

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAMINAS DE QUITOSANO/DIÓXIDO DE
TITANIO DOPADAS CON VANADIO**

JORGE LUIS PLATA ENRÍQUEZ

**DIRIGIDO POR: LEONARDO C. PACHECO LONDOÑO
CO-DIRIGIDO POR: NATALY GALAN FREYLE**

**UNIVERSIDAD ECCI
FACULTAD DE POSGRADOS
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA
BOGOTÁ, D.C.
AÑO 2020**

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAMINAS DE QUITOSANO/DIÓXIDO DE
TITANIO DOPADAS CON VANADIO**

JORGE LUIS PLATA ENRÍQUEZ 24616

**PROYECTO PARA OPTAR AL TITULO A MAGISTER EN INGENIERÍA CON
ÉNFASIS EN MECÁNICA**

**DIRIGIDO POR: LEONARDO C. PACHECO LONDOÑO
CO-DIRIGIDO POR: NATALY GALAN FREYLE**

**UNIVERSIDAD ECCI
FACULTAD DE POSGRADOS
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA
BOGOTÁ, D.C.
AÑO 2020**

TABLAS DE CONTENIDO

| | |
|--|----|
| RESUMEN..... | 7 |
| INTRODUCCIÓN..... | 8 |
| 1. TÍTULO DE LA INVESTIGACIÓN..... | 9 |
| 2. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN..... | 9 |
| 2.1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA..... | 9 |
| 2.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA..... | 10 |
| 3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN..... | 11 |
| 3.1. OBJETIVO GENERAL..... | 11 |
| 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 11 |
| 4. JUSTIFICACIÓN Y DELIMITACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN..... | 12 |
| 4.1. JUSTIFICACIÓN..... | 12 |
| 4.2. LIMITACIONES..... | 12 |
| 5. MARCO DE REFERENCIA DE LA INVESTIGACIÓN..... | 13 |
| 5.1. ESTADO DEL ARTE..... | 13 |
| 5.2. MARCO TEORICO..... | 15 |
| 5.2.1.1. Industria de Alimentos..... | 15 |
| 5.2.1.4. Industria Textil..... | 17 |
| 5.2.1.5. Industria de Papel..... | 17 |
| 5.2.1.6. Tratamiento de aguas..... | 17 |
| 5.2.2. Aplicaciones Biomédicas..... | 18 |
| 5.2.3. Aplicaciones de Quitosano con Dióxido de Titanio..... | 19 |
| 5.2.4. Técnicas de Caracterización..... | 20 |
| 6. MARCO METODOLÓGICO..... | 22 |
| 6.1. Materiales:..... | 22 |
| 6.2. Métodos Experimentales..... | 23 |
| 6.2.1. Fase 1. Síntesis de Quitosano/TiO ₂ | 23 |
| 6.2.2. Fase 2. Dopado con Vanadio..... | 24 |
| 6.2.3. Fase 3. Caracterización de láminas de Quitosano/TiO ₂ / Vanadio..... | 25 |
| 6.3. Cronograma..... | 26 |
| 7. RESULTADOS..... | 28 |
| 7.1 Fase 1. Síntesis de Quitosano/TiO ₂ | 28 |
| 7.2 Fase 2. Dopado con Vanadio..... | 28 |
| 7.3 Fase 3. Caracterización de láminas de Quitosano/TiO ₂ / Vanadio..... | 28 |
| 8. Análisis y discusión de los resultados..... | 54 |
| 9. CONCLUSIONES..... | 56 |
| 10. BIBLIOGRAFIA..... | 58 |

Tabla de Imágenes

| | |
|--|----|
| Imagen 1. Estructura molecular del quitosano (Silva Vasco, 2013). | 15 |
| Imagen 2. Reacción SN1 para la síntesis de dióxido de titanio (<i>Chaudhari, Chaudhari, & Mishra, 2016</i>). | 24 |
| Imagen 3. Sistemas de quitosano 10%. a. Quitosano con dióxido de titanio. b. Quitosano con dióxido de titanio y óxido de vanadio (IV). c. Quitosano con dióxido de titanio y óxido de vanadio (V). d. Quitosano con dióxido de titanio y Metavanadato de amonio. | 29 |
| Imagen 4. Sistemas seleccionados | 30 |
| Imagen 5. Variación de Resistencia a la tensión de las formulaciones | 33 |
| Imagen 7. Porcentaje de elongación a fractura. | 34 |
| Imagen 8. Espectros FTIR-ATR normalizados de las formulaciones 1 a 10 | 35 |
| Imagen 9. PCA.(Principal Component Analysis) por dopante. | 36 |
| Imagen 10. Comparación loadings PC-2 y PC-3..... | 38 |
| Imagen 11. Comparación quitosano contra quitosano con ácido acético a 20 y 40%.... | 39 |
| Imagen 12. Comparación de formulaciones con partículas de dióxido de titanio únicamente..... | 40 |
| Imagen 13. Formulaciones con VO ₂ | 41 |
| Imagen 14. Formulaciones con V ₂ O ₅ | 42 |
| Imagen 15. Formulaciones con Metavanadato de Amonio | 43 |
| Imagen 16. v para los sistemas de este estudio..... | 44 |
| Imagen 17. Espectros fase anatasa y rutilo del dióxido de titanio | 45 |
| Imagen 18. Comparación espectros de dióxido de titanio..... | 46 |
| Imagen 19. formulación 8 (Q_HAc40%_TiO ₂ _VO ₂), fase rutilo y anatasa del dióxido de titanio, óxido de vanadio IV | 47 |
| Imagen 20. formulación 9 (Q_HAc40%_TiO ₂ _V ₂ O ₅), fase rutilo, anatasa de dióxido de titanio, óxido de vanadio IV | 48 |
| Imagen 21. formulación 10 (Q_HAc40%_TiO ₂ _MVan), fase rutilo, anatasa de dióxido de titanio, Metavanadato de amonio | 49 |
| Imagen 22. Grafica de descomposición del quitosano con ácido acético al 20%/dióxido de titanio/óxido de vanadio IV | 50 |
| Imagen 23. Grafica de descomposición del quitosano con ácido acético al 40%/dióxido de titanio/óxido de vanadio IV | 51 |
| Imagen 24. Resultados XRD. a. Quitosano + dióxido de titanio + óxido de vanadio IV b. Quitosano + dióxido de titanio + meta vanadato de amonio c. Quitosano + dióxido de titanio d. Quitosano + dióxido de titanio + óxido de vanadio V e. Quitosano + dióxido de titanio 800°C..... | 53 |

Dedicatoria.

A mi esposa **Lina** y mis dos hijos, **Gabi y Fidel**, quienes son el faro de mi vida.

Agradecimientos o reconocimientos

Mi más grande agradecimiento es al profesor Leonardo Pacheco por darle inicio a este proyecto, que se convirtió en camino de vida, a su esposa Nataly por codirigir y estar al tanto de este proyecto.

A la Universidad de Puerto Rico Recinto Mayagüez, en especial al PhD. Samuel Hernandez. Un reconocimiento a su equipo de trabajo que me recibió y me apoyó en la realización de este proyecto.

Al laboratorio de ensayos mecánicos, laboratorio de ensayos térmicos de la Universidad Nacional. En la Universidad ECCI debo agradecer a:

Mónica Ballen, directora del Laboratorio de Química, por su paciencia con todos los experimentos que realicé en las instalaciones.

Al entonces director de Investigación, Emeterio Cruz.

Al entonces director de Ingeniería de Plásticos, Hernán Castillo.

A la directora de la unidad de apoyo a docente María Lucero Soler.

A todos mis docentes de la maestría, en especial a Luis Ardila y Giovanni Orozco.

A mis compañeros de maestría, sobre todo a Fredy Estupiñán y Jorge Guzmán.

RESUMEN.

El quitosano es el polisacárido natural más abundante y puede ser preparado química y enzimáticamente a partir de la quitina. Este material tiene propiedades de biodegradabilidad, biocompatibilidad y antibacterial. El presente estudio fue llevado a cabo para producir láminas delgadas de un polímero biodegradable de quitosano con nanopartículas de dióxido de titanio (NPsTiO₂) dopadas con pequeñas trazas de óxidos de vanadio y la obtención de TiO₂ dopados con VO₂ a partir de la calcinación de las láminas. Se obtuvieron láminas delgadas de quitosano, donde se evidencia la incorporación tanto de NPsTiO₂ como de los diferentes óxidos de vanadio. Se comprobó la presencia tanto de las NPsTiO₂ como de los diferentes dopantes de vanadio a través de la caracterización por, microscopía de barrido electrónico (SEM), Espectrometría Raman, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier – reflexión total atenuada (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Attenuated Total Reflection) (FTIR-ATR), y además se hizo una caracterización mecánica por medio de ensayo de tracción en máquina universal. El material calcinado fue evaluado por difracción de rayos X (XRD) y Espectrometría Raman. Para dopar el material quitosano/ NPsTiO₂ con el vanadio, se utilizó metavanadato de amonio (NH₄VO₃), óxido de amonio (V) (V₂O₅) y óxido de vanadio (IV) (VO₂). También se estudiaron diferentes técnicas de síntesis para garantizar homogeneidad en las láminas delgadas obtenidas, esto se hizo disolviendo los diferentes óxidos de vanadio en el precursor de la formación de las NPsTiO₂, luego añadiendo la solución de quitosano, previamente preparada, logrando generar los resultados buscados. Se obtuvieron laminas delgadas de quitosano, donde se evidencia la incorporación tanto de NPsTiO₂ como de los diferentes óxidos de vanadio.

Palabras Claves: quitosano, dióxido de titanio, vanadio, materiales compuestos, biodegradable

INTRODUCCIÓN

Las propiedades fotocatalíticas de las nanopartículas de dióxido de titanio (NPsTiO₂) se han utilizado en diversas aplicaciones en la industria de alimentos, industria agrícola, industria de cosméticos, industria de papel, industria de tratamiento de aguas, entre otras. El dióxido de titanio tiene buenas propiedades como semiconductor y fotocatalizador, debido a la estabilidad que tiene su estructura química, su biocompatibilidad, así como sus propiedades físicas, ópticas y eléctricas (Hamden et al., 2016a).

Por otro lado, el quitosano presenta una gran variedad de aplicaciones debido a que es un absorbente versátil, posee atracción de los grupos funcionales -NH₂ y es capaz de generar absorción de substratos orgánicos (Afzal, Samsudin, Mun, Julkapli, & Hamid, 2017). La acción sinérgica debida a la combinación del quitosano y TiO₂, para la absorción – fotodegradación de sustancias ya han sido comprobados en el tratamiento o pretratamiento de aguas residuales que contienen colorantes y/o pigmentos, agentes orgánicos e inorgánicos y metales pesados.

La aplicación más importante de este sistema NPsTiO₂/Quitosano es el tratamiento de aguas, en algunos de estos estudios se menciona como remover el vanadio de los residuos, pero en ninguno de ellos se ha usado al vanadio para la remoción de contaminantes.

NpsTiO₂ se prepararon a partir de isopropóxido de titanio e isopropanol (Wu & Spencer, 1998) (Iman Bin Amir, 2016), el quitosano fue disuelto en ácido acético, para después de pasadas 24 horas agregarlo lentamente al TiO₂ al mismo tiempo que los diferentes óxidos de vanadio se iban incorporando, luego las soluciones obtenidas fueron depositadas sobre moldes para obtener laminas delgadas, cada lámina se sometió a secado a medio ambiente. Luego algunas laminas fueron sometidas a diferentes caracterizaciones, tales como, ensayos mecánicos, ensayos térmicos y caracterizaciones por diferentes métodos, FTIR-ATR, Raman, entre otros.

La presencia del quitosano se ha comprobado que tiene un efecto muy importante en la capacidad de absorción que tienen las NPsTiO₂. De esta manera se espera que dichas ventajas permanezcan a la vez que, los distintos tipos de óxidos de vanadio son incorporados en las mezclas, además se espera que esta incorporación dé como resultado diferentes tamaños de partículas. También se espera que estos resultados terminen en un acercamiento diferente en el tratamiento de aguas residuales, además de otras posibles futuras aplicaciones de este estudio. Una futura aplicación a partir de los resultados obtenidos en este estudio, podría ser utilizar estas láminas obtenidas que contienen estos tres materiales, quitosano/NPsTiO₂/Oxido de Vanadio, para remoción de contaminantes, examinando la actividad fotocatalítica del material al doparlo con los diferentes tipos de óxidos de vanadio

Este estudio pretende examinar la metodología que se usó para la síntesis del sistema quitosano/NPsTiO₂ dopado con diferentes óxidos de vanadio y realizar la caracterización de todos los nuevos materiales obtenidos. Además, de evaluar el comportamiento del sistema de síntesis en la formación de láminas delgadas y como este puede variar luego de que el sistema se dopara con los diferentes óxidos de vanadio.

1. TÍTULO DE LA INVESTIGACIÓN

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS DE QUITOSANO/DIÓXIDO DE TITANIO DOPADAS CON VANADIO.

2. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

2.1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones industriales, se ha encaminado recientemente a mejorar la eficiencia energética, ya sea en sus productos o en partes de sus procesos. Sin embargo, hasta ahora se ha dejado a un lado un reto que tienen las industrias dedicadas a la fabricación textil y la industria alimenticia, las grandes cantidades de agua y colorantes que usan en sus procesos. Los colorantes son una clase importante de compuestos orgánicos sintéticos, que también son usados en otras industrias, incluyendo plásticos y pinturas, tienen una baja degradabilidad y una remoción compleja, estos interfieren en los procesos de la vida acuática impidiendo el libre paso de la luz. Mientras el mercado se vuelve más competitivo y pide mayor producción, las leyes ambientales también aumentan sus restricciones, haciendo que las empresas, que usan estos colorantes sintéticos, necesiten estar cada vez más pendientes de la calidad de sus productos mientras minimizan el impacto de su proceso de manufactura al ambiente (No & Meyers, 1995).

Este sistema muestra resultados prometedores y es más amigable con el medio ambiente, cuesta menos que otras técnicas y se nutre de la luz UV del sol. Por lo tanto, el potencial uso de esta técnica en el tratamiento de los colorantes orgánicos debería investigarse. Los estudios hechos por Fujishima, A., & Honda., 1972 (Fujishima, A., & Honda, 1972) donde se discutió el descubrimiento de las excelentes propiedades de foto electrolisis que presentaba el TiO_2 y a la fecha la oxidación electroquímica del titanio bajo una serie de condiciones ambientales ha sido ampliamente reportado por muchos investigadores. Sin embargo, el TiO_2 está lejos de ser un candidato potencial para un sistema fotocatalítico, debido a sus problemas de agrupamiento y poca adherencia, en parte debido a sus diferentes fases, sigue siendo un punto débil a fortalecer. Por lo tanto, lograr un sistema fotocatalítico de alta eficiencia usando el TiO_2 como fotocatalizador es un problema complejo que requiere tener todos los puntos anteriores resueltos. De esta manera se aborda en este estudio una síntesis que logre evitar el agrupamiento de las partículas de TiO_2 en una matriz polimérica en medio ácido (Termnak, Triampo, & Triampo, 2009), además que este sistema cuenta con un agente dopante, el vanadio. Se ha estudiado la manera de remover el vanadio de los diferentes sistemas en solución, aprovechando las interacciones existentes entre el vanadio y las aminos presentes en el quitosano (Navarro, Revilla, Guibal, Saucedo, & Guzmán, 2002), dejando como enseñanza, que un sistema que contenga, una parte de vanadio, podría interaccionar con moléculas que cuenten con comportamientos similares al quitosano. Pero no se ha investigado si la presencia del vanadio afectaría al sistema quitosano/titanio. Para este estudio primero, se va a comprobar que un sistema quitosano/titanio/vanadio, se pueda obtener.

2.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

En este estudio para la producción del nuevo material, NPsTiO_2 se suspendieron en una solución ácida de quitosano, que posteriormente se doparon con diversos óxidos de vanadio tales como: óxido de vanadio (V), óxido de vanadio (IV) y meta vanadato de amonio. Se investigará el papel del vanadio dentro del sistema de Quitosano y NPsTiO_2 .

Por lo tanto, se formuló la siguiente pregunta de investigación: ¿Con que procedimiento se pueden obtener láminas de quitosano/ NPsTiO_2 dopadas con vanadio?

3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

3.1. OBJETIVO GENERAL

Establecer las mejores condiciones experimentales para la síntesis y caracterización de láminas delgadas de quitosano/ NPsTiO₂ dopadas con vanadio.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Analizar las diferentes metodologías para la síntesis de láminas delgadas de quitosano/ NPsTiO₂ dopados con meta vanadato de amonio, óxido de vanadio (V) y óxido de vanadio (IV).
2. Identificar un procedimiento de síntesis que favorezca la incorporación de NPsTiO₂ y de los diferentes óxidos de vanadio.
3. Caracterizar los diversos materiales obtenidos a través de técnicas destructivas y no destructivas.

4. JUSTIFICACIÓN Y DELIMITACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

4.1. JUSTIFICACIÓN

El estudio determina las mejores condiciones para la síntesis y caracterización de láminas delgadas de quitosano/ NPsTiO₂. La importancia de este proyecto, es garantizar la incorporación del agente dopante de vanadio, a través de diferentes óxidos, para estudiar el efecto en las propiedades mecánicas de las láminas de quitosano. Definiendo un conjunto de variables que incorporados al proyecto de síntesis, y con total coherencia con el mismo, promuevan la dispersión de las NPsTiO₂, y el dopado con el vanadio. En este caso particular, se desarrollará un proyecto que comprenderá en solo la primera etapa la síntesis de un sistema de quitosano/ NPsTiO₂ y en una segunda fase la incorporación de los diferentes óxidos de vanadio que actuaran como dopantes para el sistema quitosano/ NPsTiO₂ y por último en la tercera fase, la caracterización de las diferentes láminas obtenidas. Nuestro objetivo consiste en establecer las mejores condiciones que garanticen la dispersión de los sistemas dopantes agregados al quitosano.

En la actualidad existen estudios sobre la remoción de vanadio de aguas residuales y de cómo el quitosano ayuda a esta remoción gracias a sus grupos amino presentes en él (Navarro et al., 2002), pero pocas de como el vanadio podría modificar las propiedades del quitosano/ NPsTiO₂. En otras investigaciones se ven las relaciones del titanio y el vanadio para diferentes aplicaciones, como por ejemplo, Liu et al., (P. P. Liu et al., 2017) estudia las interacciones de estos materiales en el mejoramiento de los sensores, pero no contienen interacciones con quitosano. Este estudio pretende ser el primer estudio de este tipo y tendría futuras investigación en torno a la aplicación de este nuevo material.

4.2. LIMITACIONES

Debido a restricciones de tiempo y a pesar de las múltiples aplicaciones que se van a exponer a lo largo de este estudio, no se hará la evaluación de la aplicación de las láminas, puesto que solo se va a llegar a la obtención y caracterización de los sistemas quitosano/ NPsTiO₂/Vanadio, sin embargo, en el primer capítulo del marco metodológico se va a abordar una potencial aplicación, sin ahondar mucho en ella. Para dar respuesta al problema de la síntesis, en este estudio nanopartículas de TiO₂ se suspendieron en una solución ácida de quitosano, usando ácido acético como donador de protones y se estudió el parámetro de la concentración de este ácido. La concentración del quitosano se restringió a una sola, también debido a restricciones de tiempo. El tiempo de polimerización y cambios en el pH no se van a abordar en este estudio. Posteriormente se usó el óxido de vanadio (V), óxido de vanadio (IV) y meta vanadato de amonio, para dopar los diferentes sistemas quitosano/ácido acético/ NPsTiO₂. Las diferentes reacciones se llevaron a cabo por diferentes métodos para observar cual obtendría mejores dispersiones de las NPsTiO₂/vanadio.

Se aplicaron test físicos para caracterizar las láminas obtenidas, tales como prueba tensil, TGA, XRD, FTIR-ATR y Raman. De estos test, las propiedades físicas de los polímeros como fuerza tensil, temperatura de fusión, temperatura de degradación y la morfología fueron determinados.

5. MARCO DE REFERENCIA DE LA INVESTIGACIÓN

5.1. ESTADO DEL ARTE

1. Síntesis y caracterización de un polímero híbrido basado en Quitosano. Universidad de Tunku Abdul Rahman. Chen You Wei. Mayo 2014.

Este estudio fue llevado a cabo para producir un polímero híbrido con matriz de quitosano en la presencia de monómeros de vinilo por el proceso de polimerización por radicales libres. Las muestras de polímeros fueron caracterizadas por su contenido de sólidos totales, prueba tensil (para determinar su fuerza tensil), calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico, infrarrojo por transformada de Fourier, difracción de rayos x, SEM y prueba a la llama. Para averiguar las condiciones óptimas para producir el polímero con mejores propiedades tensiles, temperatura de degradación y temperatura de fundido, un iniciador diferente, así como diferentes temperaturas fueron estudiadas. A parte de lo anterior, un agente reticulante fue añadido durante la polimerización con la intención de mejorar las propiedades mecánicas del polímero híbrido.

