoraldehído, precursor importante de esteroides como la progesterona y corticosteroides, el TEMPO ha sido empleado en la oxidación de bisnoralcohol para su obtención, este tipo de oxidaciones evita el uso de oxidantes a base de metales pesados, no produce emisiones nocivas para el medio ambiente y produce residuos acuosos no tóxicos y residuos de disolventes orgánicos recuperables. Además, fabricantes de químicos en Japón realizaron un proceso para la conversión de alcoholes a aldehídos y posteriormente a ácidos en presencia de TEMPO, NaClO₂ y NaOCl, de lo cual se obtuvieron rendimientos cuantitativos. De igual modo, a partir de este compuesto se han elaborado catalizadores heterogéneos oxidantes como la SiliaCat TEMPO, una encapsulación sol-gel en una matriz de sílice modificada orgánicamente, esta innovación se ha utilizado en diferentes procesos de producción de fármacos, fragancias y sabores.

5.6 Adsorción.

La adsorción es un proceso fisicoquímico en el cual una o varias sustancias (adsorbato) presente en una fase fluida, líquida o gas, es retenida en la superficie de un material sólido, denominado adsorbente.

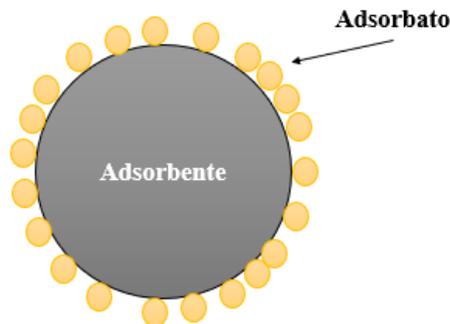


Figura 5 Adsorción.

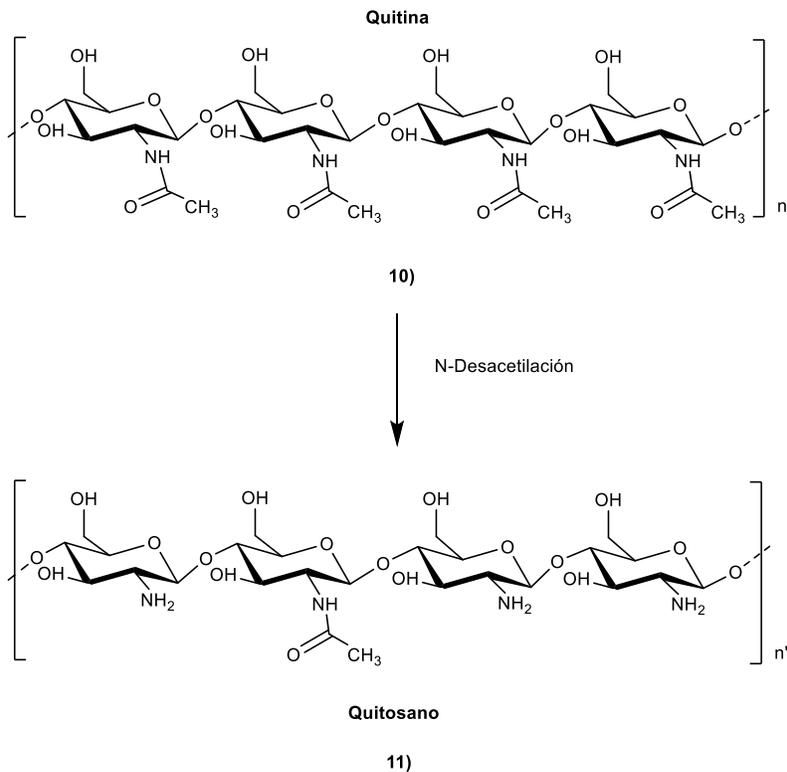
La adsorción en sólidos puede presentarse de forma física (fisorción) y química (quimisorción). En la fisorción, la adsorción se presenta por fuerzas intermoleculares relativamente débiles de Van de Waals, se caracteriza por experimentar una interacción débil por lo que es posible la desorción, es un proceso exotérmico en el que los calores liberados oscilan entre 5-40 KJ/mol, la molécula fisorbida mantiene su estructura ya que la energía liberada no es suficiente para romper sus enlaces; además, este fenómeno superficial se genera en multicapas, es decir, sobre una capa de moléculas pueden adsorberse otras. Por otro lado, en la quimisorción ocurre una reacción química entre la superficie del sólido, y las moléculas se mantienen unidas a la superficie a través de enlaces químicos. Este proceso es un proceso irreversible y se caracteriza por presentar interacciones más fuertes, las entalpías liberadas pueden ir desde 40-800 KJ/mol, se producen roturas y formación de enlaces químicos, es un proceso selectivo, y la adsorción se detiene cuando se ha quimisorbido una capa en la superficie, sin embargo, pueden llevarse a cabo fisorción sobre las capas superiores a la capa que experimentó quimisorción.²⁷

La adsorción tiene una gran variedad de aplicaciones, entre ellas la purificación de corrientes gaseosas contaminadas, tratamiento de aguas residuales contaminadas, remoción de colorantes y olores de productos comerciales, purificación y deshumificación de combustibles, remoción de antibióticos, etc. ²⁸

Este método de tratamiento ofrece varias ventajas ya que puede operarse en distintos escenarios, fácil uso, flexibilidad, variabilidad económica y bajos requisitos de energía. La viabilidad económica y técnica de los procesos de adsorción depende de varios factores como el tipo de adsorbente, propiedades del fluido y los contaminantes a remover, condiciones operativas, configuración del proceso, regeneración y eliminación de residuos. ²

5.7 Quitosano.

La quitina es el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza, es un polímero de N-acetil-D-glucosamina. Es renovable, no tóxico y biodegradable, se encuentra en los exoesqueletos de artrópodos (cangrejos, langostas, camarones y moluscos), en las paredes celulares de los hongos y en la matriz extracelular de invertebrados (insectos, esponjas, platelmintos y nemátodos). El quitosano (β -(1,4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranos) es un polímero obtenido de una reacción en medio básico de la quitina, es decir, a través de la N-desacetilación, de la cual la molécula de la quitina experimenta una conversión del 70-90% de los grupos amidos presentes a grupos aminos. El porcentaje de desacetilación depende de la fuente de la materia prima y el procedimiento de preparación. Así mismo, el quitosano puede presentar entre 6-9% de contenido de nitrógeno, además dependiendo del proceso experimental para desacetilar la quitina, el quitosano muestra diferentes pesos moleculares promedios, pureza, efectos biológicos y propiedades como la solubilidad, viscosidad, reactividad y cristalinidad. ²⁹ Por otro lado, el quitosano cuenta con tres grupos reactivos principales para modificaciones químicas: en el segundo carbono el grupo NH₂, el carbono tres y seis el grupo OH. ³⁰



Esquema 3. Quitina y quitosano.

El peso molecular (PM) es un parámetro que influye en la bioactividad del quitosano, el quitosano se ha clasificado de alto, medio y bajo, y el oligosacárido de quitosano, generalmente el quitosano con un peso molecular bajo presenta un mayor efecto biológico que el de peso molecular alto. La solubilidad está relacionada con el peso molecular, entre menor sea el PM mayor será la solubilidad. Quitosano con un PM inferior a 30 KDa es soluble en agua, sin embargo, un PM superior a 30 KDa requiere de la protonación del grupo amino con un ácido para disolver el quitosano en agua.³¹ Este biopolímero no es soluble en agua, bases y disolventes orgánicos, sin embargo es soluble en soluciones de ácidos orgánicos a un pH menor a 6 cuando presenta una desacetilación mayor a 50%. Usualmente se ha empleado ácido acético, ácido fórmico y ácido trifluoroacético para disolver quitosano, los ácidos inorgánicos diluidos (ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido perclórico) también pueden disolverlo sin embargo requieren de agitación y calentamiento por un extenso tiempo.³²

Desde hace unas décadas, por su naturaleza biológica y amigable con el medio ambiente se ha buscado potencializar las propiedades del quitosano para ampliar su aplicación, esto a

través de la preparación de derivados con reacciones químicas de sustitución o la elongación de cadenas poliméricas. Entre las aplicaciones que se han explorado son la preservación de alimentos, suplementos alimenticios, compuestos antihongos y antibacteriales, cosméticos, antioxidantes, filtros de agua, coagulantes y floculantes, remoción de metales pesados, remoción de nitratos y fosfatos, tratamientos para papel, entre otras ²⁹.

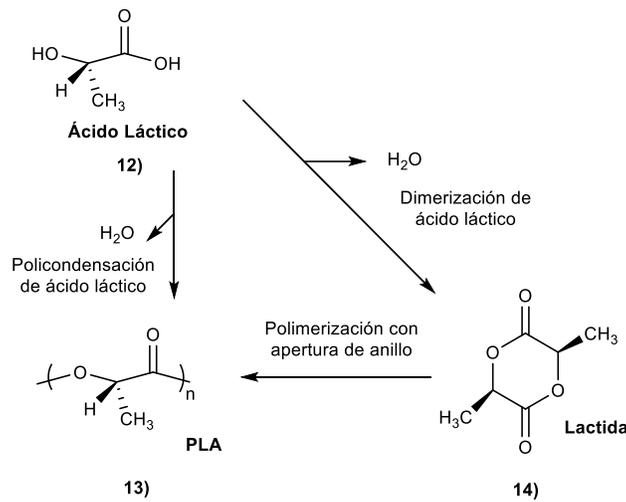
5.8 PLA.

El ácido poli(láctico) es un poliéster alifático derivado del ácido láctico, el cual puede obtenerse de la fermentación de la dextrosa realizada por bacterias, generalmente especies del género *Lactobacillus*. La dextrosa proviene del almidón vegetal, por lo que es un polímero generado a partir de recursos renovables. ³³ El PLA es procesado a través de inyección, moldeo por soplado, extrusión o hilado de fibras como otros polímeros termoplásticos.

El ácido láctico presenta dos estereoisómeros ópticamente activos: dextrógiro (*d*-) y levógiro (*l*-), ambos son obtenidos en la fermentación, sin embargo la proporción del (*l*) ácido láctico es de aproximadamente 99.5% y del (*d*) ácido láctico 0.5%. Debido a lo anterior, la producción de láctida genera tres formas estereoisoméricas distintas *l*-lactida, *d*-lactida y meso-lactida.

El PLA es generado a través de dos procesos: la policondensación de ácido láctico y la polimerización con apertura de anillo. La primera involucra alto vacío y alta temperatura, que resulta en la producción de PLA de bajo o medio peso molecular (MW 10,000-20,000) por la presencia de agua en el proceso. La polimerización con apertura de anillo de lactida (dímero cíclico de ácido láctico) emplea bajo calor y no se usa disolvente, este proceso induce a la formación de PLA de alto peso molecular. A través de esta ruta a través de esta ruta es posible modificar las propiedades del polímero controlando la secuencia óptica de su cadena principal. En general, el PLA presenta una alta resistencia mecánica, biocompatibilidad y compostabilidad. Se considera que las propiedades mecánicas son similares a las del PET convencional. El ácido poli-láctico es rígido a temperatura ambiente, su temperatura de transición vítrea es de entre 55-65°C, por otro lado, la temperatura de fusión cuando tiene una forma isomérica *l* o *d* esta entre 160-180°C. El PLA es muy versátil, puede lograrse la

obtención de polímeros muy blandos y elásticos hasta materiales muy rígidos y con una alta resistencia.³⁴



Esquema 4. Síntesis de PLA.

Entre las aplicaciones del PLA se encuentra una gran variedad, se ha reportado su uso médico como injertos óseos y dispositivos de fijación de fracturas, fibras y textiles amigables con el ambiente, embalajes, artículos domésticos, plasticultura, materiales compuestos y en remediación ambiental.³⁵

El PLA es considerado un polímero ecológico, debido a que deriva fuentes renovables y de bajo costo. Durante su producción genera menos emisiones de gases de efecto invernadero en comparación con los polímeros de origen de hidrocarburos.³⁴ Además, es reciclable por métodos químicos y mecánicos, como la hidrólisis-polimerización y el triturado-reprocesamiento, respectivamente. Debido a su naturaleza, el polímero es biodegradable a través del compostaje industrial por un proceso de hidrólisis inicial y la posterior degradación por microorganismos a una alta temperatura y humedad, lo cual resulta en compost, dióxido de carbono, agua y minerales.³⁵

5.9 Electrohilado.

El electrohilado es un proceso electrohidrodinámico, en el cual se generan fibras a través de la aplicación de fuerzas electrostáticas.³⁶ Un sistema de electrohilado está conformado por

una fuente de alimentación de alto voltaje, una bomba de jeringa, una aguja metálica y un colector conductor (**Figura 6**).

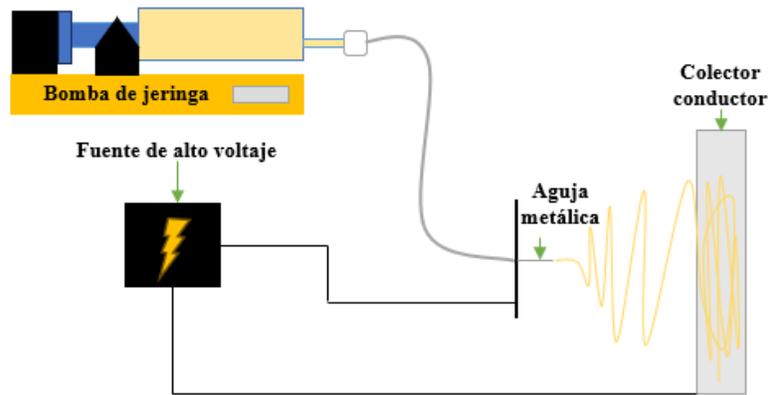


Figura 6 Esquema del equipo de electrohilado

En primer lugar la bomba empuja la jeringa que contiene una solución viscoelástica de polímero que sale de la aguja, generando una gota que es expuesta a la aplicación de un campo eléctrico, provocando la formación de un cono de Taylor, el chorro sale expulsado en forma de un hilo cargado que se extiende en línea recta y luego experimenta fuertes movimientos de latigazo por las inestabilidades de flexión, mientras el chorro se estira el disolvente de la solución se evapora, las fibras se solidifican y se depositan en el colector.³⁷

Las fibras que se obtienen del proceso pueden presentar diámetros micrométricos e incluso nanométricos, con características como un área superficial muy grande respecto al volumen, flexibilidad en la superficie, alta porosidad, poros interconectados y un rendimiento mecánico superior comparado con otras formas ya conocidas del material.

La caracterización física de las nanofibras está relacionada a la estructura y morfología, incluye el diámetro de las fibras, distribución del diámetro, orientación, rugosidad, entre otras. Estas características pueden ser analizadas mediante técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

Las características de la fibra son el resultado del control de los diferentes parámetros de la solución, los parámetros del proceso y los parámetros ambientales.

5.9.1 Parámetros de la solución.

Peso molecular del polímero.

El peso molecular del polímero está relacionado con las propiedades de la solución, como la viscosidad, la tensión superficial, la conductividad y la rigidez dieléctrica. Una solución de un polímero de peso molecular muy bajo propicia la formación de perlas en las fibras, por otra parte soluciones de peso molecular alto generan fibras con diámetros mayores.³⁸

Concentración.

La concentración de un polímero incide directamente en la viscosidad y tensión superficial de una solución, la viscosidad se relaciona con el peso molecular de un polímero, ya que refleja el grado entrelazamiento de las cadenas poliméricas y el diámetro de las fibras, entre más enredadas se encuentren las cadenas, la solución será más viscosa y las fibras electrohiladas serán de mayor diámetro. Una solución muy diluida no formará fibras, al someterla a energía sólo llegarán gotas al plato colector, por el contrario una solución muy concentrada tampoco formará fibras por su alta viscosidad, esto impide el flujo continuo de la solución a través de la jeringa.³⁹

Conductividad.

La conductividad de una solución está determinada por el polímero utilizado, el disolvente y la disponibilidad de sales ionizables. Las soluciones poliméricas con alta conductividad favorecen el transporte de cargas para el estiramiento del hilo de la solución durante el electrohilado, este parámetro impacta directamente en el diámetro de las fibras, mientras haya un alto transporte de cargas las fibras serán más delgadas ó la solución experimentará una fuerte inestabilidad de flexión, y un bajo transporte de cargas resultará en fibras más gruesas.⁴⁰

Disolvente.

Las propiedades del disolvente influyen en la disolución del polímero y transportar las fibras del polímero de la aguja al colector cuando se electrifica la solución. Una solución con buenas propiedades dieléctricas disminuye el diámetro de las fibras y los defectos que

puedan aparecer en ellas.⁴¹ La tensión superficial que presenta una solución depende del sistema de disolventes utilizado y no de la concentración del polímero. Una alta tensión superficial dificulta el proceso de electrohilado por la inestabilidad de los chorros y deposición de gotas en el colector, por el contrario una baja tensión superficial ocasiona que el hilado de fibras se lleve a cabo en un campo eléctrico más bajo. La formación de gotas, perlas y fibras depende directamente de la tensión superficial.³⁸

5.9.2 Parámetros de proceso.

Voltaje.

Solo cuando se alcanza el voltaje umbral de la solución se pueden formar fibras, este voltaje junto el campo eléctrico induce las cargas necesarias en la solución e inicia el proceso de electrohilado. En algunos casos la aplicación de voltajes más altos permite que la solución polimérica se transporte de forma continua y forme fibras con diámetros grandes, en otros casos induce la producción de fibras delgadas, la rápida evaporación del disolvente y la formación de defectos. El efecto del voltaje en las fibras varía con la concentración de la solución polimérica y la distancia entre la aguja metálica y el colector conductor.⁴⁰

Flujo.

Influye en la velocidad del hilo, generalmente una velocidad de alimentación baja permite una formación del cono de Taylor estable y que disolvente tenga tiempo suficiente para evaporarse antes de llegar al colector. Un aumento en el flujo genera que el diámetro de la fibra y el diámetro de los poros sean mayores, así mismo favorecen la aparición de perlas.⁴¹

Distancia entre la punta de la aguja y el colector.

El colector es un sustrato conductor en el que se recogen las fibras, algunos materiales que se han utilizado con esta finalidad son el aluminio, papel conductor, tela conductora, malla de alambre, varillas giratorias, barra cuadrículada, un no disolvente, entre otros.

Una distancia mínima entre la aguja y el colector proporciona el espacio suficiente para la evaporación del disolvente antes de llegar al colector y produce fibras planas, en el caso contrario, con distancias muy grandes se observa la formación de fibras redondeadas ó con defectos.⁴⁰

5.9.3 Parámetros ambientales.

La humedad y la temperatura son parámetros ambientales que son difíciles de controlar en el proceso de electrohilado y tienen efectos significativos en la generación de fibras, a temperaturas mayores el diámetro de las fibras se reduce porque la viscosidad de la solución disminuye. Por otro lado, el aumentar la humedad permite una mejor descarga de las fibras y puede hacer que se formen poros circulares en las fibras o que estos se fusionen, al disminuir este parámetro el solvente se evapora muy rápido y ocasiona que el polímero se “seque” y tapone la aguja luego de unos minutos. ⁴¹

5.9.4 Aplicaciones.

Las nanofibras electrohiladas han tomado gran alcance en diversos sectores, entre ellos andamios en ingeniería de tejidos, entrega de fármacos, inmovilización enzimática, cosméticos, generación de energía, filtración de agua o aire, descontaminación de químicos, adsorción de metales pesados, degradación de pesticidas, entre otros.

