



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
“ZARAGOZA”

FUNCIONALIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN
DE QUITOSANO Y SU USO COMO POLÍMERO
ELECTROLITO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JUANA YELY PACHECO FRIAS



ASESOR: **DRA. JUDITH CARDOSO MARTÍNEZ**

MÉXICO D.F.

NOVIEMBRE 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

**JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN
ESCOLAR
PRESENTE.**

Comunico a usted que al alumno(a) Pacheco Frias Juana Yely con número de cuenta 405086993 de la carrera Ingeniería Química, se le ha fijado el día 28 del mes de noviembre de 2014 a las 14:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	QUIM. FRANCISCO SILVA FLORES
VOCAL	DRA. JUDITH CARDOSO MARTÍNEZ*
SECRETARIO	DRA. ELOISA ANLEU AVILA
SUPLENTE	QUIM. MARTHA ORTIZ ROJAS
SUPLENTE	I.Q. MARIO BARROSO MORENO

El título de la tesis que se presenta es: Funcionalización y caracterización de quitosano y su uso como polímero electrolito.

Opción de Titulación: Tesis profesional

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
México, D. F. a 4 de noviembre de 2014.

DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NUÑEZ
DIRECTOR

ZARAGOZA
DIRECCIÓN

RECIBI

OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES
Y DE GRADO

Vo.Bo.

DR. ROBERTO MENDOZA SERÁN
JEFE DE LA CARRERA DE I.Q.



DEDICATORIAS

*A mis padres Socorro Frias y José Luis Pacheco por haberme dado la vida, porque este es un logro que sin ellos no hubiera sido posible, por todo el apoyo incondicional que me brindaron a lo largo de mi formación académica, por sus constantes motivaciones, su confianza, por creer en mí en todo momento, porque han sido mi mayor inspiración y por dejarme mis estudios como la mejor herencia. **LOS AMO***

A mi hermana Guadalupe por estar conmigo en los momentos difíciles de mi vida. Y también por todos esos buenos momentos que pasamos juntas que nunca olvidare.

A mi hija Heidi Melissa porque con tu llegada diste a mi vida dicha y felicidad. Y porque ahora te has convertido en mi razón de ser y el motivo por el cual he de seguir adelante.

A mi esposo Salvador por su amor, comprensión y dedicación, por su apoyo incondicional y por estar conmigo en los momentos difíciles.

A mis pequeños sobrinos Nestor, Jovany, Brandom y Alexis porque los quiero mucho y por todos los momentos lindos que me hicieron pasar a su llegada. Espero que este sea un pequeño ejemplo de lo mucho que pueden lograr y recuerden que todo sacrificio tiene su recompensa.

A mi primo Eusebio Rodríguez Frias por todo el apoyo incondicional que me ha brindado en cada etapa escolar, por todos sus consejos y motivaciones. Gracias primo.

A mi asesora Judith Cardoso por todo el esfuerzo y dedicación que puso en mí, por su tolerancia y comprensión.



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa por las facilidades y apoyo para la realización de este trabajo.

A la Dra. Judith Cardoso Martínez por dirigirme en la realización de este trabajo, por haberme permitido trabajar con usted. Por todo su apoyo comprensión y tolerancia. Le agradezco infinitamente todos sus consejos, todo lo que le pueda decir es poco comparado con todo el agradecimiento que le tengo. Sin duda alguna es usted un ejemplo a seguir. Mi admiración y respeto.

Al Dr. Ignacio González Martínez por el apoyo económico que me brindo y por sus palabras de aliento y también por permitirme ser parte de su equipo de trabajo.

A la Dra. Dora P. Nava por contribuir y apoyarme en la realización de este trabajo, por apoyarme en las dudas que iban saliendo en el transcurso de la investigación. Gracias

Al Dr. Pedro García Moran por enseñarme a trabajar en el laboratorio y por enseñarme a usar los equipos para la caracterización de muestras.

A todos los sinodales por dedicar tiempo en la revisión de este trabajo y por las aportaciones realizadas de cada uno de ellos. Gracias



ÍNDICE.

Introducción	11
---------------------------	-----------

Generalidades.....	13
---------------------------	-----------

Capítulo 1. Generalidades

1.1 Problemática Ambiental.....	14
1.2 Quitina y Quitosano. Fuentes de obtención, propiedades y aplicaciones	17
1.3 Funcionalización del quitosano redacetilado	25
1.4 Descripción de mecanismos	26
1.4.1 Redacetilación	26
1.4.2 Grado de desacetilación.....	27
1.4.3 Funcionalización del quitosano redacetilado	28
1.5 Técnicas de caracterización de productos	28
1.5.1 Titulación Conductimétrica	29
1.5.2 Análisis Elemental	29
1.5.3 Análisis Térmico gravimétrico (TGA).....	30
1.5.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	31
1.5.5 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....	32
1.5.6 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	34
1.5.7 Difracción de Rayos X.....	36
1.5.8 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	37

Capítulo 2. Hipótesis y Objetivos

2.1 Objetivo General	41
2.2 Objetivos Específicos	41
2.3 Hipótesis.....	41



Capítulo 3. Desarrollo Experimental

Capítulo 4. Discusión de Resultados

4.1 Porcentaje de desacetilación de Quitosano.....	54
4.2 Análisis Elemental.....	57
4.3 Análisis Termogravimétrico.....	58
4.4 Calorimetría diferencial de barrido.....	60
4.5 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....	61
4.6 Resonancia Magnética Nuclear.....	63
4.7 Difracción de Rayos X.....	66
4.8 Determinación de Conductividad Iónica por EIS.....	67
Conclusiones.....	70
Referencias.....	72



ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.	Estructuras de Quitina y Celulosa	17
Figura 2.	Unidades repetitivas de monosacáridos en la quitina.....	18
Figura 3.	Fuentes naturales de la Quitina.....	19
Figura 4.	Estructura química del Quitosano	21
Figura 5.	Agente de sulfatación	26
Figura 6.	Reacción generalizada de la desacetilación de quitosano	27
Figura 7.	Reacción generalizada de la sultonación de quitosano.....	28
Figura 8.	Balanza termogravimétrica.....	30
Figura 9.	Esquema de un termograma diferencial	32
Figura 10.	Espectro de infrarrojo del metanol	33
Figura 11.	Espectrómetro de RMN	34
Figura 12.	Espectro de RMN ¹ H del etanol	35
Figura 13.	Espectro de RMN ¹³ C del etanol	35
Figura 14.	Difractogramas típicos de diferentes materiales	37
Figura 15.	Representación gráfica de un diagrama de Nyquist.....	38
Figura 16.	Diagrama de Bode	39
Figura 17.	Reacción de desacetilación de la quitina.....	43
Figura 18.	Quitosano comercial.....	44
Figura 19.	Filtración a vacío.....	45
Figura 20.	Titulación conductimétrica.....	47
Figura 21.	Reacción de Sultonación.....	47
Figura 22.	Curvas de titulación conductimétrica de quitosano	54
Figura 23.	Termogramas de las diferentes muestras de quitosano	58
Figura 23.	Termogramas de las diferentes muestras de quitosano	58
Figura 24.	Termograma de DSC para la muestra de quitosano sultonado	60
Figura 25.	Espectros de FT-IR de diferentes muestras de quitosano	61
Figura 26.	Espectro de ¹ H-RMN del quitosano comercial	63
Figura 27.	Espectro de ¹ H-RMN del quitosano redesacetilado	64
Figura 28.	Espectro de ¹ H-RMN del quitosano sultonado	65
Figura 29.	Espectros de difracción de rayos X para las diferentes muestras	66



Figura 30. Diagrama tipo Nyquist típico de los biopolímeros electrolitos para tres temperaturas 25 °C, 50 °C y 100 °C.....	67
Figura 31. Gráfico de Conductividad vs Temperatura.....	68
Figura 32. Películas de dos tipos de biopolímeros a) QS, b) QS/LiPF ₆ /PYR ₁₁ TFSI	69

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Características de los reactivos y disolventes empleados en las reacciones.....	44
Tabla 2. Grado de desacetilación para ambas muestras de quitosano	55
Tabla 3. Resultados de Análisis Elemental.....	57
Tabla 4. Estabilidad térmica de los materiales	59
Tabla 5. Valores de conductividad a diferentes muestras de quitosano.....	69



RESUMEN

El consumo excesivo de energía es uno de los problemas actuales, sobre todo, porque la mayor cantidad de la energía que usamos proviene de los combustibles fósiles. La quema de aceites, petróleo y gas genera dióxido de carbono, el mayor responsable del cambio climático por causas humanas.

Las alternativas energéticas más eficientes están basadas en la utilización de fuentes de energía natural, como la energía solar o eólica y su almacenamiento mediante pilas o baterías, dispositivos electroquímicos capaces de convertir en energía eléctrica la energía liberada por una reacción química. En el desarrollo de estos dispositivos energéticos tanto fabricantes como usuarios demandan continuamente sistemas que puedan suministrar más energía con menor peso y volumen, que a su vez sean económicos e incluso, dada la creciente preocupación por problemas medioambientales, sean más seguros y con menores problemas para su reciclado. Para obtener estas propiedades en las baterías, se requiere que el medio electrolito se encuentre en fase sólida, ya que actualmente se conoce una serie de sistemas que utiliza disolventes orgánicos como de materiales capaces de disolver iones, pero han provocado problemas de seguridad. Así que se han utilizado materiales sólidos formados por sistemas poliméricos que puedan transportar iones, tales como el litio, conocidos como polímeros electrolitos y que sean amigables con el medio ambiente.

Para conseguir esto, se utilizó un polímero de origen natural como es el caso del quitosano, ya que es un biopolímero con un gran potencial utilizado en una amplia gama de aplicaciones al poseer propiedades biológicas únicas: su biocompatibilidad y su biodegradación. Al funcionalizar al quitosano con grupos iónicos y realizar su formulación, se mostró que las características necesarias encajan perfectamente con aquellas cualidades necesarias para el diseño de un polímero electrolito.

De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se presenta la modificación química del quitosano comercial, su funcionalización, la caracterización fisicoquímica y la determinación de las propiedades de conductor iónico.



La metodología para obtener el producto final se inició con la redesacetilación del quitosano comercial, este proceso consta en la eliminación de los grupos acetato de la estructura de la quitina, ya que el quitosano comercial utilizado en éste trabajo cuenta con un 85% de desacetilación, por lo tanto se sometió a un proceso de redesacetilación para tener un mayor porcentaje de unidades desacetiladas disponibles para su modificación química.

Posteriormente, para la determinación del grado de desacetilación se caracterizó mediante la técnica de titulación conductimétrica; esta técnica se realizó por duplicado para el quitosano comercial y redesacetilado con la finalidad de determinar el porcentaje de unidades acetiladas presentes en la estructura del quitosano.

La segunda etapa consistió en la funcionalización del quitosano redesacetilado, esta funcionalización consta de la sultonación del quitosano obtenido en la etapa anterior con 1,3- propanosultona para generar un polímero aniónico. Las etapas mencionadas anteriormente fueron realizadas en cuatro ocasiones bajo las mismas condiciones de operación con la finalidad de verificar que sea reproducible.

Para realizar el análisis mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica fue necesario formular el quitosano sultonado con líquido iónico que facilita o beneficia la disociación de la sal de litio y mejorar la transferencia del ión litio en la estructura del material y su papel como plastificante con la finalidad de formar una película flexible y no quebradiza.

Finalmente, el producto sintetizado fue analizado mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) para corroborar el comportamiento de polímero electrolito. Unas de las principales características del polímero electrolito son: elevada conductividad iónica, muy baja conductividad electrónica y estabilidad electroquímica a la temperatura de uso. De acuerdo a esta técnica se determinó que la conductividad para el biopolímero electrolito QS/LiPF₆/ PYR₁₁TFSI es de $4.32 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, superior por casi cuatro órdenes de magnitud al valor que presenta el quitosano sultonado sin la presencia de LiPF₆ ($7.1 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$). Por lo tanto, se demostró que la presencia de líquido iónico mejora de manera significativa la movilidad del ion Li⁺ en la estructura del quitosano sultonado de acuerdo a la conductividad iónica obtenida.



INTRODUCCIÓN

Hoy en día existen sistemas capaces de almacenar energía eléctrica en forma de energía química. Estos sistemas son denominados celdas electroquímicas. Un conjunto de estas celdas es conocido como batería [1]. Una batería es un dispositivo que almacena energía química para ser liberada más tarde como electricidad. Algunas baterías están formadas por una sola celda eléctrica, otras están formadas por dos o más celdas conectadas en serie para aumentar el voltaje final. La utilización de la energía electroquímica como fuente energética alternativa resulta muy atractiva y presenta diversas ventajas, entre ellas su facilidad de transporte y regeneración. La historia de las baterías recargables de litio inicia 40 años atrás [2], y el concepto de batería ión-litio surge como necesidad de sustituir el litio metálico [3, 4], a causa de las malas propiedades de ciclabilidad y seguridad que presentan. La reducción del ión litio a litio metálico origina crecimientos dendríticos sobre el electrodo metálico, lo que causa problemas de cortocircuito de la batería y, a veces, su posible explosión. [5]

Debido a las complicaciones que en la actualidad se tiene con las baterías de ión litio, como es su flamabilidad de los líquidos orgánicos utilizados, se buscan baterías con mejores características, entre ellas que sean más ligeras. De acuerdo a esto, este trabajo plantea el objetivo de obtener un electrolito sólido mediante dos etapas de funcionalización, utilizando como materia prima un polímero natural, en este caso el quitosano; de manera que esto haga que las baterías tengan una relación de energía-masa alta (energía específica), lo más grande posible que las baterías actuales.

En este trabajo se explica detalladamente el procedimiento para obtener un electrolito sólido partiendo de un polímero natural como el quitosano. Por lo tanto la estructura de esta tesis, se presenta de la siguiente manera.

En el capítulo 1 se describe de forma breve la problemática ambiental que existe hoy en día para el buen almacenamiento de energía en las baterías actuales. También se hace mención de las propiedades, generalidades y aplicaciones de la quitina y del quitosano.



Se mencionan las etapas de reacción en las que será sometido el producto y en qué consiste cada una de ellas, finalmente se describen las técnicas de caracterización de polímeros utilizadas en este proceso.

En el capítulo 2 se mencionan los Objetivos e Hipótesis del trabajo de investigación.

En el capítulo 3 se presenta la parte experimental, en donde se indican los reactivos y materiales utilizados en cada etapa de reacción; así como las condiciones de reacción y se detalla las técnicas de caracterización: química, térmica y electroquímica.

Finalmente, en el capítulo 4 se presentan los resultados y su discusión, sobre la caracterización de cada muestra mediante: Titulación Conductimétrica, Análisis Elemental, Análisis Térmico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Espectroscopia Infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Difracción de Rayos X y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).



CAPÍTULO 1

GENERALIDADES.



1.1 Problemática ambiental

El uso excesivo de materiales plásticos en los últimos años es causa de preocupación creciente en lo que se refiere a su acumulación en el planeta. Si bien es cierto que en su gran mayoría estos materiales no son tóxicos por sí mismos, pero pueden convertirse en una problemática grave para el medio ambiente por varias razones:

- ❖ Su eliminación mediante procesos de combustión origina especies químicas tóxicas, como el (HCN) y/o corrosivas como el (HCl), entre otras, que no solo provienen de los materiales plásticos en sí, sino también de la gran cantidad de aditivos que se usan para mejorar sus propiedades.
- ❖ Su acumulación, tanto en tierra como en los cuerpos de agua del planeta, ha comenzado a originar una serie de accidentes en animales, tales como: asfixia y atrapamiento dentro de bolsas y redes fabricadas con estos objetos de plástico que no son biodegradables a tiempos cortos.

En ese sentido, los productores se han ido inclinando cada vez más por el uso de materiales ya existentes en la naturaleza, o por la modificación química de éstos, con el propósito de lograr su reconocimiento por los principales agentes degradantes naturales, en el caso del medio ambiente y en el caso de implantes quirúrgicos evitar que el cuerpo los rechace. Entre los materiales naturales más usados en la actualidad, una pareja de polisacáridos que ha tomado mucho auge por la infinidad de aplicaciones que ha logrado encontrarseles y especialmente, por su poco impacto ambiental, lo constituye la quitina y el quitosano.