2. Preparación y caracterización de nanopartículas de quitosano para la entrega de genes. Instituto Técnico de Lisboa. Vasco Jose Dias Duarte Silva. Noviembre 2013.

La posibilidad de usar una terapia basada en genes para el tratamiento tanto genético y enfermedades adquiridas tales como infecciones, desordenes degenerativos o cáncer, ha crecido exponencialmente, mayormente debido al desarrollo de muchos métodos para la entrega de genes a las células de mamíferos. En este estudio, el quitosano fue usado como un vector no viral para la entrega del plásmido pVAX1GFP a las células de los ovarios de hámster chinos, siendo la meta la aparición de una proteína verde fluorescente en el núcleo de estas células. Las nanopartículas de quitosano y ADN plásmido fueron preparadas por autoensamblaje de la amina al fosfato en relación de 5, 10, 20, 50 y 70, aunque la complejación no fue alcanzada totalmente para relaciones menores (N/P=5 y 10). Diferentes pesos moleculares (60-220kDa) y quitosano glicólico fueron probados, para determinar cuáles proveían la transfección más eficiente. Dos lípidos, un derivado del colesterol y un tipo de lecitina, fueron usados para modificar la molécula de quitosano para determinar si su presencia aumenta el proceso de entrega.

3. Catalizador Quitosano/Dióxido de titanio (CsTiO₂) sintetizado en un substrato de vidrio por foto degradación. Universidad de Malasya. Muhammad Nur Bin Amir. 2016.

El naranja de Metilo (MO) es uno de los azocompuestos presentes en las aguas residuales provenientes de la industria textil. El MO también es capaz de producir desechos secundarios, pueden convertirse en un contaminante para los organismos acuáticos. Con eso en mente, la investigación se enfoca en revisar los métodos de foto degradación basados en el proceso de oxidación del dióxido de titanio, el cual ofrece una más efectiva y selectiva degradación con un consumo mínimo de energía. Sin embargo, el dióxido de titanio de tamaño nano está limitado por factores como, dispersión, separación y absorción. En este estudio, el quitosano es incorporado a las nanopartículas de dióxido de titanio como un soporte y sitio de absorción, formando un sistema catalítico efectivo. Se espera que los grupos OH y NH₂ del quitosano actúen como sitios activos, creando una excelente interfase que pueda extraer las moléculas del MO.

4. Desarrollo y Caracterización Física, Química y Mecánica de un compuesto a base de Quitosano con potencial uso como Adhesivo Óseo. Universidad de Los Andes. Luisa Milena Pinzón González. Mayo 2016.

En el presente estudio un hidrogel a base de quitosano, y diferentes cantidades de carbonato de calcio, hidroxiapatita y glutaraldehído, es evaluado como un potencial adhesivo óseo. El carbonato de calcio fue seleccionado como uno de los componentes del hidrogel por sus propiedades de biocompatibilidad, bioactividad y debido a que puede ser utilizado como relleno

óseo. Del mismo modo, la hidroxiapatita fue seleccionada como componente ya que puede promover la formación de hueso en la superficie ósea. La literatura reporta que compuestos combinados con hidroxiapatita son capaces de promover la adhesión, migración, diferenciación y proliferación de osteoblastos, lo que hace ese componente útil en aplicaciones de reparación y regeneración ósea. Finalmente, el glutaraldehído se utiliza como agente entrecruzante con el fin de formar una red permanente que mejore las propiedades mecánicas del hidrogel.

La síntesis de nuevos materiales en base quitosano como polímero biodegradable conteniendo dióxido de titanio como agente fotocatalizador han tenido investigaciones con distintas aplicaciones, lo que motiva la investigación de la Universidad de Los Andes tiene aplicaciones biomédicas, en el Instituto de Lisboa los motiva aplicaciones genéticas. Todas estas investigaciones aportaron una forma distinta de síntesis de quitosano/dióxido de titanio y para el presente estudio se buscó una forma de síntesis que nos permita una dispersión adecuada. También el dopado de este sistema con nanopartículas de vanadio, ayuda a diferenciar este estudio por sobre los demás que se tienen como referencia. El estudio llevado a cabo por Chen You Wei, aportó una particular forma de abordar la síntesis de quitosano y las diferentes formas de caracterizar este material de forma mecánica, dando una luz sobre el procesamiento de estos materiales, gracias a esto se hizo un estudio de temperaturas de algunas laminas sintetizadas.

5.2. MARCO TEORICO

El quitosano es un polímero natural lineal, que cuenta con un enlace β -(1-4)- entre, D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina (NAG) cuyas estructuras moleculares se encuentran en una columna vertebral unida a través de enlaces glicosídicos.

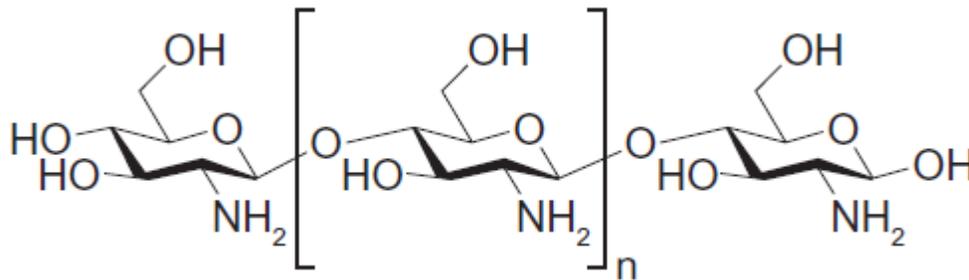


Imagen 1. Estructura molecular del quitosano (Silva Vasco, 2013).

Con un pKa aproximado de 6.5 en sus grupos amino, el quitosano es insoluble en pH alcalino y neutral. Modificando el número de grupos aminos protonables, el porcentaje de monómeros acetilados y su distribución en las cadenas tienen un efecto crítico en la solubilidad, hidrofobicidad, conformación en medio acuático y sus interacción electrostática con poli aniones (Chawla, Kanatt, & Sharma, 2015)

Es un polímero que responde según el pH del medio y su densidad de carga varía fuertemente en el rango de 5 a 7.4. El quitosano es derivado de un compuesto orgánico que contiene más nitrógeno, que se puede encontrar en la naturaleza, este polímero lineal es la quitina y se puede obtener por medio alcalino o por desacetilación enzimática (Pillai, Paul, & Sharma, 2009). Por lo tanto, la quitina y el quitosano son esencialmente el mismo polímero, pero con unos grados de desacetilación definidos (DD), que son el porcentaje de unidades desacetiladas (monómeros de glucosamina) en las cadenas moleculares. Generalmente para un DD mayor al 40% se le puede denominar quitosano.

5.2.1. Aplicaciones Industriales de Quitosano

El quitosano es ampliamente usado en áreas como la industria de los alimentos, agricultura, cosméticos, textiles, papel y tratamiento de aguas como también en el campo de la biomedicina.

5.2.1.1. Industria de Alimentos

El quitosano tiene un amplio rango de usos en la industria alimenticia. Su principal aplicación comercialmente hablando es como un preservante natural, agente clarificante, aditivo anti colesterol y aditivos para comida.

Las láminas de quitosano son muy efectivas para la prevención de crecimiento microbiano en la comida y retrasa el maduramiento de las frutas y vegetales, tales como las manzanas, fresas, tomates, etc. a diferentes temperaturas de almacenamiento (Karthikeyan, Nithya, & Jothivenkatachalam, 2017). Las láminas de quitosano pueden funcionar como una barrera

protectora cuando se sobreponen en los vegetales y frutas. (Hirano & Nagao, 1989) encontraron que el quitosano con bajo peso molecular tiende a tener una barrera inhibitoria hacia los Fito patógenos comparado con quitosano de mayor peso molecular. Por ejemplo, láminas de N,Ocarboximetil quitosano tiene una permeación selectiva a ciertos gases tales como el oxígeno y dióxido de carbono. Como reporta (Zahoorullah, Dakshayani, Rani, & Venkateswerlu, 2017), los bananos que fueron recubiertos con quitosano pueden demorar su periodo de madurez hasta treinta días mientras que una manzana cubierta con quitosano puede mantener su frescura durante seis meses.

5.2.1.2. Agricultura

En agricultura, el quitosano funciona como un medio natural de tratamiento para la semilla y es capaz de aumentar el crecimiento de las plantas. El quitosano tiene propiedades que contrarrestan el crecimiento de infecciones por hongos. Por lo tanto, puede ser un bio-pesticida amigable con el medio ambiente (Akter Mukta et al., 2017). El quitosano puede hacer que las plantas crezcan un poco más, ya que aumenta la fotosíntesis, el consumo de los nutrientes y el proceso de germinación de las plantas. Cuando el quitosano es usado en el tratamiento de semillas, activa el mecanismo de defensa de las plantas (Gavhane, Gurav and Yadav, 2013)

También, el quitosano tiene la habilidad de ayudar a las plantas a desarrollar raíces sanas, destruyendo los parásitos que pueden hacerle daño a la planta sin afectar los organismos que son beneficiosos (Life, 2002).

5.2.1.3. Cosméticos

Como lo reporta (Nawanopparatsakul, 2005), el quitosano y sus derivados son aplicados en tres grandes áreas de los cosméticos, los cuales son, cuidado de la piel, cuidado oral y cuidado del cabello. El quitosano puede ser usado en cuidado de la piel como un humectante debido a sus dos propiedades únicas:

1. Tiene cargas positivas.
2. Por su bajo peso molecular puede penetrar a través de la piel humana.

Por lo tanto, el quitosano es apropiado para la producción de crema, lociones, sombras para los ojos y agentes para baño. Partículas finas de quitosano en ácidos orgánicos anhidros se usan para el cuidado de la piel. Sumado a esto una máscara facial que se prepara con curcuminoides y quitosano puede reducir grandemente la probabilidad de la irritación en la piel (Dutta, Duta, & Tripathi, 2004).

Para el cuidado oral, el quitosano es capaz de refrescar el aliento, previendo la caída de los dientes y minimizando la formación de placa. Por lo tanto, estos productos son usados normalmente en pastas dentales, enjuagues bucales y también en gomas de mascar. Adicionalmente, el desagradable sabor en la pasta dental cuando es adicionado dióxido de silicio, puede ser cubierto agregando sales de quitosano (Dutta et al., 2004).

El quitosano es uno de los ingredientes principales para el cuidado del cabello, especialmente en champús y acondicionadores comerciales. Hay muchas razones para usar el quitosano:

1. Es fisiológicamente sano porque no contiene ningún monómero dañino.
2. Es capaz de formar láminas transparentes y elásticas debido a su diferencia de carga.

Por lo tanto, los champús hechos con quitosano son capaces de incrementar la suavidad y flexibilidad del cabello, que también se carga menos estáticamente durante el peinado. También aumenta la fuerza mecánica del cabello así como su suavidad (Dutta et al., 2004; Rout, 2001).

5.2.1.4. Industria Textil

Los derivados de la quitina son usados normalmente en la impresión y en las fases finales para la industria textil. Esto se debe a que la quitina es antiestática y tiene propiedades repelentes de tierra y suciedad. Cuando es aplicada en un textil, asegura que los productos se encuentren siempre en excelentes condiciones.

Por otro lado, los textiles fabricados a base de quitosano, tales como hilos y fibras han contribuido mucho en el campo de la medicina (Dutta et al., 2004). Estos productos son popular en este campo por su propiedad protectora contra las infecciones y su retención de humedad y su capacidad en el tratamiento de heridas (Dutta et al., 2004).

La tendencia en la industria de textiles tiende a soltar al ambiente una gran cantidad de químicos tóxicos durante el proceso. Haciendo al quitosano como una opción para reemplazar estos químicos ya que es un producto amigable con el medio ambiente. Por esta razón, el quitosano es normalmente usado en el proceso de tintura de textiles (Lim and Hudson, 2003).

5.2.1.5. Industria de Papel

El quitosano se ha visto envuelto en la industria de producción de papel. Esto es porque las moléculas de quitosano tienen una alta similitud con la celulosa que es el componente principal de las paredes de las plantas. Este papel tiene muchas ventajas sobre el papel convencional, las cuales son:

1. Capacidad de usar menos aditivos químicos
2. Incrementa la producción
3. Produce papel con acabados superficial más suave
4. Mayor resistencia a la humedad

A parte de eso, el quitosano también es usado para la producción de papel higiénico, cartón y papel envoltorio. Como lo reporta (Dutta et al., 2004), la hidroximetil quitina y sus derivados son biodegradables los cuales son usados en la producción de papel y en material de embalaje para propósitos de empaque de alimentos (Vikele et al., 2017).

5.2.1.6. Tratamiento de aguas

Como lo reporta (Hossain & Iqbal, 2014) el quitosano producido de los desechos del cangrejo de río fue usado como agente coagulante para la recuperación de materiales orgánicos en aguas residuales. Este estudio encontró que el quitosano proveniente del cangrejo de río tiene mejores propiedades coagulantes que quitosano que se obtiene de los desechos de cangrejos y del caparazón de camarón. El quitosano tiene propiedades quelantes naturales y actúa como una trampa de metales pesados, debido a su naturaleza poli catiónica.

El quitosano es capaz de atar y remover iones metálicos que normalmente se encuentran en aguas residuales, por ejemplo:

1. El poliacrilonitrilo injertado en quitosano ha sido modificado para volverse un mejor absorbente para iones metálicos tales como Cu^{2+} , Pb^{2+} y Mn^{2+} , comparado el quitosano reticulado (Ali, 2018).

2. Carboximetilcelulosa injertado en quitosano puede ser preparado por copolimerización por injerto térmico y tiene la habilidad de remover metales pesados en aguas residuales (Ali, 2018).
3. N-Bencil sulfonato funciona como un absorbente para remover iones metálicos pesados bajo condiciones acidas (Weltrowski, Martel, & Morcellet, 1996).

(Dutta et al., 2004) reportaron que el quitosano fue usado como absorbentes para remover tintes de industrias textiles. Los tintes son tóxicos a los organismos acuáticos y son normalmente difíciles de remover debido a su resistencia a la degradación debido a la luz, químicos y microorganismos. Debido a su estructura molecular única del quitosano, tiene gran afinidad a muchas clases de tintes como aniónicos, sulfuros, naftas, ácidos y dispersos. Por ejemplo, el quitosano, se encontró que da su máxima capacidad de absorción de azul ácido 25 de 77.4 mg/g. Sin embargo, el quitosano tiene baja afinidad hacia los tintes básicos (Kumar, 2000).

5.2.2. Aplicaciones Biomédicas

5.2.2.1. Tratamiento de quemaduras

El quitosano puede producir laminas biocompatibles, Fuertes y con Buena absorbancia de agua. Debido a estas propiedades, el quitosano es apto para usarlo en el tratamiento de quemaduras. Además, las láminas de quitosano permiten una permeabilidad al oxígeno bastante buena para prevenir la falta de oxígeno en los tejidos del área afectada (Jayakumar et al., 2011). Además, la membrana de quitosano es altamente efectiva en controlar la perdida de agua por evaporación y es capaz de aumentar la capacidad de drenar los fluidos (Dutta et al., 2004). El quitosano naturalmente tiene la propiedad anti microbial y es capaz de formar una lámina protectora. Por lo tanto, la membrana de quitosano es capaz de inhibir el ataque de microorganismos que vienen del ambiente (Jayakumar et al., 2011). Como lo reporta (Yan, Khor, & Lim, 2000), las láminas de polímero que fue formado mezclando quitosano y polielectrolito de alginato, ha dado muestras de buen comportamiento para el tratamiento de heridas. Como se puede evidenciar el quitosano es usado en conjunto con vendajes típicos para formar un tipo de vendajes basados en quitosano. Este tipo de vendaje puede proveer protección a la herida de bacterias y microorganismos del ambiente y al mismo tiempo mantener una condición de humedad alrededor de la herida acelerando así el proceso de sanación (Arca & Şenel, 2008; Ueno, 2001).

5.2.2.2. Curación de heridas

El quitosano exhibe efecto de aceleración en el proceso de curación de las heridas por la ayuda que el quitosano provee a las células en su movimiento hacia el área afectada (Rujitanaroj, Pimpha, & Supaphol, 2008; Ueno, 2001). Estas células son macrófagas, que quiere decir que son capaces de matar microorganismos, remover células muertas en el área afectada, así como estimular el sistema inmune del cuerpo. Por lo tanto, esto puede reducir la infección en la herida (Yan et al., 2000). Por ejemplo las fibras y láminas regeneradas de quitina han exhibido un incremento en la curación de las heridas por lo menos en un 30% (Dutta et al., 2004).

El quitosano puede reaccionar con glucosaminglicano y su producto tiene las propiedades de aumentar el crecimiento celular. Sumado a esto, el quitosano es capaz de conectarse a las paredes celulares de las bacterias. Por lo tanto, retrasa la habilidad que tienen las bacterias de dividirse (Di Martino, Sittinger, & Risbud, 2005). Como lo reportó (Chung et al., 2004), la

membrana preparada por la mezcla quitosano celulosa puede ser usada para la protección de heridas para minimizar la deshidratación y la infección en el área afectada.

5.2.3. Aplicaciones de Quitosano con Dióxido de Titanio

El titanio es el noveno metal más abundante de la corteza terrestre y es conocido por su dureza y que en sus usos es químicamente inerte. Usualmente está disponible en varios tipos de rocas y minerales en forma de óxido, es decir, TiO_2 , que es blanco, solido, no peligroso e inorgánicos. El dióxido de titanio es fabricado usualmente como un nano material y como pigmento, ambos tienen un proceso de fabricación similar. El grado pigmento (200nm-350nm) es usado para obtener brillo u opacidad, este grado tiene propiedades de dispersión de luz. El TiO_2 con un tamaño de partícula menor a 100nm provee absorción ultravioleta a pesar de su apariencia transparente (Hamdia, Boufib, & Bouattour, 2015). Las aplicaciones del nano TiO_2 pueden ser clasificadas en dos categorías. La primera aplicación del nano TiO_2 como catalizador o semiconductor la segunda como atenuador de luz ultravioleta. Como foto catalizador, nano TiO_2 está siendo usado en aplicaciones de ingeniería y de química, como semiconductores son aplicadas al campo de la electrónica. Los sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) son usados en grandes calderas industriales, plantas de combustión y motores diésel convierten óxidos nitrosos dañinos (NO_x) en oxígeno y nitrógeno inofensivos (Pillai et al., 2009). Foto catalizadores de nano TiO_2 se dispersan fácilmente y son altamente sensibles a la luz visible y en aplicación con vidrio son usados para fabricar superficies auto-limpiantes. Recientemente el nano TiO_2 está siendo usado en células solares por sus propiedades de transferencia de electrones (Bawn, 1976).

Actualmente las investigaciones se han centrado en la combinación del quitosano con óxidos metálicos y especialmente en el dióxido de titanio debido a sus excelentes propiedades foto catalíticas y por la capacidad del quitosano de formar complejos con los metales debido a los grupos amino e hidróxido que tiene en su estructura.

Gracias a las propiedades del quitosano, de entre todos los materiales que se han usado como soporte para el TiO_2 , el quitosano lleva ventaja en biocompatibilidad, gracias a su bajo costo y su compatibilidad ambiental. Como revisamos el quitosano tiene unos amplios usos y de entre estos se puede resaltar su capacidad de captar contaminantes. Las propiedades foto catalíticas del TiO_2 son influenciadas por su volumen y superficie, la estructura cristalina, tamaño, cristalinidad y la capacidad de absorción. Entre las tres formas cristalinas del TiO_2 (rutilo, anatasa y brookita), la fase cristalina anatasa tiene la actividad foto catalítica más alta y son usados comúnmente para reacciones de foto degradación (Farhadian Azizi & Bagheri-Mohagheghi, 2013). TiO_2 altamente cristalino con fases puras de anatasa requieren calcinación a 500°C , por lo tanto, la síntesis de TiO_2 a relativamente temperaturas bajas son de gran importancia. La técnica sol gel es la más utilizada para la síntesis de nano partículas de dióxido de titanio, dado que proporciona un mejor manejo del tamaño de partículas a temperaturas relativamente bajas. Este método también permite el control de las interacciones entre las moléculas de diferentes tamaños (Hamden et al., 2016b). En el caso del TiO_2 , altas temperaturas de calcinación no solo mejora la cristalinidad y el área superficial, también induce una transformación de fases (Afzal et al., 2017). El quitosano es incapaz de soportar altas temperaturas y sus cadenas eventualmente con estas temperaturas se va a degradar (Chawla et al., 2015). Si embargo durante la síntesis sol-gel la hidrólisis completa antes de la condensación, da como resultado una estructura cristalina bien definida. Bajo

condiciones ácidas, las altas concentraciones de H^+ ceden protones a los grupos alcóxido induciendo la repulsión entre los grupos que están interactuando. Consecuentemente, va a disminuir la velocidad de condensación y la hidrólisis que ocurre antes de la condensación, logra inducir una estructura cristalina más grande sin la necesidad de una temperatura alta de calcinación (Termnak et al., 2009). Por lo tanto, la síntesis a temperatura ambiente de un sistema de nanocompuestos de quitosano/ TiO_2 con excelentes propiedades estructurales y foto catalíticas se evaluarán en el presente proyecto, además de ver el comportamiento de estos sistemas con el dopaje de un metal como el vanadio a través de diferentes estados de oxidación del mismo.