En el tratamiento de aguas se han desarrollado diversos medios filtrantes, en el 2006 se reportó un nuevo medio de ultrafiltración/nanofiltración compuesto por andamios de nanofibras de poliacrilonitrilo recubiertas de quitosano, empleando solventes como dimetilformamida (DMF) y ácido acético, las fibras fueron soportadas por tereftalato de etileno (PET), estas presentaron una porosidad mayor al 70% y diámetros de entre 124-720 nm. ⁴²

Por otro lado, Aussawasathien et al. 2008, elaboraron nanofibras de nailon-6 para la generación de membranas para filtración de agua, el polímero presentó buena resistencia química y térmica, buena humectabilidad. El estudio indicó que las membranas presentaron diámetros de entre 30-110 nm y señalaron que se podrían aplicar como prefiltros para la eliminación de micropartículas en tecnologías de ultrafiltración o nanofiltración. ⁴³

Dixit et al., 2009 exploraron las propiedades fotocatalíticas de nanofibras de poliacrilonitrilo con nanopartículas de TiO₂ en la degradación del pesticida aldicarb, donde se identificó mediante técnicas de LC-APCI/MS, FTIR y LC-MS/MS el producto de degradación 2-propenal,2-metil-,O-[(metilamino)carbonil]oxima, diferente a los metabolitos principales de degradación ya conocidos. ⁴⁴

En el 2012, Gule et al. obtuvieron nanofibras de poli(alcohol vinílico) con aditivos biocidas (AquaQure) para medios filtrantes con actividad antimicrobiana, regeneración, lixiviación y

estabilidad del agua, las fibras obtenidas formaron redes uniformes con diámetros de 100 a 300 nm, las pruebas indicaron que las membranas desarrolladas realizan 5 reducciones logarítmicas de bacterias, estabilidad en agua y cumple con estándares de agua potable.⁴⁵

En el 2014 se elaboró una membrana multifuncional de poliuretano con un sistema sol-gel con TiO₂ y nanopartículas de cenizas volantes, los polímeros se disolvieron en DMF y 2-butanona. Las nanofibras obtenidas presentaron un diámetro entre 302-320 nm, y propiedades antibacterianas, fotocatalíticas y de adsorción de contaminantes como metales pesados y colorantes.⁴⁶

En el 2016 se reportó el desarrollo de nanofibras de poliacrilonitrilo (PAN)/polivinilpirrolidona(PVP), y con sulfato de gentamicina, para la filtración en el tratamiento de aguas residuales y presas. Las pruebas de filtración indicaron que las nanofibras eliminan partículas menores a 0.001 micrones, bacterias, virus, coloides, compuestos orgánicos, macromoléculas y iones multivalentes.⁴⁷ En el mismo año, Makaremi et al. obtuvieron membranas de bicapa de poliacrilonitrilo con nanopartículas de óxido de zinc y se recubrieron con una solución polimérica de quitosano con polióxido de etileno (PEO) por electrohilado para la filtración de agua, los disolventes empleados fueron dimetilsulfóxido (DMSO) y ácido acético. El estudio señaló que las membranas tienen un buen rendimiento de adsorción de metales pesados, una reducción de 6 log de poblaciones de bacterias y buena permeabilidad.⁴⁸

En el 2021, se elaboraron membranas de microfiltración nanofibrosas para la remediación de agua y aire a partir de precursores cerámicos y aglutinantes poliméricos como la polivinilpirrolidona (PVP). Los resultados del estudio indicaron que conforme aumentaba la concentración de precursores cerámicos, el diámetro de las fibras aumentaba, disminuía el aglutinante, mientras que la permeabilidad y la filtración incrementaban.⁴⁹

5.10 Técnicas de caracterización.

5.10.1 Espectrometría de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica es una herramienta analítica que permite estudiar las interacciones moleculares con base a la absorción de la energía infrarroja por las moléculas. La radiación infrarroja es la parte del espectro electromagnético comprendida entre las regiones visible y de microondas, en el rango de 10,000 a 10 cm^{-1} , al incidir una molécula orgánica con energía del infrarrojo la absorbe y convierte en energía de vibración molecular, dicha absorción es cuantificada en centímetros recíprocos y puede representarse en un espectro de bandas, las cuales pueden expresarse en transmitancia (T) o absorbancia (A). Por una parte, la transmitancia es la relación entre la potencia radiante transmitida por una muestra y la potencia radiante incidente sobre la muestra, y por otra parte, la absorbancia es el logaritmo en base 10 del recíproco de la transmitancia. En la química la porción del espectro IR entre 4000 y 400 cm^{-1} es de gran interés, ya que diferentes clases de enlaces producen señales importantes que permiten estudiar las moléculas. La longitud de onda de la absorción está relacionada con las masas relativas de los átomos, las constantes de fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos. Las moléculas experimentan dos tipos de vibraciones: estiramiento y flexión, el estiramiento es un movimiento rítmico a lo largo del eje del enlace de los átomos, y la flexión ocurre cuando hay un cambio en el ángulo del enlace entre los enlaces con un átomo en común o el movimiento de un grupo de átomos respecto al resto de la molécula. Cabe mencionar que, en el IR solo puedes observarse las vibraciones que generan un cambio rítmico en el momento dipolar de la molécula.⁵⁰

El principio de un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) es la separación de un haz de luz infrarroja en dos haces individuales empleando un divisor de haz óptico, seguido de la variación de la diferencia de amplitud óptica entre estos dos haces utilizando un espejo móvil para un haz y un espejo fijo para el otro, y por recombinación de los dos haces separados empleando un combinador óptico para producir interferencia, de tal forma que se genera una señal que depende de la trayectoria óptica y es identificada por detectores estándar de infrarrojo.⁵¹ La transformación de Fourier convierte el interferograma en un espectro de IR completo.

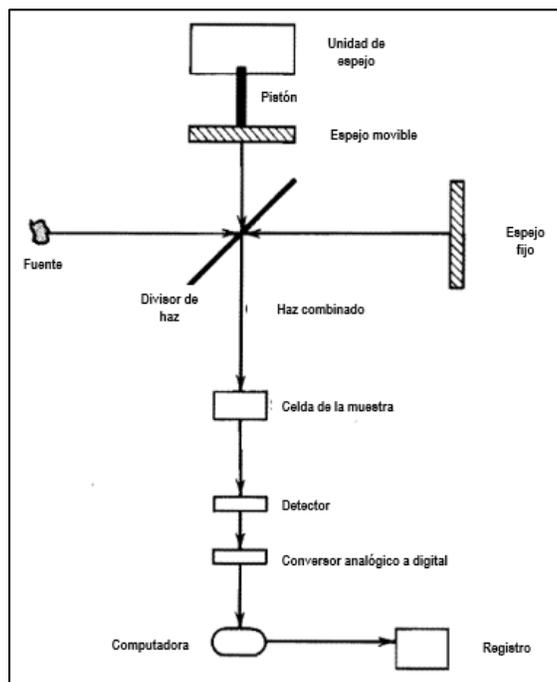


Figura 7. Configuración típica de un espectrofotómetro FTIR. ⁵⁰

5.10.2 Espectrometría UV-visible.

La espectroscopía UV-Vis es una técnica que mide la cantidad de luz absorbida o transmitida por un analito, que presenta dobles enlaces conjugados o pares de electrones libres, en la región del espectro visible (400-780 nm) o la región ultravioleta (180-400 nm). Esta energía absorbida puede generar la excitación de un electrón de valencia hacia el orbital molecular desocupado de menor energía, así también como transiciones vibratorias y rotacionales. Generalmente las transiciones electrónicas observadas en la región UV-Vis son del enlace $\sigma \rightarrow \sigma^*$, n (e^- no enlazantes) $\rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. ⁵²

Un espectrofotómetro para análisis UV-Vis está conformado por una fuente de radiación, un monocromador, una cámara de muestra, detector y un dispositivo de lectura.

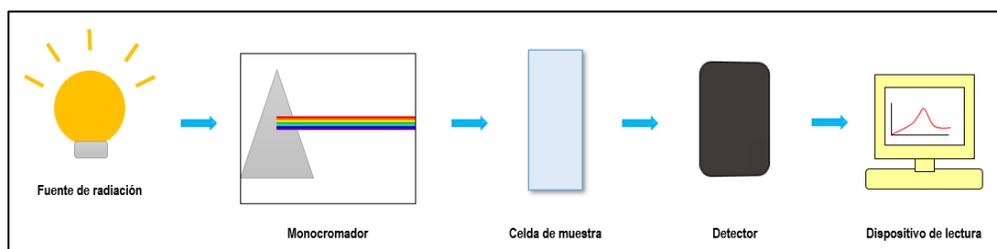


Figura 8 Esquema general de un espectrofotómetro UV-Vis.

Los estudios de absorción en el espectro UV-visible, junto a curvas de calibración, permiten realizar el análisis cuantitativo de las concentraciones de un analito en una muestra, lo cual se explica por la ley de Lambert-Beer que expresa que la absorción o transmisión de radiación electromagnética por un compuesto es directamente proporcional a la trayectoria de la radiación en la disolución (muestra) y a la concentración del compuesto en la muestra:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

Donde, A es la absorbancia de radiación electromagnética en la muestra, ε el coeficiente molar de extinción, c la concentración molar del compuesto y d el recorrido de la radiación electromagnética en la muestra.⁵³

5.10.3 Microscopio Electrónico de Barrido.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento utilizado para el análisis de materiales orgánicos e inorgánicos en una escala de nanómetros a micrómetros. Permite aumentos de una imagen de 10 a 500,000 veces para generar una caracterización precisa.⁵⁴ El principio fundamental del SEM radica en hacer incidir un haz de electrones en la superficie de una muestra para proporcionar energía a los electrones atómicos de la muestra. Estos electrones energizados se liberan como electrones secundarios, los cuales son detectados para formar una imagen.

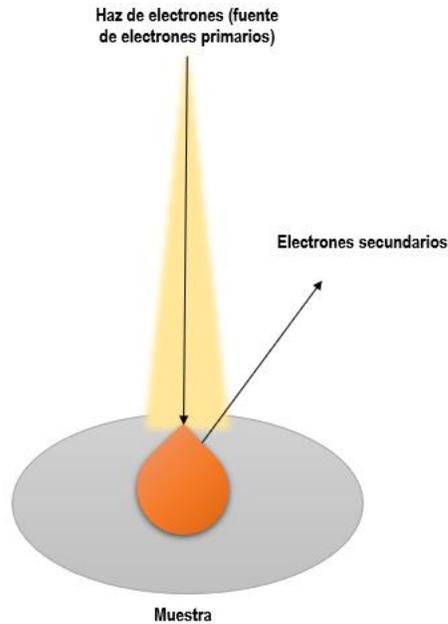


Figura 9. Interacción del haz de electrones con la muestra.

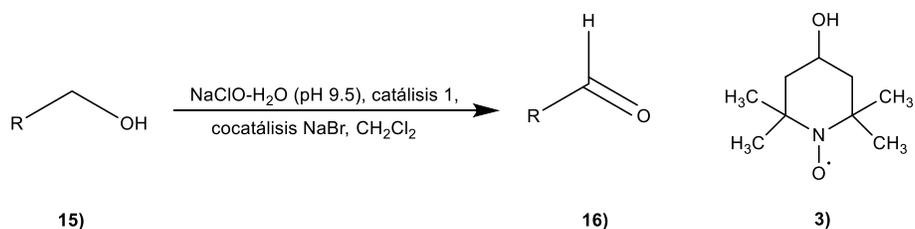
La interacción entre el haz de electrones con la muestra proporciona información importante sobre un material como la morfología externa, composición química, estructura cristalina y la orientación de los materiales por los que está compuesta la muestra. En comparación con otros equipos el SEM cuenta con una alta profundidad de campo, resolución superior, mayor aumento y facilidad de vigilancia de la muestra. ⁵⁵

El equipo SEM se compone de un cañón de electrones, vacío y una columna, esta última compuesta por un lente condensador, una bobina de escaneo, un lente objetivo, un estigmador, un portamuestras y un detector.

6. Antecedentes.

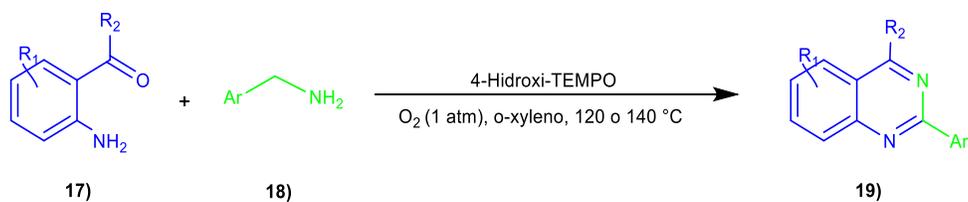
6.1 4-Hidroxi-TEMPO.

En el 2005 se reportó la oxidación de alcoholes **15)** con blanqueadores técnicos y el catalizador 4-Hidroxi-TEMPO caliente para la formación de aldehídos **16)** con rendimientos altos (**Esquema 3**).⁵⁶



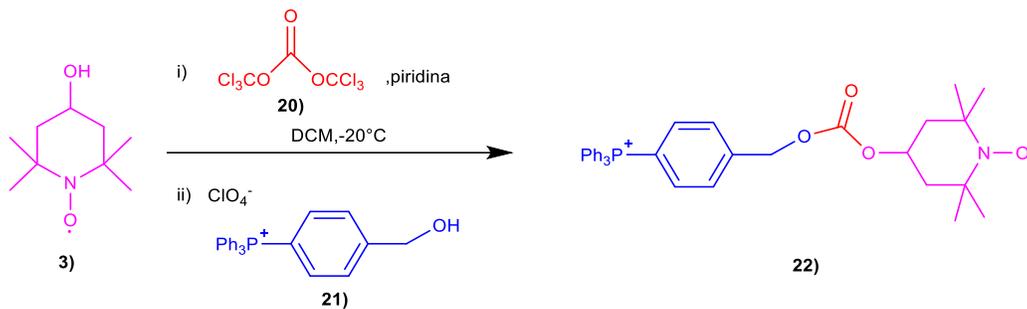
Esquema 5. Oxidación de alcoholes con 4-Hidroxi-TEMPO.

Por otro lado, se ha informado la síntesis oxidativa de 2-aril quinazolinas **19)** a través de aminación por el enlace bencilo CH, mediante la reacción de arilmetanaminas **18)** con 2-aminobenzocetonas y 2-aminobenzaldehídos **17)** empleando el radical 4-hidroxi-TEMPO como catalizador (**Esquema 4**).⁵⁷



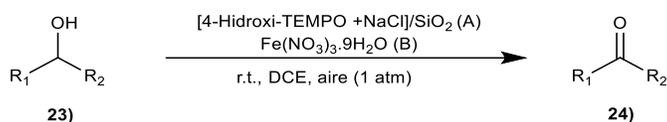
Esquema 6. Síntesis Oxidativa con 4-Hidroxi-TEMPO como catalizador.

En el 2009, se soportó 4-Hidroxi-TEMPO **3)** con sales de tetraarilfosfonio (TAP) **21)** para la oxidación de alcoholes primarios y secundarios empleando lejía tamponada con bicarbonato de potasio, y bromuro de potasio, con la posibilidad de reciclar hasta 3 ciclos de oxidación el catalizador por precipitación/filtración sin perder su actividad. El paso clave de la reacción fue tratar, previamente a la adición de TAP, el 4-hidroxi-TEMPO con trifosgeno para generar un intermedio reactivo clorocarbonilpiridino.⁵⁸



Esquema 7. TEMPO soportado por TAP.

Así mismo, en el 2012 Tamura et al. desarrollaron un método empleando 4-Hidroxi-TEMPO soportado por SiO₂ en disolventes no polares, en presencia de NaCl y Fe (NO₃)₃·9H₂O para la oxidación aeróbica de alcoholes **23**) a carbonilos **24**), el sistema pudo recuperarse por filtración y reutilizarse hasta 6 veces con buenos rendimientos de actividad catalítica.⁵⁹



Esquema 8. Oxidación aeróbica de alcoholes a carbonilos.

En el 2018, Chamorro-Arenas et al. desarrollaron un protocolo respetuoso con el medio ambiente para la oxidación catalítica y selectiva de TEMPO C(sp³)-H de piperazinas **25**) y morfolinás a 2,3-dicetopiperazinas (2,3-DKP) **26**) y 3-morfolinás (3-MP), respectivamente, empleando reactivos económicos e inocuos como NaClO₂, NaClO y TEMPO para la generación del catión oxoammonio.

60



Esquema 9. Oxidación catalítica y selectiva de tempo.

Por otra parte, Qin y colaboradores en el 2019 probaron un sistema de esporas de *B. Subtilitis* acompañado con TEMPO y otros derivados del mismo como 4-Hidroxi-TEMPO, 4-amino-TEMPO y 4-metoxi-TEMPO, para la descontaminación de aguas contaminadas por As(III) mediante su oxidación a As(V), el sistema presentó ventajas de reutilización, sostenibilidad y bajo costo. ⁶¹

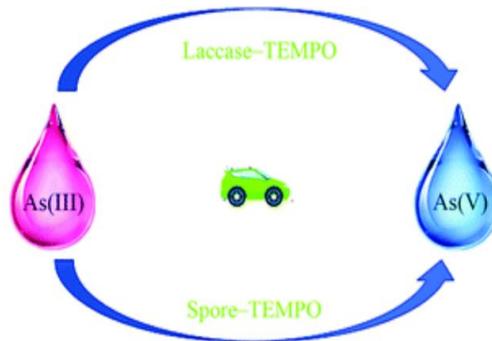


Figura 10. Oxidación verde de As (III) a as (V) empleando un sistema de esporas Bacillus -TEMPO.

Recientemente en el 2022, Zhang y colaboradores presentaron la mejora en la reducción de trazas de contaminantes orgánicos (bisfenol-A, fenol, aminos y fenilbutazona) a través de la oxidación por Mn(VII), empleando mediadores redox para su activación, entre ellos TEMPO y sus derivados: 4-Hidroxi-TEMPO, 4-Acetilamino-TEMPO y 4-Amino-TEMPO, en un rango de pH de 4 a 9. Los cuales presentaron diferentes potenciales de reducción que influyeron en las cinéticas de degradación de contaminantes por la formación de su correspondiente hidroxilamina y catión oxoamonio. ⁶²

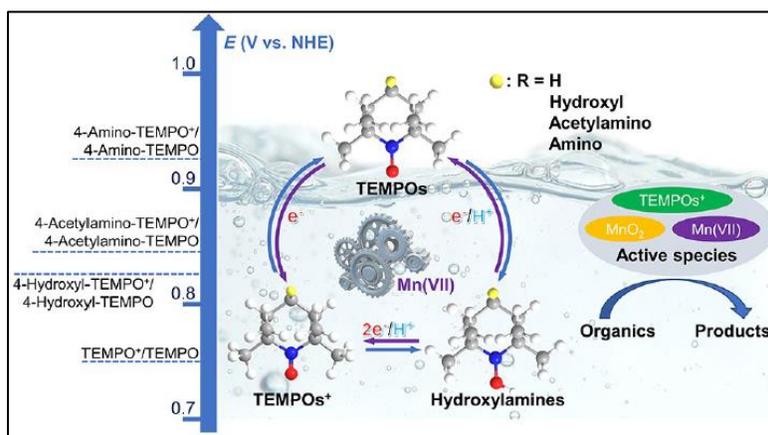
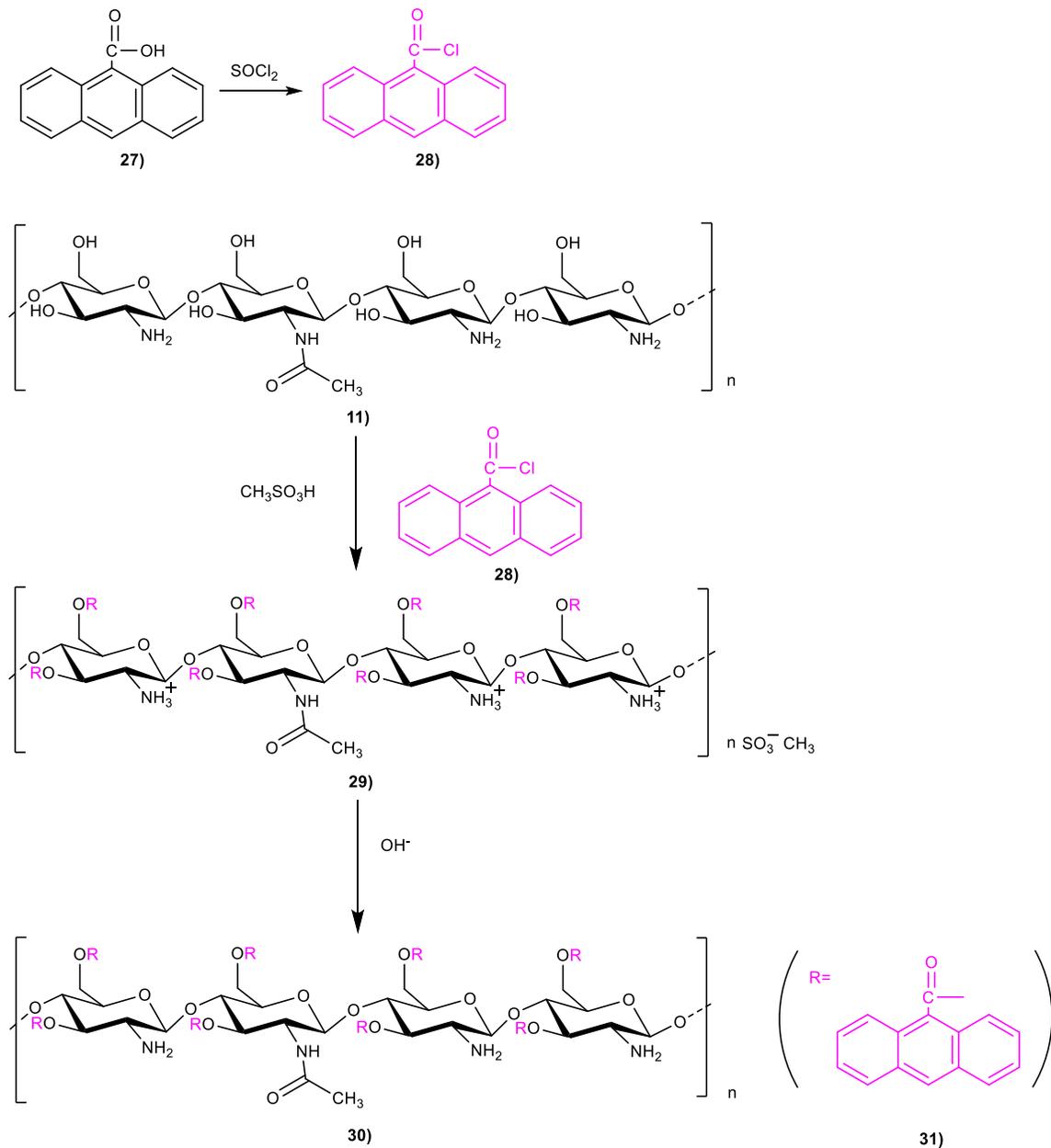


Figura 11. Oxidación de contaminantes por Mn(VII) y mediadores redox de TEMPO.

