

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD QUERETARO**

Preparación y caracterización óptica y estructural de películas  
delgadas de quitina y quitosano.

Tesis que presenta

Eloy Guadalupe Muñoz Pineda

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Director de la Tesis: Dr. Arturo Mendoza Galván

Santiago de Querétaro, Qro.

Enero, 2011



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y  
DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL  
INSTITUTO POLITÉCNICO  
NACIONAL**

**COORDINACIÓN GENERAL DE  
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS**

**CINVESTAV  
I-PN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

CLASIF.: TA404.2 MB6 2011  
ADQUIS.: SSI-176  
FECHA: 18 Agosto 2011  
PROCED.: Jani 2011  
\$

U.174517-1001

# RESUMEN

La quitina es el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa. Se encuentra en las conchas de crustáceos y moluscos, en la cutícula de insectos y otras criaturas vivientes. De hecho, el color metálico de algunos escarabajos es originado por la microestructura multicapas compuesta por quitina y otros materiales proviendo una fuente de inspiración para el desarrollo de estructuras con propiedades ópticas similares. El quitosano, la forma desacetilada de la quitina, muestra características de biocompatibilidad y biodegradabilidad aptas para crear ambiente biológicamente inerte y flexible para detectar y manipular macromoléculas y microorganismos.

En este trabajo, se estudian las propiedades ópticas y la microestructura de películas delgadas de quitina y quitosano depositadas sobre obleas de silicio. Fueron obtenidas películas con diferentes espesores por los métodos de rotación e inmersión, variando la velocidad de giro y de retiro, respectivamente. Para la caracterización estructural fueron realizadas mediciones de transmitancia a incidencia normal ( $T$ ) y de reflectancia a incidencia oblicua a  $70^\circ$  con polarización paralela ( $R_p$ ) al plano de incidencia en el intervalo espectral del infrarrojo medio. Los espectros de transmitancia, tanto de las películas de quitina como de las de quitosano claramente muestran la huella dactilar del anillo de piranosa en el intervalo de  $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  comprendiendo las vibraciones del esqueleto de la cadena polimérica. Sin embargo, esas bandas están casi ausentes en el espectro de  $R_p$  indicando que las cadenas poliméricas están predominantemente paralelas al sustrato. Además, se tomaron imágenes de AFM y microscopía óptica para observar la microestructura de las películas, la cual tuvo un efecto importante en el análisis de las propiedades ópticas. Mediante elipsometría en el intervalo espectral del UV-visible, se determinaron los índices de refracción

en el plano  $n_{xy}$  y fuera del plano  $n_z$  para las películas de quitosano de peso molecular bajo y medio depositadas por rotación observándose que el valor del índice de refracción en el plano  $n_{xy}$  es mayor que aquel fuera del plano  $n_z$ , revelando que las películas presentan alguna anisotropía uniaxial.

# ABSTRACT

Chitin is the second most abundant biopolymer in nature after cellulose. It is found in the shell of crustaceans and mollusks, the cuticle of insects, and other living creatures. In fact, the metallic-like colors of some beetles are originated in a multilayered microstructure comprised by chitin and other materials providing a source of inspiration for the development of structures with tailored optical properties. Chitosan, the deacetylated form of chitin, shows biocompatibility and biodegradability characteristics suitable to create an environment biologically inert and flexible for sensing and manipulating macromolecules and microorganisms.

In this work, we study the optical properties and microstructure of chitin and chitosan thin films deposited onto silicon wafers. Films with different thicknesses were obtained by spin- and dip-coating methods, varying the angular and withdrawal speeds, respectively. Transmittance at normal incidence, oblique reflectance at  $70^\circ$  with polarization either parallel ( $R_p$ ) to the incidence plane in the infrared range were used for structural characterization. The transmittance spectra of both chitin and chitosan films clearly show the fingerprint in the range of  $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  of the carbohydrate ring comprising the backbone of the polysaccharide chain. However, those fingerprint bands are almost absent in the  $R_p$  spectra indicating that the polymer chains lie predominately parallel to the substrate. Furthermore, AFM and optical microscopy images were recorded to observe the microstructure of the films, which had an important effect on the analysis of optical properties. In plane ( $n_{xy}$ ) and out of plane ( $n_z$ ) refractive index were determined by spectroscopic ellipsometry for chitosan thin films of low and medium molecular weight deposited by spin-coating method, observed that the in plane refractive index ( $n_{xy}$ ) value is greater than that outside the plane ( $n_z$ ), revealing that the films have uniaxial anisotropy.