5.2.4. Técnicas de Caracterización

A continuación, se describirán las diferentes técnicas que se van a utilizar para la caracterización de las láminas obtenidas.

El infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR): el método preferido de espectroscopia infrarroja. Cuando la radiación IR pasa a través de una muestra, la radiación absorbe un poco de radiación y otra pasa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa una "huella digital" molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopia infrarroja surge debido a que diferentes estructuras químicas (moléculas) producen diferentes huellas digitales espectrales y todas ellas se pueden detectar con esta técnica.

Todas las muestras de láminas delgadas, fueron examinadas con el Espectrómetro FTIR, Bruker -Alpha, en el rango entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

Análisis Termogravimétrico (TGA): TGA es un método usado para determinar las características térmicas de los polímeros. Es una técnica útil para determinar el contenido de humedad, temperatura de degradación y el porcentaje de componentes orgánicos e inorgánicos de las muestras de las láminas delgadas de los polímeros. Las medidas por TGA fueron llevadas a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 60 mL/min con un equipo de TA Instruments DSC Q1000 calibrado con indio. Las muestras ($\sim 10\text{ mg}$) fueron encapsuladas en crisoles estándar y fueron calentadas desde 20 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C/min}$.

La difracción de rayos X (XRD): es uno de los fenómenos físicos que se producen al interactuar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Raman: Es una técnica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él, un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesidad de ninguna preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva.

Ensayo de Tensión: consiste en una prueba destructiva para obtención, interpretación y análisis de algunas propiedades mecánicas del material a analizar. Se realiza sometiendo una probeta normalizada a una carga que intente estirla y que va aumentando con el tiempo hasta producir la estricción y posterior rotura de la probeta. De este ensayo se obtienen propiedades importantes de los materiales tales como: módulo de elasticidad, esfuerzo de fluencia, esfuerzo máximo, esfuerzo de rotura y porcentaje (%) de elongación, entre otras. Por cada muestra que fue analizada se realizaron 3 repeticiones, aunque la norma pide 5, esto debido a las medidas que se necesitan para realizar las pruebas de manera correcta, restringía el corte de las mismas y tres fue la mayor cantidad que se pudo cortar. Las medidas de las muestras fue de 10 x 30 mm cada una con diferentes espesores, ver tabla 5. Las medidas obtenidas de cada grupo de probetas fueron promediadas para realizar las diferentes graficas de esfuerzo/elongación y los cálculos para determinar el porcentaje de elongación.

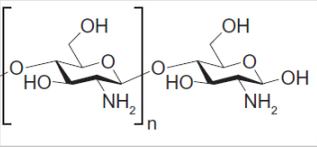
6. MARCO METODOLÓGICO

El marco metodológico se separó en 3 diferentes fases; desde la preparación del quitosano hasta la caracterización de las láminas delgadas y la calcinación de las mismas. En la fase 1, se preparó el TiO_2 usando tetra isopropoxido de titanio (TTIP) como precursor. También se preparó quitosano en diferentes concentraciones de ácido acético, luego estos dos fueron mezclados, durante un periodo de tiempo cercano a 24 horas, hasta obtener los resultados deseados, una película polimérica con partículas de dióxido de titanio. Las partículas obtenidas en la matriz polimérica de la fase 1 antes de ser calcinadas fueron caracterizadas mediante TGA, para determinar la temperatura exacta y el tiempo que se demora en calcinar el polímero de quitosano. Además, el fotocatalizador fue caracterizado por FTIR, XRD y Raman. En la fase 2, el mismo procedimiento usado para la obtención de quitosano/ TiO_2 se usó para incorporar los óxidos de vanadio utilizados en este estudio. Finalmente, en la fase 3 se realizaron las diferentes caracterizaciones de los sistemas obtenidos en las fases anteriores.

6.1. Materiales:

Las materias primas y químicos requeridos para la síntesis están en la Tabla 1. El ácido acético, el óxido de vanadio (IV), óxido de vanadio (V), meta vanadato de amonio y el TTIP fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. Mientras que el quitosano comercial (peso molecular medio) fue adquirido en Food Chem Andina con un grado de desacetilación del 90%. Agua destilada fue usada para todas las reacciones y diluciones.

Tabla 1. lista de reactivos usados para la obtención de las láminas delgadas y sus dopantes

| Materia Prima | Fabricante | Especificaciones |
|-----------------------|---------------|---|
| Quitosano | Food Chem | Formula Química:  Grado de desacetilación 90% Apariencia (Color): Café claro |
| Ácido acético Glacial | Sigma-Aldrich | Formula Química: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ Pureza: 99% Apariencia (Claridad): Claro Apariencia (Color): Sin color Apariencia (forma): Líquida |
| Isopropanol | Sigma-Aldrich | Formula Química: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ Pureza: 96% Apariencia (Claridad): Claro Apariencia (Color): Sin color Apariencia (forma): Líquida |

| | | |
|-------------------------------------|---------------|---|
| Isopropoxido de titanio (IV) | Sigma-Aldrich | Formula Química: $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ Pureza: 97% Espectro Infrarrojo: Conforme a la estructura Gravedad específica: 0.950 – 0.960 @ 25°C Titanio: 27.5-28.3% como TiO_2 |
| Oxido de Vanadio (IV) | Sigma-Aldrich | Formula Química: VO_2 Peso Molecular: 82.94 g/mol Apariencia (color): Verde |
| Oxido de Vanadio (V) | Sigma-Aldrich | Formula Química: V_2O_5 Peso Molecular: 181.88 g/mol Apariencia (color): Naranja |
| Metavanadato de Amonio | Sigma-Aldrich | Formula Química: NH_4VO_3 Peso Molecular: 116.98 g/mol Apariencia (color): Blanco |

6.2. Métodos Experimentales

Este estudio se llevó a cabo en tres fases; en la primera se sintetizó un sistema de quitosano y dióxido de titanio, teniendo en cuenta las distintas variables que afectaban la síntesis, tales como el tiempo de mezclado, orden de añadir los reactivos, pH, entre otros. Conforme se fue avanzando en la síntesis, se fueron encontrando las variables que más influían en el resultado esperado y los resultados no tan esperados. A esta fase se le llamó Fase 1, “*Síntesis de Quitosano/ TiO_2* ”. Después de encontrar un método adecuado para la síntesis del sistema de estudio, se procedió a dopar los sistemas con partículas de Vanadio. A esta fase se le dio el nombre de, Fase 2, “*Dopado con Vanadio*”.

En la última fase del estudio experimental se hizo la caracterización de todos los sistemas de relevancia para este estudio. Se le dio nombre de, Fase 3, “*Caracterización de láminas de Quitosano/ TiO_2 / Vanadio*”.

6.2.1. Fase 1. Síntesis de Quitosano/ TiO_2 .

Para el desarrollo de esta fase se realizó una búsqueda bibliográfica exhaustiva de la síntesis de quitosano, se encontró que esta síntesis se realizaba de diversas formas, pero aun así se encontraron algunos puntos comunes de donde se logró desarrollar la síntesis en las siguientes etapas:

a. Disolución de Quitosano. El quitosano puede ser considerado una base fuerte ya que posee grupos amino con un pKa de 6.3. A bajos valores de pH, estos aminos son protonados, haciendo al quitosano soluble en agua, lo contrario sucede cuando el pH aumenta por encima de 6, las aminas hacen que el polímero pierda su carga y se vuelva insoluble. La transición descrita ocurre en pKa con un valor de 6 y 6.5 (Pillai et al., 2009).

El quitosano fue tamizado para obtener partículas de 125 μm y soluciones de ácido acético (CH_3COOH al 96%) de 1, 10, 20 y 40% (v/v) manteniendo un pH entre 2 y 3 fueron preparadas, a un volumen de 500 mL para cada solución. El quitosano se disolvió en cada una de las soluciones de CH_3COOH hasta lograr una concentración de 5% (w/v). La disolución se agitó a

700 rpm durante 24 horas, luego de este tiempo se dejó en reposo por 24 horas, bajo estas condiciones el quitosano se disuelve en su totalidad.

Previo al dopado con vanadio se realizó la síntesis de las partículas de TiO₂.

b. Síntesis de TiO₂. La síntesis de partículas de dióxido de titanio se realizó mezclando 1 y 5 mL de isopropóxido de titanio con 14 y 10 mL de isopropanol, respectivamente. Esta reacción sigue el mecanismo S_N1, como se puede observar en la imagen 2. Esta mezcla se agita constantemente a 700 rpm a una temperatura entre 0-5 °C, es una reacción bastante rápida donde se forma un gel bastante denso, por esta razón se realiza en frío. Tal como lo propone Wu & Spencer, (Wu & Spencer, 1998) el tamaño de las partículas dependen del medio ácido en el cual está la reacción. Para evitar la formación de un sol-gel, se modificó la síntesis:

En un vaso de precipitado se agrega el isopropanol, el vaso debe contar con agitación constante y debe estar en un baño de hielo para tener una temperatura de 0°C. En una bureta de 25 mL se añade el quitosano disuelto en CH₃COOH. Se empieza agregando gota a gota el contenido de la bureta, inmediatamente cae la primera gota de quitosano en el vaso, todo el isopropóxido de titanio debe ser agregado al isopropanol. Este sistema (isopropóxido, isopropanol, quitosano, CH₃COOH), es agitado a 700 rpm hasta agregar un total de 50 mL, (la cantidad de quitosano/CH₃COOH se mantuvo constante en todas las diferentes síntesis).

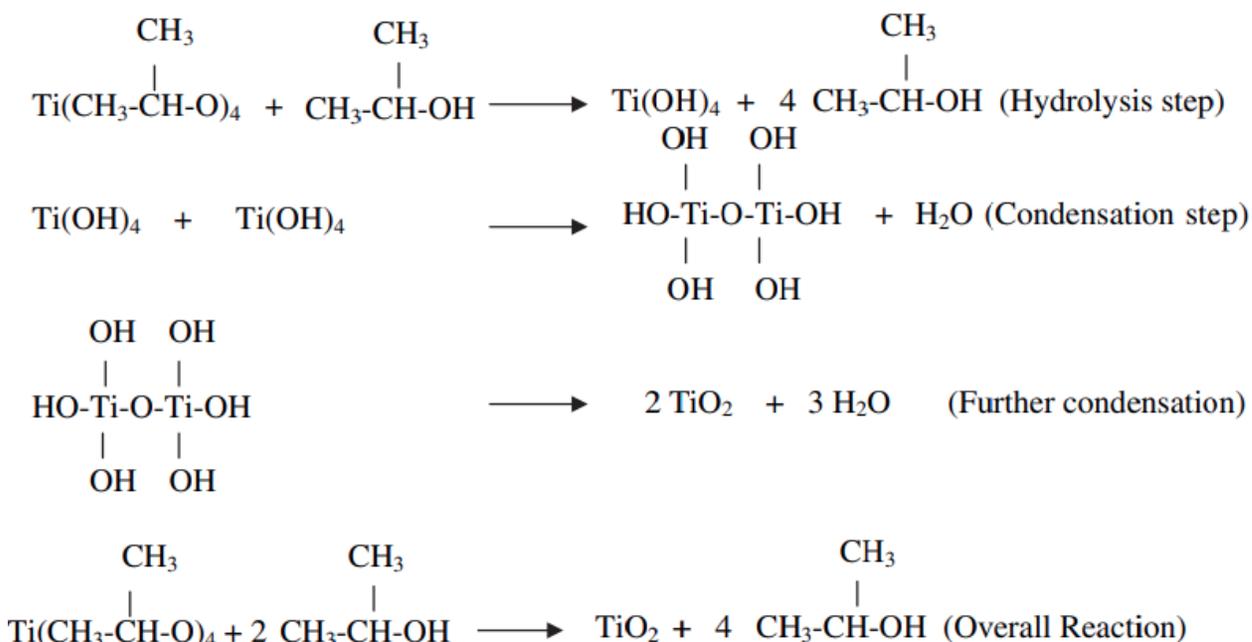


Imagen 2. Reacción SN1 para la síntesis de dióxido de titanio (Chaudhari, Chaudhari, & Mishra, 2016).

Luego de tener un sistema de comportamiento líquido y de color uniforme se procede a tomar 5 mL de la solución, se vierten en cajas de Petri plásticas y finalmente se dejan secar al ambiente hasta que las láminas de Quitosano/TiO₂, se puedan desmoldar fácilmente.

6.2.2. Fase 2. Dopado con Vanadio.

Para el dopado con vanadio de los sistemas sintetizados se hicieron diferentes pruebas del cómo realizar la incorporación. Sin embargo, las cantidades usadas de Oxido de vanadio (IV), oxido de vanadio (V) y meta vanadato de amonio fueron calculadas en una proporción constante de 20:1 en moles de titanio: óxido de vanadio, respectivamente.

Se probaron tres formas diferentes de incorporar el vanadio en el sistema de quitosano/CH₃COOH/TiO₂ (Ch/Ac-Ti). 1) disolver el vanadio en el quitosano/CH₃COOH (Ch/Ac), 2) disolver el vanadio en isopropanol y 3) disolver el vanadio en el sistema isopropoxido/isopropanol (iso/iso).

6.2.3. Fase 3. Caracterización de láminas de Quitosano/TiO₂/ Vanadio.

Luego de obtener el sistema Ch/Ac/TiO₂/V y tal como se hizo en la fase 1 donde se tomaron 5 mL de cada reacción para obtener laminas, se procedió a caracterizar cada una de ella para realizar un análisis detallado de los resultados. Para efectos del estudio y resultado más confiables, cada una de las láminas fue secada por dos medios, uno denominado al ambiente y otro secado por horno a 60 °C. Todos los sistemas fueron sometidos a las mismas temperaturas excepto las muestras que contenían solo quitosano y TiO₂, que también fueron llevadas a temperaturas de 300, 600 y 1100 °C para estudiar de esta manera el efecto del aumento de temperatura en las partículas de titanio. Estas muestras también fueron examinadas bajo la técnica Raman y XRD, para confirmar estructura y tamaño de partícula respectivamente.

En la tabla 3 se presentan los equipos de caracterización usados para el desarrollo de esta tesis de investigación

Tabla 2. Equipos de Caracterización

| Equipo | Datos que se obtienen |
|--|---|
| Microscopio de Barrido Electrónico (SEM – Thermo Scientific ProX) | Permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos. |
| XRD (Bruker) | Ofrece un análisis detallado de casi todos los materiales desde lo cualitativo y cuantitativo. |
| Raman inVia Qontor microscope | Tiene un sistema de enfoque automático para cualquier material, aun con superficies no planas. |
| DSC Q1000 (TA Instruments) | Método usado para determinar las características térmicas de los polímeros |
| Maquina Universal de Ensayos Shimadzu | Del ensayo de tensión se obtienen las gráficas representativas para determinar la resistencia y la capacidad de deformación de las láminas de quitosano examinadas. |

Estos resultados de la caracterización de las láminas y demás sistemas se consideraron a profundidad en el capítulo 7 (resultados).

6.3. Cronograma

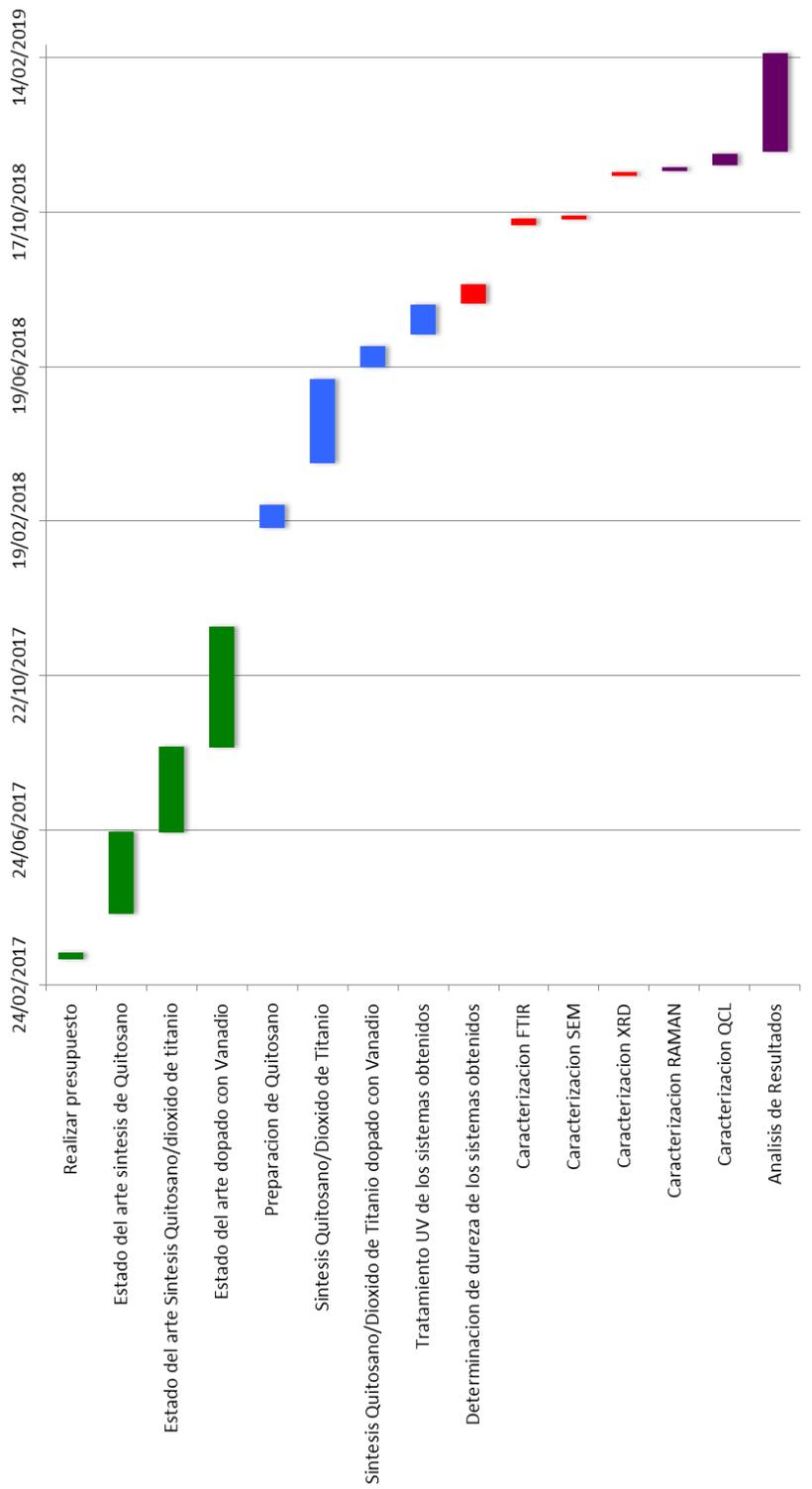
A continuación, se presenta los tiempos en que fueron abordados los puntos a tratar de este estudio:

Tabla 2. Duración en días del proyecto

| Nombre de la tarea | Fecha de inicio | Fecha final | Duración (días) |
|--|-----------------|-------------|-----------------|
| Realizar presupuesto | 16/03/2017 | 21/03/2017 | 5 |
| Estado del arte síntesis de Quitosano | 20/04/2017 | 23/06/2017 | 64 |
| Estado del arte Síntesis Quitosano/dioxido de titanio | 22/06/2017 | 28/08/2017 | 67 |
| Estado del arte dopado con Vanadio | 27/08/2017 | 29/11/2017 | 94 |
| Preparacion de Quitosano | 14/02/2018 | 04/03/2018 | 18 |
| Síntesis Quitosano/Dioxido de Titanio | 05/04/2018 | 09/06/2018 | 65 |
| Síntesis Quitosano/Dioxido de Titanio dopado con Vanadio | 18/06/2018 | 05/07/2018 | 17 |
| Tratamiento UV de los sistemas | 14/07/2018 | 06/08/2018 | 23 |
| Determinacion de dureza de los | 07/08/2018 | 22/08/2018 | 15 |
| Caracterizacion FTIR | 07/10/2018 | 12/10/2018 | 5 |
| Caracterizacion SEM | 11/10/2018 | 14/10/2018 | 3 |
| Caracterizacion XRD | 14/11/2018 | 17/11/2018 | 3 |
| Caracterizacion RAMAN | 18/11/2018 | 21/11/2018 | 3 |
| Caracterizacion QCL | 22/11/2018 | 01/12/2018 | 9 |
| Análisis de Resultados | 03/12/2018 | 17/02/2019 | 76 |

En el gráfico de Gantt presentado a continuación podemos observar de una manera más grafica el desarrollo y evolución de este estudio.

Cronograma de actividades Proyecto Quitosano/Dióxido de Titanio/Vanadio



7. RESULTADOS

7.1 Fase 1. Síntesis de Quitosano/TiO₂.

De la primera fase se obtuvieron láminas de quitosano/dióxido de titanio, que fueron calcinadas para en la fase posterior, caracterizarlas.