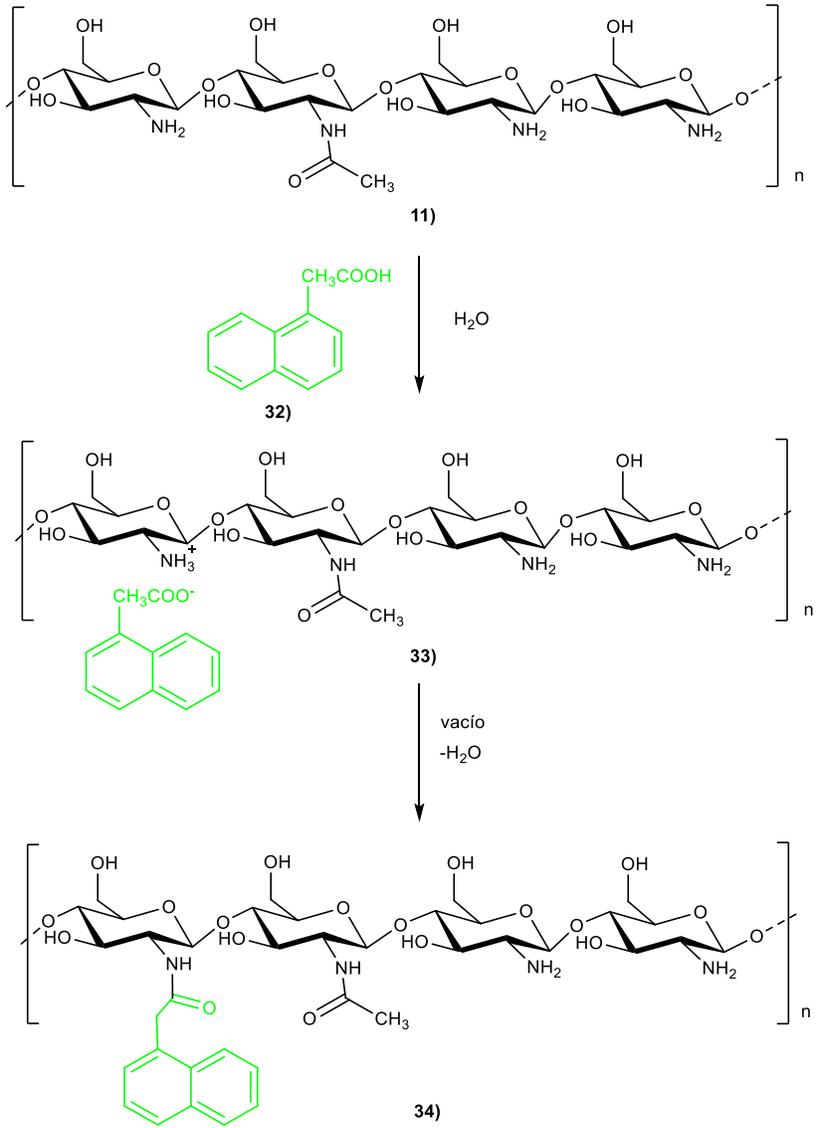
6.2 Modificaciones al quitosano para la oxidación de contaminantes.

En el año 2005, se sintetizó un innovador quitosano fotosensible **30)** compuesto de cromóforos fotoactivos de antraceno **28)**. Estos cromóforos, al excitarse, le confieren al polímero la capacidad de participar en procesos de transferencia de energía y electrones. Con gran potencial en la degradación eficiente de diferentes contaminantes.⁶³



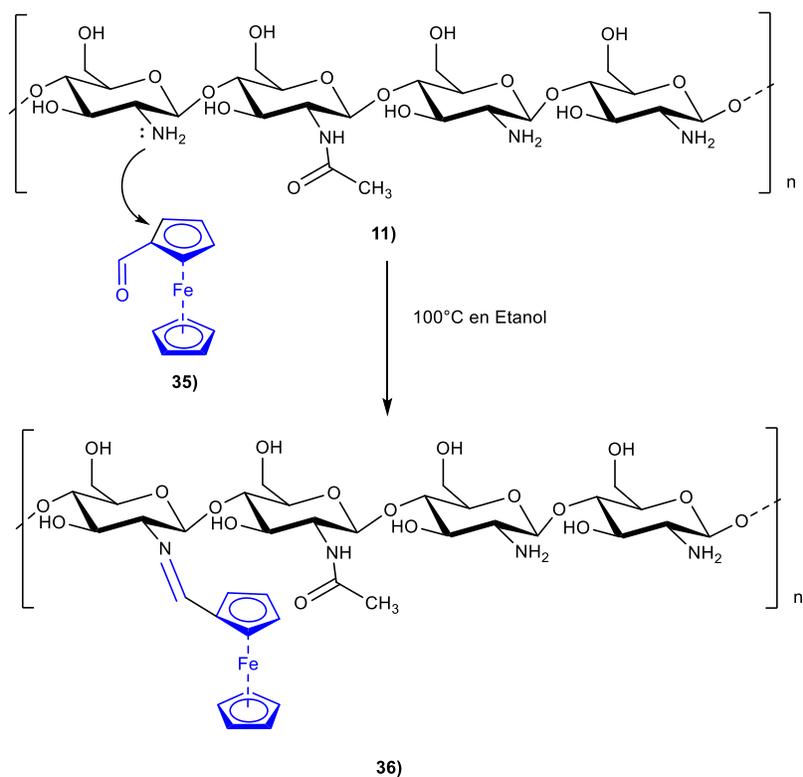
Esquema 10. Síntesis del quitosano fotosensible.

Nowakowska, M et al. 2008 modificaron quitosano **11)** con cromóforos de naftilo **32)** para generar un fotosensibilizador polimérico **34)**, con absorción de luz en la región cercana al espectro UV. Entre las aplicaciones de los fotosensibilizadores, se estudió la oxidación de perilenio en agua mediante el quitosano modificado. Al irradiar la solución, la luz fue absorbida por los cromóforos de naftilo ($\lambda=280\text{ nm}$), lo que ocasionó la degradación de perilenio y la formación de perilenio quinonas. El fotosensibilizador desarrollado podría tener potencial en la purificación de agua. ⁶⁴



Esquema 11. Reacción entre quitosano y naftilo.

Para el 2017, se injertó ferroceno **35)** en quitosano **11)** mediante la reacción de Schiff, con el objetivo de activar persulfato, un agente económico y amigable con el medio ambiente, para la degradación de contaminantes orgánicos a través de la generación de radicales libres. El estudio evidenció que este sistema activado ocasiona una rápida degradación del tinte de amaranto, un contaminante orgánico, alcanzando una concentración final cercana a cero. Así mismo, las pruebas indicaron una reciclabilidad de ferroceno-quitosano **36)** de hasta 4 veces manteniendo una activación eficiente de persulfato.⁶⁵



Esquema 12 Síntesis de ferroceno-quitosano

6.3 Electrohilado de quitosano.

CONDICIONES								RESULTADOS	Referencia
Mezcla de polímeros	Solvente	Voltaje	Flujo	Distancia al colector	Diámetro de la jeringa	T°C/ H.R%	G	Diámetro promedio de la fibra	
Soluciones de PVA y quitosano de bajo peso molecular fueron mezclados en proporciones de volumen (PVA-Q) 80:20 y 90:10.	PVA al 16% con agua destilada a 80°C Quitosano al 2% con ácido acético al 1%, temperatura ambiente.	15 KV	0.2 ml/h	16 cm	12.45 mm	Temperatura ambiente	-	-	66
Disolución de quitosano (bajo peso molecular) en ácido trifluoroacético (TFA) al 99% y luego se adicionó ε-caprolactona (PCL). Las soluciones usadas fueron: PCL/CS a una relación w/w A (8:1) (3 soluciones) y B (10:1) (3 soluciones).	A- TFA B- TFA/DCM	A- 10,1 0 y 13 KV B- 15 kV	A- 0.2, 0.2 y 0.1 mL/h B- 0.05, 0.2 y 0.05	A- 8,10 y 10 cm B- 10, 13 y 15 cm	-	Temperatura ambiente	22 G	A- 0.295 μm, 0.552 μm y no se midió la última por presencia de perlas. B- 0.138, 0.130 y 0.174 μm	67
Solución de quitosano al 5% (p /p) /PEO en polvo seleccionada, con un peso molecular de 102 y 1000 kg/mol: 90/10, 80/20, 70/30 y 60/40.	Ácido acético 0,5 M para quitosano.	20 KV	20 ul/h	13cm	-	Temperatura ambiente y 50-60% HR.	21 G	Las fibras de la primera solución mostraron perlas, (244 ± 61) nm, 85 ± 19 nm, 146 ± 31 nm y 147 ± 28 nm, las últimas 2 soluciones permitieron	68

								fibras lisas sin perlas.	
Quitosano (106 g/mol) al 7% en peso, en ácido acético.	Ácido acético (90%) y agua destilada.	Superior a 3 KV pero menor a 5 KV.	20 ul/min	-	0.58 mm	-	20 G	130 nm sin perlas.	69
Quitosano (8000-20,000 g/mol) y PLLA (poli L-lactic acid), soluciones con diferentes proporciones en peso: 9/1, 2/1, 1/1, 1/1.5, ¼ y 1/20 (17.4% en peso- mejor).	Ácido trifluoroacético (TFA)	Fuente de poder de 0-30 KV.	-	22 cm	1 mm	Temperatura ambiente y 20-25% HR (con ramificaciones en fibras)- 40-45% HR (sin ramificaciones en fibras)	-	200 nm	70
Quitosano (desacetilación al 90%) y PEO en proporción 1:9% (p/p).	Ácido acético.	12 KV	0.2 ml/h	8 cm	-	Aproximadamente 20% HR.	-	Fibras lisas.	71
Quitosano.	Quitosano al 3% en peso en TFA.	20 KV	0.5 ml/h	15 cm	0.5 mm	-	-	Aprox. 235 nm	72
Soluciones de quitosano (97.5% de desacetilación) al 4% en peso y soluciones de PEO al 2,3 y 4% en peso. 2 soluciones de quitosano/PEO en proporciones 50/50 y 80/20.	Para el quitosano: Ácido acético (99.7%) acuoso al 50% en peso. Para el PEO: Ácido acético (99.7%) acuoso al 50% en peso y al 4% en agua.	15-20 KV	0.25-0.5 ml/h	15 cm	0.510 mm	Temperatura ambiente y 15-20% HR.	Aguja interior de 21 G y aguja exterior de 15 G 20 G	150 a 190 nm.	73
Ácido poliláctico-glicólico (PLGA) y quitosano (90% de desacetilación), con alcohol polivinílico (PVA) al 8% p/v, como	El PLGA se disolvió en cloroformo y diclorometano. Quitosano se disolvió en ácido acético.	14 a 16 KV	0.25 ml/h	15 cm	-	-	21 G	Mejores fibras concentración de PLGA en el rango del 12% al 16% y la concentración de quitosano en el rango	74

emulsionante.								del 4% al 6%.	
PLLA y quitosano (85% de desacetilación) electrohilado 2% y 3% en peso de quitosano con 2% en peso de PLLA.	PLLA en diclorometano y quitosano en ácido acético acuoso al 70%.	10,12 y 15 KV	3 ml/h para la solución núcleo y 1 ml/h para la solución de cubierta.	15 cm	-	Temperatura menor a 30°C y 45% HR.	-	Fibras uniformes con la solución al 2% de PLLA y con 15 KV.	75
Electrohilado coaxial: Quitosano al 3% en peso y PLA 5% en peso. Electrohilado de un solo componente: Quitosano al 3% en peso.	Electrohilado coaxial: Quitosano en TFA y ácido acético (90/10 v/v) PLA en DMF Electrohilado de un solo componente: Quitosano en TFA. PLA en DMF y acetona (50/50 v/v)	Electrohilado coaxial: 25 KV Electrohilado de un solo componente: 15 KV	Para electrohilado coaxial: La solución del núcleo: 0.4 ml/h La solución de la cubierta: 1.3 ml/h Electrohilado de un solo componente: 1 ml/h	13 cm	Aguja interior 0.4 mm y aguja exterior 1.7 mm	-	Electrohilado coaxial: Aguja interior 22G y aguja exterior 17G Electrohilado simple: 16G	Quitosano/PLA: 671±172 nm Lisas sin perlas. Quitosano: 108±25 Se formó cono de Taylor y hubo perlas insignificantes PLA: 111±21 nm	76
Quitosano (1.6% peso/peso) y PLA (15% peso/peso).	Quitosano en ácido fórmico y PLA en cloroformo.	15 kV	-	15 cm	0.5 mm	-	-	305±14 nm	77
Electrohilado y actividad antibacterial de nanofibras de quitosano mezcladas con ácido poli(láctico).	Quitosano 2% (p/v) en ácido acético y PLA 25% (p/v) en cloroformo.	14 Kv	1 mL/h	9.5 cm	0.6 mm	Temperatura ambiente y 40-50% humedad relativa	-	400-600 nm	78

Tabla 3. Electrohilado de quitosano para diversas aplicaciones.

7. Metodología.

7.1 Electrohilado de nanofibras de quitosano.

7.1.1 Generalidades.

El quitosano (con desacetilación $\geq 75\%$) de grado reactivo, poli(óxido de etileno) (con peso molecular de 600,000), así como el ácido acético y el ácido trifluoroacético (TFA) utilizados en este trabajo fueron comprados a la Compañía de Sigma Aldrich. El ácido poli(láctico) (PLA) (Mw=129,179 Da) es de la compañía Ingeo Nature Works LLC. Por otro lado, el diclorometano, cloroformo y alcohol etílico empleados provienen de la marca Meyer. El electrohilado de las nanofibras se realizó con un equipo CE NanoSpinner Inovenso NS24, y el monitoreo y evaluación de las mismas se analizaron mediante microscopio óptico Velab VE-B6, microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL 300 y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier por ATR en un equipo Thermo Scientific.

7.1.2 Nanofibras de quitosano/PLA.

Se prepara una solución de quitosano al 10%, se colocan 6 mL de ácido trifluoroacético (TFA) en un frasco con agitador magnético a 100 rpm, y se adicionan poco a poco 0.6 g de quitosano, se deja en agitación durante 20 horas. Posteriormente, se realiza una solución de PLA al 3.5%, se adicionan 0.105 gr del polímero en un frasco con 2 mL de diclorometano (CH_2Cl_2), se mantiene en agitación constante por 1 hora. Luego de la disolución de los polímeros, se vierte la solución de PLA a la solución de quitosano, de forma rápida para evitar la evaporación de los disolventes, manteniendo agitación constante por 1 hora. Finalmente, la solución polimérica se colocó en el equipo de electrohilado (**Figura 12**) con el procedimiento que se detalla en el Anexo I. De forma breve, se enciende el equipo verificando su puesta a tierra, se coloca la solución polimérica en una jeringa Custom de 10 ml y se dispone en la bomba inyectora del equipo, luego se conecta la jeringa a la aguja, se pone el colector de aluminio plano, y se introducen al equipo las condiciones de electrohilado que se describen en la **Tabla 4**.



Figura 12. Equipo de electrohilado.

Parámetro	Valor
<i>Voltaje (V)</i>	15 kV
<i>Flujo (F)</i>	0.6 ml/h
<i>Distancia (d)</i>	10 cm
<i>Gauge (G)</i>	21 G
<i>Temperatura</i>	30 °C
<i>Humedad relativa (HR)</i>	42%

Tabla 4. Condiciones de electrohilado de quitosano 10%/PLA 3.5%.

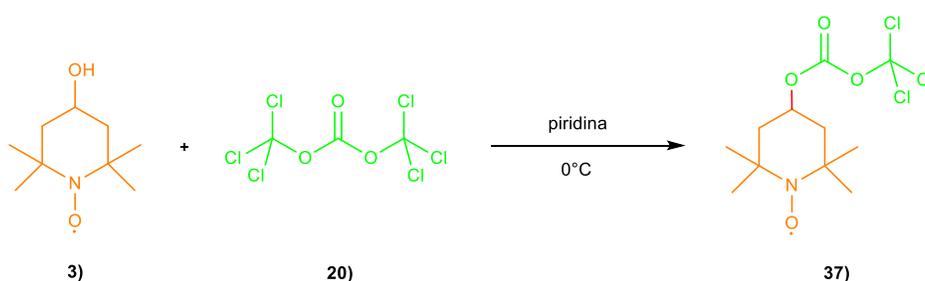
7.2 Modificación de quitosano con 4-Hidroxi-TEMPO.

7.2.1 Generalidades.

En el presente estudio, se emplearon reactivos adquiridos de diferentes proveedores. El 4-Hidroxi-TEMPO, trifosgeno, CDI y quitosano (desacetilación $\geq 75\%$) fueron comprados a Sigma Aldrich. Por otro lado, la piridina fue proporcionada por Supelco, mientras que el diclorometano procede de J.T Baker. Los demás disolventes utilizados en los experimentos son de la marca CTR. Cabe mencionar que los análisis por Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier por Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) fueron realizados en un equipo Thermo Scientific. Por otro lado, los análisis TGA y DSC se realizaron en un equipo Q2000 de TA Instruments.

7.2.2 Modificación de quitosano con 4-Hidroxi-TEMPO.

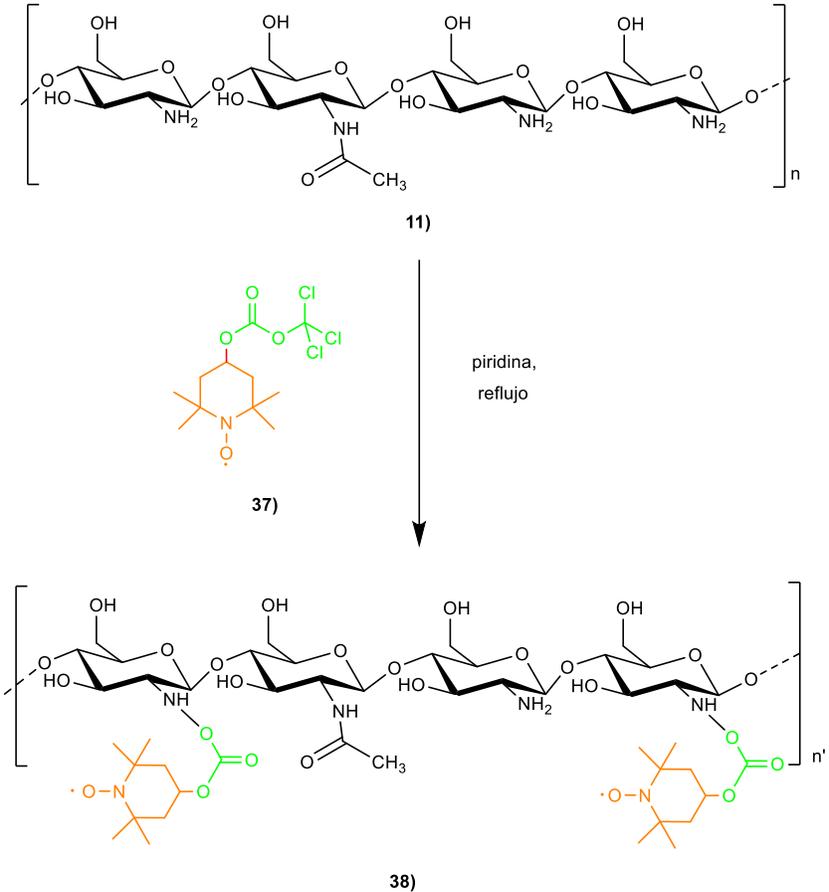
Se colocan 50 mg de 4-Hidroxi-TEMPO y 50 mg (1.5 eq) trifosgeno en un matraz de reacción de dos bocas (50 mL), se adicionan 5 mL de acetonitrilo (CH_3CN) a una temperatura aproximada de 0°C , la reacción se deja en agitación constante por 3 horas. Luego de 1 min, bajo atmósfera de argón, se adicionan 0.14 mL piridina (seca) (6 eq). Después de 40 min y 90 min, se adicionan 77.33 mg (0.9 eq) y 128.88 mg (1.5 eq) de trifosgeno, respectivamente. La reacción fue monitoreada por cromatografía de capa fina en cromatoplasmas comerciales de gel de sílice empleando un sistema 1:2 Hexano/Acetato de etilo, y revelado con luz ultravioleta, iodo sublimado y molibdato.



Esquema 13. Acoplamiento 4-Hidroxi-TEMPO y trifosgeno.

Al completarse el tiempo de reacción, se agregan 50 mg de quitosano, previamente desprotonado con piridina (seca), en presencia de atmósfera de argón la reacción fue colocada a reflujo entre $60\text{-}80^\circ\text{C}$ por 4 horas y agitación constante por 16 horas. Luego del tiempo establecido, la reacción fue filtrada con acetato de etilo (50 mL) y etanol (50 mL) en un embudo de vidrio poroso, después

el quitosano fue llevado a la estufa a una temperatura de 100°C para evaporar los restos de disolvente en el polímero. El quitosano modificado fue analizado por Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier por Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR), análisis Termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) y análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés).



Esquema 14. Modificación de quitosano con 4-Hidroxi-TEMPO.