## **DEDICATORIA**

### **A MIS PADRES Y HERMANOS**

Por haberme apoyado incondicionalmente en todas las metas que me he propuesto. Por su cariño y comprensión los cuales me dieron la fuerza necesaria para poder realizar este posgrado.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Dr. Arturo Mendoza Galván, por haberme aceptado como su estudiante en este proyecto y haberme guiado durante la realización del mismo. Por la paciencia y todo el apoyo brindado.

A los miembros del jurado, los doctores Sergio Joaquín Jiménez Sandoval y Gabriel Luna Bárcenas, por todas las observaciones y recomendaciones hechas a lo largo de este trabajo.

A la M. en C. Araceli Mauricio por todo el apoyo y amistad brindados, los cuales me ayudaron para poder realizar este trabajo satisfactoriamente.

Agradezco a CONACYT por la beca otorgada y sin la cual habría sido muy difícil haber realizado este proyecto de tesis.

Al programa de Maestría en Ciencias con especialidad en Materiales del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.

# CONTENIDO

<b>CONTENIDO</b> .....	<b>I</b>
LISTA DE TABLAS.....	III
LISTA DE FIGURAS.....	IV
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS</b> .....	<b>4</b>
2.1 QUITINA Y QUITOSANO.....	4
2.2 TRABAJOS PREVIOS.....	6
2.2.1 <i>Quitina</i> .....	6
2.2.2 <i>Quitosano</i> .....	7
2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....	9
2.3.1 <i>Modos normales de vibración</i> .....	10
2.3.2 <i>Espectrómetros de infrarrojo con transformada de Fourier</i> .....	14
2.3.3 <i>Métodos de reflectancia</i> .....	16
2.3.4 <i>Reflectancia especular</i> .....	16
2.4 ESPECTROSCOPIA ELIPSOMÉTRICA.....	16
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	22
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
<b>4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>23</b>
4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	23
4.1.1 <i>Materiales</i> .....	24
4.1.2 <i>Depósito por rotación</i> .....	25
4.1.2 <i>Depósito por inmersión</i> .....	28
4.1.3 <i>Tratamientos de neutralización y térmico de las muestras</i> .....	30
4.2 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	31
4.2.1 <i>Reflectancia UV-visible</i> .....	31
4.2.2 <i>Espectroscopía elipsométrica</i> .....	33
4.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA.....	37
4.3.1 <i>Espectroscopia de infrarrojo</i> .....	37
4.2.4 <i>Difracción de rayos X</i> .....	40
4.2.5 <i>Microscopía de fuerza atómica AFM y microscopía óptica</i> .....	41
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>42</b>
5.1 HOMOGENEIDAD DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS.....	42