7.2 Fase 2. Dopado con Vanadio.

De la segunda fase se obtuvieron láminas de quitosano/dióxido de titanio/óxido de vanadio, que fueron caracterizadas mecánicamente y algunas de ellas calcinadas.

7.3 Fase 3. Caracterización de láminas de Quitosano/TiO₂/ Vanadio.

Cada ensayo de caracterización fue llevado a cabo para determinar las mejores condiciones de síntesis para el sistema de quitosano y lograr obtener un tamaño nanométrico adecuado del dióxido de titanio y vanadio, es por esto, que algunas de las formulaciones de quitosano, dióxido de titanio, vanadio, fueron eliminadas de los estudios de caracterización, por ejemplo la formulación que contenía el ácido acético al 1% se debió eliminar, ya que desde la fase 1 esta concentración de ácido no disolvió el quitosano. Los sistemas que van a ser caracterizados están en la Tabla 5. Las caracterizaciones se realizaron en dos etapas, las primeras fueron no destructivas y las destructivas se realizaron al final.

Tabla 3. Sistemas sintetizados de Quitosano/Dióxido de Titanio/Vanadio

| Nº | Formulaciones |
|----|---|
| 1 | Quitosano/ácido acético 10% |
| 2 | Quitosano/ácido acético 10%+TiO ₂ |
| 3 | Quitosano/ácido acético 10%+TiO ₂ +VO ₂ (IV) |
| 4 | Quitosano/ácido acético 10%+TiO ₂ +V ₂ O ₅ (V) |
| 5 | Quitosano/ácido acético 10%+TiO ₂ +Metavanadato |
| 6 | Quitosano/ácido acético 20% |
| 7 | Quitosano/ácido acético 20%+TiO ₂ |
| 8 | Quitosano/ácido acético 20%+TiO ₂ +VO ₂ (IV) |
| 9 | Quitosano/ácido acético 20%+TiO ₂ +V ₂ O ₅ (V) |
| 10 | Quitosano/ácido acético 20%+TiO ₂ +Metavanadato |
| 11 | Quitosano/ácido acético 40% |
| 12 | Quitosano/ácido acético 40%+TiO ₂ |
| 13 | Quitosano/ácido acético 40%+TiO ₂ +VO ₂ (IV) |
| 14 | Quitosano/ácido acético 40%+TiO ₂ +V ₂ O ₅ (V) |

En el desarrollo de la síntesis de todos los sistemas, se observaron diferentes comportamientos. Cada una de estas observaciones fueron de gran ayuda para tomar decisiones y definir los sistemas adecuados a seguir analizando.

A continuación, se presenta la imagen 3 donde se observan los sistemas desde N° 1 a N°5 descritos en la tabla 5:

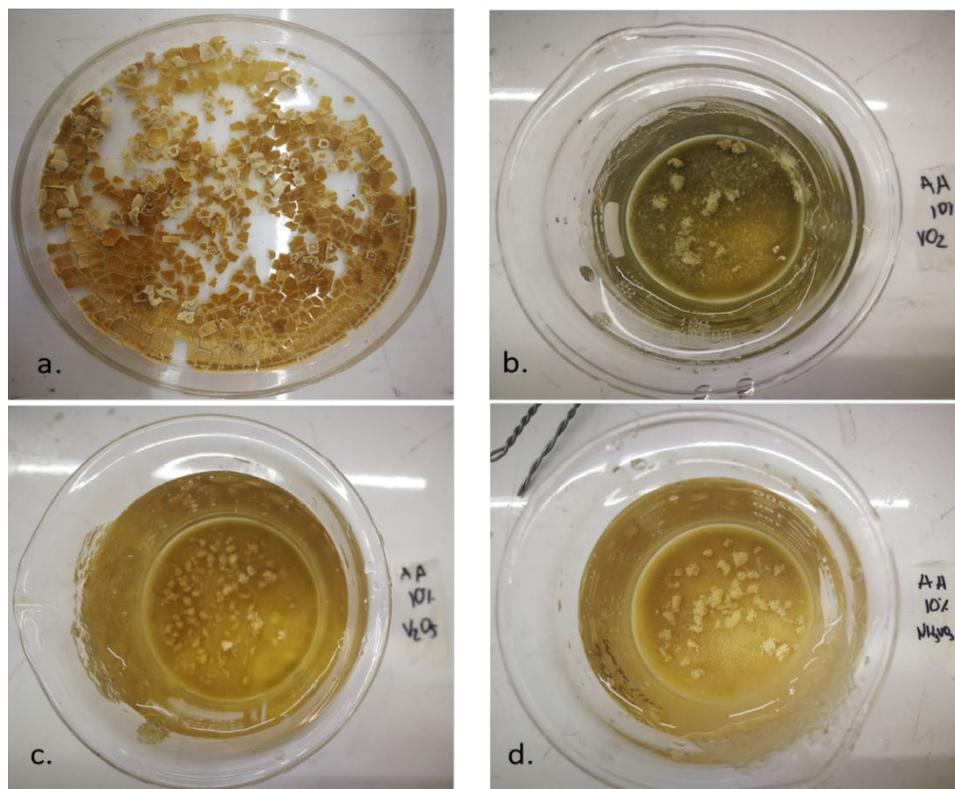


Imagen 3. Sistemas de quitosano 10%. a. Quitosano con dióxido de titanio. b. Quitosano con dióxido de titanio y óxido de vanadio (IV). c. Quitosano con dióxido de titanio y óxido de vanadio (V). d. Quitosano con dióxido de titanio y Metavanadato de amonio.

Examinando la imagen 3a vemos que no hay formación de lámina. Además, se observó que la formación de aglomerados visible de color blanco en el fondo del vaso de precipitado, representa un tamaño y dispersión no adecuado de las NPsTiO₂, ya que, como se observa en las imágenes 3b, 3c y 3d, hay un crecimiento excesivo del titanio, dando como resultado la eliminación de estos sistemas para los siguientes análisis. Cabe resaltar que también en las imágenes 3b, 3c y 3d el quitosano adoptó coloraciones distintivas de los diferentes óxidos de vanadio evidenciando la correcta incorporación de las partículas de vanadio.

Por lo tanto, solo los sistemas desde N°6 a N°15 correspondiente en la Tabla 5, imagen 4, es decir los sistemas de quitosano con ácido acético al 20% y 40%, se seleccionaron para realizar las demás técnicas de caracterización que se presentan a continuación. Los sistemas seleccionados se nombrarán en la tabla 6.

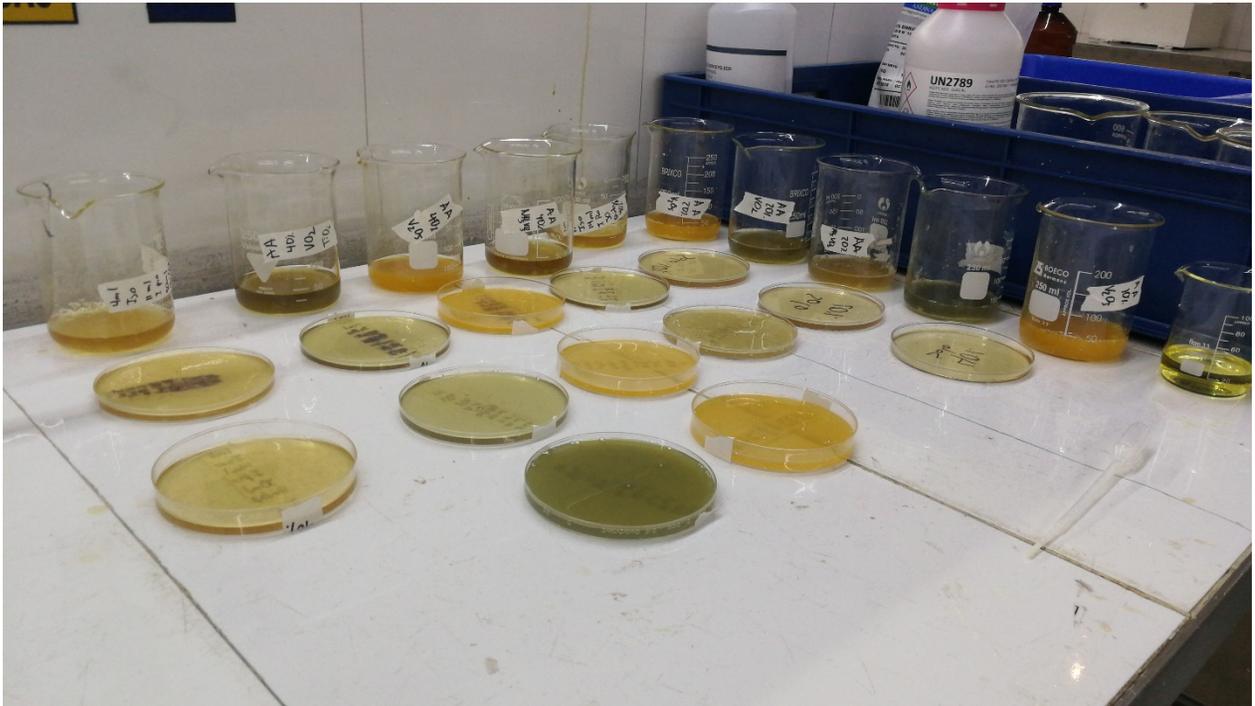


Imagen 4. Sistemas seleccionados

7.3.1 Pruebas mecánicas

7.3.1.1 Ensayos de tensión

Cada uno de los sistemas fueron analizados a una temperatura de 17°C, humedad relativa de 69,2% y se realizaron 3 repeticiones por muestra. Aunque la norma (Resistencia y Elongación a Tracción: ASTM D882) pide 5 repeticiones necesarias para realizar las pruebas de manera correcta. Esta cantidad de repeticiones restringía el corte de las mismas y por lo ende tres repeticiones fue la mayor cantidad que se pudo cortar. Las medidas de las muestras fueron de 10 mm de ancho x 30 mm de largo cada una con diferentes espesores, ver tabla 6. Las medidas obtenidas de cada grupo de probetas fueron promediadas para realizar las diferentes graficas de esfuerzo/elongación y los cálculos para determinar el porcentaje de elongación.

Tabla 4. Probetas para ensayos de tensión

| Formulaciones | Sistemas: | Espesor (mm) | Espesor Promedio (mm) |
|---------------|--|--------------|-----------------------|
| 1 | Quitosano/ácido acético 20% (Q_HAc20%) | 0,199 | 0.195±0.012 |
| | | 0,182 | |
| | | 0,205 | |
| 2 | Quitosano/ácido acético 20%+TiO ₂ (Q_HAc20%_TIO2) | 0,103 | 0.109±0.010 |
| | | 0,12 | |

| | | | |
|----|--|-------------------------|-------------|
| | | 0,104 | |
| 3 | Quitosano/ácido acético 20% TiO ₂ +VO ₂ (IV) (Q_HAc20%_TiO2_VO2) | 0,118 0,095 0,11 | 0.107±0.012 |
| 4 | Quitosano/ácido acético 20% TiO ₂ +V ₂ O ₅ (V) (Q_HAc20%_TiO2_V2O5) | 0,148 0,121 0,107 | 0.125±0.021 |
| 5 | Quitosano/ácido acético 20% TiO ₂ +Metavanadato (Q_HAc20%_TiO2_MVan) | 0,177 0,164 0,185 | 0.175±0.011 |
| 6 | Quitosano/ácido acético 40% (Q_HAc40%) | 0,101 0,097 0,092 | 0.096±0.005 |
| 7 | Quitosano/ácido acético 40%+TiO ₂ (Q_HAc40%_TiO2) | 0,235 0,225 0,261 | 0.240±0.019 |
| 8 | Quitosano/ácido acético 40% TiO ₂ +VO ₂ (IV) (Q_HAc40%_TiO2_VO2) | 0,113 0,114 0,112 | 0.113±0.001 |
| 9 | Quitosano/ácido acético 40% TiO ₂ +V ₂ O ₅ (V) (Q_HAc40%_TiO2_V2O5) | 0,198 0,188 0,191 | 0.192±0.005 |
| 10 | Quitosano/ácido acético40% TiO ₂ +Metavanadato (Q_HAc40%_TiO2_MVan) | 0,111 0,112 0,106 | 0.109±0.003 |

Se tuvo cuidado extremo en el corte de las probetas para evitar hendiduras y grietas que pudieran causar grietas prematuras. Para la determinación del módulo de elasticidad, se calibro una longitud de 10mm (donde $L_0 = 10\text{mm}$), teniendo siempre cuidado de minimizar los efectos del deslizamiento de mordazas en los resultados del ensayo. Se uso una velocidad de 1mm/min ya que la norma ASTM D882 (Resistencia y Elongación a Tracción) nos pide que, si se mide el módulo de elasticidad, la velocidad de ensayo se debe seleccionar, lo más próximo al 1% por minuto de la distancia inicial entre las mordazas.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en los diferentes ensayos de tensión:

Tabla 5. Datos de Quitosano/ácido acético

| Formulaciones | Repetición | Fuerza Máxima (N) | Elongación (mm) | Resistencia a la tensión (N/mm ²) | Elongación de ruptura(%) |
|---------------|------------|----------------------|--------------------|---|--------------------------------|
| 1 | G - 1 | 56,4356 | 3,012 | 28,3596 | 30,12 |

| | | | | | |
|----|-----------------|-----------------|----------------|---------------|-----------------|
| | G - 2 | 59,8125 | 4,591 | 32,864 | 45,91 |
| | G - 3 | 51,4375 | 2,292 | 25,0915 | 22,92 |
| | Promedio | 56±4 | 3±1 | 29±4 | 32,9±11 |
| 2 | G - 1 | 37,6406 | 1,528 | 36,5443 | 15,28 |
| | G - 2 | 39,3281 | 0,7005 | 32,7734 | 7,005 |
| | G - 3 | 41,0156 | 1,217 | 39,4381 | 12,17 |
| | Promedio | 39,3±2 | 1,2±0,4 | 36,2±3 | 11,4±4 |
| 3 | G - 1 | 35,875 | 1,796 | 30,4025 | 17,96 |
| | G - 2 | 35,3281 | 1,697 | 37,1875 | 16,97 |
| | G - 3 | 32,75 | 1,516 | 29,7727 | 15,16 |
| | Promedio | 34,6±2 | 1,7±0,1 | 32,4±4 | 16,7±1 |
| 4 | G - 1 | 41,3125 | 1,184 | 27,9139 | 11,84 |
| | G - 2 | 41,2656 | 1,253 | 34,1038 | 12,53 |
| | G - 3 | 41,3906 | 1,274 | 38,6828 | 12,74 |
| | Promedio | 41,3±0,1 | 1,2±0,1 | 33,6±5 | 12,3±0,5 |
| 5 | G - 1 | 40,5313 | 0,45 | 22,899 | 4,5 |
| | G - 2 | 42,9219 | 0,805 | 26,1719 | 8,05 |
| | G - 3 | 47,5469 | 0,901 | 25,701 | 9,01 |
| | Promedio | 43,7±4 | 0,7±0,2 | 24,9±2 | 7,2±2 |
| 6 | G - 1 | 30,8281 | 1,4705 | 30,5229 | 14,705 |
| | G - 2 | 33,7188 | 2,096 | 34,7616 | 20,96 |
| | G - 3 | 37,4219 | 2,731 | 40,676 | 27,31 |
| | Promedio | 33,9±3 | 2,1±1 | 35,3±5 | 20,9±6 |
| 7 | G - 1 | 73,8125 | 0,786 | 31,4096 | 7,86 |
| | G - 2 | 68,1094 | 0,74 | 30,2708 | 7,4 |
| | G - 3 | 74,6875 | 0,953 | 28,6159 | 9,53 |
| | Promedio | 72,2±4 | 0,8±0,1 | 30,1±1 | 8,3±1 |
| 8 | G - 1 | 62,3281 | 1,151 | 55,1576 | 11,51 |
| | G - 2 | 63,5481 | 0,842 | 55,7439474 | 8,42 |
| | G - 3 | 63,3281 | 1,116 | 56,543 | 11,16 |
| | Promedio | 63,1±1 | 1,1±0,2 | 55,8±1 | 10,4±2 |
| 9 | G - 1 | 86,375 | 0,678 | 43,6237 | 6,78 |
| | G - 2 | 80,1406 | 0,717 | 42,628 | 7,17 |
| | G - 3 | 84,7656 | 0,678 | 44,3799 | 6,78 |
| | Promedio | 83,7±3 | 0,7±0,1 | 43,5±1 | 6,9±0,2 |
| 10 | G - 1 | 70,2188 | 0,64 | 63,2601 | 6,4 |
| | G - 2 | 72,2344 | 0,5855 | 64,495 | 5,855 |
| | G - 3 | 62,8594 | 0,593 | 59,3013 | 5,93 |

| | | | | |
|----------------|---------|---------|---------|---------|
| Promedio | 68,4±5 | 0,6±0,1 | 62,3±3 | 6,0±0,3 |
| Promedio Total | 54,7±18 | 1,3±1 | 39,1±13 | 13,3±9 |

7.3.1.2 Análisis de Resistencia a la Tensión

La imagen 5 muestra la variación en la resistencia a la tensión en las diferentes formulaciones, enumeradas en las tablas 7, donde tenemos la matriz de quitosano con ácido acético al 20% y el 40%, con oxido de vanadio IV, V y meta vanadato de amonio.

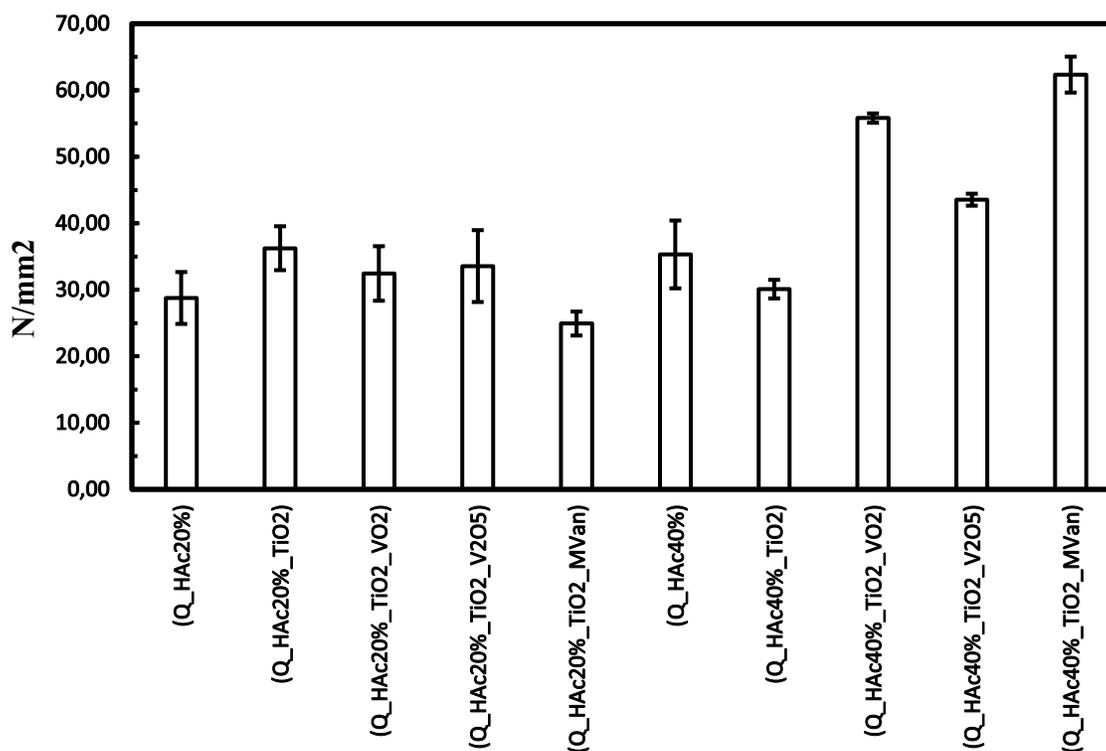


Imagen 5. Variación de Resistencia a la tensión de las formulaciones

En esta imagen se puede observar que la resistencia del quitosano aumenta con respecto al aumento de concentración de ácido acético, desde 28.7 N/mm² para la mezcla del 20% y 35.3 N/mm² para la mezcla del 40%. Sin embargo, para la formulación 2 (dióxido de titanio + quitosano con ácido acético al 20%) con un valor de 36.2 MPa, contra la formulación 7 (dióxido de titanio + quitosano con ácido acético al 40%) con un valor de 30.1 MPa, muestra que la influencia del dióxido de titanio en bajas concentraciones de ácido acético, es más efectivo, mientras que para la concentración del 40% vemos que la resistencia disminuye, respecto al quitosano sin titanio. Respecto al efecto del vanadio, podemos decir que, la incorporación de los diferentes óxidos de vanadio de forma general, tienen una influencia parcial, es decir, no afecta las propiedades de la resistencia a la tensión en gran medida, sin embargo, cabe resaltar el comportamiento de las formulaciones, 1 a 5, donde vemos que la incorporación de óxidos de vanadio disminuye la resistencia a la tensión de las láminas. Por otro lado, tenemos las formulaciones 6 a 10, donde vemos el descenso por la incorporación de las NPsTiO₂, vemos que las láminas aumentan su

resistencia en la formulación 8, pero luego un descenso en la formulación 9 y nuevamente un ascenso en la formulación 10 en la resistencia, es posible que la formulación 10, aumente su resistencia debido a la mayor concentración de ácido acético interaccionando con el amonio del metavanadato y logre así su resistencia a la tensión alta. Donde podemos ver un efecto claro del vanadio en las propiedades mecánicas, aumento de resistencia a la tensión, es en las dos formulaciones que contienen al VO₂, en ambas concentraciones de ácido acético, la resistencia aumenta, en comparación al quitosano sin dopante.