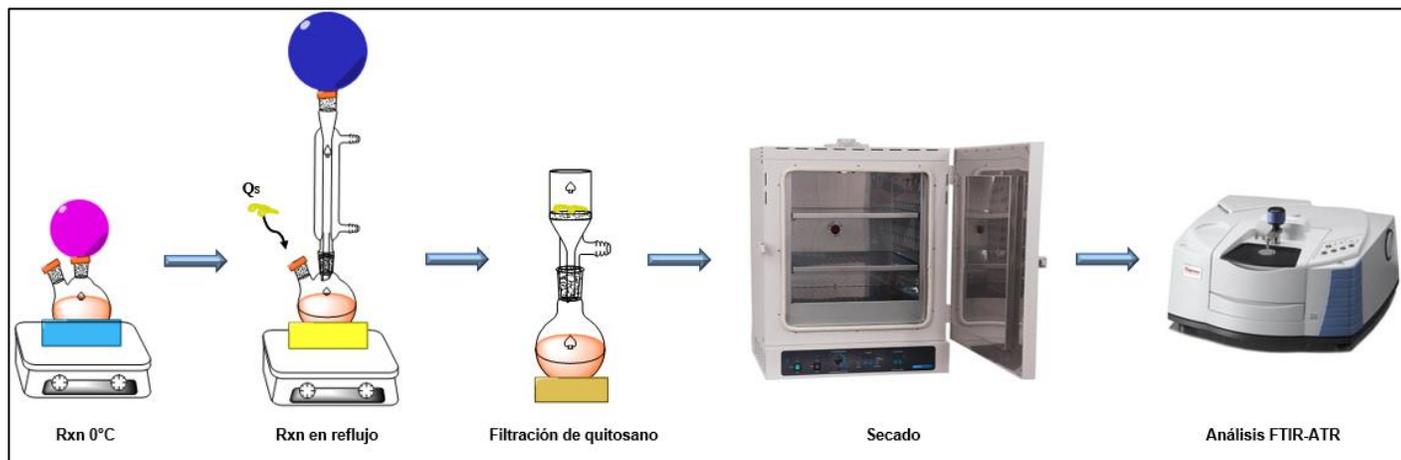


Figura 12. Metodología de quitosano modificado.

7.3 Electrohilado de nanofibras de quitosano modificado.

Se realiza una solución de quitosano (25%)-quitosano modificado (75%) al 10%, se vierte en un frasco 4 mL de TFA, y poco a poco se colocan en él 0.450 g de quitosano modificado y 0.150 g de quitosano, la solución se mantiene en agitación constante a 100 rpm por 20 hrs. Así mismo, se prepara una solución de PLA (3.5%), se depositan 0.105 g en un frasco con 2 mL de diclorometano, y se mantiene en agitación constante a 200 rpm por 1 hora. Una vez disueltos los polímeros, se adiciona la solución de PLA a la de quitosano-quitosano modificado, y la nueva solución polimérica se mantiene en agitación constante a 200 rpm por 1 hora. Finalmente, la solución polimérica se coloca en el equipo de electrohilado de acuerdo al procedimiento detallado en el Anexo I, con las condiciones de electrohilado que se muestran en la **Tabla 5**.

Parámetro	Valor
<i>Voltaje (V)</i>	15 kV
<i>Flujo (F)</i>	0.6 ml/h
<i>Distancia (d)</i>	10 cm
<i>Gauge (G)</i>	21 G
<i>Temperatura</i>	30 °C
<i>Humedad relativa (HR)</i>	42%

Tabla 5. Condiciones de electrohilado de quitosano-quitosano modificado (25%:75%) 10%/PLA 3.5%.

7.4 Evaluación de nanofibras de quitosano modificado en la degradación de formetanato.

7.4.1 Generalidades.

El pesticida utilizado fue el estándar analítico de clorhidrato de formetanato. El reactivo fosfato de sodio (monobásico anhidro) NaH_2PO_4 por otro lado, el hipoclorito de sodio (NaClO) fue adquirido de marca comercial Cloralex. El equipo en el que se monitoreo y analizó la degradación del plaguicida es un Espectrofotómetro UV-Vis marca HACH.

7.4.2 Evaluación de las membranas.

El análisis de la degradación de formetanato se realiza en un espectrofotómetro UV-Vis a la longitud de onda de 254 nm. Se elabora una curva de calibración para determinar la concentración de las soluciones degradadas, a partir de una solución madre de 200 PPM se realizan soluciones seriadas a diferentes concentraciones de formetanato diluido en agua desionizada: 0.625 ppm, 1.25 ppm, 2.5 ppm, 5 ppm, 10 ppm y 20 ppm.

Las pruebas de degradación del pesticida se realizan a partir de soluciones de formetanato de 15 ppm. Se pesan en un frasco 20 mg de membrana modificada (quitosano (25%)-quitosano modificado (75%) al 10%/PLA al 3.5%) y es sometida a un lavado con 30 mL de agua desionizada en un frasco con agitación constante a 50 rpm durante 30 min. La membrana es colocada en la solución de formetanato (15 ppm) con 2.1 mg (30 eq) de NaH_2PO_4 y 0.43 mg (10 eq) de NaClO , y se deja en agitación constante a 50 rpm. La degradación es analizada en el espectrofotómetro UV-Vis a las 10 min, 20 min 30 min y 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 y 24 horas. se toma una alícuota de 3 mL, se filtra con un filtro de jeringa PTFE-B 0.45 μm y se deposita en una celda de cuarzo de 10 mm. En la celda blanco del espectrofotómetro se coloca una muestra de una solución de 10 mL de agua desionizada, 2.1 mg de NaH_2PO_4 y 0.43 mg de NaClO .

8. Discusión de Resultados.

8.1 Electrohilado de quitosano.

Se ha reportado que al mezclar quitosano con otros polímeros en presencia de distintos disolventes es posible mejorar las propiedades que dificultan su electrohilado, a través de la disminución de la viscosidad y el aumento de la tensión superficial de la solución, lo cual favorece la generación de fibras de quitosano. Los agentes coadyuvantes con los que se han obtenido fibras de quitosano, en configuración simple o coaxial, se encuentra el poli (óxido de etileno) (PEO), ácido poli (láctico) (PLA), acetato de polivinilo (PVA), policaprolactona (PCL), etc. La técnica de electrohilado coaxial o núcleo-cubierta ha demostrado ser eficaz para el electrohilado de polímeros que son difíciles de hilar, estos polímeros pueden colocarse como fluido externo o interno para generar nanofibras bajo la guía de otro polímero que genere fácilmente fibras en el electrohilado. Con base a lo anterior, se decidió experimentar con la obtención de fibras en configuraciones núcleo-cubierta de PEO y quitosano considerando el método de Pakravan y colaboradores. Se realizaron soluciones de quitosano (2%) y PEO (3%), en ácido acético al 50% (v/v), y se colocaron en un sistema de jeringa y bomba inyectora núcleo-cubierta en el equipo de electrohilado con las condiciones descritas en la **Tabla 6**.

Parámetro	Valor
<i>Voltaje (V)</i>	15 kV
<i>Flujo (F)</i>	0.5 mL/h
<i>Distancia (d)</i>	15 cm
<i>Gauge del núcleo (G)</i>	18 G
<i>Gauge de cubierta (G)</i>	14 G
<i>Temperatura</i>	30 °C
<i>Humedad relativa (HR)</i>	50%

Tabla 6. Condiciones de electrohilado núcleo-cubierta de PEO/quitosano.

Se obtuvieron fibras y nanofibras, al analizarlas al microscopio óptico se observaron fibras de diferentes diámetros, además en ciertas regiones fueron visibles gotas de la solución polimérica. Para corroborar la presencia de ambos polímeros se realizó a las fibras un análisis FTIR-ATR (**Figura 14**), el cual indicó señales propias de PEO y no de quitosano.

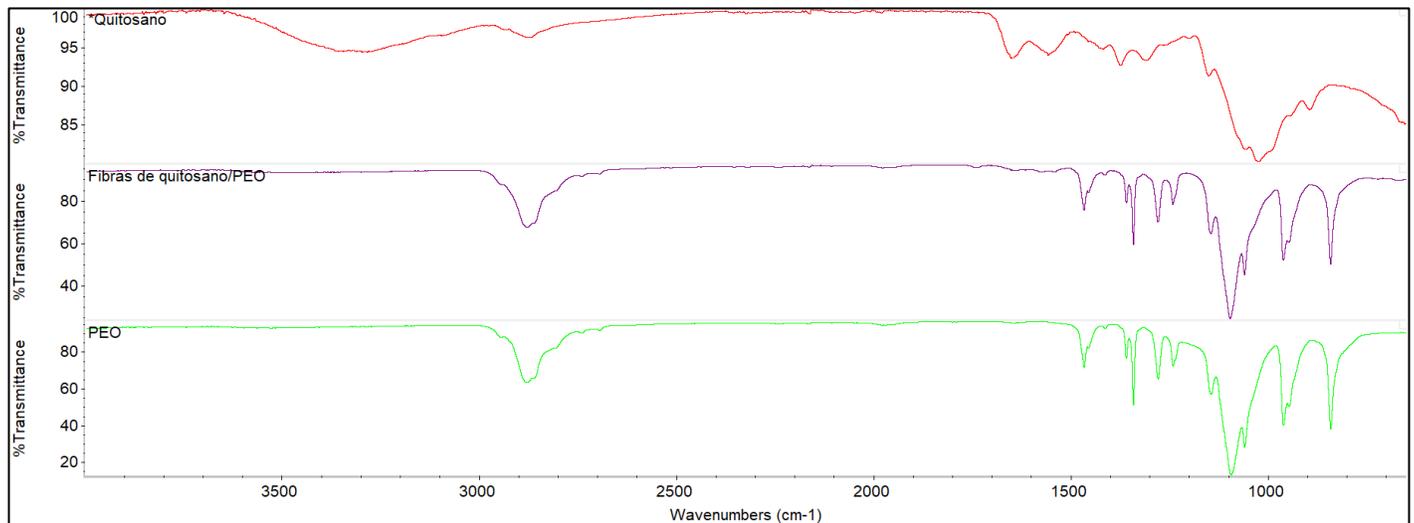


Figura 14. Espectro FTIR-ATR de fibras de quitosano/PEO.

La nula obtención de fibras de quitosano con la metodología descrita anteriormente condujo a la selección de otro polímero coadyuvante para la formación de fibras de quitosano, por tal razón, se eligió el PLA por su fácil formación de fibras, y excelentes propiedades mecánicas.

Se desarrolló un diseño de experimentos tipo Taguchi mediante el programa Minitab con el fin de obtener los parámetros adecuados para la formación de fibras de quitosano-PLA. Este diseño de experimentos agiliza el proceso para determinar las mejores condiciones de electrohilado, minimiza la variabilidad del experimento y maximiza su rendimiento, con la menor cantidad posible de experimentos. Los factores considerados para el DOE fueron los tipos de polímeros: quitosano (Qs) y ácido poli(láctico) (PLA), y los niveles fueron delimitados por los parámetros de electrohilado: concentración de los polímeros, relación de los polímeros en la mezcla, peso molecular del quitosano, voltaje y flujo. Parámetros como la temperatura, el sistema disolvente y la distancia al colector se mantuvieron constantes en los experimentos. En la **Tabla 7 y Tabla 8** se describen los factores y niveles del diseño de experimentos, y los experimentos generados en el programa.

Constantes: T (30°C), sistema disolvente (ácido acético al 20% para Qs y cloroformo para PLA) y distancia (10 cm)

Niveles		Factores					
PLA	Qitosano	Concentración		Relación PLA:Qs	Peso molecular Qs	Voltaje (kV)	Flujo (ml/h)
		PLA	Qs				
		4%	1%	1:1	Alto	15	0.2
8%	2%	1:3	Bajo	20	0.5		
10%	3%				1		

Tabla 7. Factores y niveles del DOE Taguchi.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS							
N°	[PLA %]	[Qitosano %]	Relación	Qitosano	Voltaje (Kv)	Flujo (ml/h)	Fibras
1	4	1	1:1	Desacetilación ≥75%	15	0.2	No
2	8	2	1:1	Desacetilación ≥75%	15	0.5	No
3	10	3	1:1	Desacetilación ≥75%	20	1	Sí
4	4	1	1:1	Desacetilación ≥75%	20	1	No
5	8	2	1:1	Desacetilación ≥75%	15	0.5	No
6	10	3	1:1	Desacetilación ≥75%	15	1	Sí
7	4	1	1:1	Desacetilación ≥75%	20	0.5	No
8	8	2	1:1	Desacetilación ≥75%	20	1	No
9	10	3	1:1	Desacetilación ≥75%	20	0.2	Sí
10	4	1	1:1	Alto peso molecular	15	1	No
11	8	2	1:1	Alto peso molecular	15	0.2	No
12	10	3	1:1	Alto peso molecular	15	0.5	No
13	4	2	1:1	Alto peso molecular	20	1	No
14	8	3	1:1	Alto peso molecular	20	0.2	Np
15	10	1	1:1	Alto peso molecular	20	0.5	No
16	4	2	1:1	Alto peso molecular	20	1	No

17	8	3	1:1	Alto peso molecular	20	0.2	No
18	10	1	1:1	Alto peso molecular	20	0.5	No
19	4	2	1:3	Desacetilación $\geq 75\%$	20	0.2	No
20	8	3	1:3	Desacetilación $\geq 75\%$	20	0.5	No
21	10	1	1:3	Desacetilación $\geq 75\%$	20	1	No
22	4	2	1:3	Desacetilación $\geq 75\%$	20	0.5	No
23	8	3	1:3	Desacetilación $\geq 75\%$	20	1	No
24	10	1	1:3	Desacetilación $\geq 75\%$	20	0.2	No
25	4	3	1:3	Desacetilación $\geq 75\%$	15	0.5	No
26	8	1	1:3	Desacetilación $\geq 75\%$	15	1	No
27	10	2	1:3	Desacetilación $\geq 75\%$	15	0.2	No
28	4	3	1:3	Alto peso molecular	20	0.5	No
29	8	1	1:3	Alto peso molecular	20	1	No
30	10	2	1:3	Alto peso molecular	20	0.2	No
31	4	3	1:3	Alto peso molecular	15	1	No
32	8	1	1:3	Alto peso molecular	15	0.2	No
33	10	2	1:3	Alto peso molecular	15	0.5	No
34	4	3	1:3	Alto peso molecular	15	0.2	No
35	8	1	1:3	Alto peso molecular	15	0.5	No
36	10	2	1:3	Alto peso molecular	15	1	No

Tabla 8. Diseño de experimentos Taguchi.

Los experimentos consistieron en la preparación de las soluciones poliméricas de PLA y quitosano por separado, una vez disueltas se incorporó gota a gota la solución de PLA a la solución de quitosano mediante un embudo de decantación, manteniendo el proceso en agitación constante.

Se adicionó etanol a la mezcla para disminuir su tensión superficial y favorecer la mezcla homogénea de los polímeros ⁷⁸, y la solución resultante fue sometida a un baño ultrasónico. Finalmente, se le realizaron pruebas de electrohilado a la solución polimérica, siguiendo las condiciones preestablecidas en el diseño de experimental.

Los experimentos que contenían quitosano al (3%) y PLA (10%) en relación 1:1, generaron fibras y nanofibras durante el electrohilado. Siendo el experimento 3 el óptimo, donde se empleó quitosano con desacetilación $\geq 75\%$, un voltaje de 20 Kv y flujo de 1 mL/h, destacó por presentar fibras más uniformes al observarlas al microscopio óptico, por lo que se les realizó análisis SEM y FTIR-ATR. El análisis SEM (**Figura 15**) reveló que, efectivamente, las fibras y nanofibras presentaron estructuras homogéneas y libres de defectos. La distribución del diámetro de las fibras se examinó mediante el programa Image J, se realizaron 200 mediciones de los diámetros de las fibras mostradas en la micrografía con los cuales se obtuvo un promedio de diámetro de 164.3 nm con una desviación estándar de 19.11.

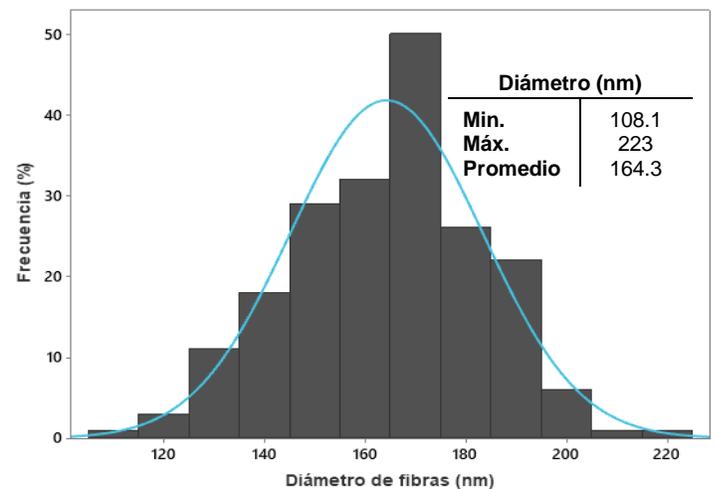
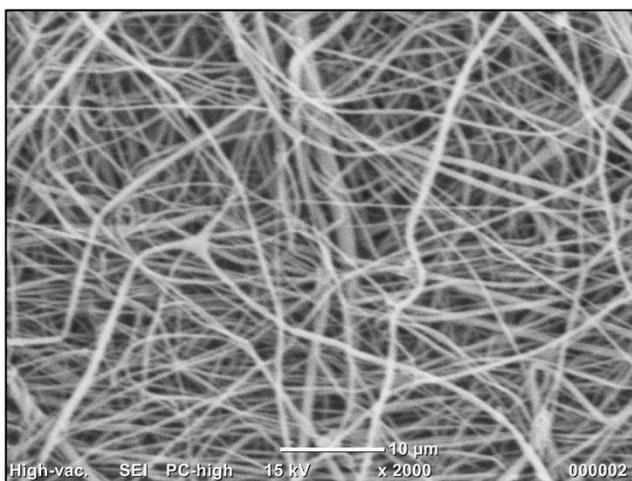


Figura 15. Micrografía SEM e histograma del diámetro de fibra de quitosano/PLA.

El espectro FTIR-ATR de las fibras de quitosano/PLA (**Figura 16**) no presentó señales de los grupos funcionales característicos del quitosano, sin embargo sí mostraba señales de PLA. Posiblemente al encontrarse el quitosano en tan reducida concentración en comparación al PLA, no fue posible su detección.

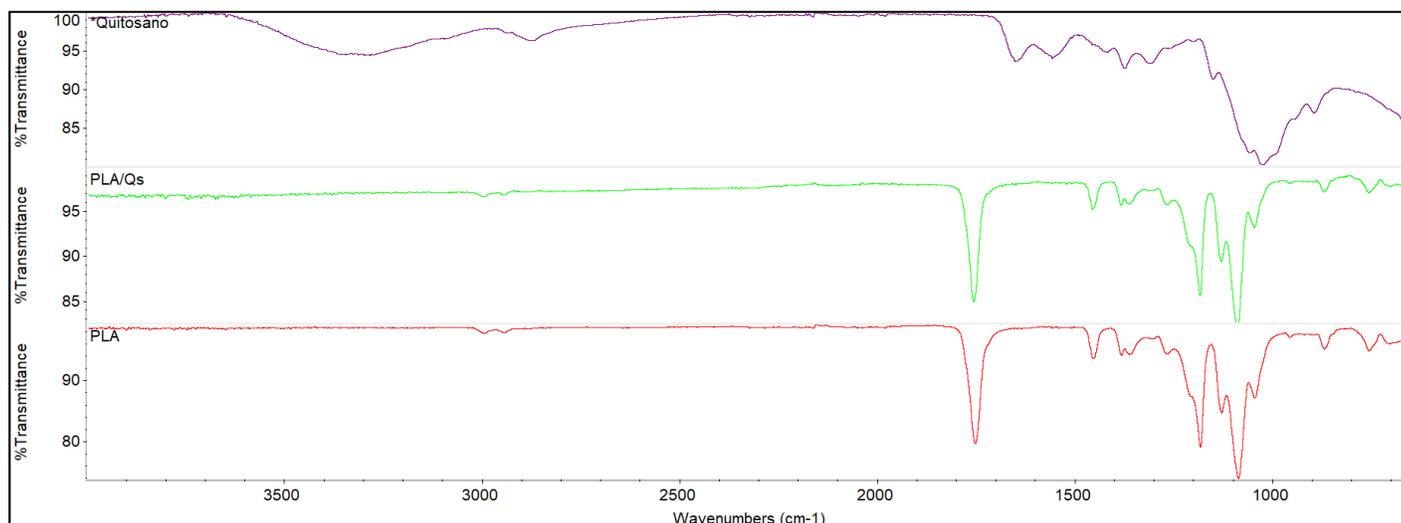


Figura 16. Espectro FTIR-ATR de las fibras de quitosano/PLA.

El disolvente es uno de los parámetros más importantes en el proceso de electrohilado, la elección de un disolvente para la solución polimérica puede favorecer o dificultar la generación de fibras. Considerando lo reportado por distintos autores, se decidió explorar el uso de otro disolvente alternativo, ácido trifluoroacético (TFA), para disolver quitosano.^{67,70,72}

Nuestro equipo de investigación estableció una nueva metodología para la obtención de fibras de quitosano y PLA, basándose en los métodos previamente reportados en la literatura⁷⁹⁻⁸². Se produjeron fibras y nanofibras mediante la combinación de una solución polimérica de quitosano (10%) disuelta en TFA, y una solución de PLA (3.5%) disuelta en CH₂Cl₂. Las fibras fueron analizadas mediante SEM y FTIR-ATR.