Ambos biopolímeros están químicamente emparentados; la quitina es una N-acetil-2-D-glucosamina, la cual mediante una reacción de desacetilación que elimine al menos un 50% de sus grupos acetato, se convierte en quitosano β -(1-4)D-glucosamina. Cuando el grado de desacetilación alcanza el 100% el polímero se conoce como quitano. [6]



Debido al creciente uso a nivel mundial de combustibles fósiles como fuente principal de energía, surge un incremento de problemas asociados con la contaminación ambiental provocados por procesos intermedios como la combustión, que provoca la emisión de una gran cantidad de dióxido de carbono hacia la atmósfera.

Por lo tanto, surge la necesidad de la búsqueda de fuentes alternativas limpias y eficientes para la generación de energía. Para ello es necesario resolver el problema del almacenamiento adecuado de la energía generada. El almacenamiento de energía eléctrica debe reunir las siguientes condiciones: limpio, económico, eficiente, con una larga vida útil, seguro y con altas capacidades específicas.

Los nuevos desarrollos sobre la tecnología de ión-litio cumplen con la mayoría de estos requisitos. Las baterías de ión de litio usan electrodos de óxido de cobalto-litio y un electrolito líquido, sales de litio disueltas en un disolvente orgánico, pero aún siendo estas unas de las mejores en el mercado siguen teniendo una problemática muy grande en cuestiones de su medio electrolítico que es altamente flamable.

En la actualidad se busca disminuir la problemática que existe en las baterías de ión litio debido a que se requiere una elevada conductividad del electrolito. Para su seguridad y óptimo funcionamiento de la batería se puede lograr mediante la sustitución del electrolito líquido por un electrolito sólido.

El desarrollo de baterías, donde los electrolitos utilizados son sólidos, se motivó en gran medida por su mejor compatibilidad con el metal litio y la eliminación de la formación de sólidos en los extremos la batería, que evita problemas serios de seguridad. Así mismo, el uso de un conductor iónico sólido como electrolito podría evitar dificultades que se tienen actualmente con las baterías con electrolito líquido, como son: la corrosión de electrodos, la formación de dendritas, la evaporación y descomposición del disolvente. [7]



Actualmente se conoce una serie de compuestos poliméricos capaces de conducir iones a través de su estructura sólida, formada por una red rígida de iones a través de los cuales otros iones pueden migrar. [31,32].

De la misma forma como el número de electrolitos sólidos ha aumentado en los últimos años, así mismo las posibilidades de uso de estos materiales se ha diversificado, en el área de la electroquímica principalmente. También pueden usarse en baterías primarias o secundarias (recargables), sensores, bombas de gas, reactores electroquímicos y supercapacitores. [33]

1.2 Quitina y quitosano. Fuentes de obtención, propiedades y aplicaciones.

Quitina

Generalidades

La quitina es un polisacárido lineal nitrogenado, de origen natural, blanco, duro y semicristalino. Fue aislado por primera vez por Braconnot en 1811, a partir de hongos superiores, y por su origen la denominó “fungia”. El nombre de quitina que por su vocablo griego (xitwuv, chiton), que significa cubierta o envoltura se debe a Odir, que en 1923 lo aisló a partir de escarabajos en soluciones alcalinas. Químicamente se trata de un polímero de alto peso molecular compuesto por unidades de N-acetil-2-D-glucosamina unidas entre sí formando una cadena lineal.

La quitina es la sustancia orgánica más abundante en la naturaleza después de la celulosa y esta se diferencia estructuralmente de la celulosa en la presencia de un grupo N-acetamida (-NH-CO-CH₃) en lugar del grupo hidroxilo (OH) en el carbono en posición 2 de la unidad de glucosa de la celulosa. La gran similitud estructural existente entre la quitina y la celulosa se muestra en la Figura 1.

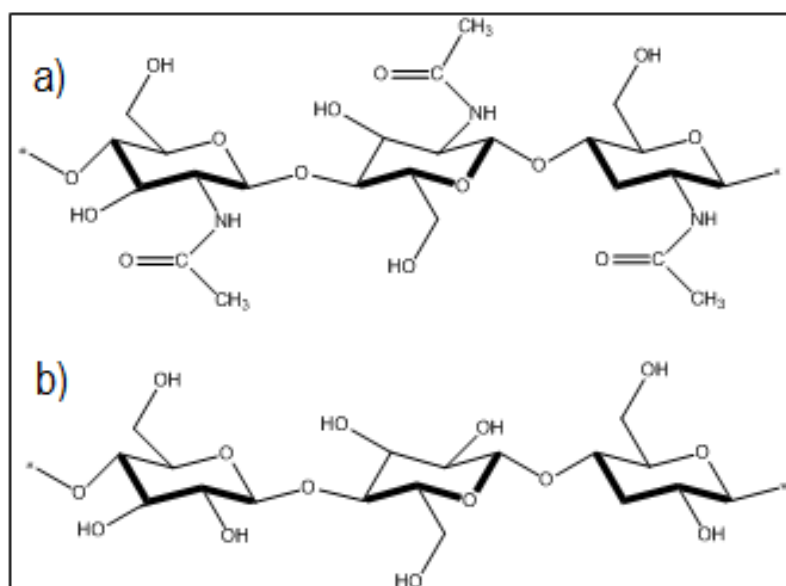


Figura 1. Estructura química de la quitina (a) y celulosa (b)



Si bien la quitina y la celulosa desempeñan un rol semejante como materiales de soporte y defensa en los organismos que los contienen, la celulosa se genera preferentemente de plantas, mientras que la quitina se obtiene principalmente de los caparazones de crustáceos, tales como langosta, cangrejo y camarón. El uso creciente de la quitina, así como de sus derivados, ha ido incrementando significativamente en los últimos años: En 1990 la producción mundial anual estimada era de mil toneladas, mientras que en la actualidad, la cifra se aproxima a las 6 mil toneladas, esto debido a que al contrario de los derivados del petróleo, se obtiene de los subproductos de la industria pesquera. Es un biopolímero lineal altamente insoluble en agua, se disuelve en ácidos concentrados y presenta baja reactividad. Una propiedad relevante que tiene la quitina es que es un biopolímero con alta masa molecular y tiene una estructura porosa, favoreciendo una elevada absorción de agua.

A diferencia de los polímeros sintéticos, la quitina y su principal derivado, el quitosano, no presentan limitaciones en cuanto a la biocompatibilidad, biodegradabilidad y toxicidad, además de ser naturales abundantes y renovables. Además pueden considerarse como un nuevo tipo de materiales poliméricos biofuncionales que son ambientalmente amigables y que poseen mayor número de aplicaciones que la celulosa en varios campos.

Por ser un producto natural, no es posible esperar una composición única para la quitina. Debe entenderse por esto que las diferentes moléculas del polímero presentan variabilidad entre ellas. La variabilidad abarca el tamaño molecular, el porcentaje de grupos amino-acetilos y la secuencia de estos a lo largo de la cadena.

Figura 2. Unidades repetitivas de monosacáridos en la quitina, compuesta por la unidad acetilada y desacetilada.

Principales fuentes de quitina.

Las principales fuentes de quitina son las siguientes:

1. La fuente principal industrial es el caparazón de crustáceos como: Camarón y cangrejo cuyo contenido varía entre 58-85%, y la fuente secundaria es proveniente de insectos, cuyo contenido varía entre 20-60%.
2. También se encuentra en las cáscaras de almeja y ostra, en donde su contenido es de 6 y 10 %.
3. Otra fuente secundaria son las paredes celulares de algunos hongos cuyo contenido es de un 35%. Sólo unos pocos hongos no contienen quitina.
4. Con un menor porcentaje de contenido, se localiza también en los insectos, como en los arácnidos, algas, mariposas, jaibas y corales.
5. Otras pequeñas fuentes incluyen las partes rígidas de las articulaciones animales, pezuñas, los pies y los huesos, teniendo un mínimo porcentaje de quitina.



Figura 3. Fuentes naturales de la quitina.



Se estima que cada año se producen en la naturaleza alrededor de 100 billones de toneladas de quitina presente en crustáceos, insectos, moluscos y hongos, lo cual convierte a la quitina en la fuente de biomasa disponible en el planeta menos explotada. [8]

Quitosano.

Generalidades

El quitosano fue descubierto por Rouget en 1859, quien encontró que al tratar quitina con una solución caliente de hidróxido de potasio se obtuvo un producto soluble en ácidos orgánicos; esta “quitina modificada”, como él la llamó, se tornaba de color violeta en soluciones diluidas de yoduro y ácido, mientras la quitina era verde. Más tarde, en 1894, fue estudiada por Hoppe-Seyler, quien la denominó “quitosano”. [9]

En la naturaleza el quitosano es también un polisacárido que se encuentra en las paredes celulares de algunos hongos; sin embargo, su principal fuente de producción es la hidrólisis de la quitina en medio alcalino, usualmente con hidróxido de sodio o de potasio, a altas temperaturas. [13]

Lo que usualmente se conoce como quitosano no es una entidad química única y definida sino que es una familia de quitinas que varían entre sí, como es en su composición, tamaño molecular y poseen diferente grado de desacetilación.

Es un polímero natural modificado que se obtiene a través de la desacetilación de la quitina [28]. Este polímero presenta la propiedad de formar películas, es biocompatible, no antigénico, no tóxico y biofuncional. La seguridad biológica del quitosano ha sido demostrada en experimentos nutricionales con animales domésticos, lo que genera especial interés por sus aplicaciones comerciales en varios sectores industriales [29].



El quitosano es el producto obtenido por la desacetilación de la quitina, mediante la eliminación de los grupos acetamidos y obtener grupos amino, tratándola con álcalis fuertes. Por lo tanto tiene una amina primaria, esto significa que es producto de una modificación de la quitina y posee mejores propiedades de reactividad, solubilidad y se ha descrito como un polímero catiónico lineal, biodegradable, de alta masa molecular, de fácil aplicación y ambientalmente amigable. [10].

Es un copolímero compuesto por dos tipos de unidades estructurales, la N-acetil-2-D-glucosamina y la D-glucosamina, unidas entre sí por enlaces glicosídicos del tipo $\beta(1-4)$, las cuales se distribuyen de manera aleatoria y varían en su proporción a lo largo de la cadena. La estructura química del quitosano se muestra en la Figura 4.

Figura 4. Estructura química del quitosano

Una propiedad favorable del quitosano a diferencia de la quitina es que se disuelve fácilmente en soluciones diluidas de la mayoría de los ácidos orgánicos. Su grado de desacetilación varía desde un 60% hasta un 90% y su masa molecular varía entre 50 hasta 2000 KDa. [11]

La presencia de grupos aminos en la cadena polimérica ha hecho del quitosano uno de los materiales más versátiles que se estudian desde hace ya algún tiempo, por la posibilidad de realizar una amplia variedad de modificaciones, tales como la reacciones de anclaje de enzimas, reacciones de injerto y obtención de películas entrecruzadas. [12]



Características y propiedades del quitosano.

- ❖ Es un sólido blanco amorfo, cuya estructura semicristalina es sustancialmente la de la quitina purificada original. Por las condiciones extremas de desacetilación, el quitosano tiene una cadena más corta que la de la quitina original de alrededor de 25-30 unidades menos de glucosamina”.
- ❖ Debido a su alta masa molecular y a su estructura lineal no ramificada, el quitosano proporciona viscosidad en medio ácido y se comporta como un material pseudoplástico.
- ❖ La transformación de la quitina en quitosano modifica sustancialmente sus propiedades, de modo que éste es fácilmente soluble en soluciones acuosas de la mayor parte de los ácidos orgánicos e inorgánicos, en agua, en ácidos diluidos, bases y los disolventes orgánicos comunes.
- ❖ Gracias a la compatibilidad del quitosano con muchos compuestos orgánicos como surfactantes, almidones, sales de amonio cuaternario y polímeros catiónicos, se pueden formar geles y precipitados.
- ❖ La viscosidad de las soluciones de quitosano aumenta al incrementar la concentración de este, mientras que disminuye al elevar la temperatura y el grado de desacetilación del producto.



Principales aplicaciones del quitosano.

Algunas de las principales aplicaciones que tienen actualmente estos materiales en las áreas más relacionadas con nuestro país se desglosarán resumidamente por áreas: [14]

Agricultura.

Son muchísimas las aplicaciones en este campo que se han venido desarrollando. Entre las más comunes se tiene:

- ❖ Recubrimiento de semillas con películas de quitosano para su conservación durante el almacenamiento.
- ❖ Sistemas liberadores de fertilizantes.
- ❖ Agente bactericida y fungicida para la protección de plántulas (inicio de las plantaciones).

Medicina.

En la actualidad, entre los usos médicos más sencillos de estos materiales podemos mencionar:

- ❖ Producción de suturas quirúrgicas a partir de quitina.
- ❖ Producción de gasas y vendajes tratados con quitosano.
- ❖ Cremas bactericidas para el tratamiento de quemaduras.

Tratamiento de aguas.

Entre los principales usos que se hacen en la actualidad de estos biomateriales, y algunos de sus derivados, en este campo se tiene:



- ❖ Coagulante primario para aguas residuales de alta turbidez y alta alcalinidad. [15]
- ❖ Floculante para la remoción de partículas coloidales sólidas y aceites de pescado.
- ❖ Captura de metales pesados y pesticidas en soluciones acuosas. Algunos copolímeros de injerto del quitosano muestran alta efectividad para remover metales pesados. [16]

Cosméticos.

Es amplia la aplicación de ambos biopolímeros en este campo, se mencionan tres de las más conocidas:

- ❖ Fabricación de cápsulas para adelgazar, denominadas “atrapa grasas”. Quizás sea la aplicación más extensamente aprovechada del quitosano.
- ❖ Aditivo bactericida en jabones, champús, cremas de afeitarse, cremas para la piel, pasta dental, etc.
- ❖ Agente hidratante para la piel, debido a que sus geles pueden suministrar agua y evitar la sequedad. Además, el quitosano forma una película que ayuda a dosificar otros principios activos.

Industria de alimentos.

En la industria alimentaria el quitosano tiene uso como aditivo en los alimentos (espesantes, gelificantes y emulsificantes), como recubrimientos protectores de comestibles ya que las películas de quitosano son resistentes, duraderas y flexibles[17], también es usado en procesos industriales como la recuperación de proteína de desechos de ovoproductos para la alimentación animal. [30]



Método de obtención de quitosano

La desacetilación de la quitina se puede realizar mediante procesos químicos o enzimáticos. Sin embargo las condiciones específicas de la reacción dependerán de diversos factores, tales como el material de partida, el tratamiento previo y el grado de desacetilación deseado.

1.3 Funcionalización del quitosano redacetilado.

La sultonación de la quitina se ha realizado desde el año de 1954 y varias décadas después el esfuerzo se amplió para preparar quitinas y quitosanos sulfonados utilizando diversas condiciones de reacción y reactivos de sulfatación.

Para llevar a cabo la sultonación del quitosano redacetilado se tiene que tomar en cuenta la estructura del mismo. El quitosano tiene en su estructura tres tipos de grupos funcionales: un grupo amino en la posición C2, un grupo hidroxilo secundario en el C3 y un grupo hidroxilo primario en C6, por lo tanto la presencia de estos grupos funcionales en la estructura del quitosano le dan propiedades hidrofílicas y hacen que este pueda participar en reacciones químicas.

La modificación química de quitosano para generar nuevos materiales es un interés particular, porque tal procedimiento no altera la cadena fundamental del quitosano, sino que conservará sus propiedades físico-químicas y bioquímicas. La solubilidad del quitosano en agua puede ser mejorada mediante la modificación química en su cadena principal, esto es introduciendo en su estructura un grupo funcional hidrofílico, como es el caso de un grupo sulfonato. [18]

El quitosano sultonado puede tener una variedad de aplicaciones, como por ejemplo: adsorción de iones metálicos, sistemas de administración de fármacos, anticoagulante natural de la sangre y antibacteriano.[19,20]

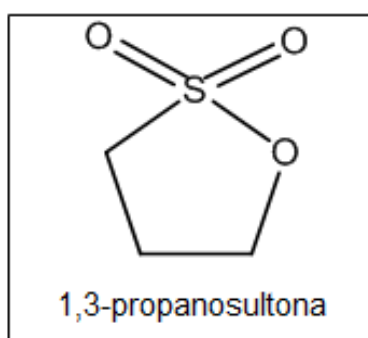


Figura 5. Agente de sulfonación.