7.3.1.3 Porcentaje total de elongación a la fractura

La imagen 6 muestra la variación en el porcentaje de elongación a fractura de las formulaciones 1 a 10.

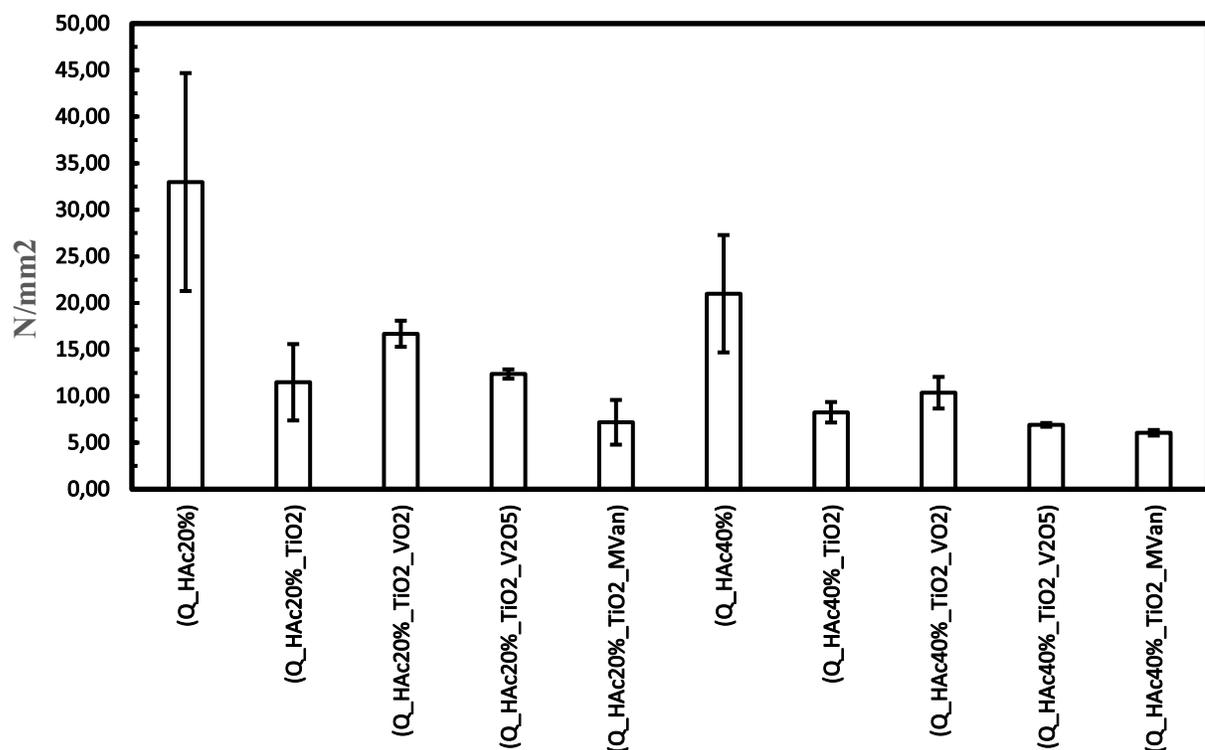


Imagen 6. Porcentaje de elongación a fractura.

El porcentaje de elongación a fractura no es más que la ductilidad del material. De la gráfica podemos observar que la mezcla 1 es la más dúctil, es decir el quitosano con ácido acético al 20% sin dopantes, luego la mezcla 6 que es la mezcla de quitosano con ácido acético al 40%. También podemos observar que la incorporación de dióxido de titanio a las mezclas produce una sustancial baja en el porcentaje de elongación a fractura, de la mezcla 1 que tiene un aproximado de 33% a un 11.5% que tiene la mezcla 2. Por otro lado, vemos que al momento de adicionar el óxido de vanadio IV a la mezcla de dióxido de titanio con quitosano con ácido acético al 20% y 40%, para ambas mezclas el porcentaje de elongación a ruptura aumenta. Por lo menos para la mezcla 2 que tenía un 11.5%, subió hasta un 16.7% solamente adicionando oxido de vanadio IV, y para la mezcla 8 subió de un 8.2% a 10.3%, haciendo de mayor interés este oxido de vanadio,

ya que al observar el comportamiento de los demás óxidos de vanadio se observa una disminución en el porcentaje de elongación a ruptura.

Pruebas no destructivas

7.4 Medidas de FTIR-ATR

Para cada muestra que fue analizada se realizaron 15 repeticiones, en posiciones diferentes de la lámina cortada. Las medidas de las muestras fue de 10 x 30 mm cada una con diferentes espesores, ver tabla 7, por conveniencia se hicieron primero esta caracterización, para luego usar las mismas muestras en los ensayos de tensión. Se realizó una toma de espectros para identificar las diferentes señales en el espectro. Las medidas obtenidas de cada grupo de probetas fueron tratadas con el software The Unscrambler (Camo, 2019) para realizar un análisis multivariable de los datos obtenidos por FTIR-ATR, junto a los resultados obtenidos en el ensayo a tensión y ruptura. En las siguientes imágenes de los espectros se observan los promedios de todas las medidas tomadas.

Es importante resaltar que el tratamiento de normalización por promedio a 0 y 1, fue hecho con el software The Unscrambler, que también nos ofrece la opción de hacer un análisis por componentes. Podemos ver ciertas tendencias en los espectros una vez realizado el pretratamiento de los datos como se ve en la imagen a continuación.

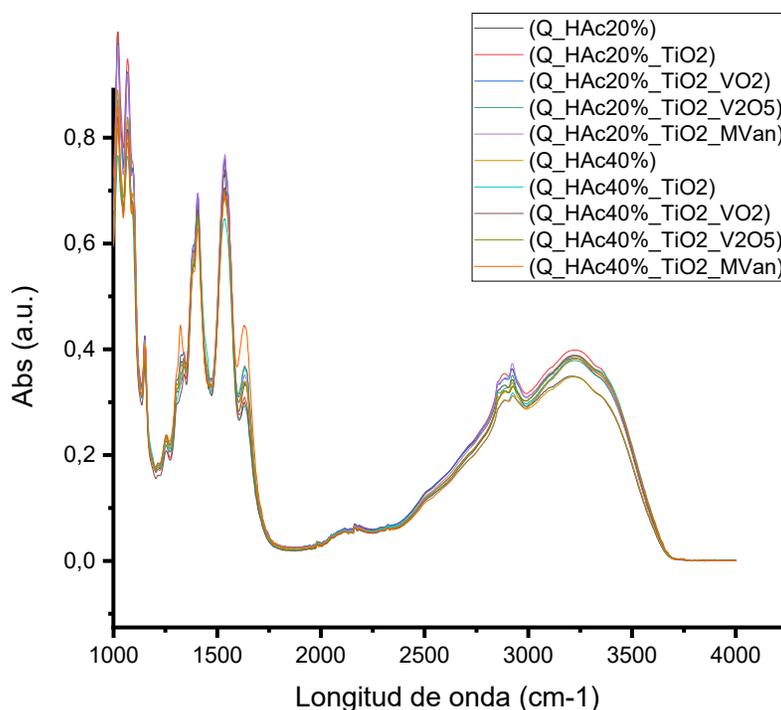


Imagen 7. Espectros FTIR-ATR normalizados de las formulaciones 1 a 10

De estos espectros se realiza una comparación y se discuten los resultados más adelante. En la imagen 8 tenemos un estudio PCA realizado con variables como la concentración de 20 % y 40%, los diferentes dopantes de titanio y vanadio usados en las formulaciones, así como la relación de los diferentes sistemas con los ensayos a tensión y ruptura. Para dar una lectura efectiva de la gráfica, el componente 1 es la adición de ácido acético, el componente dos es el efecto de la adición de los óxidos de vanadio, por último, el componente 3 es el efecto que tiene el dióxido de titanio en las propiedades de las láminas.

En la imagen 9 vemos el análisis multivariado que nos indica que las láminas delgadas con mejor distribución, es decir que los valores de PCA son muy cercanos, son aquellas que contienen el vanadio con estado de oxidación +4, principalmente VO_2 y que en la síntesis se usó ácido acético al 40% (puntos verdes), ya que tiene una buena distribución estadística, la siguiente lamina con buena distribución es la que contiene el VO_2 pero con ácido acético al 20%, en contraste tenemos que las muestras realizadas con V_2O_5 y ácido acético al 40% (cruces azules) no tienen buena distribución, ya que están dispersas en el eje del PC-1, así mismo, las láminas con únicamente TiO_2 , no tuvieron tan buena distribución como aquellas dopadas con VO_2 .

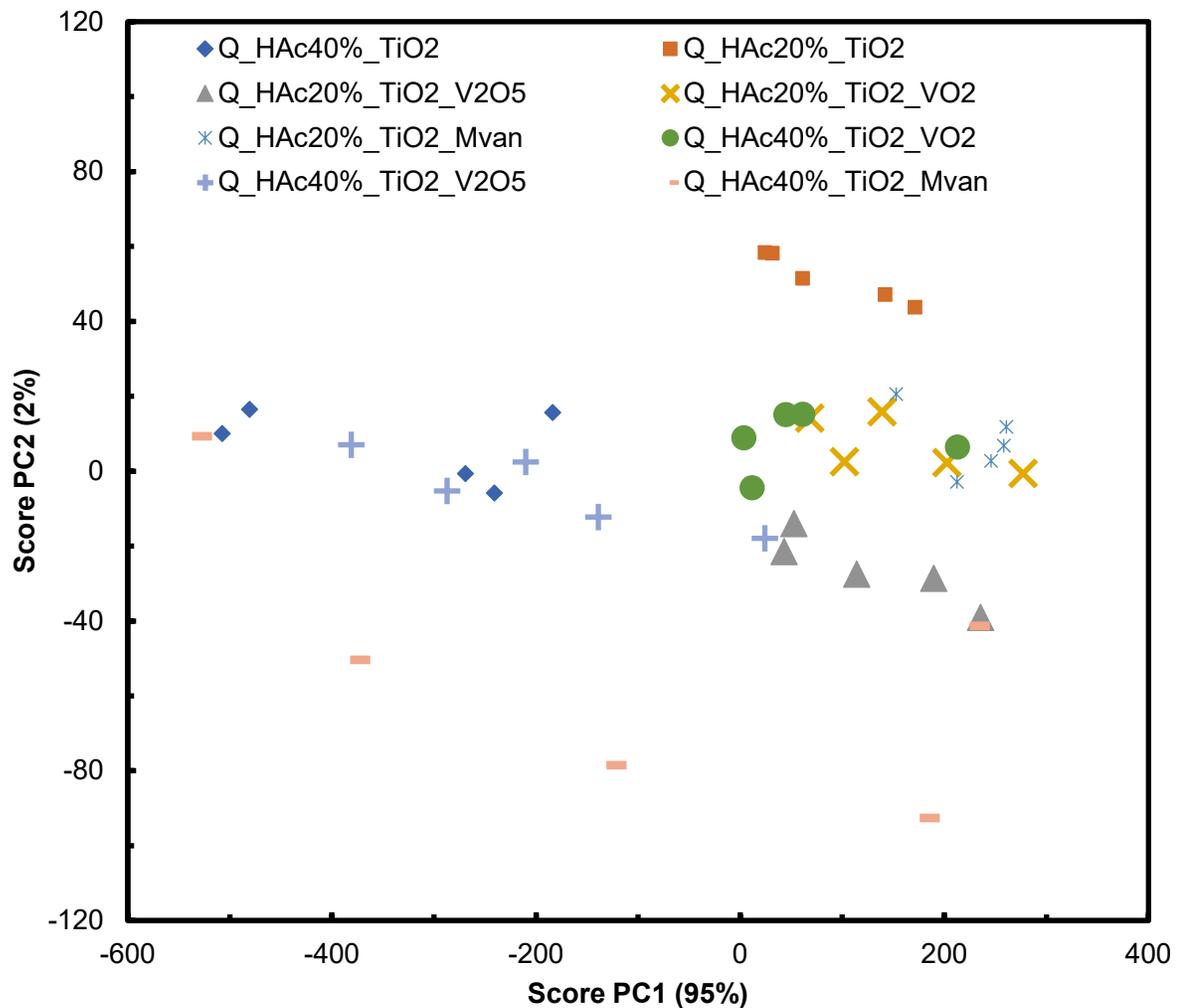


Imagen 8. PCA.(Principal Component Analisis) por dopante.

Con los resultados del PCA por dopante vemos una gran uniformidad en los datos, para el análisis de esta afirmación vamos al análisis de los loadings del análisis PCA, donde el loading PC-1 nos muestra las señales que más inciden en los datos de FTIR-ATR (imagen 9), por ejemplo, vemos como las señales en el rango de 3000cm⁻¹ a 3750cm⁻¹, ya no se encuentran en la gráfica, estas son bandas asignadas a la vibración por stretching del OH. Las demás señales una cercana a 1070cm⁻¹ que corresponde al enlace CO del COH, en 1150cm⁻¹ vemos la banda que corresponde al enlace CO, luego vemos el bending del grupo metilo alrededor de 1400cm⁻¹ y por último tenemos alrededor de 1540cm⁻¹ y 1640cm⁻¹ al grupo amino y amida secundaria, respectivamente.

Para analizar otras influencias en las propiedades se presentan en la siguiente imagen los loadings de PC-2 y PC-3, donde se puede ver la presencia de una señal cercana a 800cm⁻¹, que es asignada al TiO₂, pero según los resultados de los PCA, la influencia de PC-2 y PC-3 no es mayor al 2%, como se evidencia en la imagen 8.

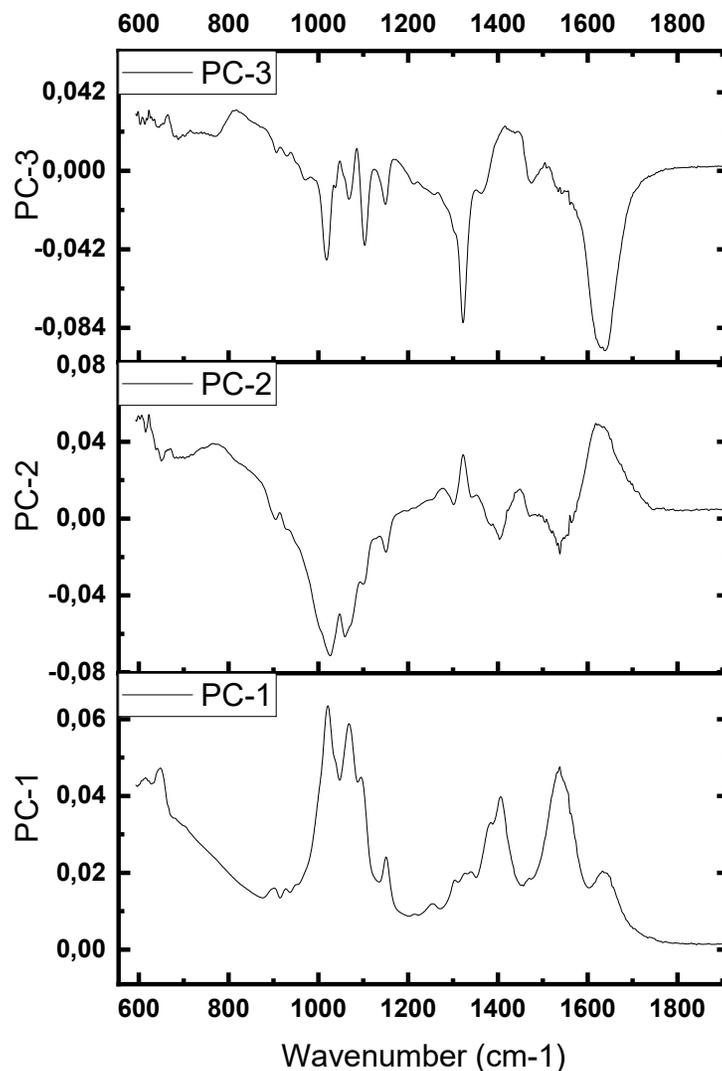


Imagen 9. Comparación loadings PC-2 y PC-3

En la siguiente imagen podemos observar la comparación entre el quitosano puro, el quitosano con ácido acético al 20% y ácido acético al 40%, donde vemos una señal alrededor de 1750cm^{-1} que se mantiene en las dos formulaciones, también alrededor 900cm^{-1} vemos una señal del quitosano que se reduce en los espectros de las formulaciones I y VI (imagen 10), esta señal se le asigna al movimiento de anillo del quitosano y también hay una señal alrededor de 1000cm^{-1} que se mantiene en los tres espectros y que se ve más definido en la formulación I, esta señal se le asigna a la vibración del CO presente en COH.

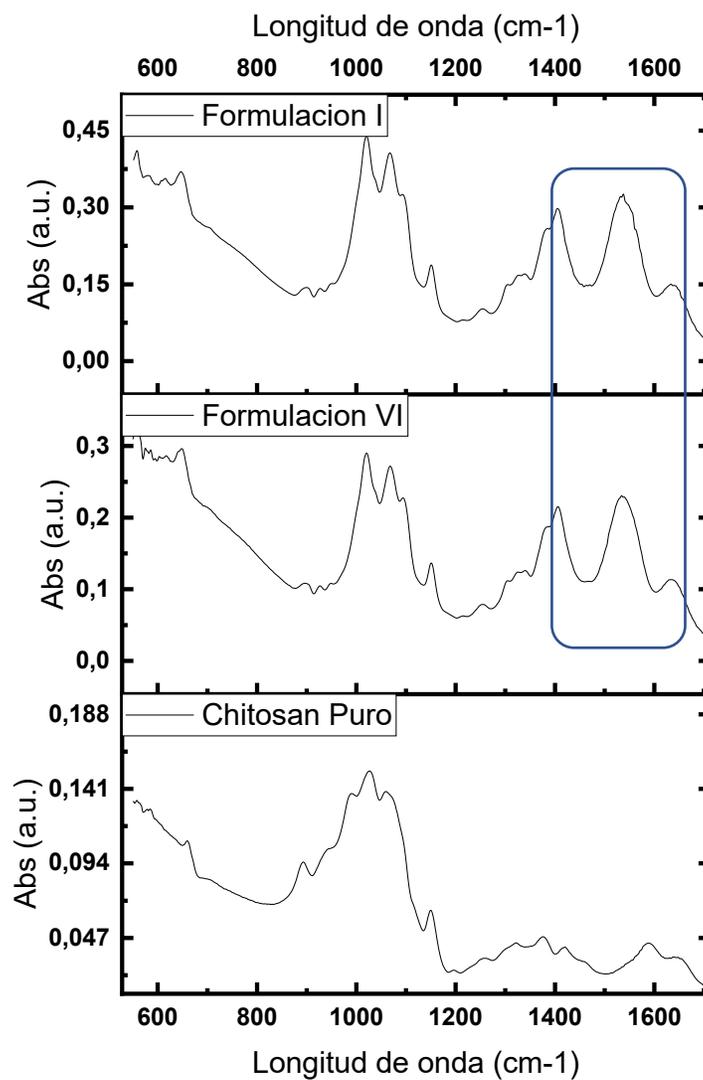


Imagen 10. Comparación quitosano contra quitosano con ácido acético a 20 y 40%

En la imagen 11 podemos observar las formulaciones que contienen además de ácido acético a las dos diferentes concentraciones, el dióxido de titanio. Las señales de dióxido de titanio según vemos no son tan evidentes bajo este método espectrométrico, en el apartado donde se estudian las señales RAMAN y XRD, vemos la evidencia de las señales del dióxido de titanio.