El análisis de FTIR mostró señales características de ambos polímeros. Al comparar el espectro de las fibras con el espectro de quitosano (**Figura 17**), es posible notar la presencia de señales características del quitosano en las fibras, principalmente las bandas en 3500-3100 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones de estiramiento -OH y -NH, en 2880 cm⁻¹ una señal atribuida a estiramientos C-H, en 1676 cm⁻¹ por la vibración del enlace C=O, la banda en 1542 cm⁻¹ asociada a la flexión N-H, en 1435 cm⁻¹ la señal de estiramiento C-H, en 1036 cm⁻¹ una vibración de estiramiento del C-O del enlace glicosídico del anillo, y en 898 cm⁻¹ un pico de absorción referente al enlace glicosídico del β-anomérico (C-O-C).⁸³ Así mismo, el análisis del espectro de PLA y espectro de las fibras obtenidas (**Figura 18**) indica la presencia de señales características del

polímero: entre 2950-2890 cm^{-1} la vibración de estiramiento del enlace C-H de los alcanos, en 1760 cm^{-1} la señal de estiramiento del carbonilo que presenta el éster C=O, de 1203 a 1084 cm^{-1} el estiramiento C-O, a 845 cm^{-1} el estiramiento C-C, y a 726-660 la vibración de balanceo del enlace C-H. ⁸⁴

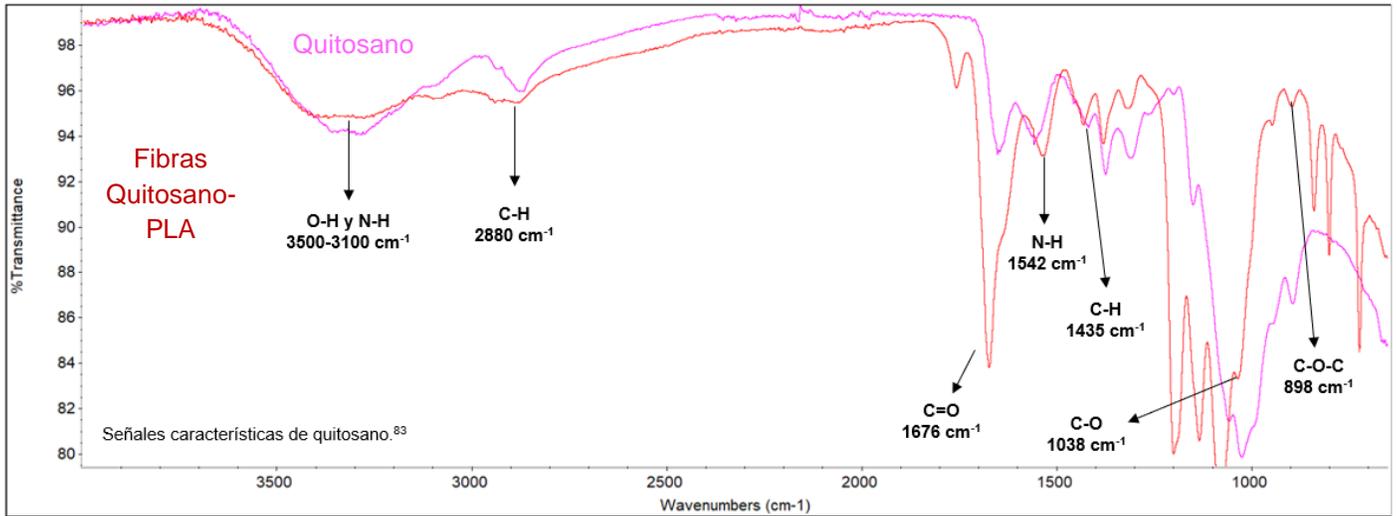


Figura 17. Espectro FTIR-ATR de quitosano y fibras de quitosano-PLA.

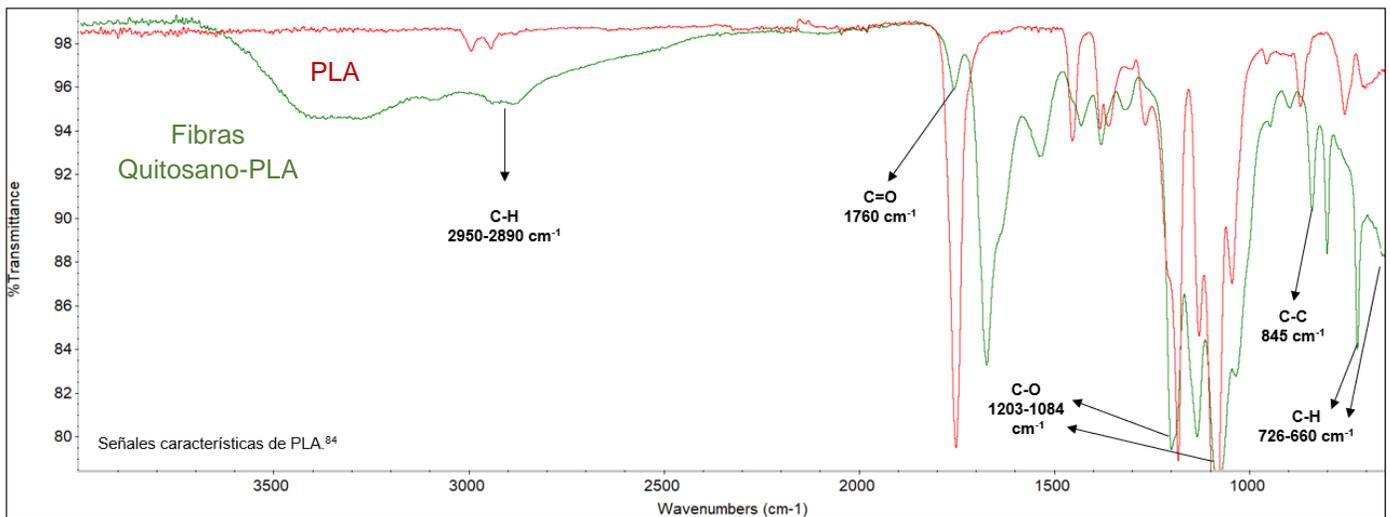


Figura 18. Espectro FTIR-ATR de PLA y fibras de quitosano-PLA.

Con esta información, nosotros podemos confirmar que se logró realizar la fibra de quitosano-PLA, con buena resistencia.

8.2 Modificación de quitosano con 4-Hidroxi-TEMPO.

La primera metodología se desarrolló en distintas condiciones de reacción, la fase uno se detalla en la **Tabla 9** y la fase 2 en la **Tabla 10**. En las primeras reacciones de la fase 1, para el acoplamiento de 4-Hidroxi-TEMPO con un agente que permita unirse favorablemente al quitosano, se experimentó con CDI, un electrófilo más amigable con el medio ambiente en comparación al trifosgeno, reportado por Roy y colaboradores en el 2009, sin embargo no se obtuvieron resultados alentadores. Con base a ello, se decidió experimentar con el método reportado por el autor mencionado, no obstante, tampoco se obtuvieron resultados satisfactorios. Por lo que fue necesario establecer condiciones distintas para el mismo método, variando así la cantidad de trifosgeno adicionado a la reacción, el tipo de disolvente, el estado de la base (piridina) y el tiempo de reacción.

No. Rxn	Electrófilo		Base		Disolvente	T°	Tiempo de reflujo o enfriamiento	Tiempo de agitación
1	CDI ^a	3 eq	Py (seca)	11 eq	DCM	TA	-	69 hrs
2 ^d	CDI ^a	3 eq	-	-	-	50°C ^b	1 hr	22 hrs
3	Trifosgeno	3 eq	Py (seca)	6 eq	DCM	0 °C	3 hrs	3 hrs
4	Trifosgeno	3 eq	Py (seca)	6 eq	DCM	0 °C	1 hr	1 hr
5	Trifosgeno	1.5 eq	Py(seca)	6 eq	DCM	0 °C	2 hrs	2 hrs
6	Trifosgeno	1.5 eq	Py (oxidada)	6 eq	DCM	0 °C	1 hr	1 hr
7	Trifosgeno	1.5 eq	Py (oxidada)	6 eq	DCM	0 °C	1 hr	1 hr
8	Trifosgeno	1.5 eq	Py (oxidada)	6 eq	DCM	0 °C	1 hr	1 hr
9	Trifosgeno	1.5 eq	Py	6 eq	DCM	0 °C	2 hr	2 hrs
10	Trifosgeno	1.5 eq	Py (seca)	6 eq	DCM	0 °C	2 hrs	2 hrs
11	Trifosgeno	1.5 eq	Py (seca)	6 eq	DCM	0 °C	3 hrs	16 hr
12	Trifosgeno	1.5 eq	Py (seca)	6 eq	CH ₃ CN	0 °C	4 hrs	4 hrs
13	Trifosgeno	1.5	Py (seca)	6 eq	CH ₃ CN	0 °C	3 hrs	3 hrs

		eq						
14 ^c	Trifosgeno	1.5 eq	Py (seca)	6 eq	CH ₃ CN	0 °C	2 hrs	2 hrs
15	Trifosgeno	3 eq	Py (seca)	6 eq	CH ₃ CN	0 °C	3 hrs	3 hrs

^a CDI.- 1,1-carbonildiimidazol

^b Reacción en reflujo

^c Se triplicó la cantidad de 4-Hidroxi-TEMPO

^d Reacción en estado sólido

Tabla 9. Condiciones de reacción primera etapa en la modificación al quitosano.

La unión del producto de la reacción anterior con el quitosano tuvo mayores complicaciones, debido a que no se observaban los cambios deseados en el análisis de FTIR-ATR. La desprotonación del quitosano para favorecer la unión del 4-Hidroxi-TEMPO con los grupos amino del quitosano, y la adición de temperatura en reflujo, fueron variables con un mayor impacto en la modificación del quitosano.

La desprotonación del quitosano implicó mantener el quitosano sumergido en una base con agitación constante por 2 horas, luego de ello se adicionó el quitosano desprotonado con una micropipeta al producto de la fase uno, y se colocó a reflujo por un tiempo determinado. En algunas desprotonaciones se observaron cambios en estructura física del polímero, cuando se utilizó piridina (sin secar) y NaOH [5 N], se apreció una degradación del quitosano hasta volverse polvo y un cambio de morfología a cristales, respectivamente. Las desprotonaciones que favorecieron la adición del 4-Hidroxi-TEMPO al quitosano fueron las realizadas con piridina (seca), y cuando la temperatura de reflujo al agregar el quitosano desprotonado en la reacción fue de 80°C.

No. Rxn	Estado del quitosano	T° Reflujo	Tiempo de reflujo	Tiempo de agitación
3	Normal	-	1 hr	1 hr
4	Normal	-	1 hr	1 hr
5	Normal	60 °C	1 hr	1 hr
6	Desprotonado con py (oxidada)	70 °C	5 hr	22 hrs
7	Normal	-	-	16 hrs
8	Desprotonado con py (oxidada)	-	-	21 hrs
9	Desprotonado con py	70 °C	-	5 hrs
10	Desprotonado con py (seca)	70 °C	4 hrs	21 hrs
11	Desprotonado	70 °C	5 hrs	5 hrs

	con py (seca)			
12	Desprotonado con NaOH [5 N]	80 °C	3 hrs	19 hrs
13	Desprotonado con py (seca)	80 °C	4 hrs	19 hrs
14	Desprotonado con py (seca)	80 °C	3 hrs	19 hrs
15	Desprotonado con py (seca)	80 °C	4 hrs	20 hrs

Tabla 10. Variables de reacción en la etapa dos del quitosano modificado.

La reacción que presentó resultados sobresalientes fue la reacción 15, debido al aumento de la cantidad de trifosgeno, el uso de CH₃CN como disolvente, la piridina (seca) y un mayor tiempo de reacción. En el monitoreo por cromatografía de capa fina en la fase uno, se observó un consumo gradual de la materia prima, además de la revelación de dos productos de reacción. El análisis de FTIR-ATR del quitosano modificado se realizó empleando como fondo de análisis una muestra de una reacción con las mismas condiciones a la analizada, sin colocar trifosgeno y 4-Hidroxitempo, para descartar los cambios en el polímero realizados por la piridina y la temperatura de reflujo. El espectro de la reacción 15 (**Figura x**) indicó la presencia de señales características del compuesto **38**) y el aumento esperado de señales en el quitosano por el acoplamiento con el compuesto **37**), entre ellas: la señal en 2870 cm⁻¹ por el estiramiento C-H ⁸⁵, entre 1732-1650 cm⁻¹ señales que indican el aumento de grupos C=O en la molécula, a 1400 cm⁻¹ el estiramiento del enlace N-O radical por la adición del derivado de TEMPO ⁸⁶, a 1446 cm⁻¹ una señal más grande por el estiramiento del enlace C-H de los alcanos y en 1202 cm⁻¹ el incremento de la señal originada por la vibración del enlace C-N por la presencia del compuesto **3**) ⁸⁵. En contraste a los demás experimentos, el aumento de estas señales en la reacción 15 se considera que se debe al aumento de trifosgeno en la reacción hasta 3 eq, lo cual favoreció el acoplamiento a 4-Hidroxitempo y la adición del compuesto **35**) al quitosano.

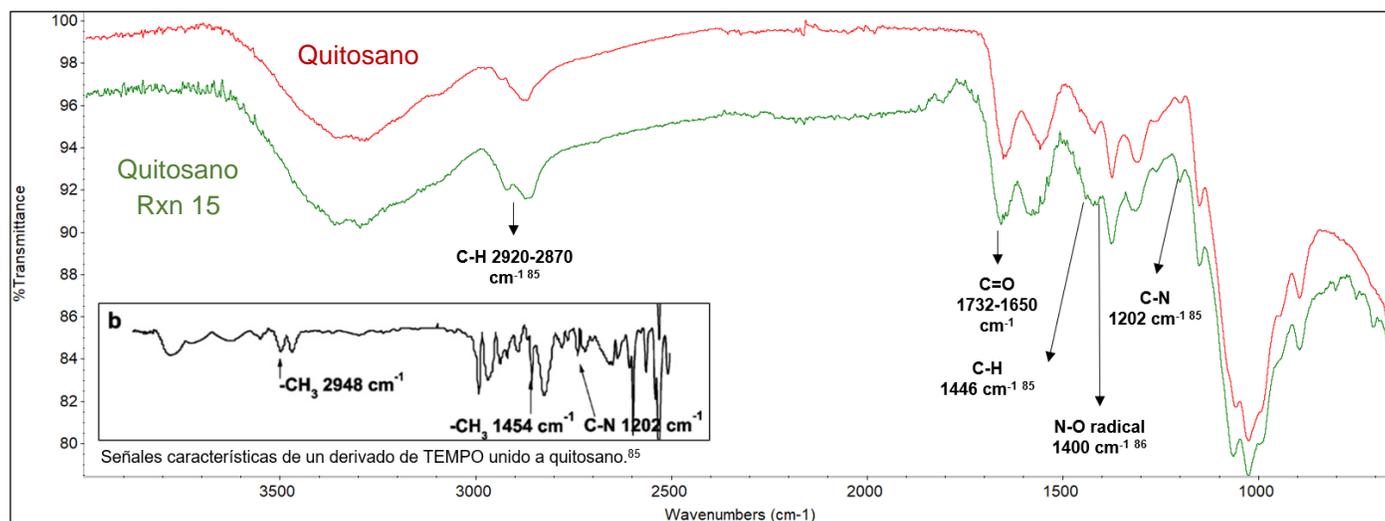
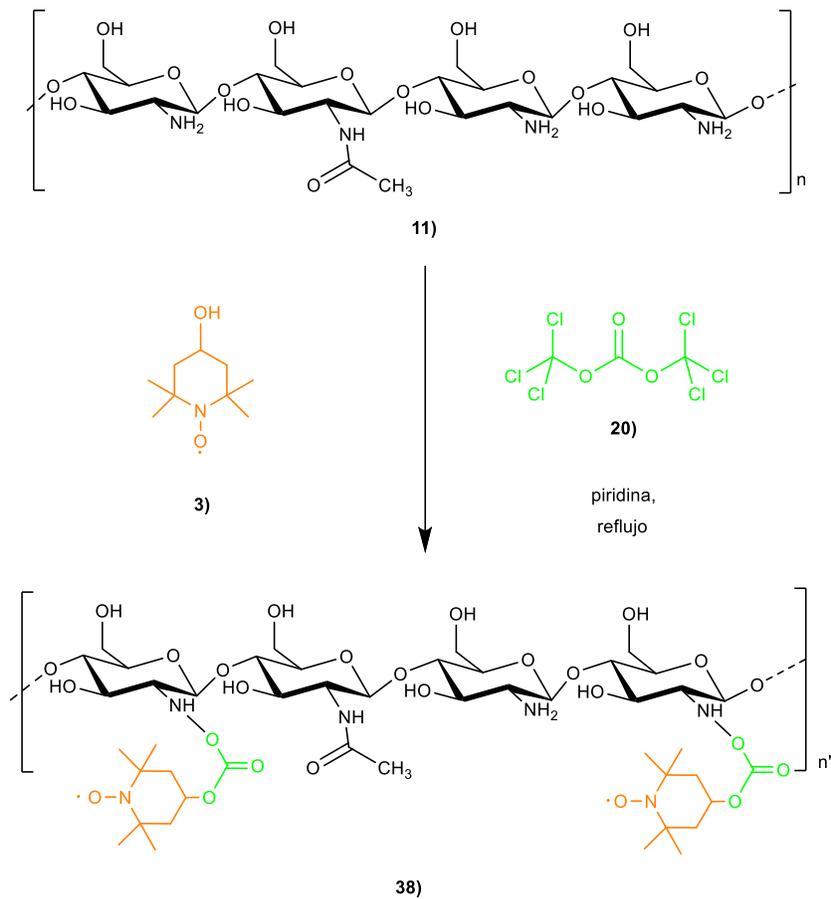


Figura 19. Espectro FTIR-ATR de la reacción 15.

Por otro lado, se decidió experimentar con otra metodología para ejecutar la reacción en un paso. Los reactivos (4-Hidroxi-TEMPO, trifosgeno, piridina (seca) y qitosano) se colocaron en un matraz de reacción de una boca (25 mL) junto con acetonitrilo (CH_3CN) a reflujo a $80\text{ }^\circ\text{C}$, en atmósfera de argón y agitación constante de 3 a 5 horas, las condiciones se detallan en la **Tabla 11**. Concluido el tiempo de reacción establecido, se filtró el producto de la reacción con un embudo de vidrio poroso con 50 mL de acetato de etilo y 50 mL de etanol, finalmente el qitosano fue llevado a la estufa para su secado. Después de 2 hora de secado, el qitosano fue analizado por FTIR-ATR sin embargo no se observaron señales significativas como en la reacción 15.



Esquema 15. Metodología 2 de la modificación de quitosano con 4-Hidroxi-TEMPO.

No. Rxn	Electrófilo	Base	Disolvente	T° Reflujo	Tiempo de reflujo	Tiempo de agitación		
16	Trifosgeno	1.5 eq	Py (seca)	6 eq	CH ₃ CN	80 °C	3 hrs	3 hrs
17	Trifosgeno	1 eq	Py (seca)	6 eq	CH ₃ CN	80 °C	5 hrs	5 hrs
18	Trifosgeno	1.5 eq	Py (seca)	6 eq	CH ₃ CN	80 °C	5 hrs	16 hrs

Tabla 11. Condiciones de reacción metodología 2.

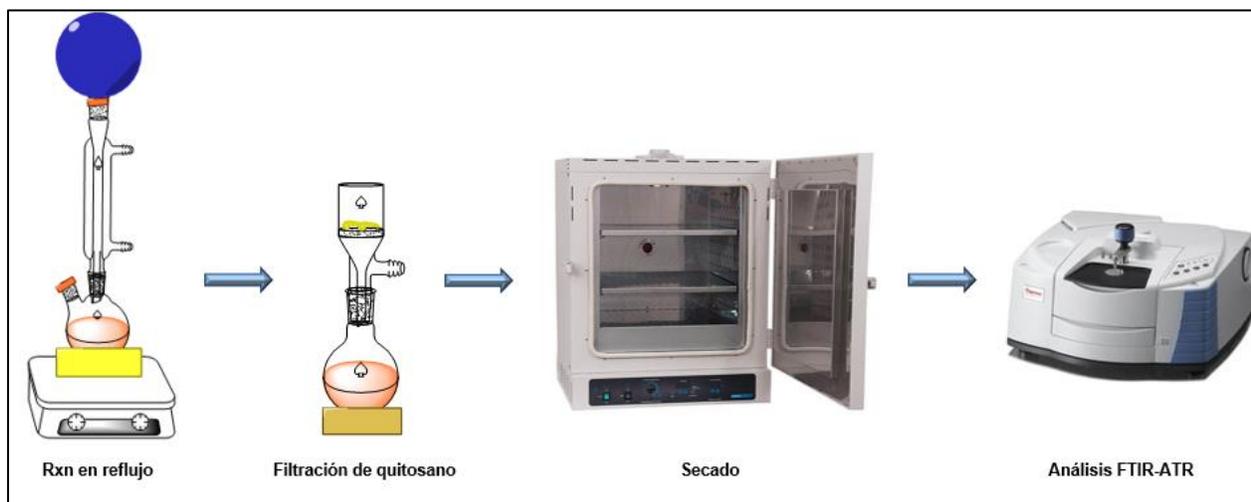


Figura 20. Metodología 2 de quitosano modificado.

La modificación al quitosano de la reacción 15 también fue analizada mediante análisis DSC y TGA. El análisis DSC se realizó al quitosano (4.2 mg) y quitosano modificado (4.1 mg). Las muestras fueron procesadas por el método de rampa, se calentaron de temperatura ambiente a 350 °C a un flujo de 10°C/min en flujo de N₂. El análisis termográfico DSC (**Figura 21**) reveló un pico endotérmico en 79.85 °C para el quitosano y en 79.15 °C para el quitosano modificado, este evento térmico está asociado a la pérdida de agua de la matriz polimérica.⁸⁷ Así mismo, se evidencia un pico exotérmico en 296 °C y en 305 °C, respectivamente, asociado a la descomposición de los grupos amino en la estructura polimérica.⁸⁸ Aunque la diferencia de temperatura entre los picos mencionados es mínima, el flujo de calor que fue absorbido durante la pérdida de agua fue mayor en el quitosano modificado en comparación con el quitosano. Del mismo modo, en el quitosano modificado se registró una mayor liberación de energía durante la degradación de los grupos amino. Estos hallazgos sugieren una alteración en las propiedades térmicas del quitosano debido a la modificación con el compuesto **37**).