1.4 Descripción de mecanismos.

Para la obtención del polímero funcionalizado, el quitosano es sometido a dos diferentes etapas de reacción que son las siguientes:

- ❖ Redesacetilación
- ❖ Funcionalización de quitosano redesacetilado

1.4.1 Redesacetilación.

El quitosano comercial manejado en esta síntesis tiene un porcentaje de desacetilación del 86%, esto quiere decir que aún tiene 14 % de quitina, por lo tanto para lograr un mayor contenido de grupos amina y para mejores resultados en la funcionalización, se realizó una redesacetilación de este quitosano para poder así obtener un mayor porcentaje de desacetilación.

1.4.2 Grado de desacetilación.

La reacción de desacetilación de la quitina, produce la salida de grupos acetamidos (CH_3COO^-) de la cadena polimérica de quitina dando lugar a la formación de grupos aminos NH_2 , produciéndose una sustitución parcial o total de los grupos acetilo. El grado de acetilación se define como el porcentaje de grupos acetilos aún presentes en la cadena de quitina parcial o totalmente desacetilada [21]. Como consecuencia en soluciones ácidas diluidas el quitosano se comporta como un polielectrólito catiónico, debido a la protonación de los grupos amina presentes en esta bio-macromolécula.

El grado de desacetilación, es el parámetro que indica el porcentaje molar de unidades monoméricas que tienen grupos amino y este valor puede encontrarse en el intervalo entre 0 (quitina) y 100 (quitano).[22]

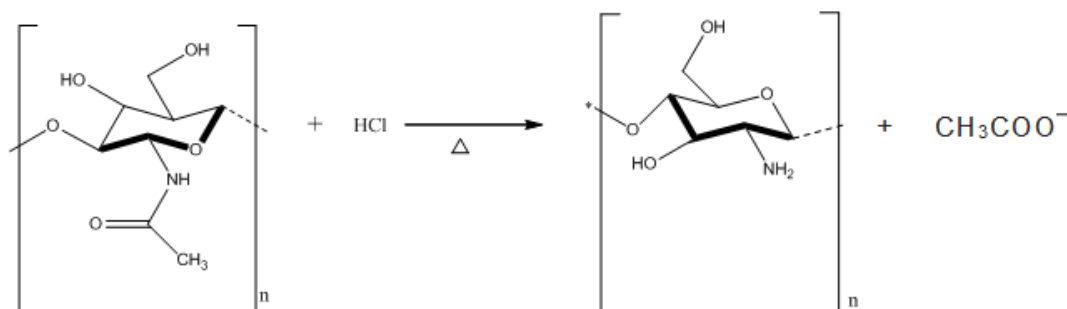


Figura 6. Reacción generalizada de la desacetilación del quitosano tomando en cuenta solo una unidad monomérica de la quitina.

En este caso la determinación del grado de desacetilación se llevó a cabo mediante una titulación conductimétrica.

1.4.3 Funcionalización de quitosano redesacetilado.

En esta etapa el quitosano redesacetilado que se obtuvo en la etapa anterior, se modifica químicamente llevando a cabo una sulfonación en cualquiera de los grupos amino de la unidad repetitiva del quitosano redesacetilado con 1,3-propanosulfona. Esta adición de grupos sulfonato a la cadena del quitosano hace que aumente su solubilidad en agua.

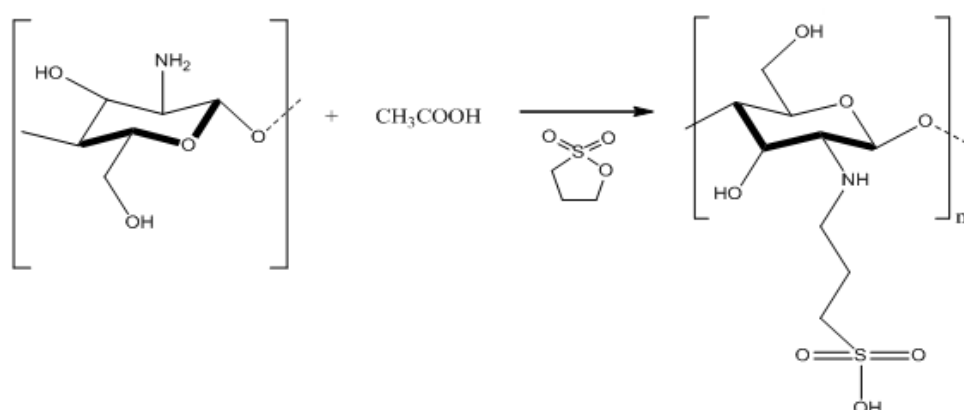


Figura 7. Reacción generalizada de la sulfonación del quitosano desacetilado

1.5 Técnicas de caracterización de productos.

Los productos fueron analizados mediante las siguientes técnicas:

- ❖ Titulación Conductimétrica
- ❖ Análisis Elemental
- ❖ Análisis Termogravimétrico (TGA)
- ❖ Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
- ❖ Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)
- ❖ Resonancia Magnética Nuclear
- ❖ Difracción de Rayos X
- ❖ Determinación de conductividad iónica por EIS



1.5.1 Titulación conductimétrica.

La valoración conductimétrica se basa en la medida del cambio de la conductancia de una disolución a medida que se agrega el reactivo valorante. La conductancia de una disolución varía, entre otros factores, con el número, tamaño y carga de los iones, por lo que iones diferentes contribuirán en forma diferente a la conductancia de una disolución.

De esta manera, durante una valoración, la sustitución de algunas especies iónicas por otras producirá un cambio en la conductancia, el cual puede ser ventajosamente aprovechado para determinar el punto final de una valoración. En las valoraciones conductimétricas, la conductancia de la disolución a valorar se mide luego de la adición de cantidades determinadas de reactivo valorante. Si se grafican los valores de conductancia en función del volumen del valorante agregado, se obtendrán tres rectas de pendientes diferentes, de cuyas intersecciones se podrá obtener el punto final de una valoración

1.5.2 Análisis elemental.

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre presente en el producto a analizar. El análisis elemental se basa en la combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra a analizar, a una temperatura aproximada de 1000 °C. Con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples (CO_2 , H_2O , N_2 , etc). Una vez producidos, los gases se presurizan y se separan mediante una columna cromatográfica. Finalmente, se mide la cantidad de cada uno de ellos gracias a sus diferentes conductividades térmicas.

Es común utilizar el AE en campos tales como el control de calidad, la determinación del contenido en carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre, la medida del poder calorífico en sólidos y líquidos, la determinación de contenidos en azufre en estudios de contaminación del aire o del agua. Esta técnica se suele utilizar para la caracterización de compuestos orgánicos y organometálicos, drogas, cosméticos, productos de síntesis orgánica e inorgánica y productos farmacéuticos.

1.5.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).

El análisis térmico ha llegado a ser una herramienta muy popular en organizaciones académicas e industriales para la caracterización, evaluación y determinación de los parámetros de proceso de diversos tipos de materiales. La descomposición térmica de los productos es parte de la caracterización de estos, ya que determinan si tienen agua de hidratación, alguna impureza presente y principalmente las temperaturas a las cuales los materiales son estables para determinar las condiciones de trabajo en la adsorción física. Es por esto que se debe conocer que es un análisis térmico y en qué consiste.

La definición generalmente aceptada de análisis térmico es: un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura de calentamiento controlado.

En un termograma se registra en forma continua la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de calentamiento a una velocidad controlada de la muestra. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se conoce como termogramas, en donde la información que se obtiene de este se puede definir las temperaturas a las cuales un compuesto es estable.

Una característica fundamental de la TGA es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc. [23,24]



Figura 8. Balanza termogravimétrica.



1.5.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas.[19]

En el DSC en la técnica experimental se dispone de dos cápsulas, una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra es la cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperaturas entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. [25]

Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. [20]. Cuando se producen cambios de fase, el calor latente suprime cualquier cambio de temperatura y la energía isotérmica requerida se registra como una señal eléctrica generada por unos termopares. Las transiciones cristalinas, la fusión y la sublimación son cambios de estado que pueden registrarse en el termograma. [16]. Tal como puede apreciarse en la Figura 9.

En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. [26]

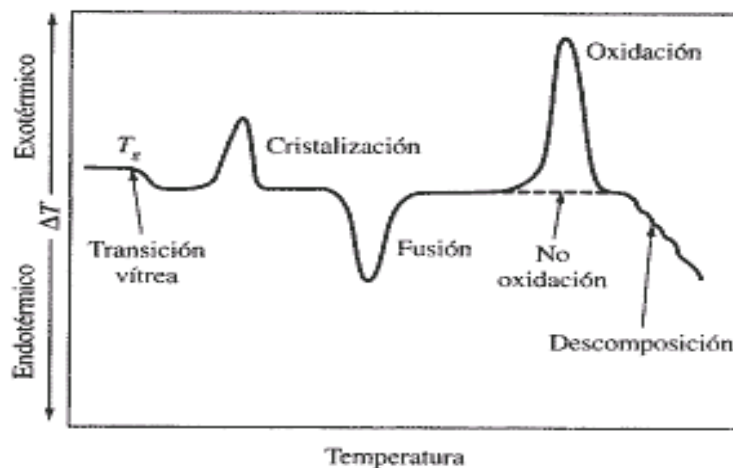


Figura 9. Esquema de un termograma diferencial que muestra los tipos de cambios encontrados con materiales poliméricos.

1.5.5 Espectroscopia infrarroja (FT-IR).

La espectroscopia infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas, causando modos de vibración en éstas. Esta radiación corresponde a longitudes de onda que van desde unos 8×10^{-5} cm hasta 1×10^{-2} cm o de 4000 a 200 cm^{-1} en número de onda, que corresponde al inverso de la longitud de onda.

Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos.

Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la Figura 10 se representa, como ejemplo un espectro de infrarrojo del metanol.

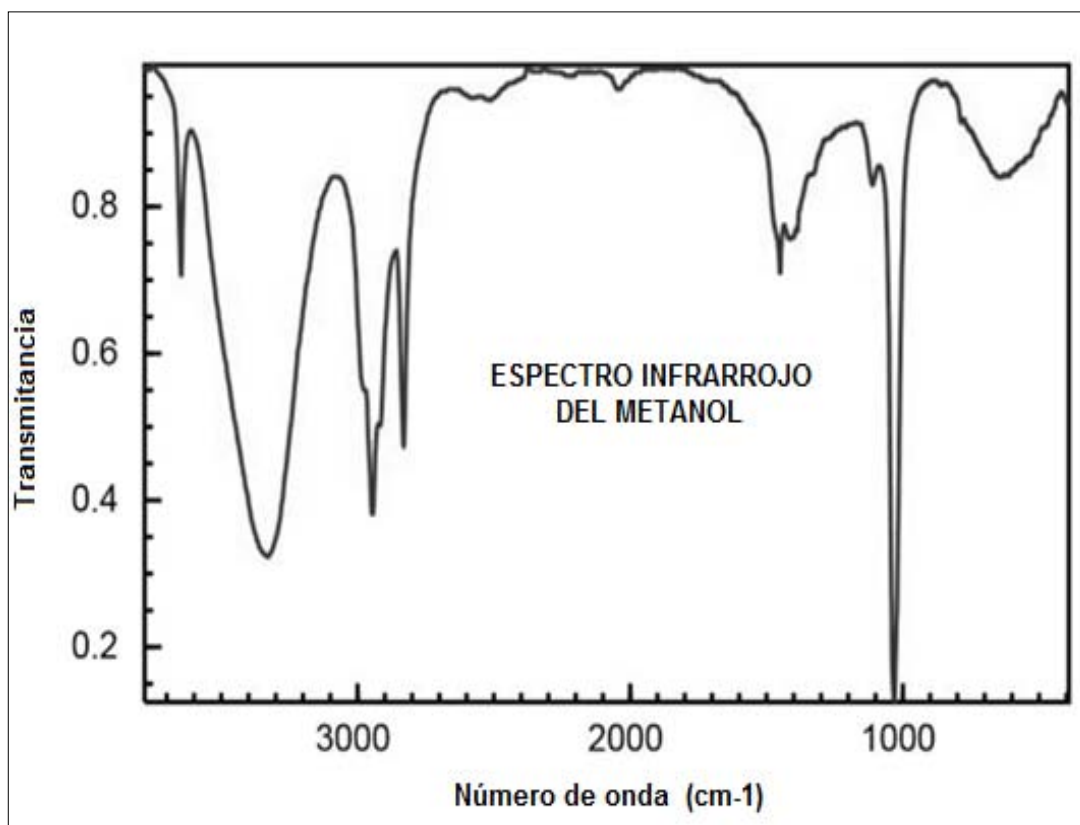


Figura 10. Espectro de infrarrojo del Metanol.

La región del infrarrojo que contiene la mayor parte de las vibraciones de flexión se llama normalmente región dactilar del espectro con un intervalo de número de onda de (600 a 1400 cm⁻¹). El estudio de la espectroscopia infrarroja se concentra en las vibraciones de tensión simples que son las más características y predecibles en la región de (1600 a 3500 cm⁻¹). Esta técnica proporciona evidencia de los grupos funcionales presentes en la estructura de la muestra.

1.5.6 Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

La espectroscopia de RMN fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. En 1951, los químicos descubrieron que la espectroscopia de resonancia magnética nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos, por lo tanto un espectro de RMN proporciona información sobre el número y tipo de entidades químicas en una molécula. Esta técnica espectroscópica se utiliza sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o de electrones y/o con masa atómica impar. Unos de los núcleos más frecuentes en los compuestos orgánicos magnéticamente activos son: el protón (^1H), el carbono (^{13}C), nitrógeno (^{15}N), fósforo (^{31}P) y flúor (^{19}F). Esta técnica muestra los componentes de cada molécula en la región de radio frecuencia aplicando un campo magnético externo.

El espectrómetro consta de cuatro partes que son: un imán estable, con un controlador que produce un campo magnético preciso, un transmisor de radiofrecuencias precisas, un detector para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra, un ordenador y un registrador para realizar las gráficas que constituyen el espectro de RMN.

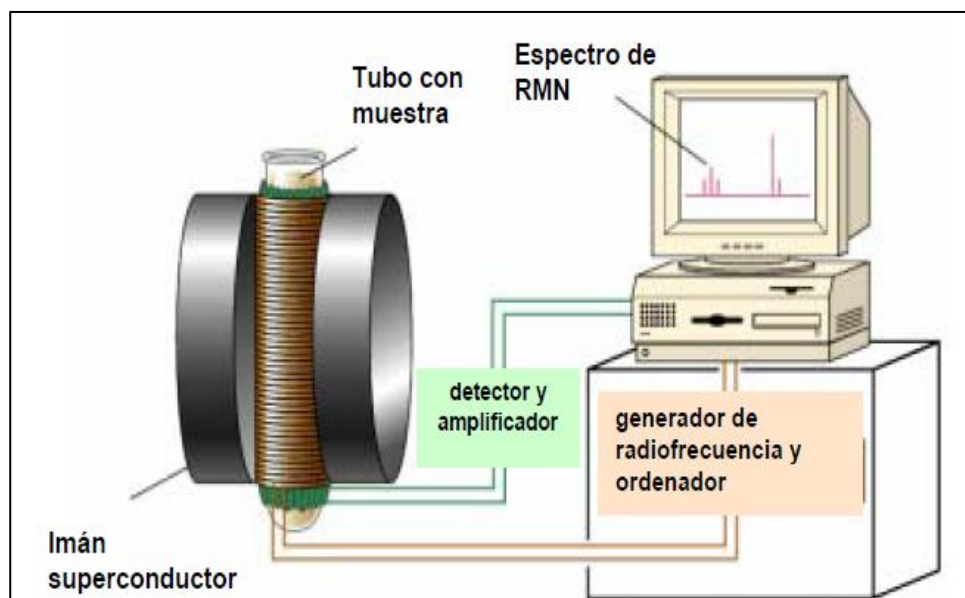


Figura 11. Espectrómetro de RMN



En las Figuras 12 y 13 se muestra un ejemplo de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C , respectivamente.