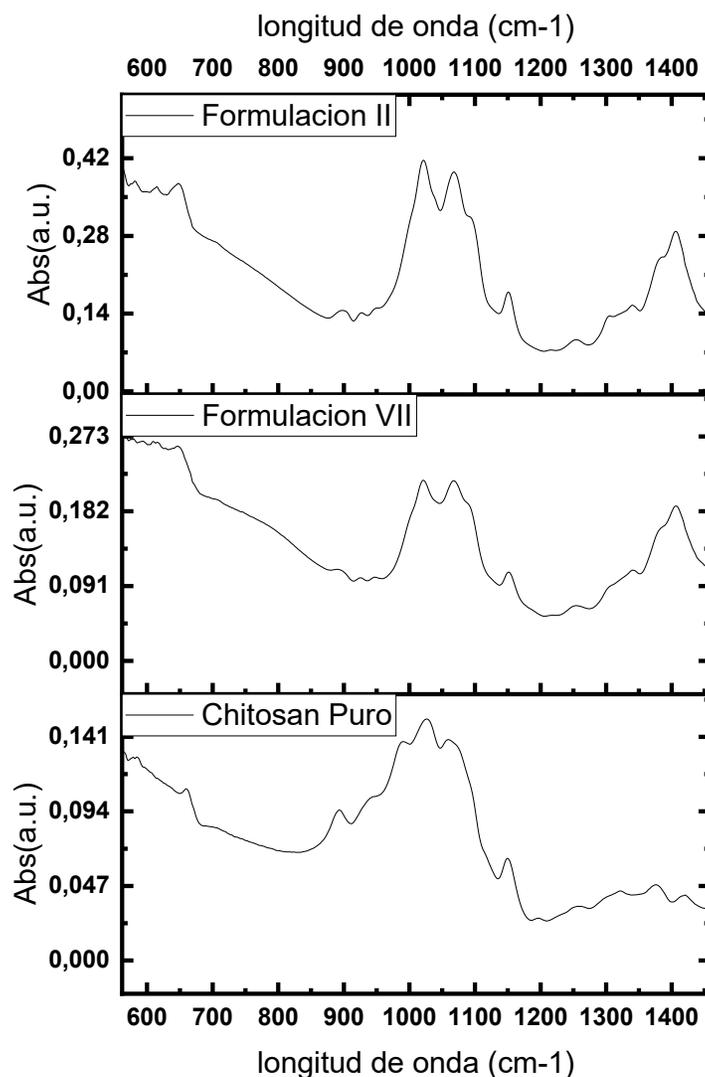


Imagen 11. Comparación de formulaciones con partículas de dióxido de titanio únicamente

En las siguientes imágenes (imágenes 12-14), vemos la incorporación del VO_2 y V_2O_5 respectivamente, cuando se comparan las señales esperadas de los dopantes, que, para el V_2O_5 se esperan ver picos en aproximadamente $1030\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente (Gilson, 1973) y también el mismo autor, nos señala que podemos esperar ver que el VO_2 tiene una señal alrededor de 700 cm^{-1} . La señal del VO_2 puro que se ve en la imagen 13, nos muestra claramente dos señales una alrededor de 800 cm^{-1} y otra alrededor 1000 cm^{-1} , señales que no se pueden ver claramente en los espectros FTIR-ATR de la formulación III y VIII.

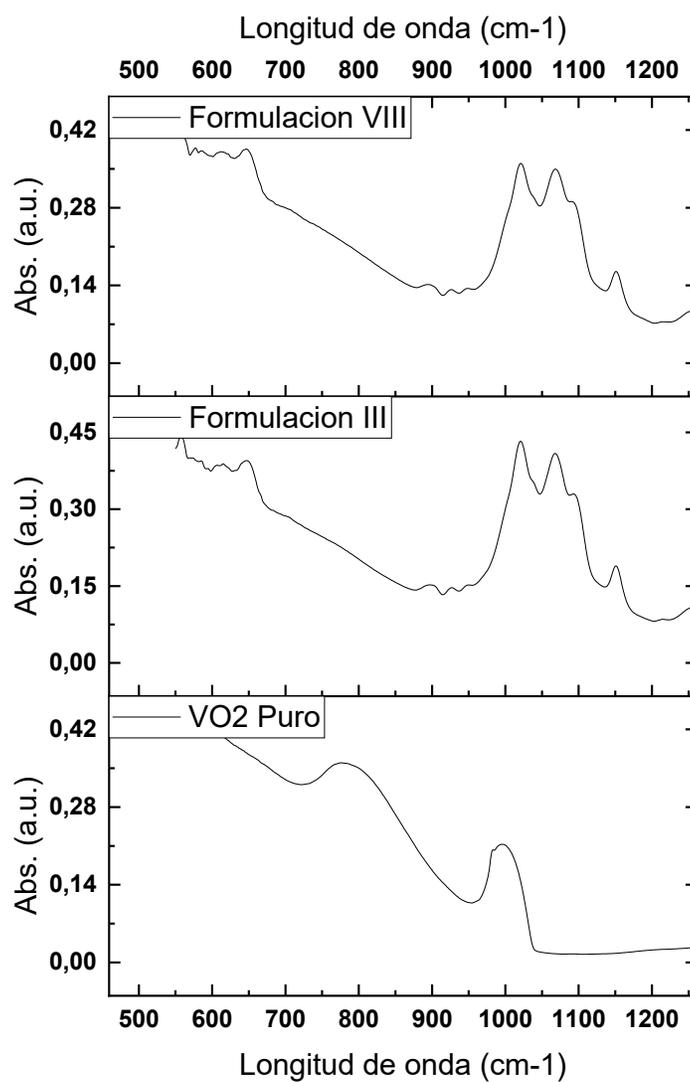


Imagen 12. Formulaciones con VO2

En las formulaciones que contienen V_2O_5 , podemos ver dos señales características, una a 1600cm^{-1} y otra alrededor de 1000cm^{-1} , ambas se podrían ver en los espectros de la formulación IX y IV, pero ya se había discutido que la señal a 1600cm^{-1} también podría pertenecer al quitosano.

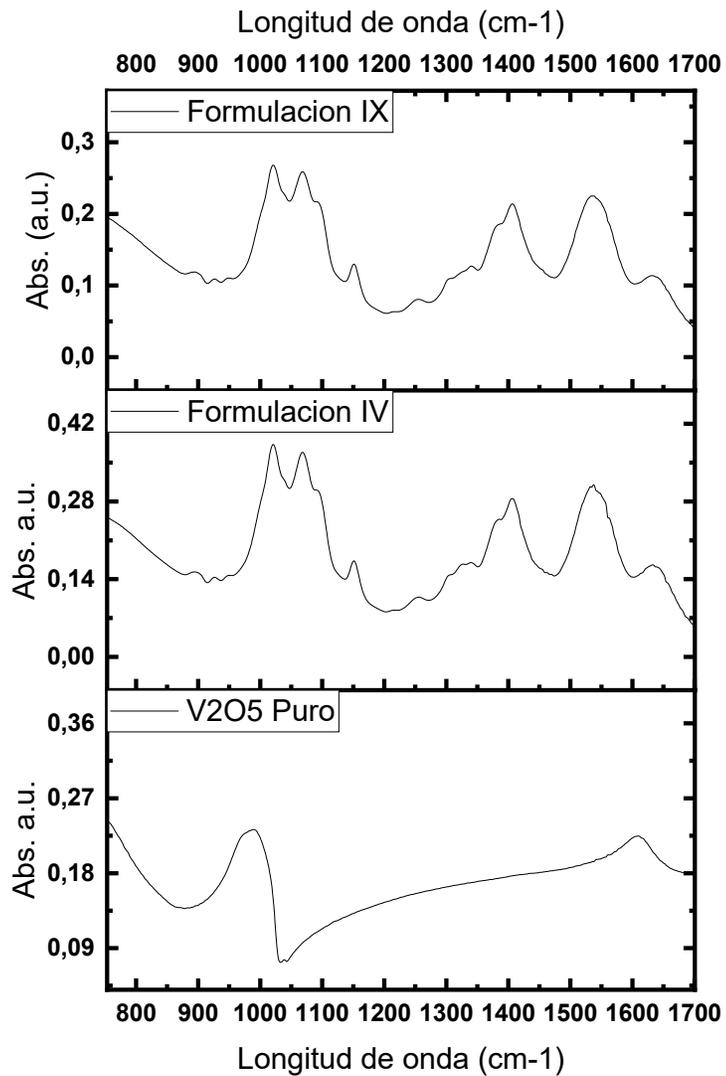


Imagen 13. Formulaciones con V2O5

En la imagen 15 tenemos la comparación de las formulaciones que contienen metavanadato de amonio en donde claramente vemos una señal alrededor de 1400cm^{-1} . Este espectro de metavanadato de amonio también tiene una señal entre 2800 y 2900cm^{-1} presente en las formulaciones X y V, que también esta evidenciado en el espectro de quitosano.

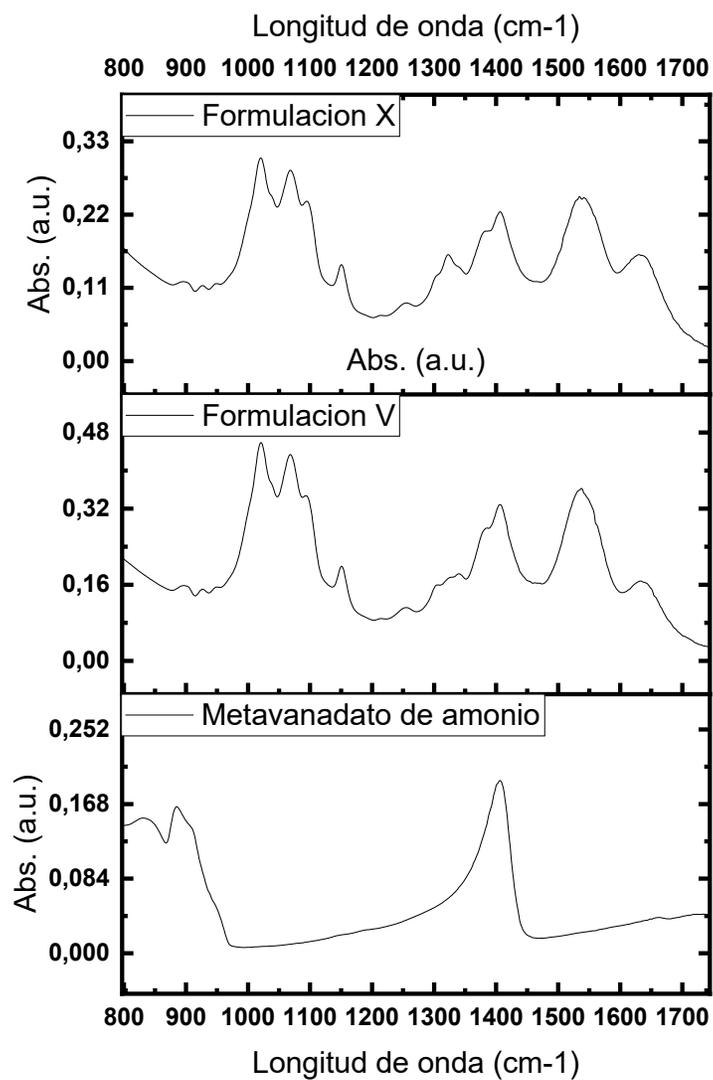


Imagen 14. Formulaciones con Metavanadato de Amonio

7.6 Resultados Raman

Se realizó una toma de espectros de los polvos para identificar las diferentes señales, por ejemplo, se reconocen en RAMAN los espectros característicos del titanio en su fase anatasa y rutilo. También se espera ver señales de los demás componentes de los sistemas (Vanadio y óxidos de vanadio), en distintas regiones. En la imagen 16

Espectros Raman formulaciones en polvo

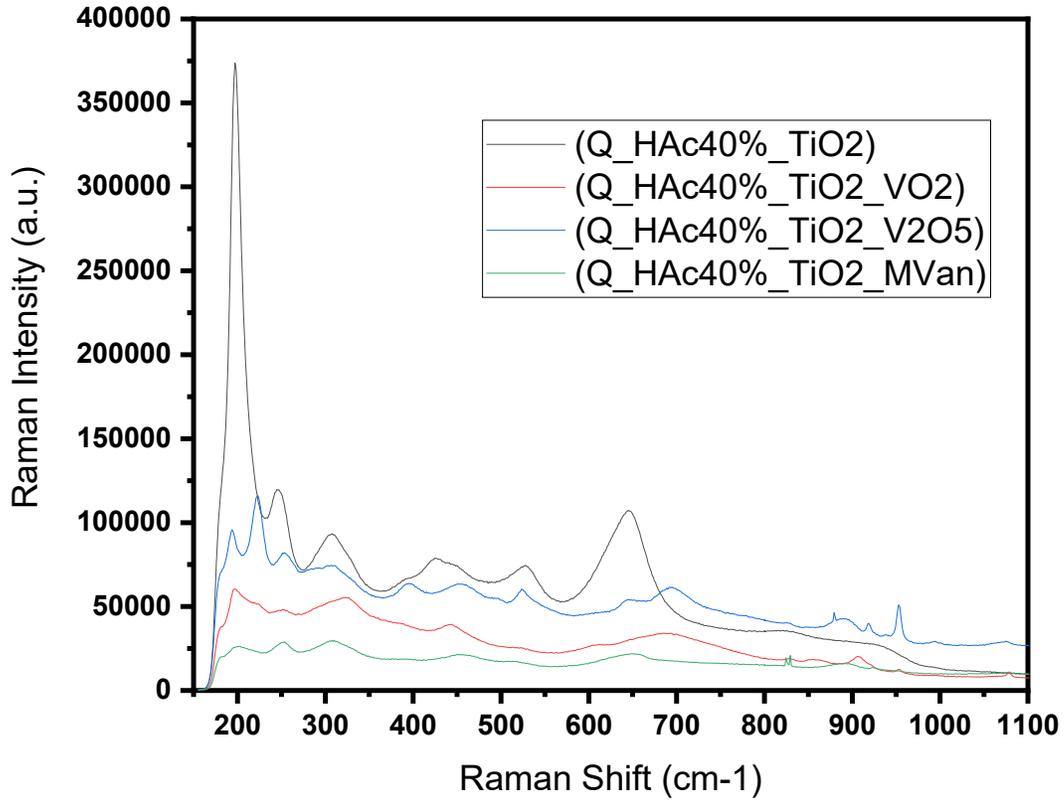


Imagen 15. v para los sistemas de este estudio.

podemos observar el comportamiento de los diferentes sistemas en especial aquella con dióxido de titanio donde las bandas distintivas de su fase rutilo sobresalen. Para poder determinar que fase del titanio se tiene en las muestras se procedió a realizar la toma de espectros de dióxido de titanio, en fase anatasa y en fase rutilo, los espectros obtenidos se pueden observar en la imagen 17.

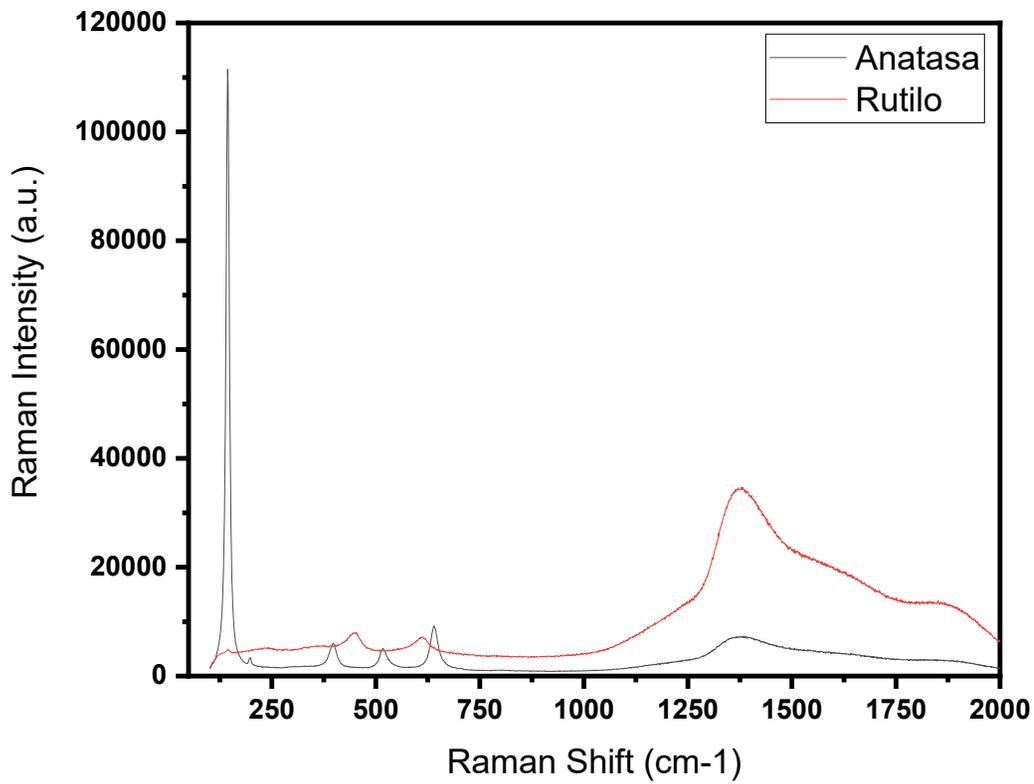


Imagen 16. Espectros fase anatasa y rutilo del dióxido de titanio

Para determinar que fase del titanio se tiene en las muestras se hizo una comparación entre los espectros y luego con los resultados del XRD se comprobaron, esta comparación la podemos ver en la imagen 18.

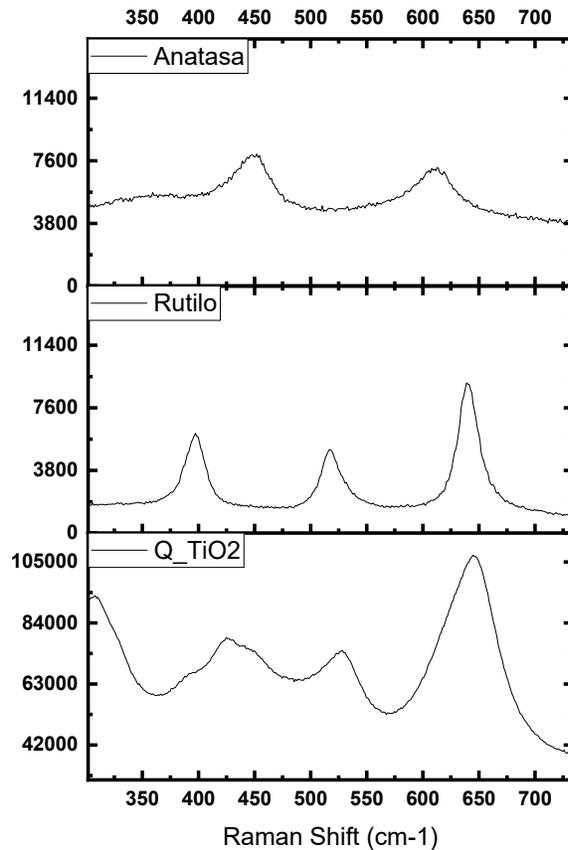


Imagen 17. Comparación espectros de dióxido de titanio

Las láminas examinadas no tuvieron un resultado apreciable en los resultados RAMAN debido a un efecto conocido como fluorescencia, un ruido generado por las láminas que incluyen emisiones ópticas no deseadas para el análisis de las láminas y generadas por ellas mismas, este fenómeno se produce cuando, al incidir un fotón sobre la molécula, este es absorbido y la molécula pasa a un estado excitado pero de menor energía, liberando un fotón de frecuencia más baja que el incidente (Hamdia et al., 2015). En los espectros RAMAN la fluorescencia suele presentarse como una suave curvatura de la línea base y puede alcanzar una intensidad que llegue a enmascarar por completo la intensidad de las bandas RAMAN. El ruido generado por las láminas incluye cambios en la intensidad debido a los cambios en la heterogeneidad de la muestra usada, pero según las medidas presentadas, estas presentan pequeños cambios, así que estos cambios deberán ser descartados, por su baja inferencia en los resultados.

De esta manera el estudio Raman continuo con los polvos obtenidos, en las siguientes imágenes podemos ver los diferentes espectros, en la imagen 19 vemos la formulación 8 (Q_HAc40%_TiO2_VO2), los espectros de la fase rutilo y anatasa del dióxido de titanio como también vemos el espectro del oxido de vanadio IV.