5.2 ANÁLISIS DE ESPECTROS DE REFLECTANCIA: EFECTO DE LAS VARIABLES DE DEPÓSITO SOBRE EL ESPESOR E ÍNDICE DE REFRACCIÓN. ....	45
5.2.1 Quitosano. ....	45
5.2.2 Quitina. ....	50
5.2.3 Espesor de películas de quitosano de peso molecular bajo y medio. ...	56
5.2.4 Espesor de películas de quitina. ....	58
5.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL. ....	61
5.3.1 Quitina. ....	61
5.3.2 Quitosano. ....	65
5.3.3 Efecto de la temperatura y neutralización sobre películas de quitosano. ....	70
5.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD). ....	72
5.5 MORFOLOGÍA. ....	75
5.6 DETERMINACIÓN DE ANISOTROPÍA EN EL VISIBLE. ....	77
5.6.1 Quitosano. ....	78
5.6.2 Quitina. ....	84
5.7 GRADO DE DEPOLARIZACIÓN. ....	91
5.8 EVALUACIÓN DEL COLOR. ....	92
<b>6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS. ....</b>	<b>94</b>
6.1 CONCLUSIONES. ....	94
6.2 PERSPECTIVAS. ....	95
<b>7. BIBLIOGRAFÍA. ....</b>	<b>97</b>
APÉNDICE I. ELABORACIÓN DE SOLUCIONES DE QUITOSANO PARA EL DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS MEDIANTE EL MÉTODO DE ROTACIÓN. ....	102
APÉNDICE II. ELABORACIÓN DE SOLUCIONES DE QUITINA PARA EL DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS MEDIANTE EL MÉTODO DE INMERSIÓN. ....	107

## Lista de figuras.

<i>Figura 2.1. Modos de enlace de hidrogeno en la quitina <math>\alpha</math>: (a) enlace entre cadenas <math>C=O\cdots H-N</math>, y (b) enlace dentro de la cadena <math>C(3)O-H\cdots OC(5)</math>.</i> <sup>16</sup> .....	5
<i>Figura 2.2. (a) Arreglo empacado de quitosano (tendon) hidratado proyectado a lo largo del eje a; (b) a lo largo del eje c. los átomos rellenos corresponden a los átomos de nitrógeno. Todos los hidrógenos son omitidos, y los enlaces de hidrógeno se muestran con líneas punteadas. La letra w, denota el átomo de oxígeno de la molécula de agua.</i> <sup>18</sup> .....	6
<i>Figura 2.3. Cambio en el momento dipolar de una molécula diatómica heteronuclear.</i> .....	10
<i>Figura 2.4. Molécula de dióxido de carbono (lineal) y agua (no lineal).</i> .....	11
<i>Figura 2.5. Vibraciones de estiramiento y de doblamiento.</i> .....	12
<i>Figura 2.6. Estiramiento simétrico y asimétrico.</i> .....	12
<i>Figura 2.7. Tipos diferentes de doblamientos.</i> .....	13
<i>Figura 2.8. Modos de doblamiento fuera del plano y en el plano.</i> .....	13
<i>Figura 2.9. Componentes básicos de de espectrómetro FTIR.</i> .....	15
<i>Figura 2.10. Principio de medición de elipsometría.</i> .....	17
<i>Figura 2.11. Esquema general para el análisis de datos ópticos espectroscópicos.</i> .....	18
<i>Figura 4.1. Equipo de rotación: (a) Plato rotatorio y (b) Sistema electrónico de control.</i> .....	26
<i>Figura 4.2. Esquema del adelgazamiento de la película durante el depósito por rotación: (a) Flujo radial; (b) Evaporación.</i> .....	27
<i>Figura 4.3. Etapas del método de inmersión.</i> .....	29
<i>Figura 4.4. Equipo de inmersión.</i> .....	29
<i>Figura 4.5. Oblea con y sin tratamientos de neutralización y térmico para película de quitosano depositada por el método de rotación.</i> .....	31
<i>Figura 4.6. FilmTek<sup>TM</sup> 3000.</i> .....	32
<i>Figura 4.7. Componentes básicas para mediciones de reflexión transmisión.</i> .....	32
<i>Figura 4.8. Montaje óptico del elipsómetro espectroscópico con modulación de fase.</i> .....	33
<i>Figura 4.9. Elipsómetro Jobin Yvon-Uvisel DH10.</i> .....	34
<i>Figura 4.10. Estructura física de las muestras, modelo uniaxial.</i> .....	35
<i>Figura 4.11. (a) Equipo de infrarrojo FTIR Spectrum GX (Perkin Elmer) y (b) Accesorio de reflectancia especular VeeMAX<sup>TM</sup> II.</i> .....	38
<i>Figura 4.12. Mediciones de transmitancia a incidencia normal con luz polarizada <math>T_p</math> y <math>T_s</math>.</i> .....	39
<i>Figura 4.13. Mediciones de transmitancia a incidencia normal sin polarizador <math>T</math>.</i> .....	39
<i>Figura 4.14. Mediciones de reflectancia con polarización paralela al plano de incidencia <math>R_p</math>.</i> .....	40
<i>Figura 4.15. Equipo de difracción de rayos x (RIGAKU).</i> .....	40