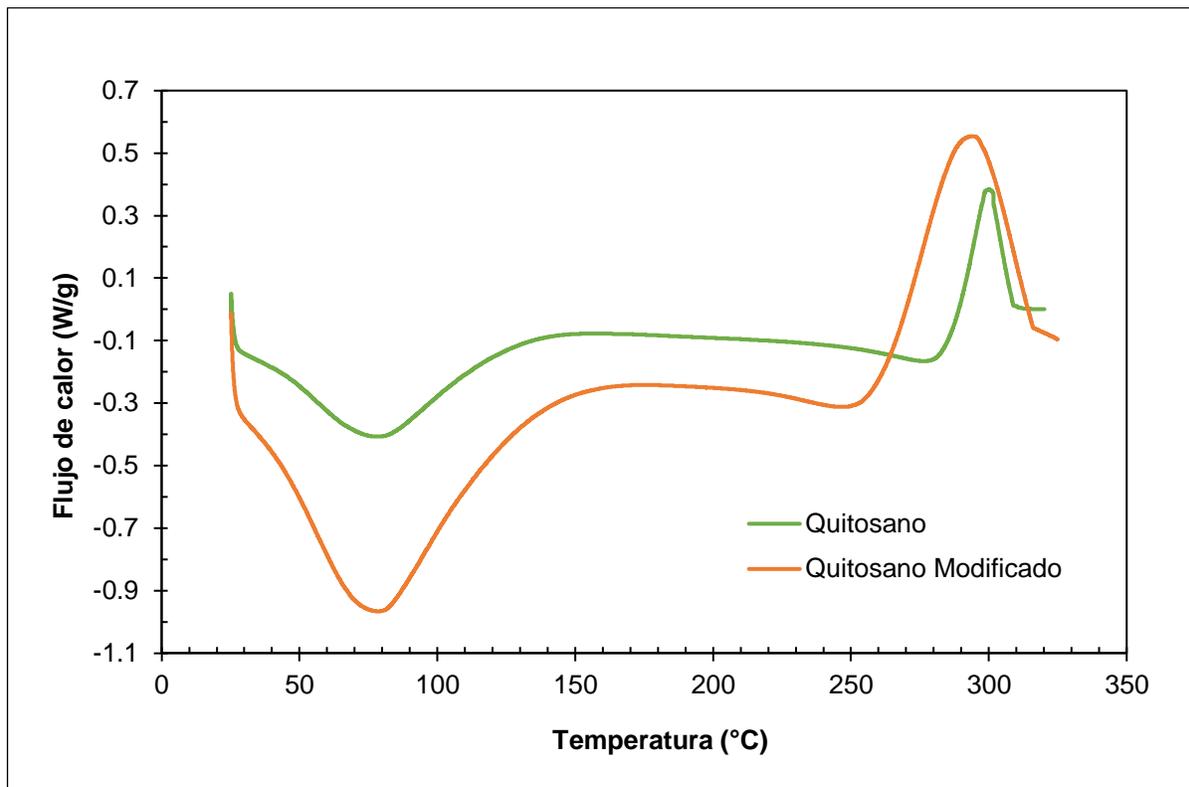


Figura 21. Termograma DSC.

El análisis TGA fue realizado para determinar las temperaturas de degradación de muestras de quitosano, quitosano modificado, 4-Hidroxi-TEMPO y trifosgeno, estos dos últimos compuestos responsables de la modificación al quitosano. Las muestras (3-10 mg) fueron calentadas de temperatura ambiente a 600 °C a un flujo de 10 °C/min en atmósfera de N₂.

Los termogramas TGA (**Figura 22-23**) degradación del 4-Hidroxi-TEMPO y trifosgeno presentaron un único evento de degradación, manifestándose a 105.04 °C y 156.91 °C, respectivamente. Por otro lado, el quitosano y quitosano modificado experimentaron su degradación en dos etapas. La primera etapa está asociada a la pérdida de agua del polímero, y la segunda se atribuye a la degradación de la estructura polimérica, conformada por la descomposición de unidades acetiladas y desacetiladas.

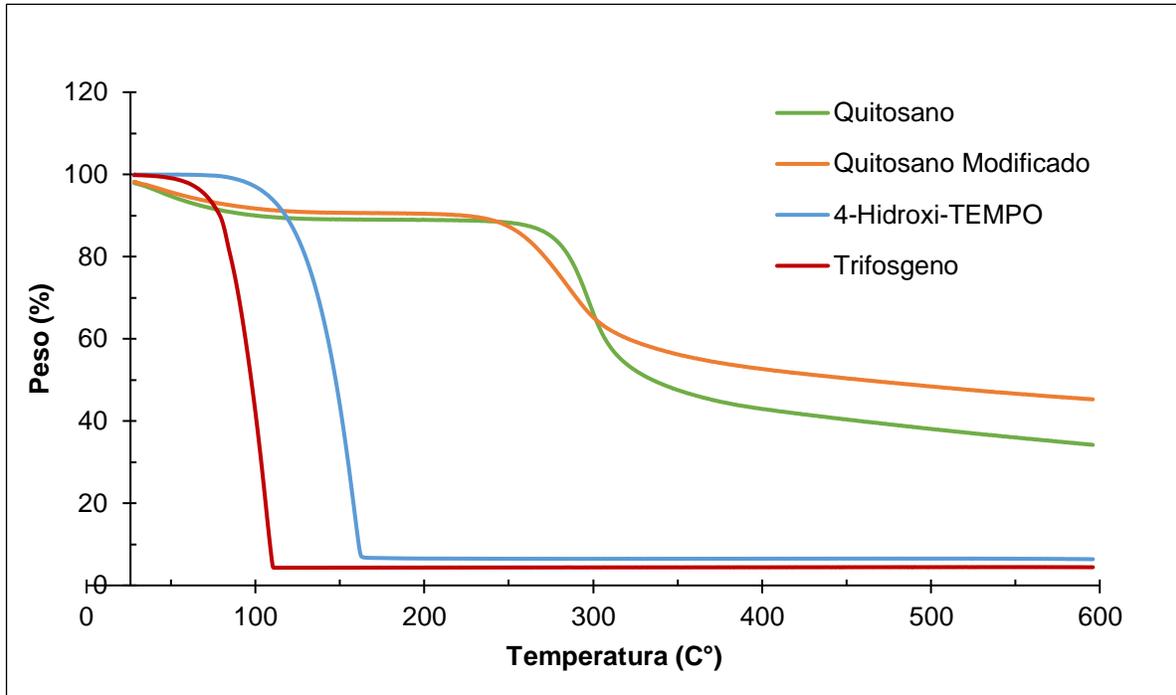


Figura 22. Termogramas TGA..

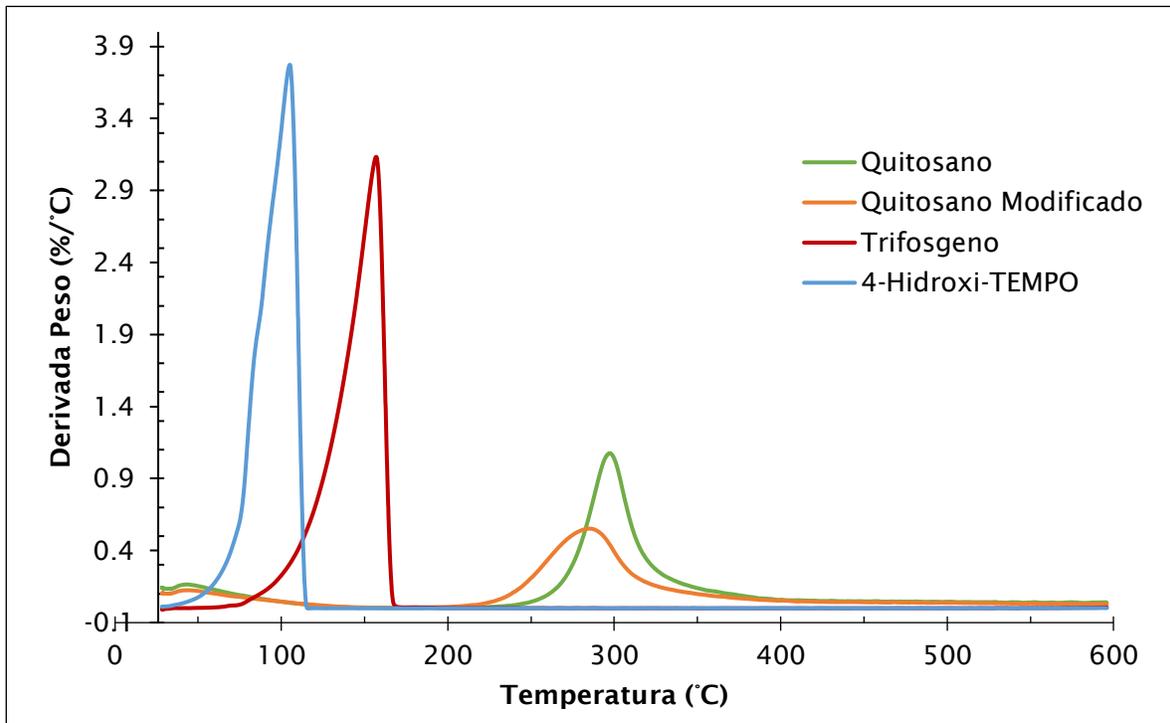


Figura 23. Derivadas peso del análisis TGA.

Durante la primera etapa de degradación, el quitosano registró una pérdida del 9.12% de su masa, y en la segunda etapa su punto de inflexión de degradación ocurrió en 297.55 °C, con una pérdida del 54.30%. A 600 °C el residuo de la degradación se mantuvo en 34.2% de la masa total. En contraste, el quitosano modificado experimentó una reducción de masa del 7.64% en su primera fase de degradación, y en su segunda fase la masa disminuyó hasta 45.19% a 286.9 °C, el residuo de la degradación fue de 42.29% al alcanzar 600 °C. Estas diferencias en los perfiles de degradación sugieren la modificación del quitosano.

Con esta información corroboramos las modificaciones realizadas al quitosano fueron exitosas.

8.3 Nanofibras de quitosano modificado.

El proceso de electrohilado de la solución de quitosano modificado-quitosano (75%:25%) al 10% y PLA al 3.5% tuvo una duración de 7 horas. Se le realizó un análisis FTIR-ATR para corroborar la presencia de quitosano modificado, quitosano y PLA. El espectro de la **Figura 24** indica que efectivamente en las nanofibras se encuentran señales identificadas en el quitosano modificado, como las señales 2870 cm^{-1} por el estiramiento C-H ⁸⁵, aproximadamente a 1402 cm^{-1} el estiramiento del enlace N-O radical ⁸⁶, a 1446 cm^{-1} una señal más grande por el estiramiento del enlace C-H de los alcanos y en 1202 cm^{-1} el incremento de la señal originada por la vibración del enlace C-N ⁸⁵

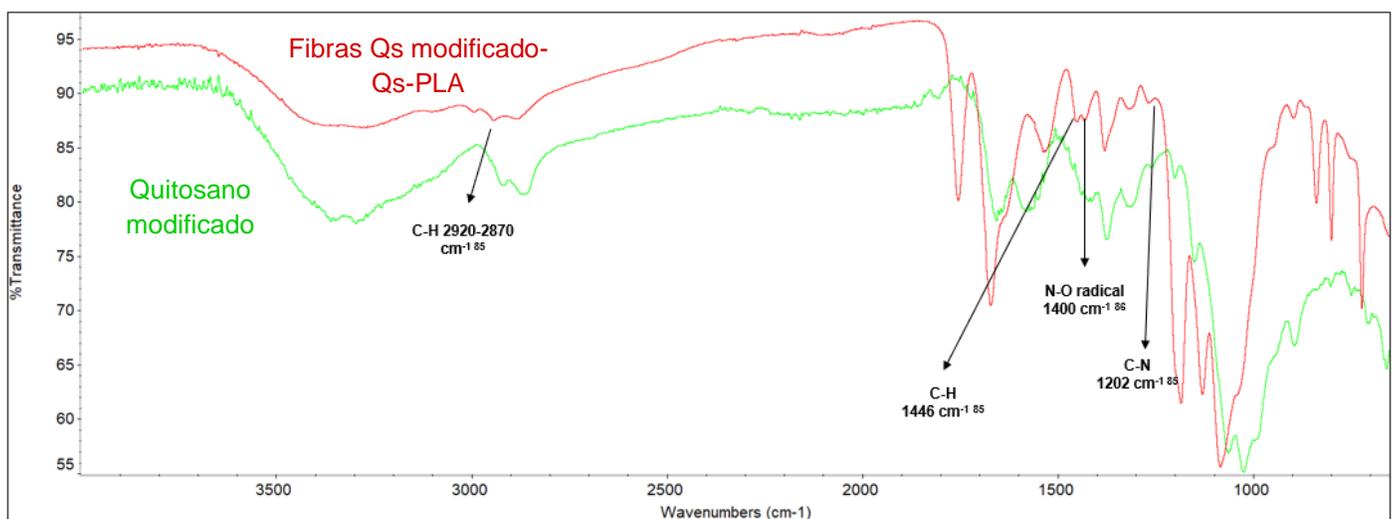


Figura 24. Espectros FTIR-ATR de nanofibras de quitosano modificado-quitosano-PLA, y quitosano modificado.

Así mismo, en el espectro de la **Figura 25** se presenta las señales presentes en la membrana con quitosano modificado, quitosano y PLA, y las señales correspondientes a la membrana con quitosano y PLA. En ambas se presentaron señales representativas del quitosano, entre ellas: las vibraciones de estiramiento -OH y -NH en $3500-3100\text{ cm}^{-1}$, en 2880 cm^{-1} una señal atribuida a estiramientos C-H, en 1676 cm^{-1} por la vibración del enlace C=O, la banda en 1542 cm^{-1} por la flexión N-H, en 1435 cm^{-1} la señal de estiramiento C-H, y en 898 cm^{-1} un pico de absorción referente al enlace glicosídico del β -anomérico (C-O-C).⁸³ De igual manera, se presentaron señales importantes que indican la presencia de PLA: entre $2950-2890\text{ cm}^{-1}$ la vibración de estiramiento del enlace C-H, en 1760 cm^{-1} la banda de estiramiento del carbonilo del éster C=O, de 1203 a 1084 cm^{-1} el estiramiento C-O, a 845 cm^{-1} el estiramiento C-C, y a $726-660$ la vibración de balanceo del enlace C-H.⁸⁴

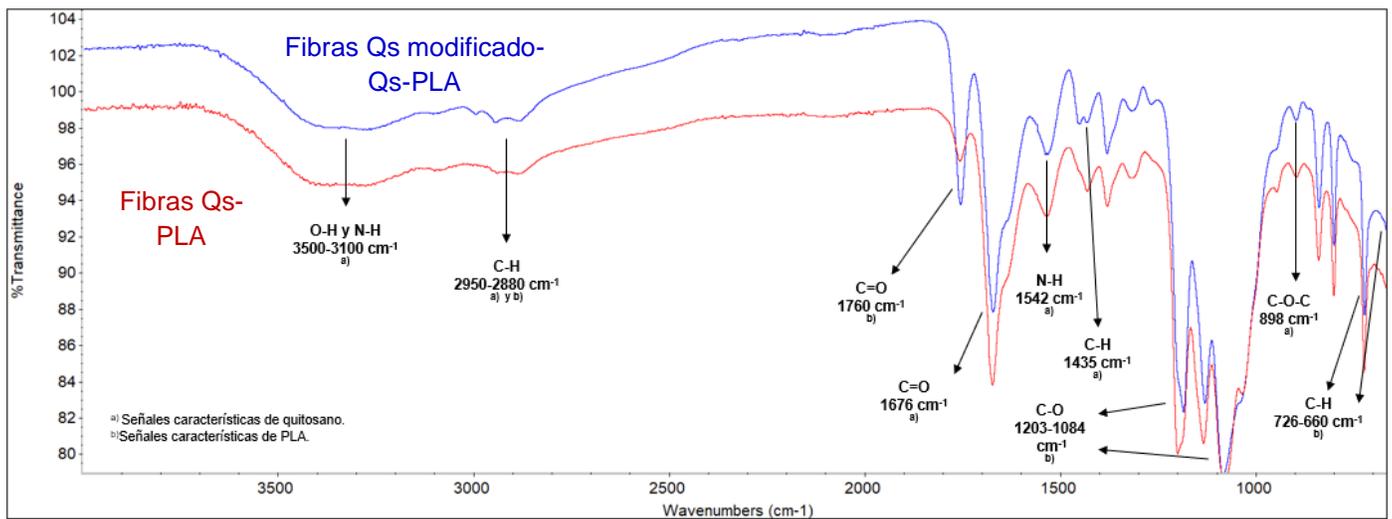


Figura 25. Espectros FTIR-ATR de nanofibras de quitosano modificado-quitosano-PLA, y quitosano-PLA.

8.4 Evaluación de la membrana modificada en la degradación de formetanato.

La degradación del pesticida mediante el 4-Hidroxi-TEMPO incorporado al quitosano, se basó en el mecanismo de reacción propuesto por Chamorro et al. en el 2018 para la oxidación de piperazinas a morfolinas. Consiste en la generación del catión TEMPO oxoammonio mediante la oxidación del radical TEMPO con NaClO y NaH_2PO_4 , el cual permite una activación selectiva α C-H de aminas al catión imina más TEMPOH, y este último se reoxida al catión oxoammonio nuevamente a través de su regeneración con los reactivos mencionados.⁶⁰

Se realizó el monitoreo de la degradación formetanato utilizando el espectrofotómetro UV-Vis en una longitud de onda de 254 nm según lo reportado en la literatura.^{89,90} La curva de calibración obtenida a partir de las diluciones seriadas: 0.625 ppm, 1.25 ppm, 2.5 ppm, 5 ppm, 10 ppm y 20 ppm, y la correspondiente absorbancia a las longitudes de onda analizadas, mantuvo linealidad y un factor de correlación de 0.9997. Esto indica una relación directa entre la concentración y la absorbancia de las diluciones, por lo que permitirá conocer la concentración de las soluciones durante la degradación del plaguicida.

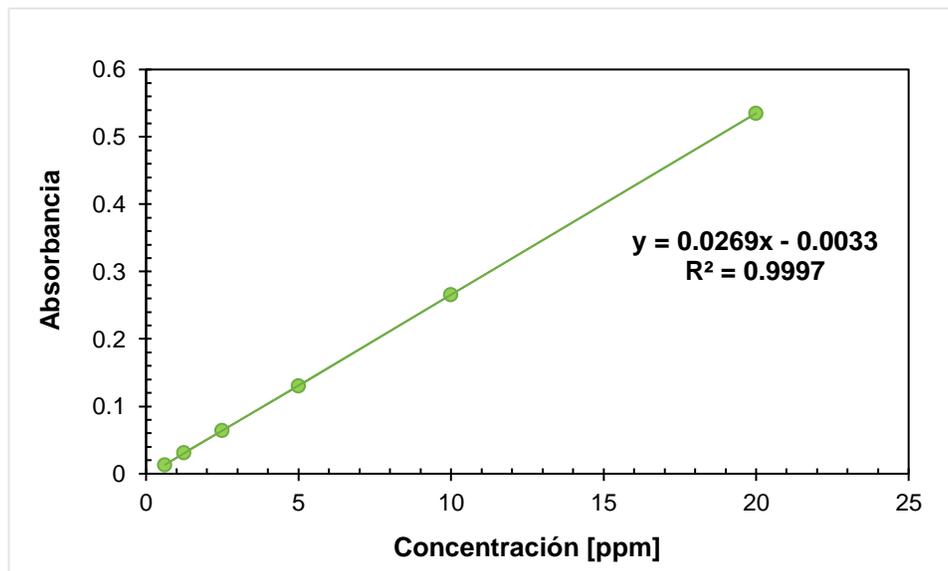


Figura 26 Curva de calibración de formetanato.

Con base al método reportado por Chamorro et al. en el 2018 se establecieron las condiciones requeridas para la cinética de degradación. Las soluciones de formetanato para evaluar se realizaron a 15 ppm, y se les colocó 0.43 mg de NaClO y 2.1 mg de NaH₂PO₄.

Cabe mencionar que se realizaron pruebas de adsorción a la membrana blanco de quitosano-PLA para identificar la concentración de formetanato que sería removido por el fenómeno de adsorción, sin embargo los resultados no fueron significativos. Por lo que sólo se evaluaron las degradaciones realizadas por la membrana modificada en presencia de NaH₂PO₄ y NaClO, la membrana blanco en presencia de NaH₂PO₄ y NaClO, y la degradación realizada por NaH₂PO₄ y NaClO. Las cinéticas de degradación fueron monitoreadas a los 10 min, 20 min, 30 min, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 y 24 horas. Los experimentos se detallan en la Tabla 12.

Durante los experimentos se observaron distintas interferencias al analizar en el espectrofotómetro UV-Vis. Entre ellas los desprendimientos de fibras de las membranas, al analizar las alícuotas los resultados presentaban interferencias fuera de los resultados esperados por la presencia de los sólidos. Por esta razón fue necesario filtrar las muestras con filtros de jeringa antes de realizarles el análisis. Por otro lado, también se experimentaron alteraciones en los resultados cuando el blanco de las muestras era agua destilada o un disolvente orgánico, debido a ello se estableció un blanco que contuviera los compuestos de reacción (NaH₂PO₄ y NaClO) y agua desionizada en la misma proporción que en la reacción. Además, se estableció que en los experimentos con membranas se requería un lavado previo con agua desionizada y después se colocaba en la reacción, con la finalidad de reducir los sólidos desprendidos y el color desprendido en el caso de la membrana modificada.