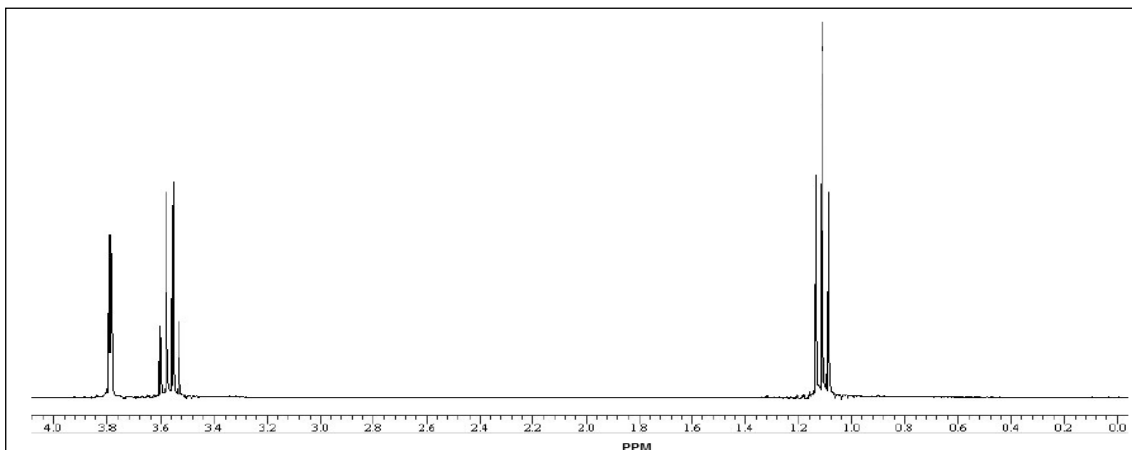


Figura 12. Espectro de RMN ^1H del Etanol

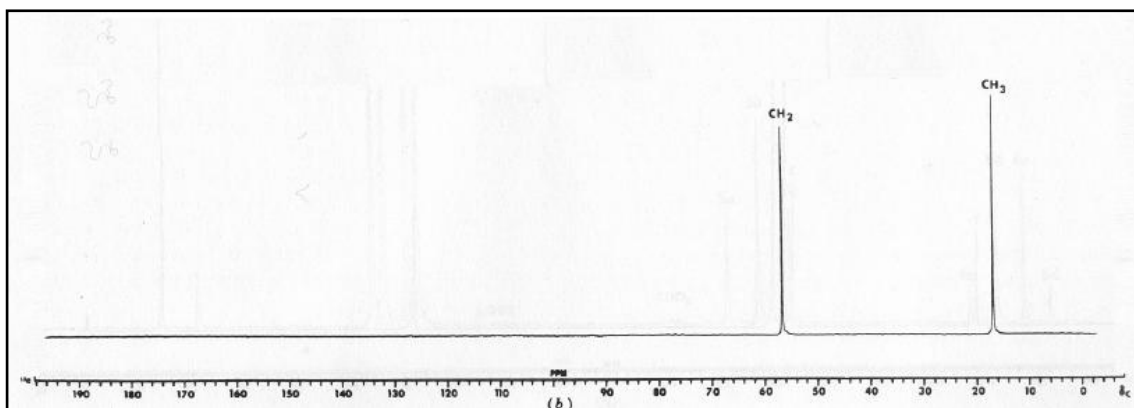


Figura 13. Espectro de RMN ^{13}C del Etanol



1.5.7 Difracción de Rayos X.

Los rayos X son las radiaciones de longitud de onda más corta que se atribuyen a cambios reversibles en la energía de los sistemas atómicos y se manifiestan en forma de energía radiante. Se originan en la transición de un electrón de un nivel energético a otro en el interior del átomo. Para producir esta transición eficientemente, se disparan electrones de alta energía sobre un trozo de material pesado. Los electrones involucrados en la emisión de rayos X, son aquellos que se encuentran en los niveles más profundos de energía.

Los rayos X son radiaciones cuya longitud de onda oscila entre 0.02 \AA a 100 \AA . No todos los electrones pierden toda su energía; algunos están menos acelerados y puede obtenerse una distribución de energía en el espectro continuo de rayos X de velocidad máxima a frecuencias mucho más pequeñas para un valor dado de potencial acelerado. Así una propiedad útil de los rayos X es su capacidad para penetrar la materia sólida.

La difracción de rayos X es una herramienta útil y muy importante para la caracterización de materiales, ya que proporciona información detallada de la estructura tridimensional en estado sólido de muestras cristalinas de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos.

Toda sustancia cristalina difracta rayos X produciendo un patrón de difracción único, que constituye una huella de su estructura atómica y molecular. La intensidad y la posición de cada reflexión proporcionan información básica requerida en el análisis de la estructura del cristal. La posición tiene relación con los parámetros de red y la intensidad con la estructura cristalina. En la Figura 14 se observa el difractograma correspondiente a cada tipo de material analizado.

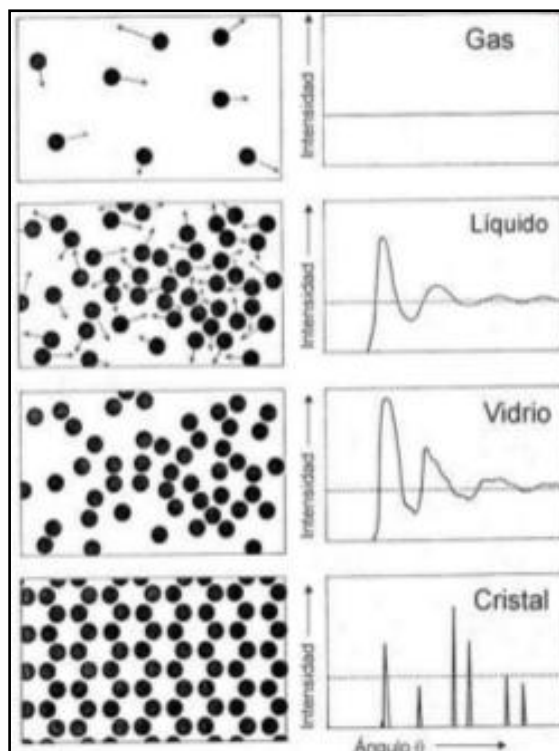


Figura 14. Difractogramas típicos de diferentes materiales.

1.5.8 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es la técnica ampliamente empleada para medir la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia de la señal de excitación. La impedancia es la resistencia de un material al paso de la corriente eléctrica, donde puede haber un desfase entre ésta y el voltaje aplicado. [34]

Con la espectroscopia de impedancia es posible hacer barridos de frecuencia muy amplios, que pongan de manifiesto, tanto los fenómenos que tienen lugar a alta frecuencia como aquéllos que ocurren a bajas frecuencias, dentro del sistema objeto de estudio. La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) constituye una poderosa herramienta para la caracterización de numerosas propiedades eléctricas de los materiales y de sus interfaces.

En particular, la espectroscopia de impedancia electroquímica es un método que puede utilizarse para estudiar los distintos procesos físicos y químicos que tienen lugar en la interface entre un electrodo y un electrolito. Tiene la ventaja de ser una técnica no destructiva, que además se puede implementar “in-situ”, permitiéndonos obtener respuestas directas del sistema que estamos estudiando. A través de este tipo de análisis electroquímico se puede obtener información sobre la cinética y los mecanismos de formación de capas de materiales. Esta técnica tiene numerosas aplicaciones, que van desde el estudio del transporte de masa, velocidades medias de difusión, corrosión, propiedades eléctricas, hasta defectos microestructurales. Se puede usar para el estudio de sistemas tan variados como sensores químicos, componentes de pilas de combustión, o para investigar el comportamiento de las membranas en células vivas.

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS:

- a) **Diagrama de Nyquist:** Históricamente se viene utilizando desde 1950 y consisten en representar la parte de la impedancia imaginaria en negativo, Z_i (Z'') frente a la parte real de la impedancia, Z_r (Z'). De esta forma se puede obtener la resistencia del electrolito y otros parámetros electroquímicos.

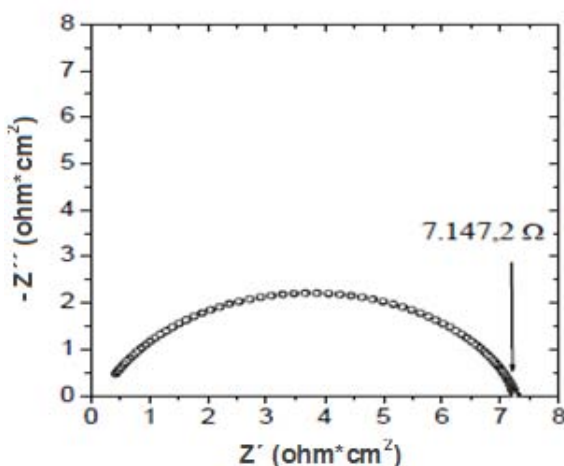


Figura 15. Representación grafica de un diagrama de Nyquist.

- a) **Diagramas de Bode:** Esta forma de representar la impedancia, pretende obtener picos en la gráfica correspondientes a procesos de relajación del sistema. En estos diagramas se representan el módulo de la impedancia Z o la parte imaginaria de la impedancia frente el logaritmo de la frecuencia f .

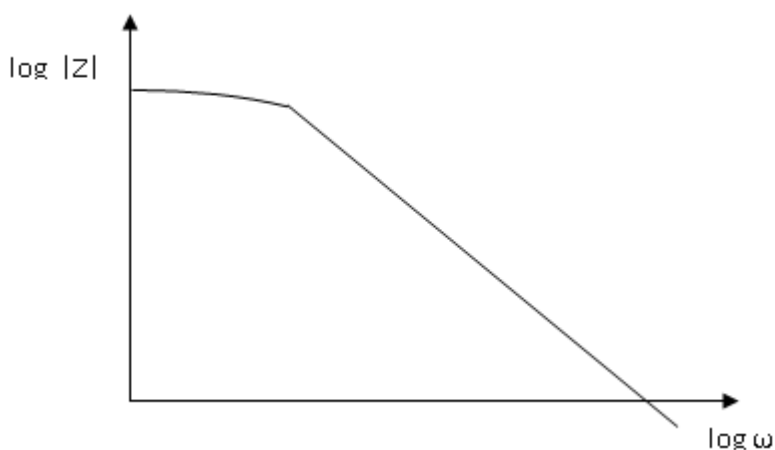


Figura 16. Diagrama de Bode.

La interpretación de un diagrama de impedancia persigue conseguir la mayor cantidad de información simplemente de su representación gráfica. La utilización de las distintas formas de representar los datos de impedancia, pretende averiguar de forma “intuitiva” la respuesta del sistema. En una primera aproximación, se vincula el número de semicírculos o picos que aparecen en estas representaciones con los distintos procesos químicos y con las posibles características estructurales y físicas del sistema en estudio.



CAPÍTULO 2.

HIPÓTESIS

Y

OBJETIVOS



2.1 Objetivo General

- Funcionalizar y caracterizar el quitosano para obtener un polímero electrolito sólido para su uso en baterías de ion litio.

2.2 Objetivos Específicos

- Obtener el quitosano a partir de la redesacetilación del quitosano comercial, por método químico.
- Determinar el grado de desacetilación por titulación conductimétrica.
- Funcionalizar el quitosano con 1,3-propanosultona.
- Emplear las diferentes técnicas de caracterización de polímeros, tales como: Análisis elemental, Espectroscopia de Infrarrojo, Resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X para verificar la funcionalización del quitosano.
- Analizar las propiedades térmicas de los productos mediante el análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Evaluar las características de conductividad iónica por análisis de impedancias para verificar las propiedades del quitosano funcionalizado como polímero electrolito.

2.3 Hipótesis

- El quitosano funcionalizado será analizado mediante las diferentes técnicas de caracterización y se verificara que puede ser utilizado como electrolito sólido en las baterías de ion litio.



CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Materiales y Métodos.

En este trabajo se llevaron a cabo dos etapas de síntesis, la primera es la redesacetilación del quitosano comercial (QC), con la finalidad de obtener un mayor porcentaje de unidades desacetiladas en la estructura del quitosano y la segunda etapa es la funcionalización del quitosano redesacetilado con 1,3-propanosultona, para tener en la estructura del quitosano el grupo sulfonato (QS).

En la Figura 17 se presenta la reacción de síntesis que lleva a cabo la desacetilación, representada sólo en una unidad monomérica de la unidad repetitiva de la quitina, con el fin de remover los grupos acetilo de la quitina y sustituirlos por grupos amino.

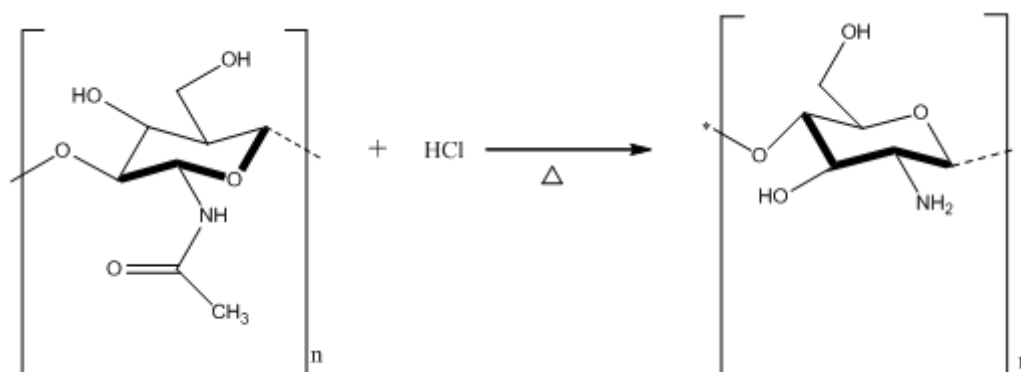


Figura 17. Reacción de desacetilación de la quitina.

Los reactivos y disolventes empleados en las dos etapas de reacción se muestran en la Tabla 1. Así como también se muestra en la Figura 18 el aspecto físico del quitosano comercial.

<i>Nombre del reactivo</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza</i>
Quitosano		Sigma-Aldrich	
Ácido Clorhídrico	HCl	J. Baker	97.6%
Ácido Acético	CH ₃ COOH	J. Baker	99.7%
Acetona	CH ₃ COCH ₃		Grado reactivo
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Sigma-Aldrich	Grado reactivo
1,3 Propano sulfona	C ₃ H ₆ O ₃ S	Sigma-Aldrich	
Agua destilada			
Agua desionizada			

Tabla 1. Características de los reactivos y disolventes empleados en las reacciones.

Material:

- Matraz de bola de 3000 mL
- Agitador magnético
- Placa de calentamiento
- Soporte universal
- Pinza de tres dedos
- Mantilla de calentamiento



Figura 18. Quitosano comercial

Procedimiento para la redesacetilación de quitosano

Para llevar a cabo la redesacetilación, se prepararon 200 mL de disolución 0.1 M de ácido clorhídrico, posteriormente se pesaron 2 g de quitosano y se colocaron en un matraz de bola de 1 L de dos bocas previsto con un agitador magnético, se vertieron 166 mL de la solución de ácido clorhídrico 0.1 M iniciando la agitación a temperatura ambiente hasta que el quitosano estuvo completamente disuelto. Posteriormente, se vertieron 34 mL de ácido clorhídrico concentrado al matraz y se le colocó un refrigerante, con la finalidad de tener reflujo en la reacción, por último el matraz se colocó sobre una mantilla de calentamiento, iniciando la agitación magnética y el calentamiento hasta llegar a una temperatura de 50 °C, manteniendo ambas condiciones por un periodo de dos horas.

Ya transcurrido el tiempo de reflujo, se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente, posteriormente se inicia con el proceso de purificación del producto mediante la precipitación con etanol a razón de 15 mL de disolución por 150 mL de etanol; en seguida el precipitado obtenido en la purificación se filtró (usando el sistema que se muestra en la Figura 19) así mismo, el producto obtenido en la filtración se colocó en la estufa manteniéndolo a una temperatura de 60 °C, con la finalidad de eliminar el agua presente en la muestra.