<i>Figura 5.1. Fotografías de películas quitosano depositadas por rotación a 2000 rpm: (a) QSM 1.2 % (p/p)-3000rpm; (b) QSL 2 % (p/p)-3000rpm; (c) QSM 2 % (p/p)-2000rpm.</i>	43
<i>Figura 5.2 Espectros de reflectancia UV-visible correspondientes a las zonas marcadas en la Fig. 5.1: (a) QSL 2 % (p/p)-3000rpm; (b) QSM 1.2 % (p/p)-1000rpm; (c) QSM 1.2 % (p/p)-3000rpm.</i>	44
<i>Figura 5.3. Espectros de reflectancia a incidencia normal UV-visible de películas de quitosano de peso molecular medio (QSM) depositadas por rotación: (a) concentración de 1.2 % (p/p) entre 700 y 4000 rpm con; (b) concentración de 1.6 % (p/p) entre 1500 y 3500 rpm con.</i>	46
<i>Figura 5.4. Índices de refracción de películas de QSM 1.2 % (p/p) y QSM 1.6 % (p/p), depositadas por el método de rotación.</i>	47
<i>Figura 5.5. Espectros de reflectancia a incidencia normal UV-visible de películas de QSL y QSM depositadas por el método de rotación con concentración de 2 % (p/p): (a) QSL entre 1000 y 3000 rpm; (b) entre 2000 y 4000 rpm.</i>	48
<i>Figura 5.6. Índices de refracción de las películas de QSL-línea sólida y QSM-línea punteada depositadas por el método de rotación, ambas de 2 % (p/p) de concentración de la solución precursora.</i>	49
<i>Figura 5.7. Espectros de reflectancia a incidencia normal UV-visible de películas de QT depositadas por el método de rotación: (a) entre 300 y 1100 rpm con una solución al 0.3 % (p/p); (b) entre 500 y 1300 rpm con una solución al 0.5 % (p/p).</i>	50
<i>Figura 5.8. Índices de refracción de las películas de QT 0.3 y 0.5 % (p/p) depositadas por el método de rotación.</i>	51
<i>Figura 5.9. Espectros de reflectancia a incidencia normal UV-visibles de películas de quitina de 0.3 % y 0.5 % (p/p) depositadas por inmersión con velocidades de retiro entre 5 y 30 cm/min.</i>	52
<i>Figura 5.10. Índices de refracción de películas de quitina de 0.3 y 0.5 % (p/p) depositadas por inmersión.</i>	53
<i>Figura 5.11. Espectros de reflectancia a incidencia normal UV-visible de películas de QT 0.5 % (p/p) depositadas por el método de inmersión.</i>	54
<i>Figura 5.12. Índices de refracción de las películas de QT 0.5 % (p/p) depositadas por el método de inmersión.</i>	55
<i>Figura 5.13. Dependencia del espesor con la concentración y la velocidad de giro para películas de QSM de 1.2, 1.6 y 2% (p/p) y de QSL 2 % (p/p).</i>	57
<i>Figura 5.14. Dependencia del espesor con la velocidad de giro para películas de quitina de 0.3 y 0.5 % (p/p).</i>	58
<i>Figura 5.15. Dependencia del espesor con la velocidad de retiro para películas de QT 0.3 y 0.5 % (p/p).</i>	59
<i>Figura 5.16. Dependencia del espesor con el número de inmersiones para películas de QT 0.5 % (p/p).</i>	60
<i>Figura 5.17. Correlación entre los valores de espesor determinados con los software utilizados: y- Film Wizard<sup>FM</sup> SCI, Inc. X- DeltaPsi<sup>®</sup> 2.</i>	61
<i>Figura 5.18. Espectro de transmitancia (T) en el medio infrarrojo (MIR) de la quitina.</i>	62