No. Cinética	NaH ₂ PO ₄	NaClO	Membrana Blanco (Qs-PLA)	Membrana modificada	Tiempo de degradación evaluado	Eficiencia de degradación (%)
1	x	x			24 hrs	60%
2	x	x	x		24 hrs	54%
3	x	x		x	24 hrs	86%

Tabla 12. Cinéticas de degradación de formetanato evaluadas.

Las cinéticas de degradación (**Figura 27 y 28**) indicaron que los reactivos empleados, NaH_2PO_4 y NaClO , degradan por si solos hasta un 60% de la concentración de formetanato. Sin embargo la presencia de la membrana modificada con 4-hidroxi-TEMPO y los reactivos que favorecen la generación del catión oxoamonio, aceleran significativamente el proceso, la descomposición es más rápida y alcanza hasta el 86% de la degradación total. En contrate, es posible observar que, al añadir la membrana blanco a los reactivos, reduce su impacto en el plaguicida en un 6% y ralentiza el proceso de degradación.

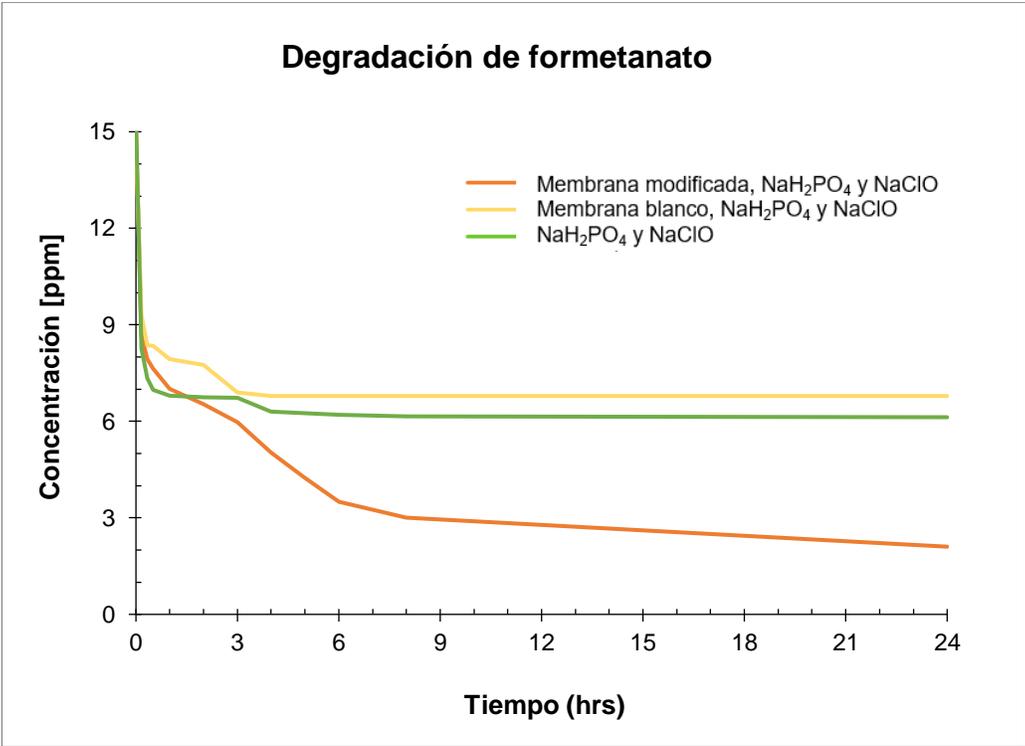


Figura 27 Cinéticas de degradación de formetanato.

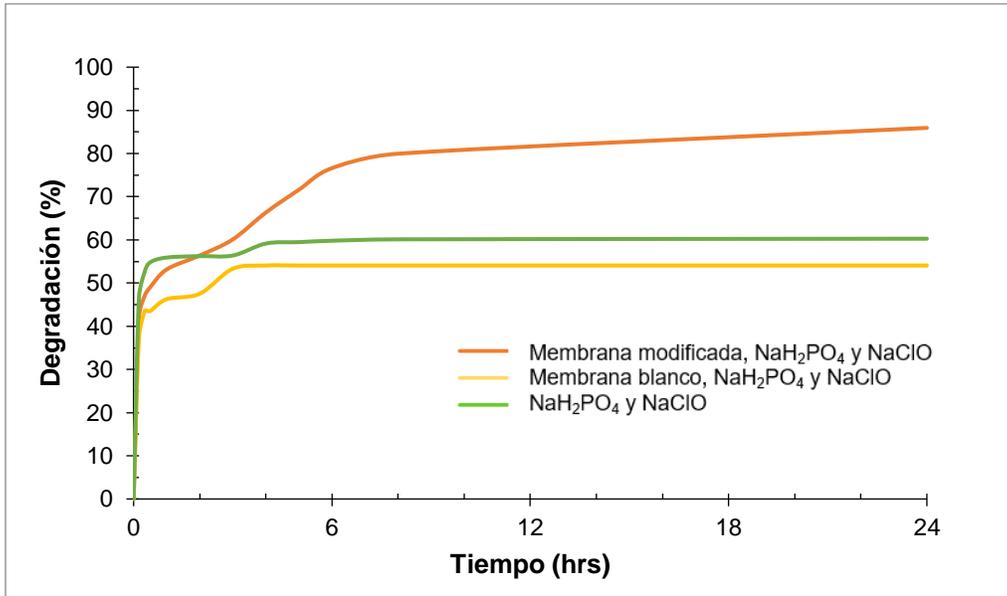


Figura 28 Porcentajes de degradación de formetato.

Este resultado de degradación también fue corroborado al comparar los espectros de UV-Vis (**Figura 29**) de la cinética, donde podemos observar como va desapareciendo la intensidad de la señal del formetato. Se observa una variación en el espectro, esto puede deberse a que presumiblemente el compuesto de degradación generado, tiene una absorbancia similar al compuesto de partida.

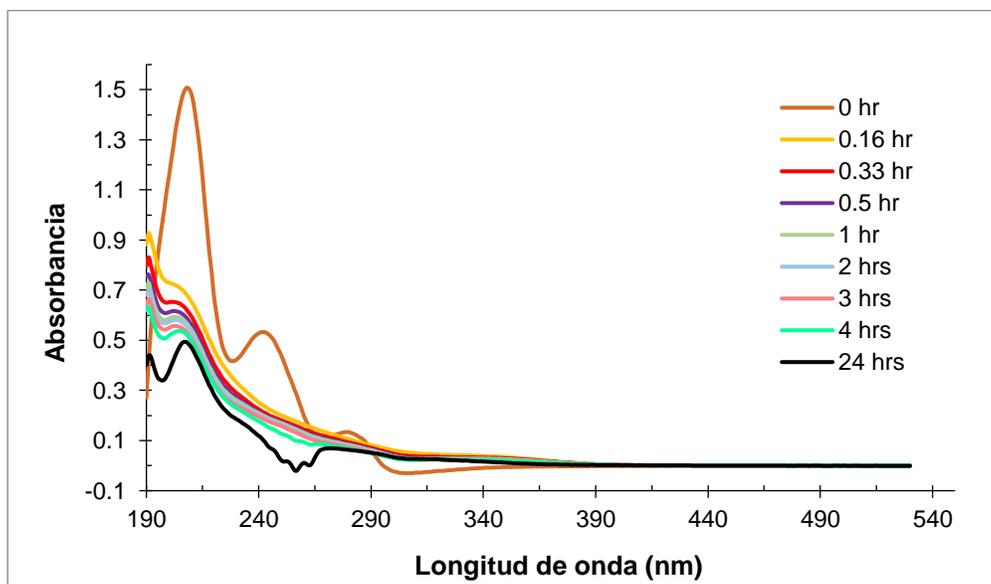


Figura 29. Espectros UV-Vis de degradación de formetato.

9. Conclusión.

El objetivo principal de este proyecto fue desarrollar membranas a base de biopolímeros funcionalizados con 4-hidroxi-TEMPO para la degradación de pesticidas en el agua, para lo cual se realizó una investigación documental y un conjunto de experimentos que orientaron teóricamente y prácticamente la investigación.

La funcionalización de quitosano con 4-Hidroxi-TEMPO se realizó a través de una metodología en dos pasos. La presunta modificación del quitosano fue caracterizada mediante FTIR-ATR, TGA y DSC. Los análisis mostraron señales alentadoras de la incorporación del agente oxidante al polímero, sin embargo, se requiere de análisis más detallados, con RMN o Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X (XPS), para la confirmación de dicha modificación.

En este trabajo, generamos nuestra propia metodología para la generación de membranas de quitosano mediante la técnica de electrohilado. La dificultad para obtener fibras de quitosano puro condujo a la elaboración de fibras con PLA, un polímero coadyuvante que mejoró las propiedades mecánicas del quitosano y facilitó la formación de fibras y nanofibras. Cabe señalar que esta metodología no ha sido reportada previamente en ningún artículo.

La evaluación de las membranas en la degradación de formetato indicó que la membrana de PLA-quitosano modificado con 4-Hidroxi-TEMPO en presencia de NaH_2PO_4 y NaClO logra una eficiente degradación del 86% en un menor tiempo en comparación a la exhibida por los reactivos solos y en conjunto a la membrana de quitosano-PLA.

Las membranas generadas podrían ser empleadas principalmente en circuitos de captación de agua en sistemas agrícolas, permitiendo el paso de agua contaminada con plaguicidas a través de filtros que contengan las membranas modificadas.

Los avances en este trabajo servirán para futuras proyectos en la misma línea de investigación, permitiendo mejoras en este proyecto e incluso para la funcionalización de biopolímeros con otros agentes oxidantes que favorezcan la remoción y degradación de una amplia variedad de contaminantes en nuestro grupo de investigación.

10. Bibliografía.

1. UNESCO. (2018). *Antropoceno: la problemática vital de un debate científico*. <https://Es.Unesco.Org/Courier/2018-2/Antropoceno-Problemativa-Vital-Debate-Cientifico>.
2. Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D., & Reynel-Ávila, H. (Eds.). (2017). *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>
3. Tang, F. H. M., Lenzen, M., McBratney, A., & Maggi, F. (2021). Risk of pesticide pollution at the global scale. *Nature Geoscience*, 14(4), 206–210. <https://doi.org/10.1038/s41561-021-00712-5>
4. Kaur, R., Mavi, G. K., Raghav, S., & Khan, I. (2019). Pesticides Classification and its Impact on Environment. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 8(03), 1889–1897. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2019.803.224>
5. Bär, J., Bickel, U., Bollmohr, S., Mies-Bombardi, L., Bourgin, C., Bödeker, W., Brühl, C., Butscher-Schaden, H., von der Decken, H., Goulson, D., Gräub, B., Haffmans, S., Heimrath, J., Hoinkes, C., Holdinghausen, H., Lemken, D., Liebetrau, L., Mertens, M., Nabe, M., ... Zühlsdorf, A. (2021). *ATLAS DE LOS PESTICIDAS* (1st ed.). Amigos de la Tierra.
6. CDRSSA, & CÁMARA DE DIPUTADOS. (2020). *IMPACTO DEL USO DE PLAGUICIDAS EN EL SECTOR AGROPECUARIO*. [Http://Www.Cedrssa.Gob.Mx/Files/b/13/54IMPACTO%20DE%20LOS%20PLAGUICIDAS.Pdf](http://Www.Cedrssa.Gob.Mx/Files/b/13/54IMPACTO%20DE%20LOS%20PLAGUICIDAS.Pdf).
7. Ramírez Campos, M. A. (2018). EL USO DE PESTICIDAS EN LA AGRICULTURA Y SU DESORDEN AMBIENTAL. *Revista Enfermería A La Vanguardia*, 40–47.
8. FAOSTAT. (2020). *Datos sobre alimentación y agricultura 1990-2018*. <https://Www.Fao.Org/Faostat/Es/#data>.
9. Organización de las Naciones Unidas. (2022, November 15). *¡Ya somos 8 mil millones de personas en el mundo!* ONU HABITAT.
10. INEGI. (2020). *Población*. Cuéntame de México.

11. Organización de las Naciones Unidas. (2022). *Efectos de plaguicidas y fertilizantes sobre el medio ambiente y la salud y formas de reducirlos*. https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/34463/JSUNEPPF_Sp.Pdf.
12. Aguilar Pérez, J. H. (2014). *Manual Para El Manejo Organico Del Nogal Pecanero*. Palibrio.
13. Franco Lares, B. S., Ocotzi Elías, M. I., & Garibo Noguera, P. (2022). *ESTUDIOS SOBRE EL USO DE PLAGUICIDAS EN MÉXICO COMPILACIÓN 1980-2018*.
14. COFEPRIS. (2019, November 10). *Gobierno de México establece medidas para eliminar uso de plaguicidas de alta peligrosidad*. https://www.gob.mx/cofepris/prensa/gobierno-de-mexico-establece-medidas-para-eliminar-uso-de-plaguicidas-de-alta-peligrosidad-226795#_ftn1.
15. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. (2022, December 8). *Gobierno de México presenta avances en cumplimiento del decreto para prescindir del glifosato y del maíz transgénico*. <https://conahcyt.mx/gobierno-de-mexico-presenta-avances-en-cumplimiento-del-decreto-para-prescindir-del-glifosato-y-del-maiz-transgenico/>.
16. Sigma Aldrich. (n.d.). *4-Hydroxy-TEMPO*. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/Es/Product/Aldrich/176141>.
17. Gowan. (2020, June 9). *DICARZOL 50 SP*. https://co.gowanco.com/sites/default/files/co_gowanco_com/_attachments/Product/Resource/Label/Ft-078-Cal_dicarzol_50sp_gcol_20200609.pdf.
18. Portal Tecnoagricola. (2023). *FORMETANATO*. <https://www.buscador.portaltecnologica.com/vademecum/esp/producto-tecnico/119/FORMETANATO>.
19. SEMARNAT. (2012). *Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales Indicadores*.
20. SEMARNAT. (2015). *REGIONES HIDROLÓGICO - ADMINISTRATIVAS*. http://gisviewer.semarnat.gob.mx/aplicaciones/atlas2015/agua_RHA.html.
21. IMCO. (2023, February 7). *SITUACIÓN DEL AGUA EN MÉXICO*. <https://imco.org.mx/situacion-del-agua-en-mexico/>.

22. A.Villee, C. (1996). *BIOLOGÍA* (8th ed.). Mc Graw Hill.
23. López Ramírez, M. A., Castellanos Onorio, O. P., Lango Reynoso, F., Castañeda Chávez, M. del R., Montoya Mendoza, J., Sosa Villalobos, C. A., & Ortiz Muñiz, B. (2021). Oxidación avanzada como tratamiento alternativo para las aguas residuales. Una revisión. *Enfoque UTE*, 12(4), 76–87. <https://doi.org/10.29019/enfoqueute.769>
24. Cruz-González, G., Julcour, C., & Jáuregui-Haza, U. (2017). El Estado actual y perspectivas de la degradación de pesticidas por procesos avanzados de oxidación. *Revista Cubana de Química*, 29.
25. Beejapur, H. A., Zhang, Q., Hu, K., Zhu, L., Wang, J., & Ye, Z. (2019). TEMPO in Chemical Transformations: From Homogeneous to Heterogeneous. *ACS Catalysis*, 9(4), 2777–2830. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b05001>
26. Ciriminna, R., & Pagliaro, M. (2010). Industrial Oxidations with Organocatalyst TEMPO and Its Derivatives. *Organic Process Research & Development*, 14(1), 245–251. <https://doi.org/10.1021/op900059x>
27. N. Levine, I. (2014). *Principios de fisicoquímica* (6th ed.). Mc Graw Hill.
28. ASOCIACIÓN MEXICANA DE ADSORCIÓN. (2023). *Adsorción*. <https://www.adsorcion.com.mx/adsorcion/>.
29. Romero–Serrano, A., & Pereira, J. (2020). Estado del arte: Quitosano, un biomaterial versátil. Estado del Arte desde su obtención a sus múltiples aplicaciones. *INGENIERÍA UC*, 27(2), 118–135.
30. Wang, J., & Zhuang, S. (2017). Removal of various pollutants from water and wastewater by modified chitosan adsorbents. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(23), 2331–2386. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1421845>
31. Kou, S. (Gabriel), Peters, L. M., & Mucalo, M. R. (2021). Chitosan: A review of sources and preparation methods. *International Journal of Biological Macromolecules*, 169, 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.005>
32. FA Goosen, M. (1997). *Application of Chitan and Chitosan*. CRC Press.

33. Ren, J. (2010). *Biodegradable poly (lactic acid): synthesis, modification, processing and applications*. Springer.
34. Avinc, O., & Khoddami, A. (2009). Overview of Poly(lactic acid) (PLA) Fibre. *Fibre Chemistry*, 41(6), 391–401. <https://doi.org/10.1007/s10692-010-9213-z>
35. Castro-Aguirre, E., Iñiguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X., & Auras, R. (2016). Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 333–366. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.03.010>
36. Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., & Ramkumar, S. S. (2005). Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(2), 557–569. <https://doi.org/10.1002/app.21481>
37. Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chemical Reviews*, 119(8), 5298–5415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>
38. Haghi, A. K., & Akbari, M. (2007). Trends in electrospinning of natural nanofibers. *Physica Status Solidi (a)*, 204(6), 1830–1834. <https://doi.org/10.1002/pssa.200675301>
39. Sukigara, S., Gandhi, M., Ayutsede, J., Micklus, M., & Ko, F. (2003). Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning—part 1: processing parameters and geometric properties. *Polymer*, 44(19), 5721–5727. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00532-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00532-9)
40. Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325–347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>
41. Duque Sánchez, L. M., Rodríguez, L., & López, M. (2013, January). ELECTROSPINNING: LA ERA DE LAS NANOFIBRAS. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 10–27.
42. Yoon, K., Kim, K., Wang, X., Fang, D., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2006). High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating. *Polymer*, 47(7), 2434–2441. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.042>
43. Aussawasathien, D., Teerawattananon, C., & Vongachariya, A. (2008). Separation of micron to sub-micron particles from water: Electrospun nylon-6 nanofibrous membranes as pre-filters. *Journal of Membrane Science*, 315(1–2), 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.01.049>

44. Dixit, V., Tewari, J. C., & Obendorf, S. K. (2009). Identification of degraded products of aldicarb due to the catalytic behavior of titanium dioxide/polyacrylonitrile nanofiber. *Journal of Chromatography A*, 1216(36), 6394–6399. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.07.031>
45. Gule, N. P., de Kwaadsteniet, M., Cloete, T. E., & Klumperman, B. (2012). Electrospun Poly(vinyl alcohol) Nanofibres with Biocidal Additives for Application in Filter Media, 1– Properties Affecting Fibre Morphology and Characterisation. *Macromolecular Materials and Engineering*, 297(7), 609–617. <https://doi.org/10.1002/mame.201100275>
46. Joo Kim, H., Raj Pant, H., Hee Kim, J., Jung Choi, N., & Sang Kim, C. (2014). Fabrication of multifunctional TiO₂–fly ash/polyurethane nanocomposite membrane via electrospinning. *Ceramics International*, 40(2), 3023–3029. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.005>
47. Alharbi, A., Alarifi, I., Khan, W., & Asmatulu, R. (2016). Highly hydrophilic polyacrylonitrile/polyvinylpyrrolidone electrospun nanofibers incorporated with gentamicin as a filter medium for the treatment of dam water and wastewater. *Journal of Separation and Membrane Technology*, 5(2), 38–56.
48. Makaremi, M., Lim, C. X., Pasbakhsh, P., Lee, S. M., Goh, K. L., Chang, H., & Chan, E. S. (2016). Electrospun functionalized polyacrylonitrile–chitosan Bi-layer membranes for water filtration applications. *RSC Advances*, 6(59), 53882–53893. <https://doi.org/10.1039/C6RA05942B>
49. Lee, J., Ha, J.-H., Song, I.-H., & Anwar, M. S. (2021). Electrospun YSZ/silica nanofibers with controlled fiber diameters for air/water filtration media. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 58(4), 471–482. <https://doi.org/10.1007/s43207-021-00124-6>
50. Silverstein, R., & Webster, F. (1998). *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (6th ed.). John Wiley y Sons, Inc.
51. Gerwert, K., & Köttling, C. (2010). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In *Encyclopedia of Life Sciences*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470015902.a0003112.pub2>
52. Gordon, M. H., & Macrae, R. (1987). UV—visible spectrophotometry. In *Instrumental Analysis in the Biological Sciences* (pp. 92–116). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1521-6_6

53. Perkampus, H.-H. (1992). *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-77477-5>
54. Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 17–43). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>
55. Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2018). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In *Handbook of Materials Characterization* (pp. 113–145). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4
56. Fritz-Langhals, E. (2005). Technical Production of Aldehydes by Continuous Bleach Oxidation of Alcohols Catalyzed by 4-Hydroxy-TEMPO. *Organic Process Research & Development*, 9(5), 577–582. <https://doi.org/10.1021/op050040t>
57. Han, B., Wang, C., Han, R.-F., Yu, W., Duan, X.-Y., Fang, R., & Yang, X.-L. (2011). Efficient aerobic oxidative synthesis of 2-aryl quinazolines via benzyl C–H bond amination catalyzed by 4-hydroxy-TEMPO. *Chemical Communications*, 47(27), 7818. <https://doi.org/10.1039/c1cc12308d>
58. Roy, M.-N., Poupon, J.-C., & Charette, A. B. (2009). Tetraarylphosphonium Salts as Soluble Supports for Oxidative Catalysts and Reagents. *The Journal of Organic Chemistry*, 74(22), 8510–8515. <https://doi.org/10.1021/jo901509z>
59. Tamura, N., Aoyama, T., Takido, T., & Kodomari, M. (2012). Novel [4-Hydroxy-TEMPO + NaCl]/SiO₂ as a Reusable Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols to Carbonyls. *Synlett*, 23(09), 1397–1401. <https://doi.org/10.1055/s-0031-1290980>
60. Chamorro-Arenas, D., Osorio-Nieto, U., Quintero, L., Hernández-García, L., & Sartillo-Piscil, F. (2018). Selective, Catalytic, and Dual C(sp³)–H Oxidation of Piperazines and Morpholines under Transition-Metal-Free Conditions. *The Journal of Organic Chemistry*, 83(24), 15333–15346. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02564>