Figura 19. Filtración a vacío.



Procedimiento para determinar el grado de desacetilación del quitosano.

Para determinar el grado de desacetilación del producto obtenido en la reacción anterior se utilizó la técnica de titulación conductimétrica [22], para realizar este análisis se empleó un potenciómetro CONDUCTRONIC modelo PC45, para la determinación del contenido de grupos amino de la muestra de quitosano.

Antes de iniciar la titulación conductimétrica es necesario calibrar el conductímetro, con una solución estándar de cloruro de potasio con una concentración de 0.01 M. Esto con el fin de obtener mediciones precisas en el equipo.

Se preparó 100 mL de disolución 0.05 M de ácido clorhídrico y 100 mL de disolución 0.1456 M de hidróxido de sodio.

Se pesaron 0.2 g de quitosano redesacetilado y se disolvieron en 40 mL de la solución 0.05 M de ácido clorhídrico, la mezcla se mantuvo en agitación por un periodo de 18 h a temperatura ambiente; y trascurrido el tiempo de reacción se añadieron 100 mL de agua desionizada después es titulada con la solución 0.1456 M de NaOH, durante el proceso de titulación la conductividad fue medida con el equipo Conductronic PC45, tomando un valor inicial de conductividad a volumen cero antes de iniciar la titulación y posteriormente medir la conductividad por cada mililitro adicionado de NaOH, así hasta haberle adicionado 40 mL (utilizando el sistema que se muestra en la Figura 20). Por último los valores obtenidos de la conductividad son graficados para obtener el valor de los puntos de inflexión de la curva y de acuerdo a estos determinar el porcentaje de desacetilación del quitosano.



Figura 20. Titulación Conductimétrica

Reacción de sultonación.

En la Figura 21 se presenta la reacción que se lleva a cabo en la sultonación de quitosano redacetilado representado sólo en una unidad monomérica del quitosano.

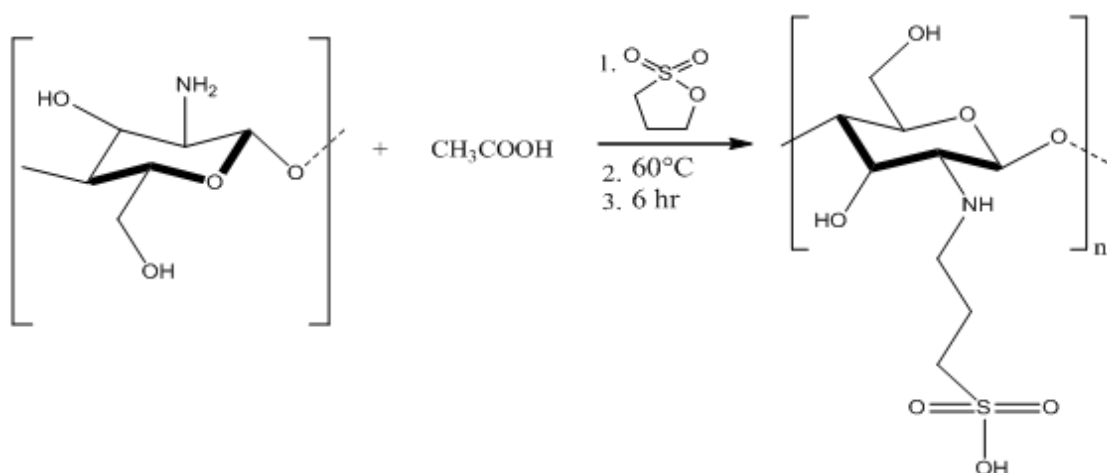


Figura 21. Reacción de Sultonación.



Material:

- Matraz de bola de 2000 mL
- Placa de calentamiento
- Probeta graduada 100 mL
- Soporte universal
- Tapón de goma
- Pinza de tres dedos
- Mantilla de calentamiento
- Termómetro
- Agitador magnético

Procedimiento para la Funcionalización del quitosano redacetilado con 1,3-propanosultona

Para la reacción de funcionalización de quitosano se preparó 100 mL de una solución al 2% de ácido acético, se pesó 1 g de quitosano redacetilado que fue colocado en un matraz de bola provisto con un agitador magnético, después fueron vertidos al matraz 100 mL de la solución de ácido acético al 2% para disolver el quitosano iniciando la agitación magnética a temperatura ambiente por un periodo de 3 horas hasta que el quitosano estuvo completamente disuelto; una vez disuelto se adicionó 1,3-propanosultona previamente pesado, ya vertida en la solución se colocó el matraz sobre una mantilla de calentamiento, iniciando agitación magnética y calentando hasta llegar a una temperatura de 60 °C, manteniéndola constante por un periodo de 6 h.

Al terminar el tiempo de reacción, se dejó enfriar a temperatura ambiente para iniciar el proceso de purificación, precipitando la mezcla con acetona a razón de 10 mL de la mezcla por 150 mL de acetona. Finalmente, el producto obtenido en la precipitación es filtrado y secado a vacío a una temperatura de 60 °C.



CARACTERIZACIÓN DE QUITOSANO REDESACETILADO Y FUNCIONALIZADO.

Las técnicas de caracterización fueron empleadas para las tres muestras de quitosano y a las condiciones mencionadas en cada una de las técnicas de caracterización. En el caso de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica solo se utilizó para la caracterización del quitosano funcionalizado.

Grado de desacetilación

La determinación del porcentaje de desacetilación de quitosano se obtuvo con la ayuda de los datos obtenidos en la titulación conductimétrica y las siguientes ecuaciones propuestas por Dos Santos y col. [22]:

Tomando en cuenta que el grado de desacetilación está definido por la siguiente ecuación:

$$X_D = 100 * \frac{n_D}{n_D + n_A} \quad (1)$$

En donde n_D es el número de moles de los grupos aminados y está dada por:

$$n_D = \Delta V * C_{NaOH} \quad (2)$$

En donde $\Delta V = V_{NaOHf} - V_{NaOHi}$, y C_{NaOH} es la concentración de la disolución de hidróxido de sodio. El número de moles de unidades acetiladas está dado por:

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{m_{quit} - n_D * M_D}{M_A} = \frac{m_{quit} - \Delta V * C_{NaOH} * M_D}{M_A} \quad (3)$$

$$n_A = \frac{W_{quit} * m_s - \Delta V * C_{NaOH} * M_D}{M_A} \quad (4)$$



donde m_A es la masa de las unidades acetiladas, m_{quit} es la masa del quitosano usada para el análisis (en base seca), m_s es la masa de la muestra (incluida el agua absorbida), M_A es la masa molecular de la unidad acetilada y M_D es la masa molecular de la unidad desacetilada y W_{quit} es igual a la relación entre m_{quit} y m_s

Sustituyendo las ecuaciones (2) y (3) en (1), se obtiene lo siguiente:

$$X_D = 100 * M_A \frac{\Delta V * C_{NaOH}}{\Delta V * C_{NaOH} * \Delta M + W_{quit} * m_s} \quad (5)$$

Donde $M_A = 203.2$ g/mol y $M_D = 161.2$ g/mol y $C_{NaOH} = 0.1456$ por lo tanto la ecuación final con la que es determinado el grado de desacetilación queda de la siguiente manera:

$$X_D = 20320 \frac{\Delta V * C_{NaOH}}{\Delta V * C_{NaOH} * 42 + W_{quit} * m_s} \quad (6)$$



Análisis Elemental.

El grado de funcionalización se caracterizó por Análisis Elemental usando un equipo Pekín Elmer 2400 series II CHNS/O Analyzer. Para este estudio se pesaron 3 mg de cada muestra y se colocaron en unas cápsulas de aluminio que fueron cerradas con varios dobleces en los extremos para que finalmente fueran colocadas en el equipo de análisis elemental e iniciar con el análisis.

Análisis Termogravimétrico.

Para el análisis termo gravimétrico fue utilizado el equipo Perkin Elmer Pyris 1 TGA Thermogravimetric Analyzer en una atmósfera de nitrógeno usando una rampa de calentamiento de 10 °C/minuto. El intervalo de temperatura donde se analizaron las muestras fue de 30 a 800 °C, se colocaron 15 mg de muestra en el crisol de platino; este crisol se colocó en la balanza del equipo previamente tarada y finalmente se realizó el análisis. Las pérdidas en cada uno de los proceso térmicos así como las temperaturas en que estos comienzan y terminan fueron determinadas utilizando el software del equipo.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Para esta técnica de caracterización las propiedades térmicas fueron medidas utilizando un Calorímetro Diferencial de Barrido Modulado MDSC unido al microprocesador Thermal Analyzer 2100 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y con una amplitud de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ y un periodo de 40 segundos, con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min en el intervalo de 10 a 150°C

Espectroscopia infrarroja FT-IR.

El análisis estructural del quitosano se realizó por espectroscopia infrarroja empleando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System. Los espectros se midieron en estado sólido en forma de pastilla. La muestra se mezcló con bromuro de potasio (KBr) formando una pastilla por compresión en prensa hidráulica aplicando un peso de 9 toneladas, ya teniendo la pastilla secar a vacío por un periodo mínimo de 24 h para eliminar la humedad contenida en ella. El espectro infrarrojo fue obtenido en un intervalo de frecuencias de 4000 a 400 cm^{-1} con 30 barridos.



Análisis por Resonancia Magnética Nuclear. (RMN)

Los análisis de ^1H -RMN fueron realizados en un equipo Bruker modelo Avance DMX500 de 500 MHz y alta resolución, en donde para su estudio las muestras fueron disueltas en agua deuterada.

Análisis por difracción de rayos X

Los patrones de difracción de Rayos X para los materiales fueron obtenidos en un difractómetro Siemens D500 utilizando la radiación de $\text{Cu-K}\alpha$ en etapas de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ de 2 a 70° de 2θ . Las muestras se mantuvieron en un desecador hasta su posterior uso.

Preparación del polímero electrolito

Los polímeros electrolíticos se prepararon, disolviendo por separado el quitosano sulfonado, la sal de litio y el plastificante en trifluoroetanol. Después fueron mezclados con agitación hasta que se obtuvo una solución homogénea. Se vertieron en un recipiente de teflón y se dejó evaporar el disolvente lentamente y posteriormente fue secado en un horno a 50°C durante 24 h.

Determinación de la conductividad iónica por EIS

Para asegurar que las muestras formuladas estuvieran exentas de humedad se secaron toda la noche en un desecador hermético a vacío, utilizando dióxido de calcio como agente desecante. Las medidas de impedancia se hicieron con el dispositivo electroquímico de dos electrodos (de placas paralelas bloqueantes) colocado en una caja de guantes con ambiente de argón.

La temperatura de la celda fue controlada en un intervalo de temperaturas de 298 - 383K. Los espectros de impedancia tipo Nyquist se realizaron en un intervalo de frecuencias de 1.0 MHz a 0.1 Hz, con una amplitud de potencial ac de 50 mV en un Potenciostato / Galvanostato VMP3-Multi de BioLogic acoplado a una PC con un Software con analizador de respuesta de frecuencia (FRA).



CAPÍTULO 4.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En este capítulo se discute la síntesis y caracterización del quitosano en sus diferentes etapas. Mediante la titulación conductimétrica se conocerá el valor del porcentaje de desacetilación y sultonación de los productos obtenidos en cada etapa. Con el análisis termogravimétrico se determinan las temperaturas de descomposición y se obtiene el porcentaje total de pérdida de peso. En la espectroscopia infrarroja se analizan las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales presentes en la estructura. Por análisis elemental se determina el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes en la muestra, que nos permite conocer el grado de funcionalización. La determinación del porcentaje de grupos aminos libres en la estructura del quitosano se realizó con el método de titulación conductimétrica empleado por Dos Santos y col. [22], analizando las muestras de quitosano comercial, redesacetilado y sultonado, realizadas por duplicado.

4.1 Porcentaje de desacetilación del quitosano.

Para la determinación del porcentaje de desacetilación se realizó mediante la técnica de titulación conductimétrica para obtener los valores de volumen inicial y final de Hidróxido de sodio añadido a la solución a titular. La grafica obtenida se muestra en la Figura 19 en donde es graficado el V (ml) NaOH vs σ ($\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$).

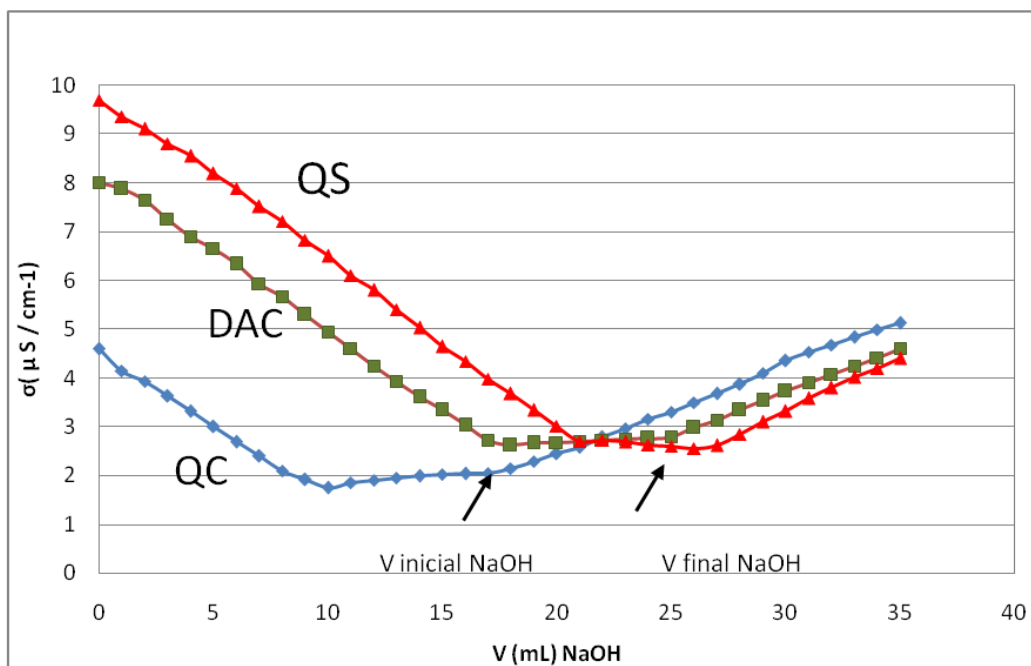


Figura 22. Curvas de titulación conductimétrica de quitosano.



La Figura 22 presenta las curvas típicas de titulación conductimétrica correspondientes a las muestras de quitosano obtenidas en cada etapa de reacción, haciendo referencia a la curva del quitosano desacetilado (DAC), se observa que la curva está dividida en tres regiones, la primera región de la curva, con pendiente negativa, está relacionada con la neutralización del HCl presente en la disolución; debido a que la conductividad de la disolución disminuye conforme el NaOH se va adicionando, ya que los protones van siendo eliminados en la solución. En la segunda región de la curva está relacionada con la neutralización de los protones unidos a los grupos aminos presentes en el quitosano. Al seguir añadiendo NaOH a la solución genera la tercera región que se debe a la conductividad asociada a los iones OH^- y, por lo tanto el incremento de ésta. [22]

De acuerdo al valor de los puntos de inflexión de la gráfica se obtuvo el siguiente porcentaje de desacetilación del quitosano comercial y el quitosano redesacetilado, los cuales se muestran en la Tabla 3. Para mejores resultados se efectuó por duplicado la titulación conductimétrica para las tres muestras.

Muestra	Conductimétrica
Quitosano comercial, QC	85%
Quitosano redesacetilado, DAC	95%

Tabla 2. Grado de desacetilación para ambas muestras de quitosano.

Los datos de la tabla 2 que corresponden a los porcentajes de desacetilación se determinaron con los valores del volumen inicial y volumen final de NaOH adicionado a la solución, obtenidos de los puntos de inflexión de las curvas del quitosano comercial y del quitosano desacetilado, en donde la diferencia de volumen entre estos dos puntos corresponde con el ácido consumido para la protonación de los grupos amino presentes en la estructura del quitosano.



La obtención de los valores de porcentaje de desacetilación del quitosano comercial y del quitosano desacetilado, fue mediante la siguiente ecuación (5)

$$X_D \equiv 100 * M_A \frac{\Delta V * C_{NaOH}}{\Delta V * C_{NaOH} * \Delta M + W_{quit} * m_s}$$

En donde $M_A = 203.1925$ g/mol que es la masa de la muestra acetilada y $M_D = 161.1558$ g/mol, masa de la muestra desacetilada, por lo tanto $\Delta M = 42.036$ g/mol. $V_i = 18$ ml y $V_f = 25$ ml, $C_{NaOH} = 0.1456$ M.

Sustituyendo los valores correspondientes la ecuación se reduce a:

$$X_D = 20320 \frac{\Delta V * C_{NaOH}}{\Delta V * C_{NaOH} * 42 + W_{quit} * m_s}$$

Por lo tanto de acuerdo a la ecuación anterior se obtuvieron los porcentajes de desacetilación mostrados en la tabla 3.



4.2 Análisis Elemental

Mediante la técnica del análisis elemental se determinaron los valores porcentuales correspondientes al C, H, N, y S, en las muestras analizadas: quitosano comercial, quitosano redesacetilado y el quitosano sultonado y así mismo se verifico la estructura química del los materiales.

Muestra Quitosano	% C		% H		% N		% S	%C/%N		%S/%N	Modificación
	Teo	Exp	Teo	Exp	Teo	Exp	Exp	Teo	Exp	Exp	
QC	38.70	39.49	7.74	7.49	6.87	6.71	-----	5.63	5.88	----	80%
DAC	44.93	46.83	7.40	7.71	8.60	6.81	-----	5.22	5.60	----	95%
QS	38.02	36.9	6.33	6.15	4.92	4.71	9.07	7.72	7.83	0.948	95%

Tabla 3. Resultados de Análisis Elemental.

Tomando en cuenta la estructura química de cada muestra de quitosano correspondiente a cada etapa de reacción, se considera como masa molecular promedio calculándolo de la siguiente manera: $\bar{M} = M_Q * X + M_q * Y$, en donde M_Q corresponde a la masa del quitosano y M_q corresponde a la masa molecular de la quitina, de igual manera se calcula para el quitosano redesacetilado y quitosano funcionalizado, con sus correspondientes masas moleculares.

De acuerdo a lo anterior, en la Tabla 3 se presentan los valores porcentuales obtenidos en la técnica de análisis elemental correspondiente a cada muestra de quitosano. En el caso del quitosano sultonado, después de calcular el número de moles de agua, se observa que el contenido de agua en la muestra coincide con los resultados del análisis termogravimétrico y al conocer la cantidad de agua en la muestra se determinó el porcentaje de funcionalización de cada uno de los Quitosanos, en donde el porcentaje de funcionalización del quitosano sultonado es del 95%, esto indica que dentro de la estructura del quitosano se encuentra incorporado el grupo sulfato, lo que hace que el ion litio tenga la facilidad de interactuar electrostáticamente y muestre una conductividad iónica.

4.3 Análisis Termogravimétrico

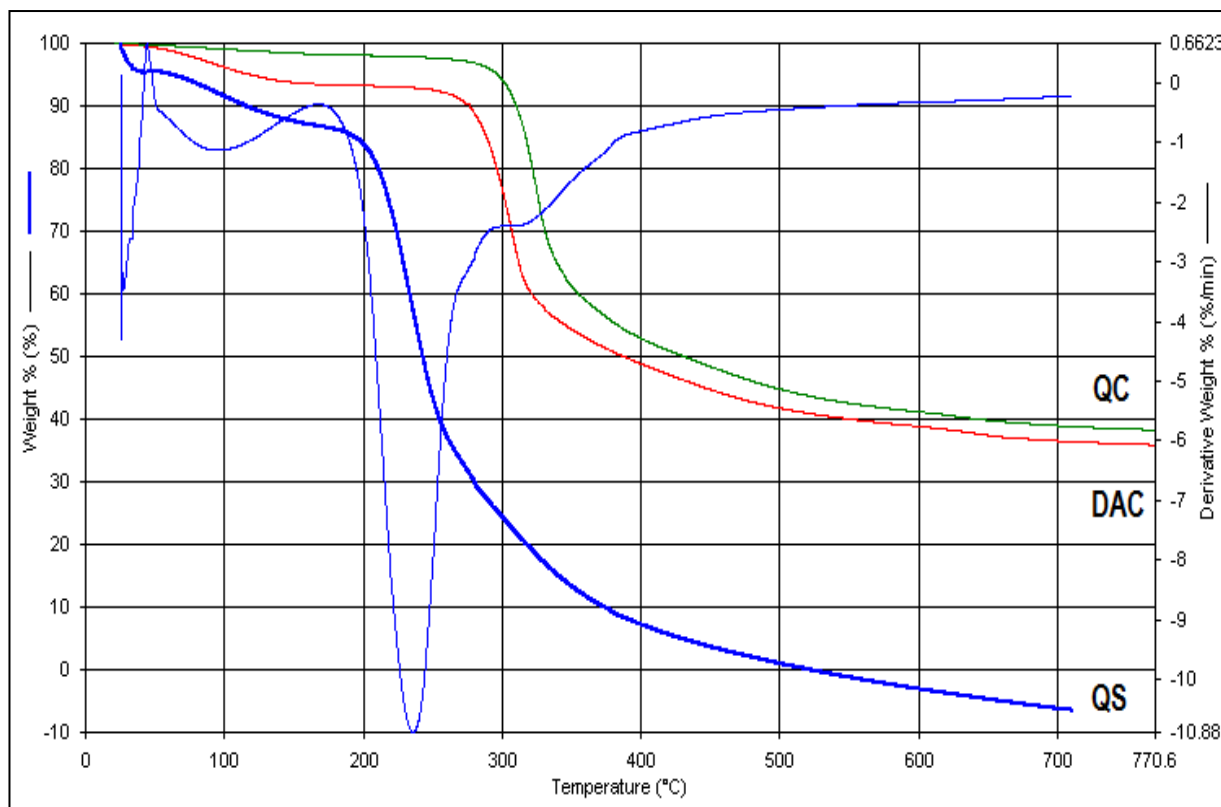


Figura 23. Termogramas de las diferentes muestras de quitosano.

Los termogramas del quitosano comercial (QC), quitosano redesacetilado (DAC) y quitosano sulfonado (QS), son presentados en la Figura 23. En esta figura se observa que en la curva del quitosano comercial (QC) existe un porcentaje mínimo de agua correspondiente al 2%; así mismo en la misma curva se puede observar que el material en estudio es estable hasta una temperatura de 285 °C, siendo esta la temperatura a la cual inicia su descomposición y culmina a la temperatura de 389 °C. Esta descomposición se da en una sola etapa, teniendo una pérdida de masa total del 40%. De igual manera el quitosano redesacetilado presenta una sola etapa de descomposición de la muestra, mientras que para el quitosano sulfonado tiene dos etapas de descomposición, esto puede ser atribuido a la pérdida del grupo propilsulfonato presente en la estructura del quitosano sulfonado.



Para el termograma del quitosano redacetilado (DAC) existe una cantidad considerable de agua que corresponde al 6%, así mismo se puede ver en la curva que el material es estable hasta una temperatura de 250 °C siendo esta la temperatura a la cual inicia su descomposición, culminando a la temperatura de 330 °C y al igual que la curva de quitosano comercial también se presenta una sola etapa de descomposición.

Por último, el termograma del quitosano sultonado (QS) presenta una cantidad considerable de agua que corresponde al 12% y a diferencia de las curvas anteriores esta presenta dos etapas de descomposición. Ésta segunda etapa de descomposición se le atribuye a la eliminación del grupo propano sultona que inicia a una temperatura de 200 °C y termina a la temperatura de 300 °C, obteniendo así una pérdida de masa total que sirve para determinar el grado de funcionalización del quitosano sultonado, realizando proporciones con respecto a la masa molecular del quitosano sultonado y con 1,3-propanosultona. Por lo tanto está pérdida de masa indica la presencia de grupos sulfatos en la estructura del quitosano correspondientes a un 95%.

Para la obtención del porcentaje de funcionalización de las diferentes muestras de quitosano mediante la técnica de análisis termogravimétrico es tomada en cuenta la pérdida de masa total de la muestra y de acuerdo a la molecular del quitosano redacetilado y de la 1,3-propanosultona se hace la relación para determinar la cantidad de grupos sulfonato presentes en la muestra de quitosano funcionalizado.

Tomando este valor como el grado de sultonación, este resultado coincide con los obtenidos en la técnica de análisis elemental. La sultonación del quitosano desacetilado ha sido reportada por Huang-Shian Tsai y col [19] manejándolo a diferentes relaciones molares de quitosano.

<i>Muestra</i>	<i>% agua</i>	<i>T_i desc. °C</i>	<i>T_f desc. °C</i>	<i>% pérdida de masa total</i>
QC	2	285	389	40
DAC	6	250	330	35
QS	12	200	300	62

Tabla 4. Estabilidad Térmica de los materiales

4.4 Calorimetría Diferencial de Barrido

En la Figura 24 se presenta el termograma para el quitosano sultonado (QS) en donde se puede observar que no presenta una señal clara de la temperatura de transición vítrea: la Tg de este material se presentó a los 156 °C, de acuerdo a la técnica de DSC (información proporcionada por el Dr. Fernando Hernández); por lo tanto no se puede llevar a temperaturas más altas en el equipo debido a que se inicia la descomposición del material provocando la contaminación del área en donde se encuentra colocada la cápsula con la muestra.

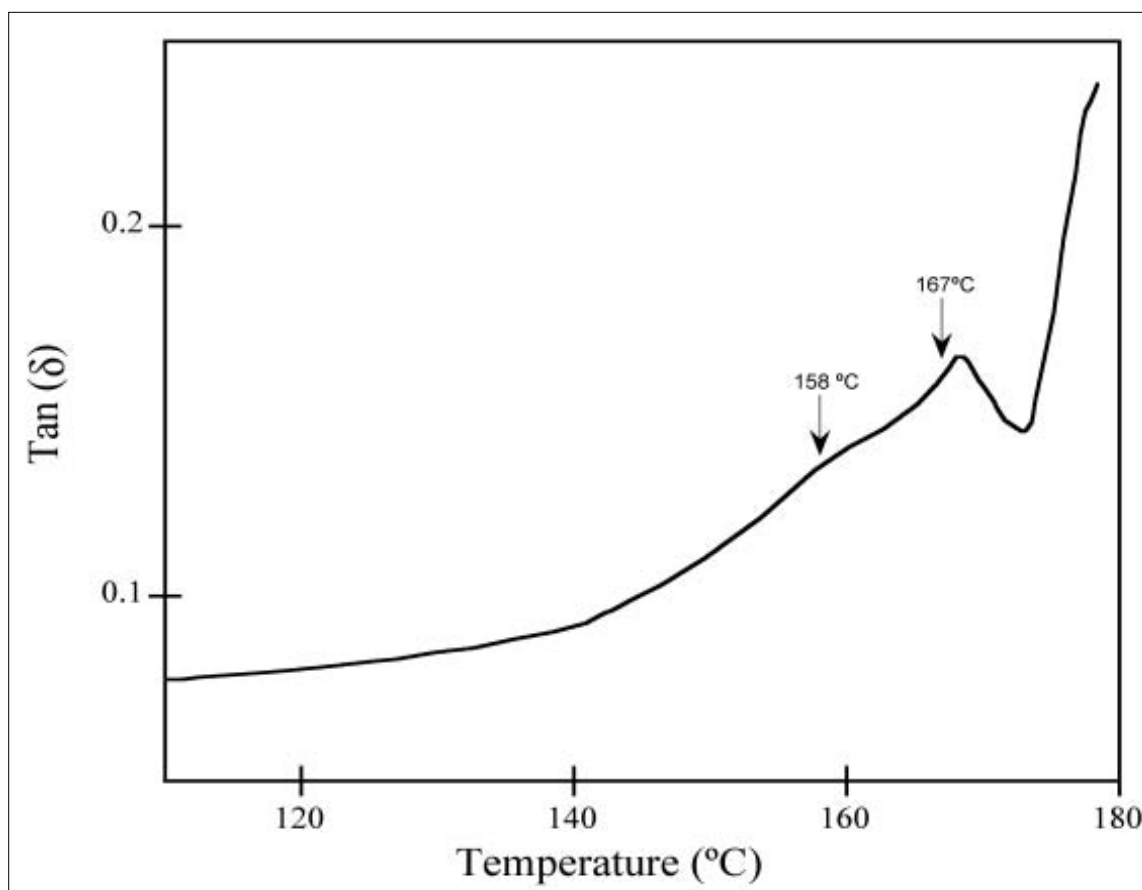


Figura 24. Termograma de DSC para la muestra de quitosano sultonado (QS)

4.5 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).

En la Figura 25 se muestran los tres espectros de infrarrojo que corresponden a los siguientes productos: el quitosano comercial (QC), quitosano redesacetilado (DAC) y quitosano sultonado (QS).

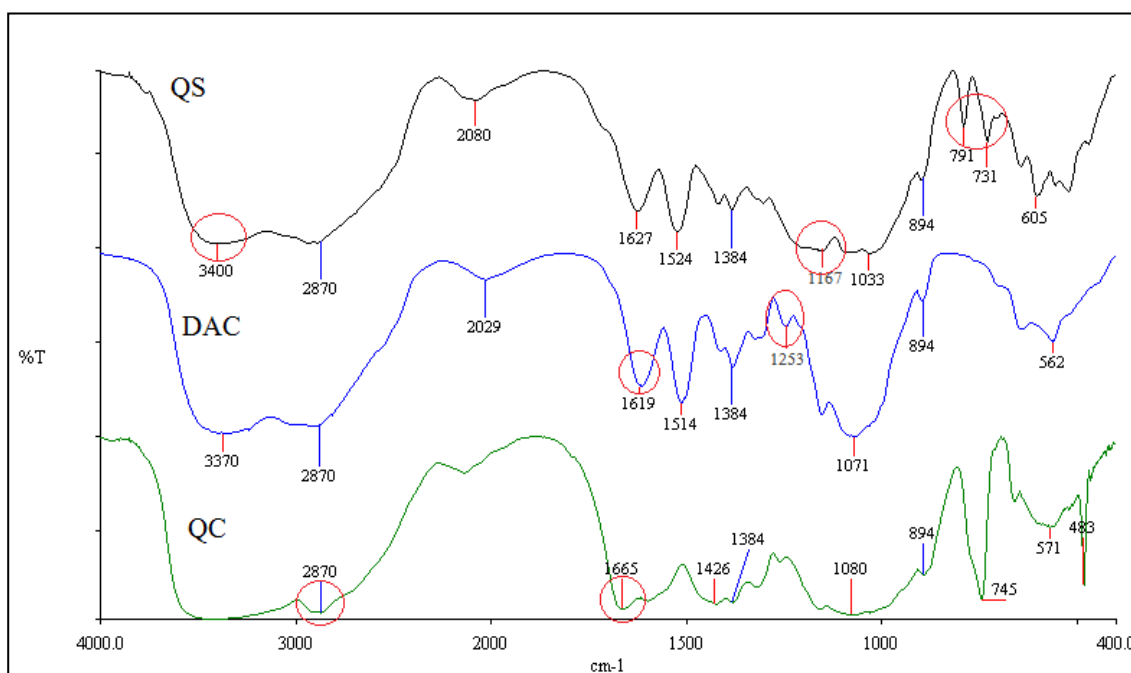


Figura 25. Espectros de FT-IR de diferentes muestras de quitosano

El espectro de infrarrojo mostrado en la Figura 25 para el QC se observa una señal importante que determina la presencia de la amida, debido a que en la estructura del quitosano comercial tiene un 86%, que significa que aún tiene un 14% de unidades acetiladas. Por lo tanto los enlaces NH y C=O de la amida producen una banda de tensión y de flexión, esta banda se presenta en una frecuencia de 1665 cm⁻¹. El espectro también presenta la banda del enlace C-H correspondiente al grupo metilo, esta banda se presenta en una frecuencia de 2870 cm⁻¹ y por último la banda del enlace O-H en 3370 cm⁻¹ que corresponde a los grupos OH presentes en la estructura del quitosano tanto comercial como redesacetilado.



En el espectro correspondiente al quitosano redesacetilado DAC se puede observar la banda de tensión producida por los enlaces O-H presentes y posiblemente agua contenida en la muestra, esta banda se presenta en una frecuencia de 3370 cm^{-1} . El espectro también presenta la banda correspondiente a los enlaces C-H, del metileno presente en la estructura, esta banda tiene una frecuencia de 2870 cm^{-1} . Por último el enlace N-H produce una banda de flexión en el infrarrojo, esta banda se presenta en una frecuencia de 1619 cm^{-1} correspondiente a la amina secundaria en la estructura del quitosano.

La banda con frecuencia de 1253 cm^{-1} describe la presencia de un enlace C-O-C correspondiente al grupo éter en la estructura del quitosano. De acuerdo a lo anterior, muestra que el producto obtenido en la reacción es quitosano, ya que las señales de las amidas en la estructura de la quitina, tiene un número diferente de onda que está en el intervalo de frecuencia de 1680 a 1630 cm^{-1} , la cual desaparece después de la redesacetilación, esto de acuerdo con los resultados de análisis elemental y la retrotitulación.

Para el espectro del quitosano funcionalizado (QS) se puede observar en la Figura 18 dos señales características que corresponden al doblete del grupo metileno en la región de 731 y 791 cm^{-1} , que está unido a la amina. El espectro también presenta la banda correspondiente al grupo sulfonato, esta banda presenta una frecuencia de 1167 cm^{-1} . Las señales indicadas en el espectro anterior para el quitosano sulfonado y tomando en cuenta que la reacción de sulfonación se llevó a cabo con la metodología reportada por Huang-Shian Tsai y col. [19], se puede concluir que las señales del espectro realizado en este trabajo coinciden con las reportadas en el artículo mencionado, por lo tanto se puede decir que la modificación química de la estructura del quitosano sulfonado fue satisfactoria.

4.6 Resonancia Magnética Nuclear

De acuerdo a la estructura del quitosano comercial Figura 27, se obtuvo el siguiente espectro de RMN para el protón.

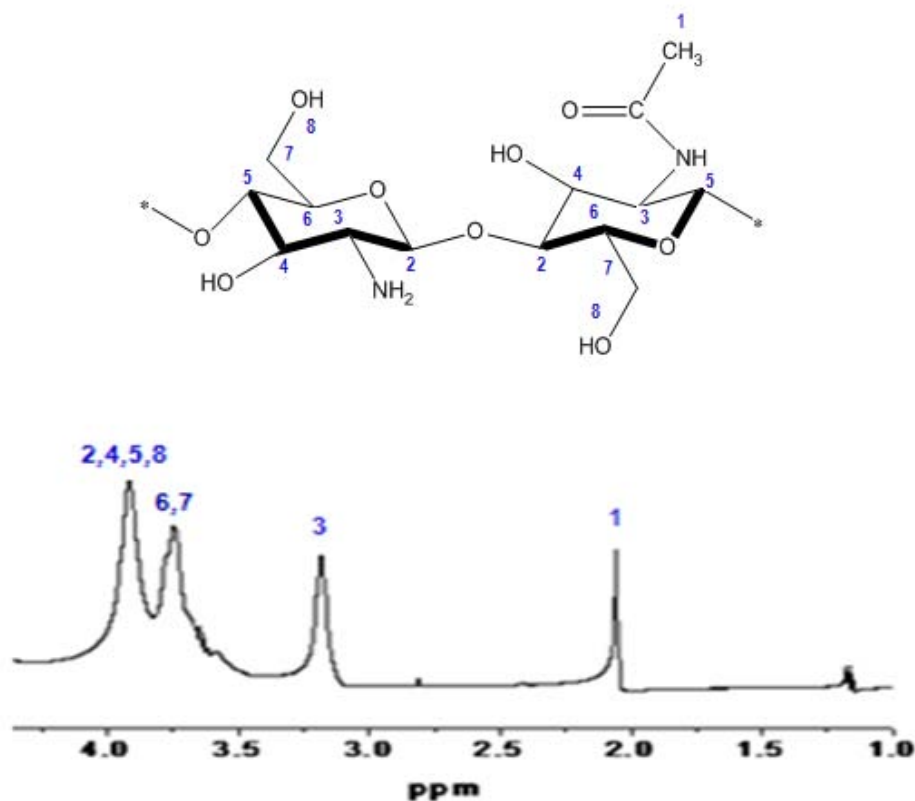


Figura 26. Espectro de ^1H -RMN del quitosano comercial

El espectro obtenido al analizar la muestra de quitosano comercial se muestra en el espectro de ^1H -RMN de la Figura 26. En la región 2.1 ppm se observa un señal atribuida a los protones del grupo metilo que conforma el grupo acetamida; la señal que se observa en la región de 3.2 ppm es generada por los protones que se encuentran en el anillo de glucosamina; las señales en la región 3.7 ppm corresponden a los protones que se encuentran ubicados en la posición 6 y 7; finalmente la señal en la región 3.8 ppm es generada por los protones que se encuentran en la estructura en las posiciones 2, 4, 5 y 8.[35,36]

De acuerdo a la estructura del quitosano redesacetilado se obtuvo el siguiente espectro de ^1H -RMN.

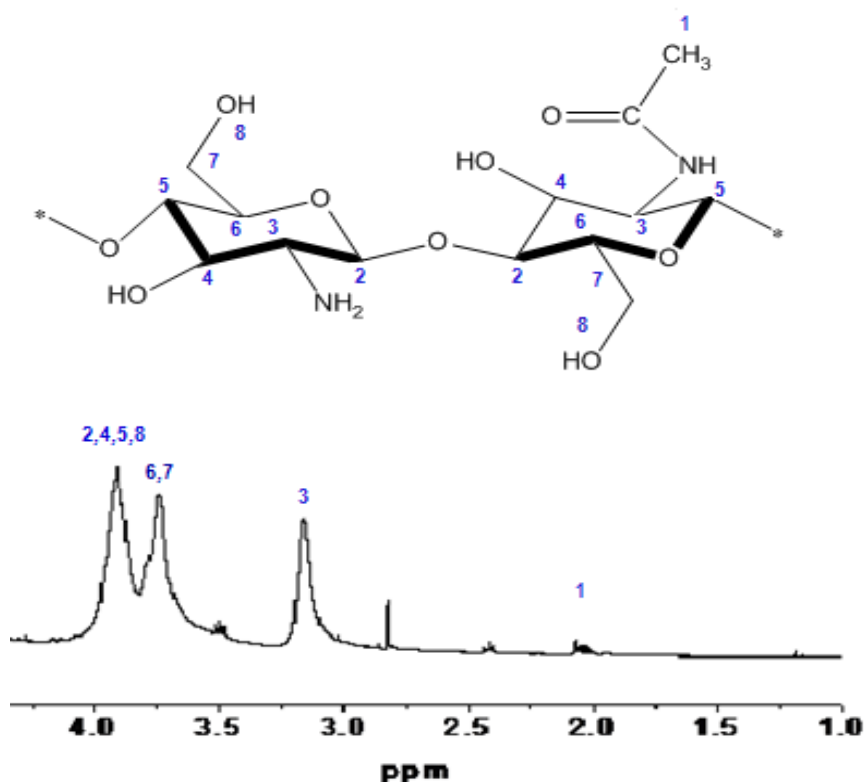


Figura 27. Espectro de ^1H -RMN del quitosano redesacetilado

El espectro obtenido al analizar la muestra de quitosano desacetilado se muestra en el espectro de ^1H -RMN de la Figura 27. En la región 2.1 ppm se observa un señal atribuida a los protones del grupo metilo que conforma el grupo acetamida, esta señal se muestra con menor intensidad debido a la perdida de protones del grupo metilo de la acetamida de la quitina; la señal que se observa en la región de 3.2 ppm es generada por los protones que se encuentran en el anillo de glucosamina; las señales en la región 3.7 ppm corresponden a los protones que se encuentran ubicados en la posición 6 y 7; finalmente la señal en la región 3.8 ppm es generada por los protones que se encuentran en la estructura en las posiciones 2, 4, 5 y 8.

La Figura 28 corresponde al espectro de ^1H -RMN para el quitosano sultonado.

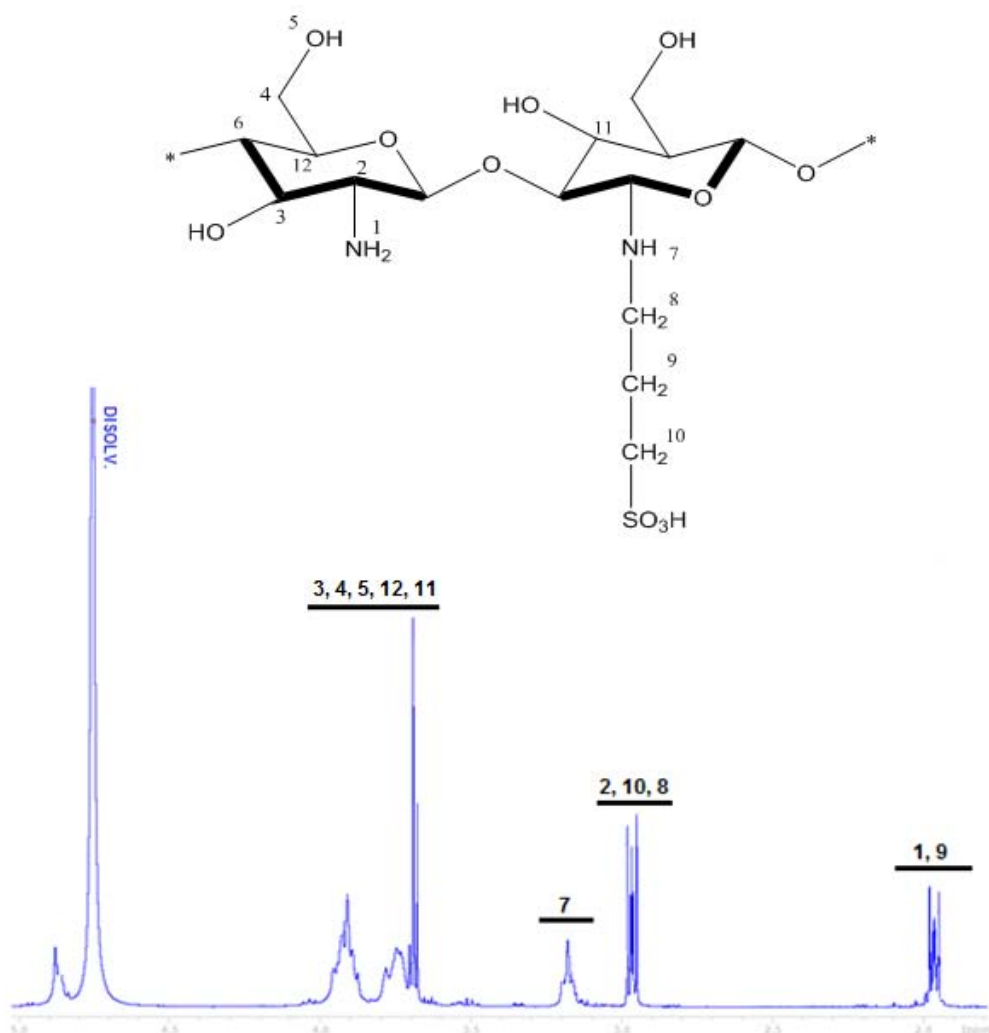


Figura 28. Espectro de ^1H -RMN del quitosano Sultonado

En el espectro de ^1H -RMN de la Figura 28 para el quitosano sultonado, alrededor de 2 ppm se observa una señal pequeña que corresponde a los protones de la amina y los del metileno; en la región de 2.9 ppm se observan las señales correspondientes a los grupos metileno restantes que se introdujo con la propano sultona y al protón del carbono que se enlaza a la amina. El protón correspondiente al enlace NH unido a los grupos metileno se encuentra en la región de 3.2 ppm.

La absorción entre 3.50 - 4.00 ppm se encuentran las señales que indican los protones de los grupos hidroxilo presentes en la estructura del quitosano funcionalizado y los protones restantes de cada carbono correspondiente al número asignado. Finalmente la señal en 4.95 ppm es generada por el disolvente utilizado en el análisis de la muestra.

4.7 Difracción de Rayos X

Como se puede observar en la Figura 29, se muestra los patrones de difracción de rayos X de las diferentes muestras obtenidas en cada etapa de reacción de quitosano, en donde cada patrón va indicando que tanto el quitosano comercial (QC) y el quitosano desacetilado (DAC) aún son materiales semicristalinos y en el caso del quitosano sulfonado (QS) indica que ya es un material amorfo debido a la irregularidad en la estructura del material que no le permite formar cristales, permitiendo que el ion litio interactúe electrostáticamente y así beneficiando la conductividad iónica en el material.

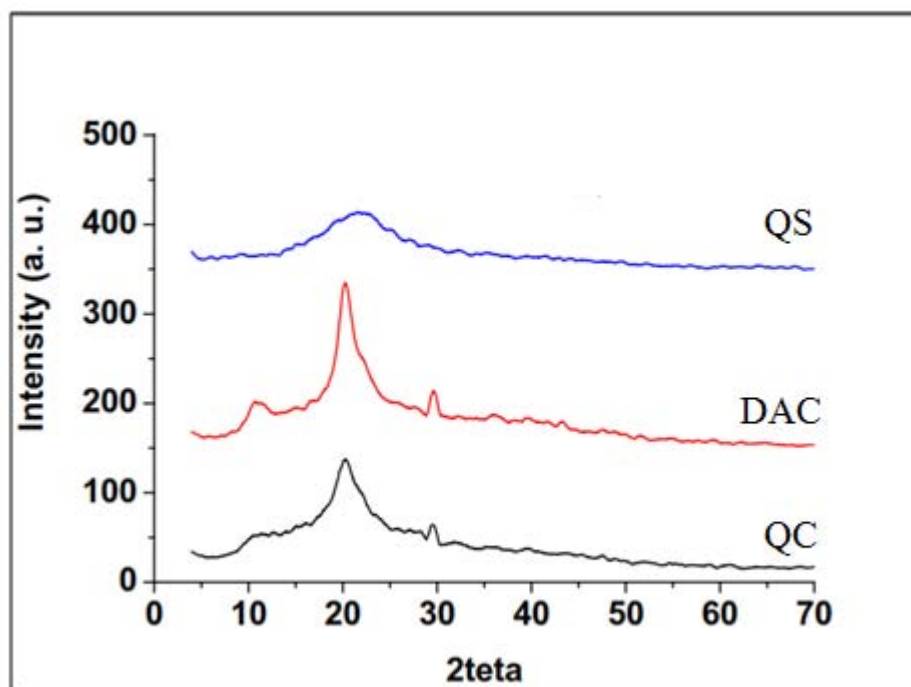


Figura 29. Espectros de difracción de rayos X para las diferentes muestras de quitosano.

4.8 Determinación de conductividad iónica por EIS.

Gráficos tipo Nyquist

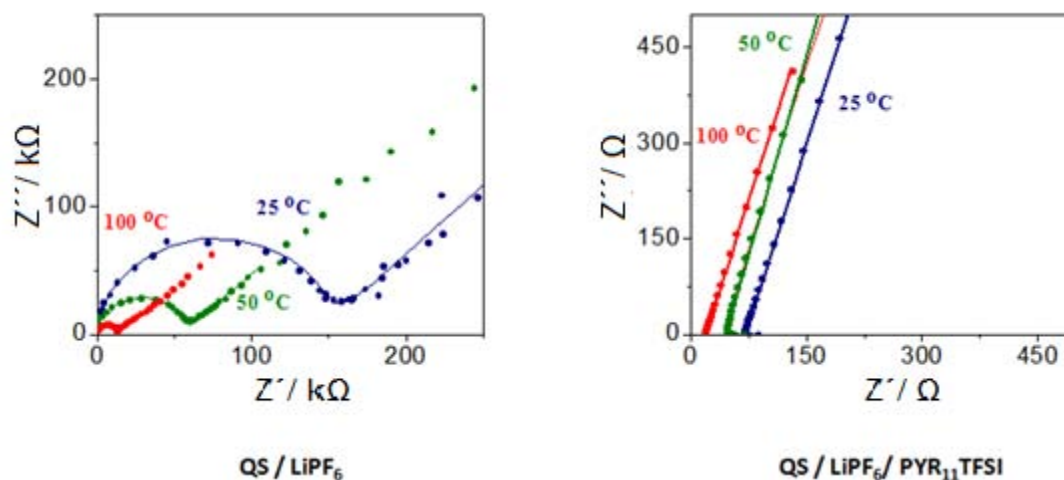


Figura 30. a) Diagrama tipo Nyquist típico de los biopolímeros electrolito para tres temperaturas 25 °C, 50 °C y 100 °C.

Para este estudio, el parámetro de mayor interés es la resistencia del Biopolímero electrolito, que está relacionada con la conductividad. El valor de la resistencia se determina con los diagramas tipo Nyquist (Figura 30). De acuerdo a esto se puede observar que el biopolímero electrolito a la temperatura de 100 °C tiene una menor resistencia (como se muestra en la Figura 30) con respecto a las otras dos temperaturas, ya que el valor de la resistencia se obtiene en el punto donde el semicírculo intercepta con el eje de las abscisas, por lo tanto es la temperatura que el biopolímero electrolito tiene mejor comportamiento como conductor iónico.

La Figura 31 muestra la dependencia de la conductividad con la temperatura de acuerdo al modelo de Arrhenius para los diferentes biopolímeros electrolitos, notando que únicamente el electrolito compuesto con $\text{PYR}_{11}\text{TFSI}$ ($\text{QS}/\text{LiPF}_6/\text{PYR}_{11}\text{TFSI}$) (figura 28, iii) presenta un incremento lineal de la conductividad iónica, a partir de la temperatura ambiente hasta los $100\text{ }^\circ\text{C}$, indicando una dependencia de tipo Arrhenius.

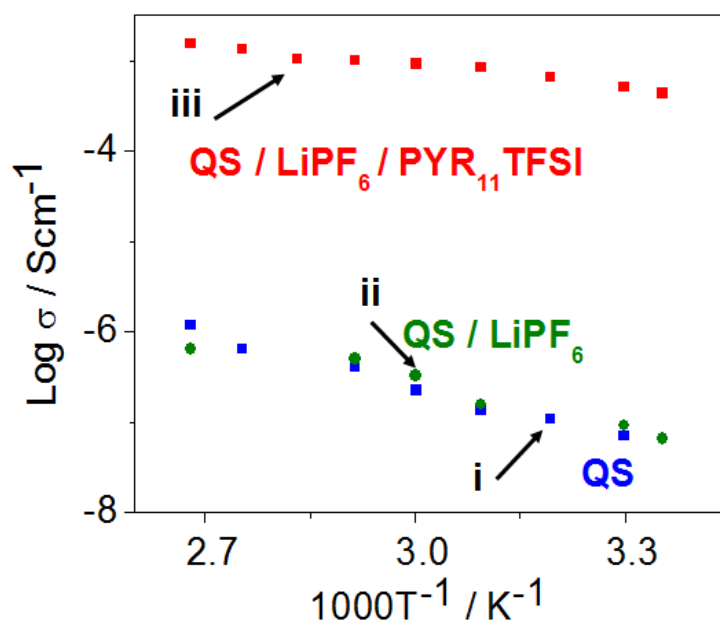


Figura 31. Grafico de conductividad vs Temperatura

Los valores de la siguiente tabla muestra que el valor de conductividad obtenido para el biopolímero electrolito $\text{QS}/\text{LiPF}_6/\text{PYR}_{11}\text{TFSI}$ es de $4.32 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ superior al valor que presenta el quitosano sultonado sin la presencia de LiPF_6 ($7.1 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$). La presencia de líquidos iónico mejora de manera significativa la movilidad del ion Li^+ en la estructura del quitosano sultonado.

Biopolímero Electrolito	σ 25 C \pm 0.03 (S/cm)
QS	7.10×10^{-8}
QS / LiPF ₆	6.50×10^{-8}
QS/ LiPF ₆ / PYR ₁₁ TFSI	4.32×10^{-4}

Tabla 5. Valores de conductividad de diferentes muestras de quitosano

En la Figura 32 se puede observar que de acuerdo a sus propiedades mecánicas, por mencionar las más importantes: su rigidez, elasticidad, dureza, cristalinidad y la estructura mejorada del quitosano se pueden formar películas flexibles. Figura 24 (b)

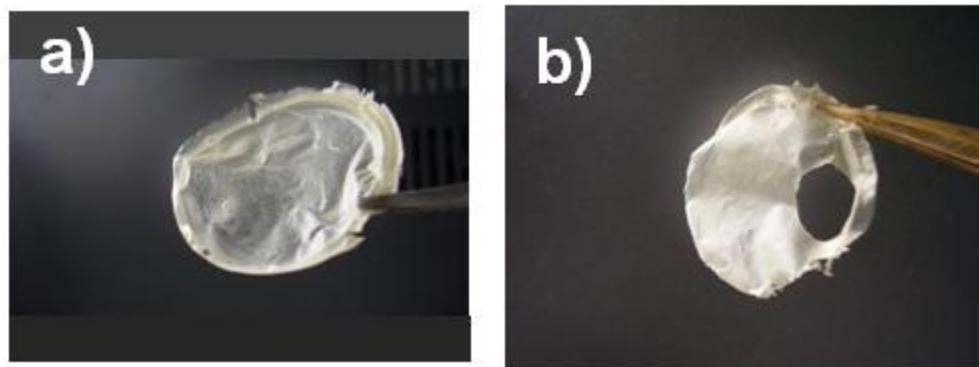


Figura 32. Películas de dos tipos de biopolímero: a) QS, b) QS /LiPF₆ / PYR₁₁TFSI.



CONCLUSIONES

En la elaboración de este trabajo de investigación se manejó el quitosano comercial con un 85% de desacetilación, de manera que para lograr el objetivo de este trabajo se realizó un segundo proceso de desacetilación y finalmente se funcionalizó con 1,3 propano sultona, obteniendo así un producto final el cual fue sometido a diferentes técnicas de caracterización.

El grado de redesacetilación se determinó por el método de titulación conductimétrica, el valor obtenido es del 95%, siendo este resultado favorable para el objetivo principal, ya que se considera un alto grado de desacetilación en la muestra de quitosano redesacetilado.

Por análisis elemental se determinaron los porcentajes de C, H, O, N y S contenidos en cada muestra de quitosano, mediante esta técnica también se determinó el porcentaje de funcionalización del quitosano comercial, redesacetilado y funcionalizado obteniendo el 85%, 95% y 95% de modificación química respectivamente.

El análisis termogravimétrico mostró, que el quitosano redesacetilado y funcionalizado presentan cierta cantidad de agua 6% y 12% respectivamente, así mismo se mostró que estos materiales presentan una estabilidad térmica a ciertas temperaturas. Así mismo se determinó que la temperatura de descomposición del quitosano comercial es mayor a la del quitosano desacetilado y la temperatura de descomposición de este es mayor a la del quitosano funcionalizado (285, 259 y 200 °C) respectivamente, esto debido a la propiedad semicristalina de cada muestra, coincidiendo así con los resultados obtenidos en el análisis de rayos X.

Los estudios de calorimetría diferencial de barrido revelaron que la Tg del material en estudio es de 156 °C, siendo esta temperatura a la cual el biopolímero estudiado adquiere propiedades amorfas.

La determinación estructural del quitosano fue comprobada mediante la técnica de espectroscopia infrarroja, comprobándose la desaparición o disminución de las señales características del quitosano comercial, el quitosano redesacetilado y el quitosano funcionalizado.



En el caso del quitosano comercial fueron identificadas las principales bandas correspondientes a la amida que conlleva los enlaces C=O y N-H en la frecuencia de 1665 cm^{-1} . Para el quitosano redesacetilado se localizó la banda de flexión del enlace N-H que indica la presencia del grupo amina en la frecuencia de 1619 cm^{-1} , la banda en la frecuencia de 2870 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-H de los metilenos y en la frecuencia de 1253 cm^{-1} indica los enlaces C-O-C. Para el quitosano funcionalizado se mostró la señal característica al grupo sulfonato en la región de 1167 cm^{-1} .

Los estudios de resonancia magnética nuclear realizado para las tres muestras de quitosano revelaron que para quitosano comercial y para quitosano sometido a una redesacetilación, se observó la disminución de la señal (alrededor de 2 ppm) correspondiente a los protones del grupo metilo del grupo acetilo de la quitina, de donde se determinó que el grado de desacetilación pasó del 85 al 95% y para el quitosano funcionalizado se observaron las señales alrededor de 2 ppm correspondiente a los protones del grupo metileno que se introdujo con la 1,3-propanosulfona.

Por difracción de rayos X se realizó la determinación estructural, para el caso del quitosano comercial y el quitosano desacetilado. El espectro indica aún la propiedad de semicristalinidad en los materiales poliméricos, y para el caso del quitosano sulfonado se comprobó que adquirió propiedades amorfas, de acuerdo a la señal ancha en $2\theta=$ del difractograma.

Por espectroscopia de impedancia electroquímica se comprobó las propiedades del quitosano sulfonado para su posible uso como polímero electrolito para diferentes sistemas, en donde los valores de conductividad fueron bajos, pero en el caso del QS/LIPF₆/PYR₁₁TFSI la conductividad es de $4.32 \times 10^{-4}\text{ Scm}^{-1}$ siendo este un valor adecuado para que el quitosano sulfonado sea considerado como un polímero electrolito.



REFERENCIAS

1. Masataka Wakihara. Recent developments in lithium ion batteries. Materials Science and Engineering Reports 33(4): 109-134, June 2001.
2. A.M Bernardes, D.C.R. Espinosa, J.A.S Tenório. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. Journal of Power Sources 130(1-2): 291-298, May 2004.
3. Luis Sánchez Granados. Baterías y Pilas Electroquímicas: Una fuente de energía alternativa con futuro. Anales de la Real Sociedad Española de Química segunda época. Marzo 2001.
4. B. Laik, P. Poizot and J. M. Tarascon. The Electrochemical Quartz Crystal Microbalance as a Means for Studying the Reactivity of Cu_2O toward Lithium. Journal of The Electrochemical Society 149(3) A251, 2002.
5. Y. Zhou and J.A. Switzer. Electrochemical deposition and microstructure of copper oxide films. Scripta materialia 38(11): 1731-1738, 1998.
6. K. Heller, L. Claus and J. Huber. Zur Identitat von Pflanzlichem und Tierischem Chitin. Biochemie Biophysik Biologie 14(7): 476-477, 1959.
7. Cristóbal Lárez Velásquez. Quitina y Quitosano: materiales del pasado para el presente y future. Saber Ula 2 : 15-21. 2006.
8. A. Gildberg, A., and Stenberg, E. A new process for advanced utilization of shrimp waste. Process Biochemistry, 36(8-9):809-812, 2001.
9. K. Yao, Li, J., Yao, F and Y. Yin. Chitosan-based hydrogels: Functions and applications. (Eds). CRC Press. 2011.
10. Y. Wen, Z. Tan, F. Sheng, L. Zhang. Synthesis and characterization of quaternized carboxymethyl chitosan. Materials Science and Engineering 32(7): 2026-2036, 2012.
11. M. Rinaudo and A. Domard. Solution Properties of Chitin and Chitosan. Skjak-Braek, G., Anthonsen, T., Sandford, eds 71-86, 1989.



12. Cristóbal Lárez Velásquez. Quitina y Quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. Saber Ula 2 : 15-21. 2006.
13. K. Kurita. Chemical modifications of chitin and chitosan. Chitin in Nature and Technology, New York (USA): Gooday Eds., 287-293, 1986.
14. Cristóbal Lárez Velásquez. Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos. Revista Iberoamericana de Polímeros. 4(2), 2003.
15. Keisuke Kurita. Chemistry and application of chitin and chitosan. Polymer Degradation and Stability.59(1-3): 117-120, 1998.
16. Y. Kin. Advance Chitin Science. (2): 837-844, 1997.
17. Fereidoon Shahidi., Janak Kamil V.A., You-Jin J. Food applications of chitin and chitosans. Trends in Food Science and Technology, 10(2): 37-51, 1999.
18. K. R. Holme, Arthur S. Perlin. Chitosan *N*-sulfate. A water-soluble polyelectrolyte. Carbohydrate Research, 302: 7-12, 1997.
19. Huang-Shian Tsai, Yen-Zen Wang, Jong-Jing Lin, Wan-Fu Lien. Preparation and properties of sulfopropyl chitosan derivatives with various sulfonation degree. Journal of Applied Polymer Science, 116(3): 1686-1693, 2010.
20. R. Jayakumar, R., New, N. Tokura, S., and Tamura H. Sulfated chitin and chitosan as novel biomaterials. International Journal of Biological Macromolecules. 40(3): 175-181, 2007.
21. Z. Mármol., G. Páez, M. Rincón, K. Araujo, et al. Quitina y Quitosano polímeros amigables. Una revisión a sus aplicaciones. Revista Tecnocientífica URU, (1), 53-58, 2013.
22. M. Dos Santos, A.L.P.F., M.R. Pereira, D.R. da Silva and J.L.C. Fonseca. Determination of deacetylation degree of chitosan: a comparison between conductometric titration and CHN elemental analysis. Carbohydrate Research. 344(18): 2591-2595, 2009.
23. S. Raymond y C. Charles. Introducción a la química de los polímeros. 1ª Ed. España, Editorial Reverté. 1995
24. Wendlandt, W. W. Thermal Analysis. Third Edition; Wiley- Interscience. New York. 1974.



25. T. Hatakeyama and F.X. Quinn. Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Polymer science, 2nd Edition. Jhon Wiley and Sons, 1999.
26. E.L. Charsley and S.B. Warrington. Thermal Analysis-Techniques and Applications. The Royal Society of Chemistry, 1992.
27. R. Rinaudo and J.G. Domard. Chitin and Chitosan. Edt. Skjak-Braek, Anthonsen. Estanford Elsevier. (80) 1989.
28. No, H.K., and Meyers, S.P. Preparation and characterization of chitin and chitosan- a review. Journal of Aquatic Food Product Technology, 4(2): 27-52, 1995.
29. S., Hirano, C. Itakura, H. Seino.,Y. Akiyama, I. Nonaka, et al. Chitosan as an ingredient for domestic animal feeds. Journal of agricultural and food chemistry. 38(5): 1214-1217, 1990.
30. Y. Hernandez. La quitina y el quitosano, polisacáridos animales de gran importancia. Departamento de Bioquímica del centro universitario José Martí. 2004.
31. R. D. Shannon., B.E. Taylor., English, A.D. and Berzins, T. New Li solid electrolytes. Electrochimica Acta, 22(7): 783-796, 1977.
32. K.P. Jahannathan, S.K. Tiku., H.S. Ray., A. Ghosh and E.C. Subbarao. Solid electrolytes and their applications. By EC Subbarao, Plenum Press, New York and London. 201. 1980.
33. W. A, Castro., V. H, Zapata., &, R. A, Vargas., Estudios de transporte iónico y equilibrio de fases en compositas poliméricas. Revista Colombiana de física, (38): 1491-1494. 2006.
34. J.R. Macdonlad., W.B. Johnson. Fundamentals of impedance spectroscopy Barsoukov, E; J.R. Macdonald, (editors). Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and applications, 2^a Edition. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc, (1-26), 2005.
35. J.E, dos Santos., E.R., Dockal., & É. T, Cavalheiro., Thermal behavior of Schiff bases from chitosan. Journal of thermal analysis and calorimetry., 79(2): 243-248,2005.
36. Gina Porras, Marco Calvo, Marianelly Esquivel, María Sibaja, Sergio Madrigal-Carballo. Quitosano n-acilado con cinamaldehído: un potencial bioplaguicida contra agentes patógenos en el campo agrícola. Revista Iberoamericana de Polímeros. 10(3), Mayo 2009.