<i>Figura 5.19. Espectros de reflectancia con polarización paralela al plano de incidencia (<math>R_p</math>) y transmitancia (<math>T</math>) en el medio infrarrojo (MIR), para la película QT 0.5 % (p/p) 5 inm.</i>	64
<i>Figura 5.20. Espectro de transmitancia (<math>T</math>) en el medio infrarrojo (MIR) de quitosano de peso molecular bajo y medio.</i>	66
<i>Figura 5.21. Espectros de reflectancia con polarización paralela al plano de incidencia (<math>R_p</math>) y transmitancia (<math>T</math>) en el medio infrarrojo (MIR), para la película QSM 2 % (p/p) 3000 rpm.</i>	67
<i>Figura 5.22. Espectros de reflectancia con polarización paralela al plano de incidencia (<math>R_p</math>) y transmitancia (<math>T</math>) en el medio infrarrojo (MIR), para la película QSL 2 % (p/p) 1500 rpm.</i>	69
<i>Figura 5.23. Efecto de la temperatura sobre las películas de quitosano.</i>	70
<i>Figura 5.24. Efecto del tratamiento de neutralización de las películas de quitosano.</i>	71
<i>Figura 5.25. Efecto del tratamiento de neutralización y de la temperatura sobre las películas de quitosano.</i>	72
<i>Figura 5.26. Difractogramas de la materia prima: (a) quitina y (b) quitosano de peso molecular bajo y medio (QSL y QSM).</i>	73
<i>Figura 5.27. Difractogramas de películas de quitosano de peso molecular medio (QSM) depositadas por el de rotación.</i>	74
<i>Figura 5.28. Difractogramas de películas de quitina (QT) depositadas por rotación e inmersión.</i>	74
<i>Figura 5.29. Imagen de AFM en modo Tapping medidas en zonas de 1 y 3 <math>\mu\text{m}</math>: (a) y (b) QSM 1.2 % (p/p) 700 rpm; (c) y (d) QT 0.5% (p/p) 1 inm.</i>	75
<i>Figura 5.30. Imágenes obtenidas con el microscopio óptico de las películas de quitina: (a) y (b) QT 0.3 % (p/p) depositada a 300 y 1100 rpm, respectivamente; (c) y (d) QT 0.5 % (p/p) con 1 y 4 inmersiones, respectivamente.</i>	77
<i>Figura 5.31. Espectros de elipsometría de <math>\Delta</math> y <math>\Psi</math> experimentales y mejor ajuste de películas de QSM depositadas por el método de rotación: (a) y (b) entre 700 y 4000 rpm con una solución al 1.2 % (p/p); (c) y (d) entre 1500 y 3500 rpm con una solución al 1.6 % (p/p).</i>	78
<i>Figura 5.32. Índices de refracción de películas de quitosano depositadas por el rotación: (a) QSM 1.2 % (p/p); (b) QSM 1.6 % (p/p).</i>	80
<i>Figura 5.33. Espectros de elipsometría de <math>\Delta</math> y <math>\Psi</math> experimentales y mejor ajuste de películas de QSL y QSM con una concentración de 2 % (p/p) en solución depositadas por rotación: (a) y (b) entre 1000 y 3000 rpm; (c) y (d) entre 2000 y 4000 rpm.</i>	81
<i>Figura 5.34. Índices de refracción de películas depositadas por rotación: (a) QSL 2 % (p/p); (b) QSM 2 % (p/p).</i>	82
<i>Figura 5.35. Espectros de elipsometría de <math>\Delta</math> y <math>\Psi</math> experimentales y mejor ajuste de películas de quitina depositadas por rotación: (a) y (b) QT 0.3 % (p/p) entre 300 y 700 rpm; (c) y (d) QT 0.5 % (p/p) entre 700 y 1000 rpm.</i>	84
<i>Figura 5.36. Índices de refracción de películas de quitina depositadas por rotación: (a) QT 0.3 % (p/p) entre 300 y 700 rpm; (b) QT 0.5 % (p/p) entre 700 y 1000 rpm.</i>	86