61. Qin, Y., Peng, F., & Hu, Y. (2019). Rapid catalytic oxidation of As(III) to As(V) using a Bacillus spore-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl system. *Green Chemistry*, 21(9), 2286–2294. <https://doi.org/10.1039/C8GC03654C>
62. Zhang, H., Shi, Z., Ma, J., Cui, F., Zhang, J., & Strathmann, T. J. (2022). Abatement of Organic Contaminants by Mn(VII)/TEMPOs: Effects of TEMPOs Structure, Organic Contaminant Speciation, and Active Oxidizing Species. *Environmental Science & Technology*, 56(14), 10361–10371. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02098>
63. Wu, S., Zeng, F., Zhu, H., & Tong, Z. (2005). Energy and Electron Transfers in Photosensitive Chitosan. *Journal of the American Chemical Society*, 127(7), 2048–2049. <https://doi.org/10.1021/ja045356f>
64. Nowakowska, M., Moczek, Ł., & Szczubiałka, K. (2008). Photoactive Modified Chitosan. *Biomacromolecules*, 9(6), 1631–1636. <https://doi.org/10.1021/bm800141v>
65. Lin, K.-Y. A., Lin, J.-T., & Yang, H. (2017). Ferrocene-modified chitosan as an efficient and green heterogeneous catalyst for sulfate-radical-based advanced oxidation process. *Carbohydrate Polymers*, 173, 412–421. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.015>
66. Caceido, C., Cerda, A. M., Orejarena, A. O., Vázquez, A. R., & Maturana, H. (2015). Obtención de nanofibras a base de Quitosano y PVA mediante la técnica de electrospinning. *Informador Técnico*, 79(2), 43.
67. Sánchez Cepeda, A. P., Vera-Graciano, R., Muñoz-Prieto, E. D. J., Gómez-Pachón, E. Y., Bernard-Bernard, M. J., & Maciel-Cerda, A. (2016). Preparación y caracterización de membranas poliméricas electrohiladas de policaprolactona y quitosano para la liberación controlada de clorhidrato de tiamina. *Ciencia En Desarrollo*, 7(2), 133–151.
68. Mengistu Lemma, S., Bossard, F., & Rinaudo, M. (2016). Preparation of Pure and Stable Chitosan Nanofibers by Electrospinning in the Presence of Poly(ethylene oxide). *International Journal of Molecular Sciences*, 17(11), 1790. <https://doi.org/10.3390/ijms17111790>
69. GENG, X., KWON, O., & JANG, J. (2005). Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. *Biomaterials*, 26(27), 5427–5432. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.01.066>

70. Xu, J., Zhang, J., Gao, W., Liang, H., Wang, H., & Li, J. (2009). Preparation of chitosan/PLA blend micro/nanofibers by electrospinning. *Materials Letters*, 63(8), 658–660. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.12.014>
71. Su, P., Wang, C., Yang, X., Chen, X., Gao, C., Feng, X.-X., Chen, J.-Y., Ye, J., & Gou, Z. (2011). Electrospinning of chitosan nanofibers: The favorable effect of metal ions. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.031>
72. Haider, S., & Park, S.-Y. (2009). Preparation of the electrospun chitosan nanofibers and their applications to the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from an aqueous solution. *Journal of Membrane Science*, 328(1–2), 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.046>
73. Pakravan, M., Heuzey, M.-C., & Aiji, A. (2012). Core–Shell Structured PEO-Chitosan Nanofibers by Coaxial Electrospinning. *Biomacromolecules*, 13(2), 412–421. <https://doi.org/10.1021/bm201444v>
74. Ajallouei, F., Tavanai, H., Hilborn, J., Donzel-Gargand, O., Leifer, K., Wickham, A., & Arpanaei, A. (2014). Emulsion Electrospinning as an Approach to Fabricate PLGA/Chitosan Nanofibers for Biomedical Applications. *BioMed Research International*, 2014, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2014/475280>
75. Ji, X., Yang, W., Wang, T., Mao, C., Guo, L., Xiao, J., & He, N. (2013). Coaxially Electrospun Core/Shell Structured Poly(L-Lactide) Acid/Chitosan Nanofibers for Potential Drug Carrier in Tissue Engineering. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 9(10), 1672–1678. <https://doi.org/10.1166/jbn.2013.1665>
76. Afshar, S., Rashedi, S., Nazockdast, H., & Ghazalian, M. (2019). Preparation and characterization of electrospun poly(lactic acid)-chitosan core-shell nanofibers with a new solvent system. *International Journal of Biological Macromolecules*, 138, 1130–1137. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.053>
77. Jiang, S., Lv, J., Ding, M., Li, Y., Wang, H., & Jiang, S. (2016). Release behavior of tetracycline hydrochloride loaded chitosan/poly(lactic acid) antimicrobial nanofibrous membranes. *Materials Science and Engineering: C*, 59, 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.005>

78. Hardiansyah, A., Tanadi, H., Yang, M.-C., & Liu, T.-Y. (2015). Electrospinning and antibacterial activity of chitosan-blended poly(lactic acid) nanofibers. *Journal of Polymer Research*, 22(4), 59. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0704-8>
79. Surucu, S., & Turkoglu Sasmazel, H. (2016). Development of core-shell coaxially electrospun composite PCL/chitosan scaffolds. *International Journal of Biological Macromolecules*, 92, 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.07.013>
80. Saatcioglu, E., Ulag, S., Sahin, A., Yilmaz, B. K., Ekren, N., Inan, A. T., Palaci, Y., Ustundag, C. B., & Gunduz, O. (2021). Design and fabrication of electrospun polycaprolactone/chitosan scaffolds for ligament regeneration. *European Polymer Journal*, 148, 110357. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110357>
81. Liverani, L., Lacina, J., Roether, J. A., Boccardi, E., Killian, M. S., Schmuki, P., Schubert, D. W., & Boccaccini, A. R. (2018). Incorporation of bioactive glass nanoparticles in electrospun PCL/chitosan fibers by using benign solvents. *Bioactive Materials*, 3(1), 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2017.05.003>
82. Afrash, H., Nazeri, N., Davoudi, P., Faridi_Majidi, R., & Ghanbari, H. (2021). Development of a Bioactive Scaffold based on NGF Containing PCL/Chitosan Nanofibers for Nerve Regeneration. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(5), 12606–12617. <https://doi.org/10.33263/BRIAC115.1260612617>
83. Ben Seghir, B., & Benhamza, M. H. (2017). Preparation, optimization and characterization of chitosan polymer from shrimp shells. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 11(3), 1137–1147. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9490-9>
84. Chopra, S., Pande, K., Puranam, P., Deshmukh, A. D., Bhone, A., Kale, R., Galande, A., Mehtre, B., Tagad, J., & Tidake, S. (2023). Explication of mechanism governing atmospheric degradation of 3D-printed poly(lactic acid) (PLA) with different in-fill pattern and varying in-fill density. *RSC Advances*, 13(11), 7135–7152. <https://doi.org/10.1039/D2RA07061H>
85. Jiang, J., Hua, D., Jiang, J., Tang, J., & Zhu, X. (2010). Synthesis and property of poly(sodium 4-styrenesulfonate) grafted chitosan by nitroxide-mediated polymerization with chitosan-TEMPO macroinitiator. *Carbohydrate Polymers*, 81(2), 358–364. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.02.032>

86. Xu, H., Balea, A., Merayo, N., Martínez, A., & Negro, C. (2024). Improving sustainability of cellulose nanofibrils production: FTIR spectroscopy for online control of the synthesis of recyclable magnetic TEMPO catalyst. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 7, 100417. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100417>
87. Ben Seghir, B., & Benhamza, M. H. (2017). Preparation, optimization and characterization of chitosan polymer from shrimp shells. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 11(3), 1137–1147. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9490-9>
88. Ferrero, F., & Periolatto, M. (2012). Antimicrobial Finish of Textiles by Chitosan UV-Curing. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(6), 4803–4810. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.4902>
89. Divito, C. B., Davies, S., Masoudi, S., & Muhoro, C. N. (2007). Relative Stability of Formamidine and Carbamate Groups in the Bifunctional Pesticide Formetanate Hydrochloride. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(14), 5377–5382. <https://doi.org/10.1021/jf0637527>
90. Lawrence, J. F., Panopio, L. G., Lewis, D. A., & McLeod, H. A. (1981). Determination of the insecticide/acaricide formetanate in fresh fruit by reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29(4), 722–724. <https://doi.org/10.1021/jf00106a009>

11. Anexos.

Anexo 1. Operación y controles del equipo de electrospinning: CE NanoSpinner Inovenso NS24.

Controles de operación.



1. EMERGENCIA.

Apaga el sistema en situaciones de emergencia.



2. ON/OFF.

Activa todas las funciones del panel de control.



3. Safe door.

Apaga el suministro de energías de alto voltaje (HV) cuando la puerta frontal se abre sin querer en el proceso.



4. EXHAUST.

Hace funcionar el ventilador de escape en la parte superior del dispositivo para la transferencia de vapor del solvente.



5. LED.

Enciende las luces LED para observar mejor el chorro del polímero.



6. PUMP.

Activa la bomba, los ajustes de la bomba deben realizarse manuales en el panel de control de la bomba.



7. HV ON/OFF.

Activa el indicador de HV.

Nota. Cuando se apaga este botón, la velocidad de alta tensión de HV comenzará desde cero kV si lo enciende



8. HV Control.

Después de activar el indicador de HV, presione SET una vez y luego ajuste la tasa de voltaje usando las flechas para arriba o abajo. El indicador muestra la tasa de alto voltaje en kV.



9. DRUM.

Activa el indicador de RPM.

Nota. Cuando apague este botón, la velocidad de RPM comenzará desde cero si lo enciende nuevamente.



10. RPM CONTROL.

Después de activar el indicador de RPM, presione el botón SET una vez y luego aumente o disminuya la velocidad con las flechas.



11. HM ON/OFF.

Activa el indicador de velocidad de movimiento para mayor homogeneidad.



12. HM SPEED ADJUST.

Después de activar el indicadores de HM, presione botón SET una vez y luego aumente o disminuya la velocidad de HM, el indicador muestra la velocidad en m/s.



13. °C-%RH.

Activa el indicador de temperatura y % humedad relativa.



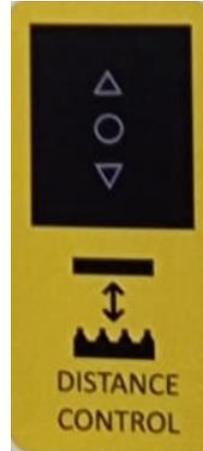
14. °C-%RH INDICATOR.

Después de activar el indicador, presione el botón SET una vez y luego ajuste las condiciones con las flechas.



15. HM STROKE ADJUST.

Empuje hacia la derecha/izquierda para aumentar/disminuir la carrera del movimiento de homogeneidad.



16. DISTANCE CONTROL

Presione hacia arriba/abajo para disminuir/aumentar la distancia de giro entre la boquilla y la superficie del colector.



17. DISTANCE CONTROL ON/OFF.

Activa el indicador de distancia.



18. DISTANCIA INDICATOR.

Muestra la distancia de giro entre la punta de la boquilla y la superficie del colector en milímetros.



19. JET CAM.

Puerto USB para conectar la cámara a tu computadora para observar el cono de Taylor y el chorro de polímero en la punta de la boquilla.

Operación del equipo.

1. Conecte el cable de tierra a la línea de tierra externa y conecta los enchufes a la fuente de alimentación.

Nota. El dispositivo funciona con tensión de línea de 220 VAC-50 Hz. Si el voltaje de línea es de 110 VCA en su país, utilice un convertidor de 110 a 220 VCA suministrado por Inovenso.

2. Encienda el interruptor de alimentación principal para activar todos los demás botones.

Nota. Asegúrese de que no se presione el botón de emergencia.

Advertencia. Suelte el botón de emergencia solo si se eliminan las condiciones de emergencia.

3. Encienda el botón de iluminación.
4. Coloque el material del sustrato en el colector plano o giratorio.
5. Llene la(s) jeringa(s) con la solución de polímero que preparó.
6. Conecte la jeringa/jeringas con los tubos de distribución metálicos mediante las piezas de conexión neumática y los tubos de PE.
7. Encienda el botón del extractor de aire.
8. Encienda la bomba presionando el botón, llene los tubos de distribución metálicos con su solución de polímero usando la bomba hasta que se vean las gotas de polímero en las puntas de las boquillas.
9. Ajuste el caudal deseado e inicie la alimentación de la solución de polímero.
10. Cierre todas las puertas y active el botón de puerta segura.
11. Encienda la fuente de alimentación HV, ajuste la tasa de alto voltaje deseada usando la unidad de control.

Nota. Presione el botón SET antes de ajustar el alto voltaje.

12. Si se utiliza el colector de tambor giratorio presione su botón y ajuste el valor de rpm usando la unidad de control.

Nota. Presione el botón SET antes de ajustar el valor de rpm.

13. Encienda el sistema de control de distancia presionando su botón y ajuste la distancia.
14. Si se emplea el sistema de movimiento horizontal para mayor homogeneidad en la colección de fibras, presione su botón.

Nota. Presione el botón SET antes de ajustar la velocidad del movimiento horizontal.

15. Presione el indicador °C y %HR presionando el botón. Observe y ajuste los °C y %HR deseados usando su unidad de control.

Nota. Presione el botón SET antes de ajustar la temperatura y humedad relativa.

16. Vuelva a ajustar con precisión la distancia, la tasa de alto voltaje, la tasa de flujo de la solución del polímero y el valor de rpm hasta que observe la formación normal de chorro y las nanofibras deseadas.

17. Para finalizar la producción, apague las funciones en el siguiente orden:

1. Bomba/bombas de jeringa.

2. Fuente de alimentación de HV.

3. Colector giratorio (en caso de uso).
4. Movimiento horizontal (en caso de uso).
5. Indicador de temperatura y humedad.

Advertencia. No toque el interior de la cámara antes de 5 segundos.

Anexo 2. Participación en LatinxChem.

Participación en el foro virtual de LatinxChem con el póster “Production of chemically modified polymer membranas for degrading contaminants”, donde se presentaron avances de la residencia. El foro se llevó a cabo en Twitter el día 16 y 17 de octubre del 2023.

LatinxChem es un foro virtual en el que la comunidad de químicos latinoamericanos de cualquier parte del mundo puede compartir y discutir resultados y avances de sus investigaciones. El evento es patrocinado por Royal Society of Chemistry, beyondbening, Chemistry Europe, LUFAC, ChemRxiv y LatinXinChE.



Production of chemically modified polymer membranes for degrading contaminants

Y.J Segura-Montes¹, G. González-Pérez², Luis Hernández-García^{1*}, G.M Estrada-Villegas^{2*}

¹Tecnológico Nacional de México/IT Nuevo León-CIT/ Ingeniería Ambiental/Av. Eloy Cavazos 2001 Col. Tolteca, Guadalupe, Nuevo León C.P. 67170.

²Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Av. de la Alianza Sur No. 204 Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, Apodaca, Nuevo León, México. C.P 67170

Abstract

In this work, membranes composed of chitosan nanofibers with great potential for the removal and degradation of persistent water contaminants such as pesticides were obtained. Chitosan nanofiber membranes were fabricated using the electrospinning technique, and suitable conditions for fiber production were determined by varying parameters such as polymer concentration, collector distance, and voltage. This was achieved using a coaxial setup with PEO and chitosan solutions dissolved in a mixture of acetic acid and water (50:50). The fibers were characterized using optical microscopy. Subsequently, chitosan was modified with the compound 4-aminoperoxibenzoic. The compound and fibers was characterized using FT-IR ATR to determine its chemical composition.

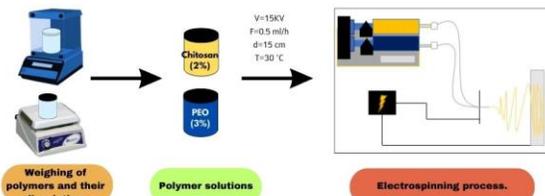
Introduction

Water quality is affected by pesticide contamination, and the removal of these compounds is challenging as they require costly treatments. Harmful effects of pesticides on non-target species have been reported since their mechanisms of action are not specific to a particular species, leading to a reduction in terrestrial and aquatic biodiversity. (2)

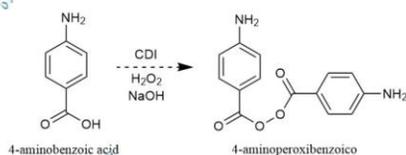
Methodology

- Electrospinning.

The core-shell Chitosan/PEO nanofibers were developed following the methodology reported by Pakravan et al. in 2012, and some process parameters in the electrospinning were varied to obtain fibers with the best characteristics.

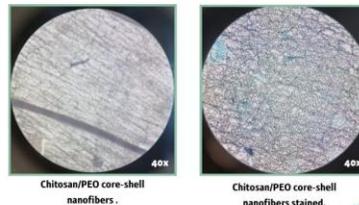


- 4-aminoperoxibenzoico.

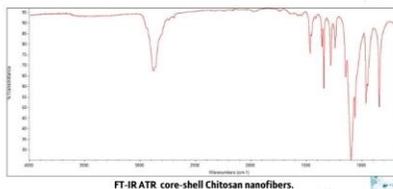


Results

- Electrospun fibers had varying thicknesses; to confirm the presence of both polymers, solutions were dyed before electrospinning, with yellow chitosan and blue PEO.
- Afterward, the collected fibers displayed a green color under the optical microscope due to the combination of primary colors.



- The FT-IR spectrum of the fibers displayed significant signals for PEO, but not for chitosan.



References

- (1) Kaur, R., Mavi, G. K., Raghav, S., & Khan, I. (2019). Pesticides classification and its impact on environment. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci*, 8(5), 1889-1897.
- (2) Pakravan, M., Heuzey, M. C., & Ajji, A. (2012). Core-shell structured PEO-chitosan nanofibers by coaxial electrospinning. *Biomacromolecules*, 13(2), 412-421.

Latin Chem

This is to certify that

Y.J Segura-Montes, G. González-Pérez, G.M Estrada-Villegas, Luis Hernández-García

participated in the #LatinXChem Twitter Conference 2023 on October 16 and 17, with the poster entitled:

Production of chemically modified polymer membranes for degrading contaminants.



Gabriel Merino

On behalf of the
#LatinXChem Organizing Committee



Liliana Quintanar

On behalf of the
#LatinChemBio category

Anexo 3. Logros durante formación como ingeniera.



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO.

EL TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
A TRAVÉS DEL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE NUEVO LEÓN

OTORGA EL PRESENTE
RECONOCIMIENTO

A

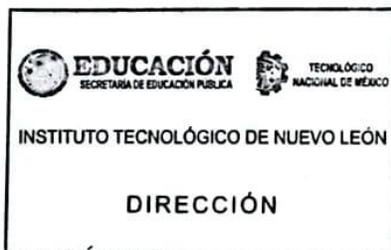
YESSICA JAZMIN SEGURA MONTES

POR SU VALIOSA PARTICIPACIÓN EN LA CUMBRE NACIONAL DE
DESARROLLO TECNOLÓGICO, INNOVATEC

CATEGORÍA
AGROINDUSTRIAL

GUADALUPE, NUEVO LEÓN., A 12 DE MAYO DE 2022

DR. MARIO ALBERTO MARTÍNEZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR DEL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE NUEVO LEÓN



El Instituto de Innovación y Transferencia de Tecnología de Nuevo León (I2T2)
otorga el presente reconocimiento a:

Yessica Jazmin Segura Montes

Por haber participado satisfactoriamente en el proyecto
“Verano de Investigación en el Parque de
Investigación e Innovación Tecnológica (PIIT)”
cursado del 04 al 29 de Julio 2022



MTRO. JOSÉ ALFREDO PÉREZ BERNAL
Director General del Instituto de Innovación y
Transferencia de Tecnología de Nuevo León



Red Nacional de Actividades Juveniles en Ciencia y Tecnología

Otorga la presente constancia a:

Yessica Jazmín Segura Montes

Por su participación como:

PARTICIPANTE

San Luis Potosí, México, 6-9 de diciembre de 2022

Dr. Hernán González Aguilar
Director
ExpoCiencias Nacional 2022 San Luis Potosí

M.C. Roberto Hidalgo Rivas
Coordinador General de la RED Nacional
de Actividades Juveniles en Ciencia y Tecnología.

MA-S-NL-953



www.laredmex.org





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

EL TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
A TRAVÉS DEL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE NUEVO LEÓN

OTORGA LA PRESENTE

CONSTANCIA

A

YESSICA JAZMÍN SEGURA MONTES

POR SU VALIOSA PARTICIPACIÓN EN
VERANO DE INVESTIGACIÓN 2023

REALIZADO DEL 04 AL 28 DE JULIO DE 2023
GUADALUPE, NUEVO LEÓN, 28 DE JULIO DE 2023


PEDRO ROSALES GUTIÉRREZ

DIRECTOR DEL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE NUEVO LEÓN



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN