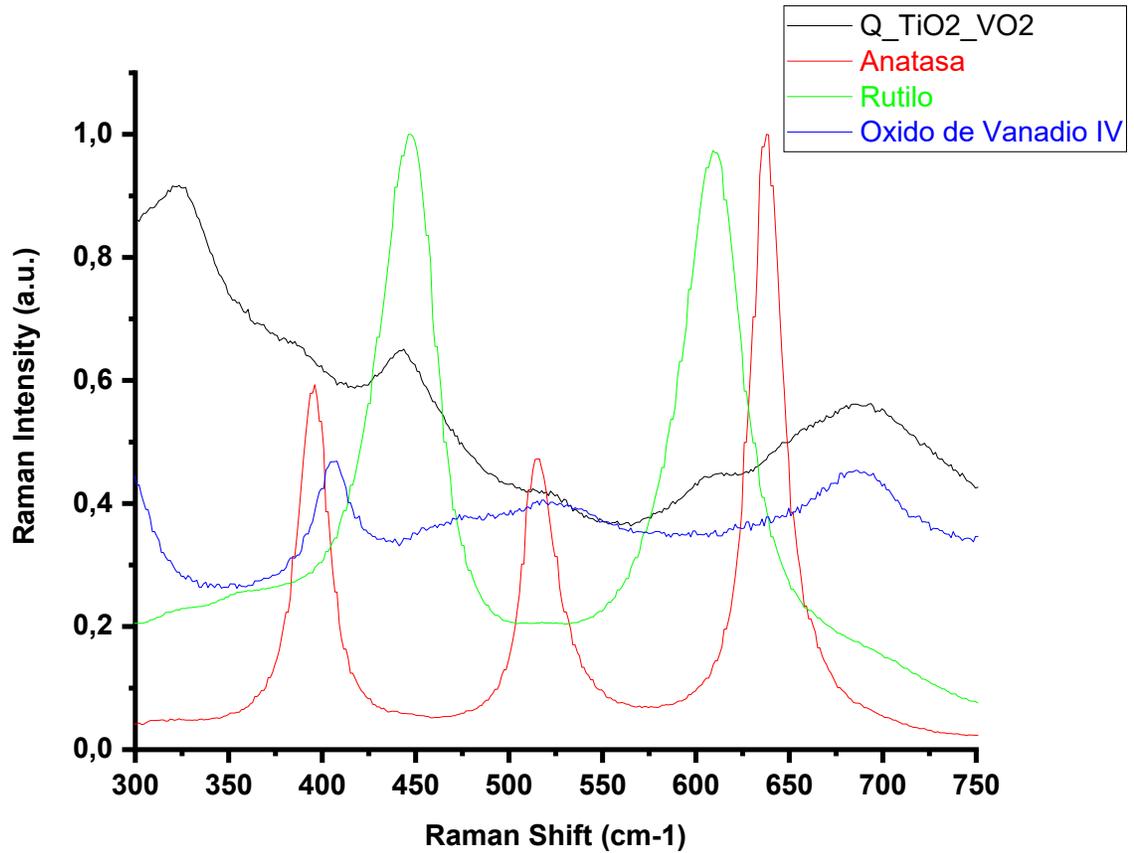


Imagen 18. formulaci3n 8 (Q_HAc40%_TiO2_VO2), fase rutilo y anatasa del di3xido de titanio, oxido de vanadio IV

En la imagen 20 podemos observar la formulaci3n 9 comparada con los espectros de la fase anatasa y la fase rutilo del di3xido de titanio, tambi3n se encuentra el espectro del oxido de vanadio V usado a lo largo del proyecto.

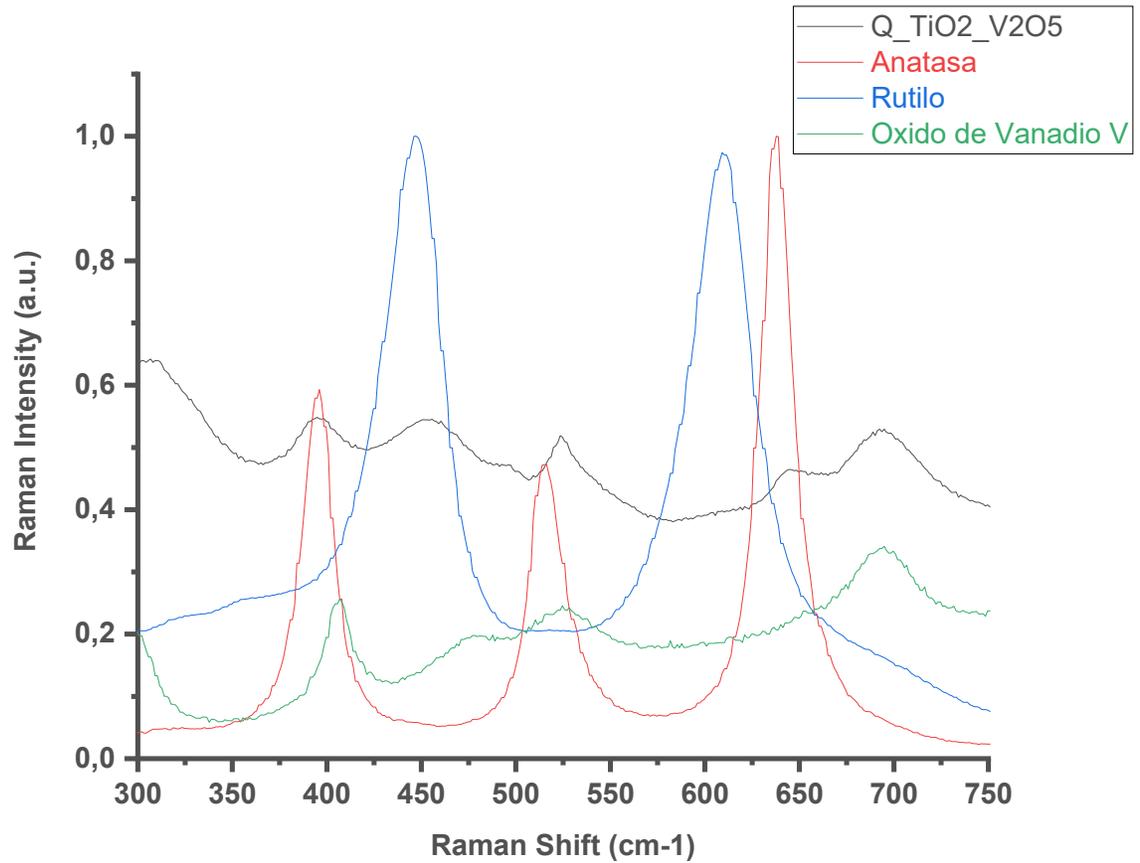


Imagen 19. formulación 9 (Q_HAc40%_TiO2_V2O5), fase rutilo, anatasa de dióxido de titanio, oxido de vanadio IV

En la imagen 21 podemos observar la formulación 10 comparada con los espectros de la fase anatasa y la fase rutilo del dióxido de titanio, también se encuentra el espectro de metavanadato de amonio usado a lo largo del proyecto.

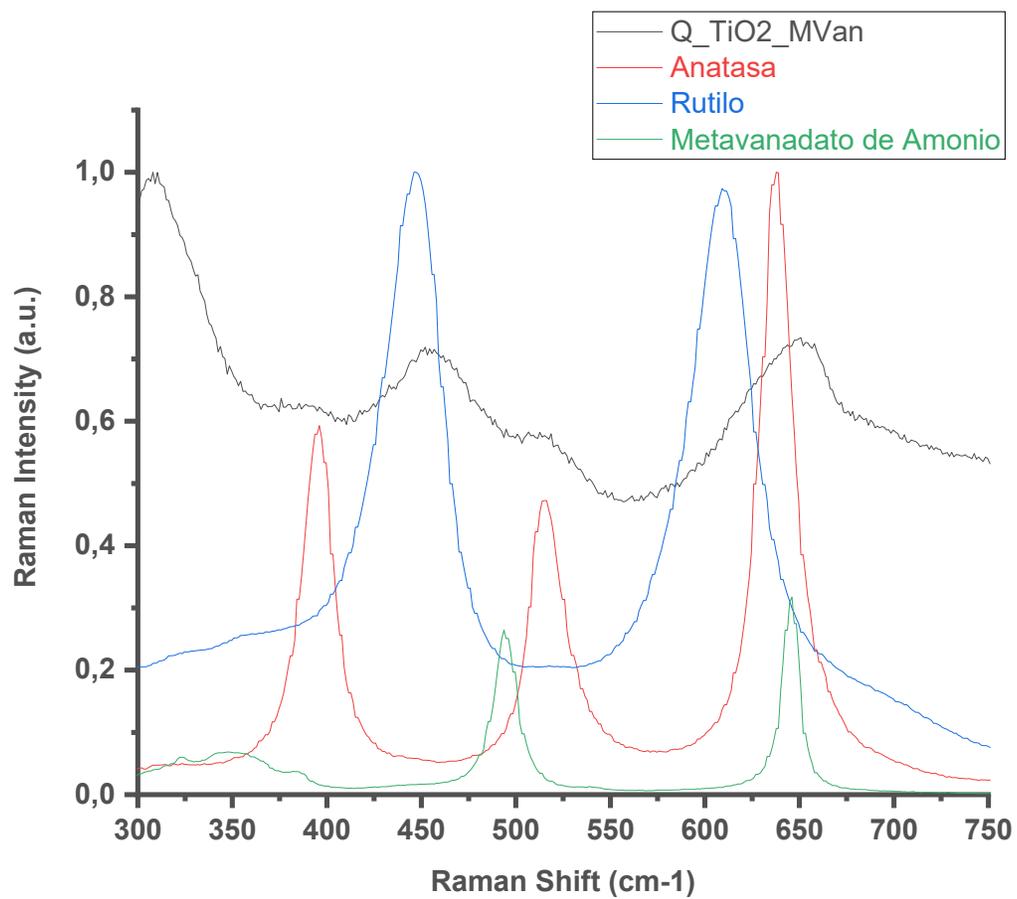


Imagen 20. formulación 10 (Q_HAc40%_TiO2_MVan), fase rutilo, anatasa de dióxido de titanio, Metavanadato de amonio

Pruebas destructivas

7.7 Resultados TGA

Este estudio se realizó en el Laboratorio PTM del Departamento de Farmacia de la Universidad Nacional de Colombia. Se entregaron muestras de aproximadamente 10 mg de Quitosano con ácido acético al 20 y 40% y VO₂ debido a su relevancia en los resultados de porcentaje de elongación a la fractura, para evaluar su descomposición y se obtuvieron para la formulación III (imagen 19) y la formulación VIII (imagen 20), unas temperaturas de 252.79-°C y 243.07°C, respectivamente.

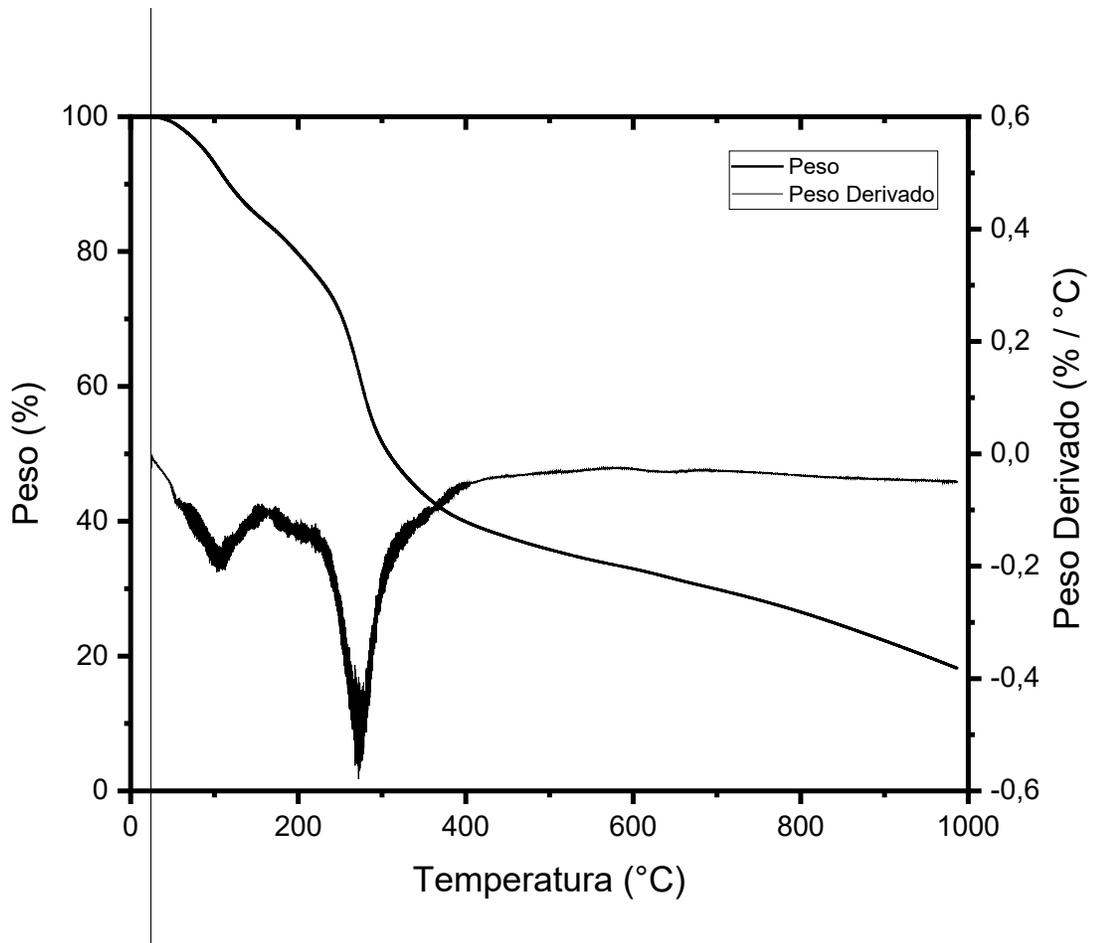


Imagen 21. Grafica de descomposición del quitosano con ácido acético al 20%/dióxido de titanio/óxido de vanadio IV

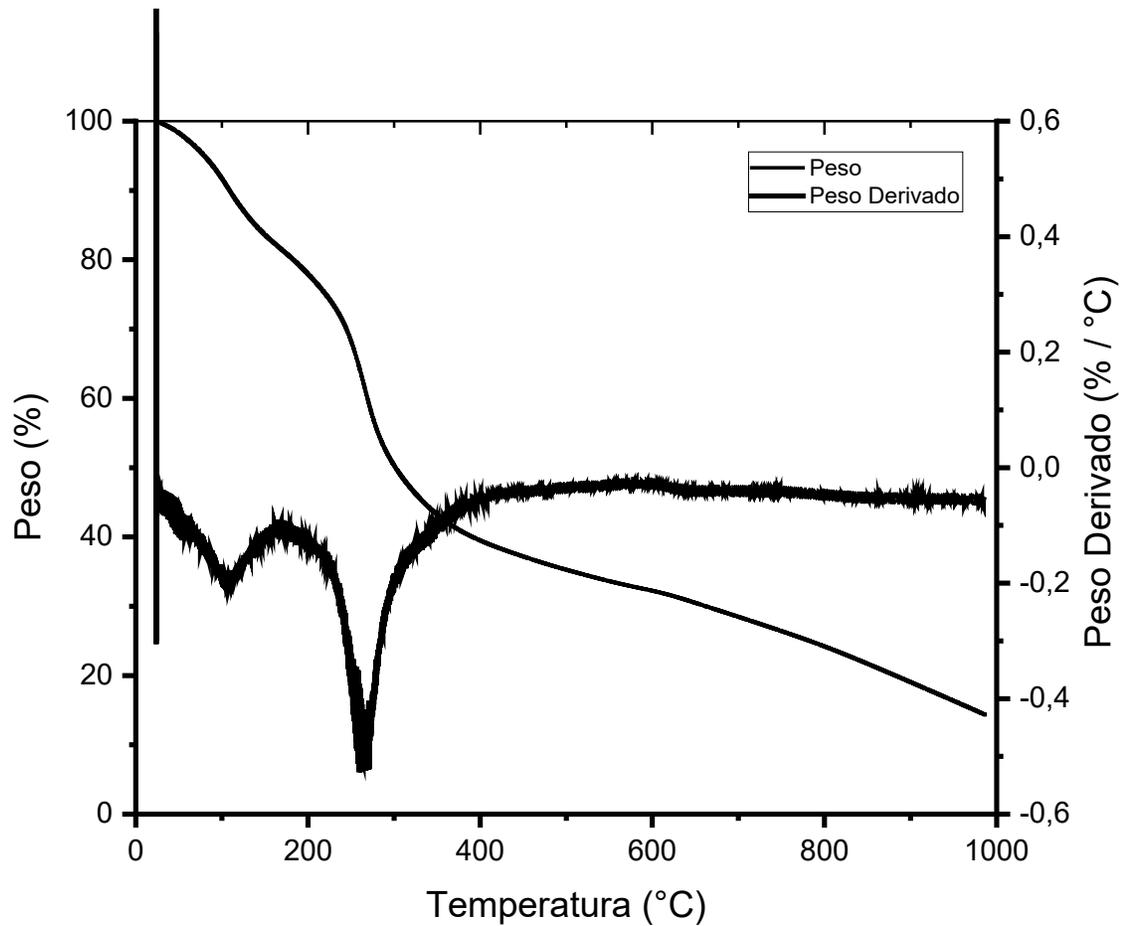


Imagen 22. Grafica de descomposición del quitosano con ácido acético al 40%/dióxido de titanio/óxido de vanadio IV

También se obtuvieron las curvas respectivas de TGA y DSC, que se encuentran en el anexo 01. Donde podemos observar tres etapas de degradación, la primera ocurre alrededor de 88°C y es atribuido a la pérdida de agua. En cuanto a la segunda, empieza alrededor de 230°C y termina cerca de 260°C, y es atribuida a la degradación de la estructura principal del sacárido incluyendo la deshidratación de los anillos del sacárido y la desacetilación del quitosano. En cuanto a la tercera etapa, que se observa cerca a los 450°C y se asigna la completa degradación de los residuos carbonáceos formados en la segunda etapa.

7.8 Resultados XRD

Se realizó una toma de espectros para identificar los diferentes tamaños de las partículas de dióxido de titanio y vanadio en los sistemas que lo contienen, para ello se utilizó la ecuación de Scherrer, con una $k = 0.9$ (ver ecuación 1),

$$\tau = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 1.}$$

Donde, τ es el tamaño promedio del cristal, k es el factor de forma de cristal, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, θ es la posición del pico de difracción y β es el ancho a la altura media del pico de la muestra.

Para calcular el ancho a la altura media del pico de la muestra se resolvió usar un perfil entre 90% Lorentziano y 10% Gaussiano, con ayuda del software Opus. Luego de esto se escogieron los picos pertinentes, como vemos en la tabla 18, también en la tabla 19 podemos ver los resultados encontrados para los diferentes tamaños de partícula en nm:

Tabla 6. Picos de las diferentes muestras

| Compuesto | Pico de difracción |
|-----------------------------------|--------------------|
| Dióxido de Titanio Anatasa | 25.4°, 48° |
| Dióxido de Titanio Rutilo | 27.42°, 54.5° |
| Vanadio | 8.5° |

Tabla 7. Tamaños de partícula para Vanadio y TiO₂ (nm)

| | | Ch/Ti | Ch/Ti 800° | Ch/Ti/IV | Ch/Ti/V | Ch/Ti/Meta |
|------------------------|----------|--------|------------|----------|---------|------------|
| Vanadio | θ | | | 8,843 | 8,886 | 8,852 |
| | β | | | 0,011 | 0,01 | 0,011 |
| | τ | | | 14,489 | 15,732 | 13,774 |
| Titanio Anatasa | θ | 25,204 | 25,209 | 24,627 | 24,617 | 24,664 |
| | β | 0,036 | 0,013 | 0,02 | 0,016 | 0,184 |
| | τ | 3,805 | 10,21 | 7,771 | 9,372 | 8,410 |
| Titanio Rutilo | θ | 29,395 | | | | |
| | β | 0,046 | | | | |
| | τ | 6,84 | | | | |
| Titanio Anatasa | θ | 47,892 | 47,958 | 47,771 | 47,712 | 47,734 |
| | β | 0,026 | 0,012 | 0,022 | 0,017 | 0,024 |
| | τ | 7,207 | 16,147 | 7,75 | 9,58 | 7,011 |

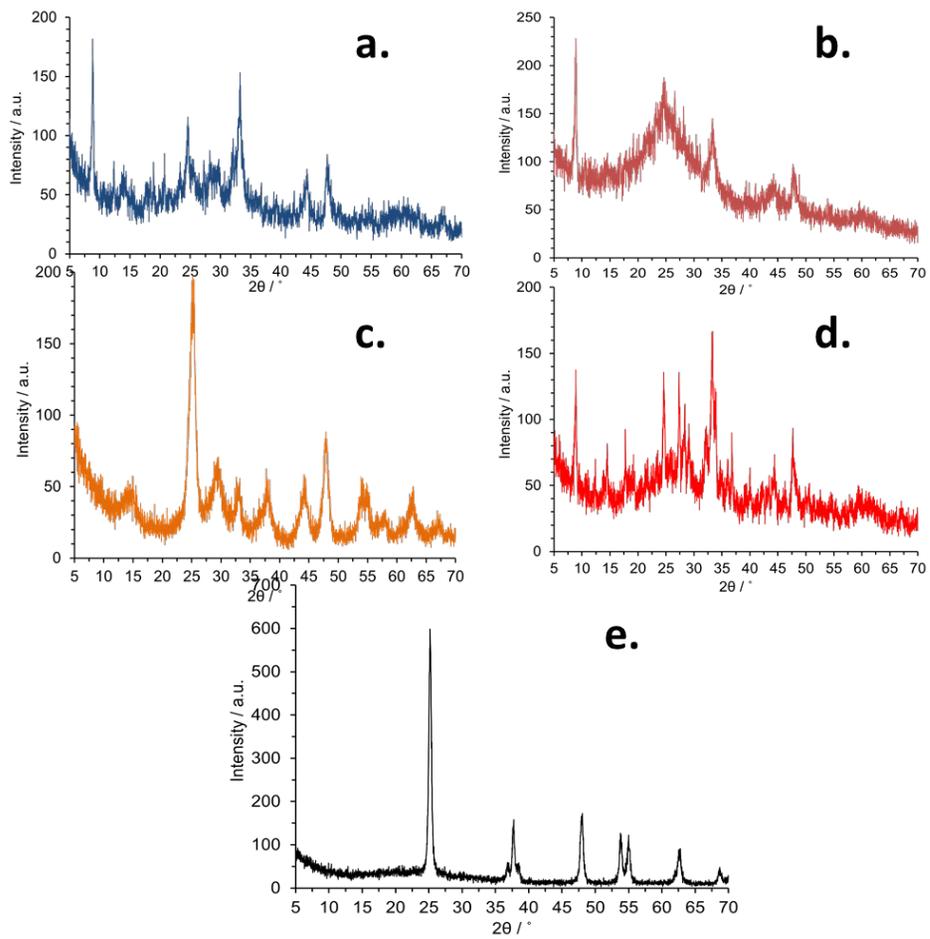


Imagen 23. Resultados XRD. a. Quitosano + dióxido de titanio + oxido de vanadio IV b. Quitosano + dióxido de titanio + meta vanadato de amonio c. Quitosano + dióxido de titanio d. Quitosano + dióxido de titanio + oxido de vanadio V e. Quitosano + dióxido de titanio 800°C

8. Análisis y discusión de los resultados

Síntesis de láminas de quitosano/ NPsTiO₂/Vanadio

Existe poca información sobre las interacciones del vanadio con el quitosano, pero según (Navarro et al., 2002) las interacciones del quitosano para la remoción de vanadio son muy buenas dependiendo el pH en el que es transportado el Vanadio. Debido a esto se intentó como primera manera de incorporar el vanadio fue en el sistema iso/iso, donde la dispersión no fue del todo exitosa, debió a que el isopropóxido de titanio una vez entra en contacto con el isopropanol, forma un gel que se va disolviendo según el Ch/Ac va aumentando en volumen, el vanadio queda sobre la superficie del gel formado y no permite una buena dispersión del vanadio que empieza a precipitarse y sin buenos resultados en la caracterización, en cuanto a la presencia de vanadio se refiere.

La segunda manera fue incorporando el vanadio a la solución Ch/Ac. Mientras el quitosano era disuelto en la solución de ácido acético, el vanadio fue agregado, pasadas las 24 horas de agitación, el vanadio quedó disperso en toda la solución. Sin embargo, cuando se estaba realizando el goteo sobre la solución iso/iso, parte del vanadio se iba acumulando en la bureta, así que tampoco obtuvo resultados positivos para la dispersión del vanadio en el sistema Ch/Ac-Ti.

La tercera forma fue disolver el vanadio en isopropanol y agitar 30 minutos previo a la incorporación del isopropóxido de titanio y la solución Ch/Ac. El isopropanol no generó cambios en el estado de oxidación de ninguno de los óxidos esto se verificó debido a que adoptó el color de cada uno de ellos, indicando una dispersión exitosa, luego fue incorporado el isopropóxido y por último se goteó la solución Ch/Ac, donde la única solución que cambió su color fue el meta vanadato de amonio después de una hora de agitación.

Luego de los diferentes procedimientos de síntesis se obtuvo que la mejor manera de obtener un sistema uniforme es el siguiente:

El vanadio, en sus diferentes estados de oxidación, se disuelven previamente en 14 mL de isopropanol. El dióxido de titanio se preparó disolviendo 1 mL de isopropóxido de titanio en la solución de isopropanol con vanadio con agitación constante. Una solución de quitosano 5% (p/v) fue preparada en soluciones de ácido acético al 1%, 10%, 20% y 40% (v/v), siendo la de 40%. La que mejores resultados obtuvo esta solución de quitosano/ácido acético fue añadida gota a gota a la solución preparada de TiO₂ continuando la agitación constante a 700 rpm y a una temperatura de 0 °C. Este proceso se llevó a cabo hasta agregar un total de 50 mL de quitosano/ácido acético a la solución de TiO₂. Luego se prepararon láminas, agregando las soluciones obtenidas a cajas de Petri para lograr una superficie uniforme y poder caracterizar el material de una manera más sencilla.

Análisis TGA

La estabilidad térmica de los compuestos ha sido evaluada viendo el cambio en la masa con respecto a la temperatura. Generalmente las muestras pasan por dos etapas de descomposición. La primera de ella ocurre alrededor de 85°C que corresponde a la pérdida de agua adherida a la matriz de quitosano. Esto consecuentemente resulta en una pérdida de masa, pero más adelante tenemos una segunda descomposición a 252°C para el sistema de 20% y de 243°C para el de 40%, que sumada a la primera descomposición tenemos una pérdida de masa del 14 y 18% respectivamente. La segunda descomposición pertenece a las cadenas poliméricas de quitosano.

No hay pérdida térmica significativa después de los 450°C y se obtuvo una masa residual de 82% y 86% para las mezclas que contenían ácido acético al 20 y 40% tal como se observa en las imágenes 19 y 20.

Análisis FTIR-ATR

La imagen 8, muestra la relación existente entre los diferentes dopantes y concentraciones usadas, vemos como algunos resultados convergen hacia el centro de la gráfica y otros hacia la derecha, esto quiere decir que los resultados que están hacia el centro tienen más relación entre sí que los resultados lejanos. Si, continuamos el análisis con la variable de dopantes nos damos cuenta que la relación de los que se encuentran a la derecha son aquellas formulaciones que no contienen dopantes y las que tienen dióxido de titanio, por lo tanto, las formulaciones con vanadio son aquellas que presentan mayor relación entre ellas sin importar la concentración de ácido acético, esto indica como vemos en la imagen 8, la relación de ensayos a la tensión y ruptura tienen una relación directa con la concentración de ácido acético, confirmando los resultados vistos en las imágenes 5 y 6, donde los resultados de tensión de la formulación 2 y 6 son muy parecidos, así mismo, sus espectros solo se diferencian en que la intensidad de la formulación I es más grande, tal como se observa en los resultados de la imagen 11. Por los espectros obtenidos de las diferentes formulaciones, podemos analizar como las señales de los dopantes son solapadas por los fuertes picos del ácido acético.

Luego de realizados los estudios multivariable y normalizar los datos obtenidos podemos ver, una similitud en las longitudes de onda presentes entre 900cm⁻¹ y 1400cm⁻¹, donde el metavanadato de amonio también presentó actividad, siendo este el resultado que mejor se puede dilucidar, las demás señales del vanadio no son tan evidentes debido a la poca cantidad de los óxidos de vanadio usados (menor a 20mg).

Análisis XRD

EL tamaño de los cristales de las láminas de quitosano al 20% con dióxido de titanio y óxido de vanadio. Las muestras mostraron picos a (8°), (25°), (33°), (44°) y (46°), excepto aquellas que no tienen vanadio donde no se ve el pico en (8°), el resto de picos pertenecen a la fase anatasa del TiO₂ y de la fase rutilo que apareció, en el análisis hecho y comparado con las cartas pdf, en la muestra que fue tratada a una temperatura de 800°C, con picos cercanos a (27) y (54). La presencia de quitosano no altera en gran medida en los picos de la fase de anatasa, esta solo se ve afectado por el aumento de temperatura y del dopante vanadio respecto a su estado de oxidación. Los picos se hacen estrechos a altas temperaturas, debido a la alta movilidad atómica, haciendo que los granos crezcan. El tamaño del cristal fue estimado usando la ecuación de Scherrer, donde τ es el tamaño del cristal, $k = 0.9$, λ es la frecuencia de onda usada para la difracción (1.54 Å), β es el ancho a la altura media del pico de la muestra (FWHM), y θ es la posición del pico de difracción. Los tamaños de las NPsTiO₂ para los sistemas de óxido de vanadio (IV), (V) y meta vanadato son 14.48 nm, 15.7 nm y 13.7 nm respectivamente, para el sistema de quitosano/dióxido de titanio el tamaño en la región de (25) fue de 3.80 nm, en la región de (47) fue de 7.20 nm. Por último, para el sistema de tratado a 800°C, se obtuvo el mayor tamaño de partícula de 10.2 nm.

9. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se puede llegar a las siguientes conclusiones:

Las partículas de TiO_2 fueron sintetizadas exitosamente por el método descrito en las primeras fases de este estudio, con tamaños de NPsTiO_2 de 3.8 nm hasta un máximo de 16.1 nm, que fueron confirmados por XRD y espectroscopia Raman, mostrando que de hecho se formaron las fases de anatasa para el dióxido de titanio y también la fase rutilo fue confirmada, también podemos decir que el estado de oxidación del óxido de vanadio que propende la aparición de la fase anatasa es el V. Las bandas de Anatasa y rutilo, se observan desfasadas es decir vemos como el vanadio afectó la estructura del dióxido de titanio.

Los cambios en las propiedades entre el quitosano con ácido acético comparados con las láminas dopadas con las nanopartículas de dióxido de titanio son notables y pueden ser corroborados por los resultados de los ensayos mecánicos. El aporte del dióxido de titanio, como lo hace con los materiales poliméricos comerciales, es de aumentar el esfuerzo a tensión, pero así mismo disminuye el esfuerzo a rotura.

Se puede observar que la adición de las nanopartículas de dióxido de titanio resultó en la disminución en la resistencia a la tensión y el porcentaje de elongación a la fractura de la mezcla de quitosano con ácido acético al 40%, incluso las mismas propiedades se disminuyen pasando de un porcentaje de ácido acético del 20 al 40%, donde el resultado para el 20% es mejor en las propiedades mecánicas.

La adición de óxido de vanadio IV incremento los valores de los porcentajes de elongación a la fractura para ambos casos de concentración de ácido acético. Incluso para los resultados de resistencia a la tensión se observa un cambio respecto a las formulaciones de quitosano y dióxido de titanio.

De las anteriores conclusiones se puede decir que la concentración óptima de las usadas en este trabajo de grado es la de ácido acético al 40% con dióxido de titanio y óxido de vanadio IV. La adición del óxido de vanadio modifica las propiedades del quitosano dopado con titanio y aumenta su resistencia a la tensión, gracias a que en medio ácido el vanadio está presente como un oxianión (VO_2^+) que se une a los iones N-H que se forman en el quitosano al momento de polimerizarse (X. Liu & Zhang, 2015), debido a esto el dióxido de titanio por sí solo no contribuye a la modificación de las propiedades del quitosano, pero, gracias al puente formado por el oxianión de vanadio, el titanio se puede unir de una manera más efectiva..

También se puede concluir que la forma de preparación de las láminas puede mejorarse ajustando variables de agitación y tiempos de reacción que serán estudiados en trabajos posteriores. Se pudo mantener un espesor estable de las láminas asegurando que las partículas más pequeñas de dióxido de titanio permanecieran en la matriz de quitosano, mientras las más grandes fueron quedando en el fondo del recipiente permitiendo una forma fácil de separarlas.

Como muestra (Farhadian Azizi & Bagheri-Mohagheghi, 2013) en su artículo, varios medios usados dieron diferentes tamaños de partícula variando desde 8 a 31 nm, mientras que, el ácido

acético usado, propicia el crecimiento de NPs de un menor tamaño en la fase anatasa ya que en varios sistemas usados se logró un tamaño por debajo de los 8nm hasta un mínimo de 3.8 nm. Además, el ácido acético puede ser un buen precursor para el cambio de fase del dióxido de titanio a una temperatura entre los 400 y 800 °C.

El efecto de la luz visible no fue investigado en este trabajo y se deja para posteriores investigaciones, ya que debido a los resultados RAMAN de una alta fluorescencia hace de este material especial interés en el estudio de foto degradación, apoyado en las recientes publicación sobre fotocatalisis usando sistemas de quitosano y dióxido de titanio (Termnak et al., 2009),(Hamdia et al., 2015).

10. BIBLIOGRAFIA

- Afzal, S., Samsudin, E. M., Mun, L. K., Julkapli, N. M., & Hamid, S. B. A. (2017). Room temperature synthesis of TiO₂supported chitosan photocatalyst: Study on physicochemical and adsorption photo-decolorization properties. *Materials Research Bulletin*, *86*, 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.09.028>
- Akter Mukta, J., Rahman, M., As Sabir, A., Gupta, D. R., Surovy, M. Z., Rahman, M., & Islam, M. T. (2017). Chitosan and plant probiotics application enhance growth and yield of strawberry. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, *11*(October), 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2017.05.005>
- Ali, M. E. a. (2018). Synthesis and adsorption properties of chitosan-CDTA-GO nanocomposite for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, *11*(7), 1107–1116. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.09.010>
- Arca, H. Ç., & Şenel, S. (2008). Chitosan based systems for tissue engineering part II: Soft tissues. *Fabad Journal of Pharmaceutical Sciences*, *33*(4), 211–216.
- Bawn, C. E. H. (1976). *Recent advances in polymer science*. *Polymer* (Vol. 17). [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(76\)90122-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(76)90122-1)
- Camo, A. (2019). The Unscrambler. Oslo, Noruega: Camo Analytics. Retrieved from <https://www.camo.com/unscrambler/>
- Chaudhari, P., Chaudhari, V., & Mishra, S. (2016). Low Temperature Synthesis of Mixed Phase Titania Nanoparticles with High Yield, its Mechanism and Enhanced Photoactivity. *Materials Research*, *19*(2), 446–450. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0692>
- Chawla, S. P., Kanatt, S. R., & Sharma, a. K. (2015). *Chitosan. Polysaccharides: Bioactivity and Biotechnology*. Elsevier Inc. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16298-0_13
- Chung, Y. (China I. T., Su, Y. (National T. N. U., Chen, C. (National T. N. C., Jia, G. (School of P. H., Wang, H. (Fooyin U., Wu, J. C. G. (National T. N. U., & Lin, J. (China M. U. (2004). Relationship between antibacterial activity of chitosan and surface characteristics of cell wall. *Acta Pharmacologica Sinica*, *7*(25), 932–936. <https://doi.org/10.5539/ijbm.v6n10p230>
- Di Martino, A., Sittinger, M., & Risbud, M. V. (2005). Chitosan: A versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering. *Biomaterials*, *26*(30), 5983–5990. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.03.016>
- Dutta, P. K., Duta, J., & Tripathi, V. S. (2004). Chitin and Chitosan: Chemistry, properties and applications. *Journal of Scientific and Industrial Research*, *63*(1), 20–31. <https://doi.org/10.1002/chin.200727270>
- Farhadian Azizi, K., & Bagheri-Mohagheghi, M. M. (2013). Transition from anatase to rutile phase in titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles synthesized by complexing sol-gel process: Effect of kind of complexing agent and calcinating temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *65*(3), 329–335. <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2940-2>
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water One and Two-dimensional Structure of Poly (L-Alanine) shown by Specific Heat Measurements at Low. *Nature*, *238*, 37–38.
- Gilson, T. R. (University of S. (1973). Single-crystal Raman and Infrared Spectra of Vanadium(v) Oxide.

- Hamden, Z., Bouattour, S., Ferraria, a. M., Ferreira, D. P., Vieira Ferreira, L. F., Botelho do Rego, a. M., & Boufi, S. (2016a). In situ generation of TiO₂ nanoparticles using chitosan as a template and their photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *321*, 211–222. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.02.008>
- Hamden, Z., Bouattour, S., Ferraria, a. M., Ferreira, D. P., Vieira Ferreira, L. F., Botelho do Rego, a. M., & Boufi, S. (2016b). In situ generation of TiO₂ nanoparticles using chitosan as a template and their photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *321*, 211–222. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.02.008>
- Hamdia, a., Boufib, S., & Bouattour, S. (2015). Phthalocyanine/chitosan-TiO₂ photocatalysts: Characterization and photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, *339*(1), 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.102>
- Hirano, S., & Nagao, N. (1989). Effects of Chitosan, Pectic Acid, Lysozyme, and Chitinase on the Growth of Several Phytopathogens. *Agricultural and Biological Chemistry*, *53*(11), 3065–3066. <https://doi.org/10.1080/00021369.1989.10869777>
- Hossain, M. S., & Iqbal, a. (2014). Production and characterization of chitosan from shrimp waste. *J. Bangladesh Agril. Univ*, *12*(1), 153–160.
- Iman Bin Amir, M. N. (University of M. (2016). *CHITOSAN-TITANIUM DIOXIDE (CS-TIO2) CATALYST SYNTHESIZED ON GLASS SUBSTRATE FOR PHOTODEGRADATION*. (University of Malaya).
- Jayakumar, R., Prabakaran, M., Sudheesh Kumar, P. T., V., S., Furuike, T., & Tamur, H. (2011). Novel Chitin and Chitosan Materials in Wound Dressing. *Biomedical Engineering, Trends in Materials Science*, 3–25. <https://doi.org/10.5772/13509>
- Karthikeyan, K. T., Nithya, a., & Jothivenkatachalam, K. (2017). Photocatalytic and antimicrobial activities of chitosan-TiO₂nanocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules*, *104*, 1762–1773. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.121>
- Kumar, M. N. V. R. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, *46*, 1–27. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00038-9](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00038-9)
- Life, S. (2002). Seed Treatments for Small Grain Cereals. *Planter*, (February).
- Liu, P. P., Liu, X., Huo, X. H., Tang, Y., Xu, J., & Ju, H. (2017). TiO₂-BiVO₄ Heterostructure to Enhance Photoelectrochemical Efficiency for Sensitive Aptasensing. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *9*(32), 27185–27192. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07047>
- Liu, X., & Zhang, L. (2015). Insight into the adsorption mechanisms of vanadium(V) on a high-efficiency biosorbent (Ti-doped chitosan bead). *International Journal of Biological Macromolecules*, *79*, 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.04.065>
- Navarro, R., Revilla, J., Guibal, E., Saucedo, I., & Guzmán, J. (2002). Vanadium Interactions with Chitosan: Influence of Polymer Protonation and Metal Speciation. *Langmuir*, *18*(5), 1567–1573. <https://doi.org/10.1021/la010802n>
- Nawanopparatsakul, S. (2005). Skin irritation test of curcuminoids facial mask containing chitosan as a binder. ... *Uni Versity J*, 140–147.
- No, H. K., & Meyers, S. P. (1995). Journal of Aquatic Food Product Preparation and Characterization of Chitin and Chitosan — A Review. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, *4*(2), 27–52. https://doi.org/10.1300/J030v04n02_03
- Ohsaka, T., Izumi, F., & Fujiki, Y. (1978). Raman spectrum of anatase, TiO₂. *Journal of Raman*

- Spectroscopy*, 7(6), 321–324. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606>
- Pillai, C. K. S., Paul, W., & Sharma, C. P. (2009). Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 34(7), 641–678. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.001>
- Rout, S. K. (2001). Physicochemical, functional, and spectroscopic analysis of crawfish chitin and chitosan as affected by process modification, 1–161.
- Rujitanaroj, P. on, Pimpha, N., & Supaphol, P. (2008). Wound-dressing materials with antibacterial activity from electrospun gelatin fiber mats containing silver nanoparticles. *Polymer*, 49(21), 4723–4732. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.08.021>
- Silva Vasco, J. D. D. (Tecnico L. (2013). *Preparation and characterization of chitosan nanoparticles for gene delivery*. Tecnico Lisboa.
- Termnak, S., Triampo, W., & Triampo, D. (2009). Effect of acid during synthesis on the agglomerated strength of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Ceramic Processing Research*, 10(4), 491–496.
- Ueno, H. (2001). Topical formulations and wound healing applications of chitosan 2 . Topical findings of healing with chitosan at early phase of experimental open skin wound. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 52, 105–115.
- Vikele, L., Laka, M., Sable, I., Rozenberga, L., Grinfelds, U., Zoldners, J., ... Lv, L. (2017). Effect of Chitosan on Properties of Paper for Packaging. *CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY Cellulose Chem. Technol*, 51(12), 67–73. <https://doi.org/10.5897/JCEMS2015.0235>
- Weltrowski, M., Martel, B., & Morcellet, M. (1996). Chitosan N-benzyl sulfonate derivatives as sorbents for removal of metal ions in an acidic medium. *Journal of Applied Polymer Science*, 59(4), 647–654. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960124\)59:4<647::AID-APP10>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960124)59:4<647::AID-APP10>3.0.CO;2-N)
- Wu, K. T., & Spencer, H. G. (1998). Sol formation rates in acid catalyzed titanium isopropoxide water reaction in isopropanol. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 226(3), 249–255. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00441-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00441-4)
- Yan, X. (National U. os S., Khor, E. (National U. os S., & Lim, L.-Y. (National U. os S. (2000). PEC Films Prepared from Chitosan-Alginate Coacervates. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 48(7), 941–946.
- Zahoorullah, S., Dakshayani, L., Rani, a, & Venkateswerlu, G. (2017). Effect of Chitosan Coating on the Physicochemical Characteristics of Brinjal Quality during Storage. *Journal of Advances in Biology & Biotechnology*, 13(3), 1–9. <https://doi.org/10.9734/JABB/2017/34733>