<i>Figura 5.37. Espectros de elipsometría de <math>\Delta</math> y <math>\Psi</math> experimentales y mejor ajuste de películas de quitina depositadas por inmersión: QT 0.3 % y 0.5 % (p/p) entre 5 y 30 cm/min. ....</i>	87
<i>Figura 5.38. Índices de refracción de películas de quitina depositadas por rotación: (a) QT 0.3 % (p/p) entre 300 y 700 rpm; (b) QT 0.5 % (p/p) entre 700 y 1000 rpm. ....</i>	88
<i>Figura 5.39. Espectros de elipsometría de <math>\Delta</math> y <math>\Psi</math> experimentales y mejor ajuste de películas de QT 0.5 % (p/p) depositadas por el inmersión a una velocidad de retiro de 30 cm/min. ....</i>	89
<i>Figura 5.40. Índices de refracción de películas de quitina con diferente número de inmersiones. ....</i>	90
<i>Figura 5.41. Porcentaje de depolarización de las películas: (a) QSL depositado por rotación; (b) QSM depositado por rotación; (c) QT depositada por inmersión; y (d) QT depositada por rotación. ....</i>	92
<i>Figura 5. 42. (a) Valores de L contra velocidad de giro y (b) valores de <math>a^*</math> contra <math>b^*</math>, para películas de quitina y quitosano depositadas por rotación. ....</i>	93

# **CAPÍTULO I**

# 1. INTRODUCCIÓN.

Como resultado de millones de años de evolución, muchas especies de arañas, escarabajos, mariposas, crustáceos y animales en general, exhiben atractivos y brillantes colores, los cuales han llamado la atención de los científicos desde hace mucho tiempo. Este tipo de coloración ha sido nombrado "coloración estructural", ya que involucra la reflexión selectiva de la luz incidente por la naturaleza física de una estructura. Aunque los efectos de color en ocasiones parecen considerablemente más brillantes que aquellos originados por pigmentos, los colores estructurales a menudo son resultado de materiales completamente transparentes, tal es el caso de la quitina, considerada como el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza.

El estudio del color estructural tiene una larga historia. Probablemente la descripción científica más antigua del color estructural fue aquella escrita en *Micrographia* por Hooke en 1665. Él investigó las plumas brillantes del ganso y el pato usando un microscopio, encontrando que sus colores fueron destruidos por una gota de agua. Sin embargo, hasta finales del siglo XIX los pigmentos eran considerados como la causa principal de los colores en los animales. Estudios detallados del color estructural comenzaron exactamente con Anderson y Richards (1942) después de la invención del microscopio electrónico.

Hoy en día, la mayoría de los colores estructurales en la naturaleza se considera que son originados por los siguientes cinco procesos ópticos fundamentales y sus combinaciones: 1) interferencia de película delgada, 2) interferencia multicapas, 3) rejillas de difracción, 4) cristales fotónicos, y 5) dispersión de luz. Estos procesos han sido explicados con menor o mayor detalle por algunos autores.<sup>1-4</sup>

Sin embargo, la idea de crear artificialmente estos sistemas ha sido más reciente y debido a que sus posibles aplicaciones han avanzado rápidamente en muchos campos relacionados con la apariencia visual, tales como la pintura, la industria textil, cosméticos. Otra área de interés es en el tratamiento de aguas residuales, siendo estos sistemas importantes en la detección de metales pesados.<sup>5</sup>

En particular, la interferencia multicapas consiste en un sistema de películas delgadas de espesor ( $d$ ) con índices de refracción ( $n$ ) bajo y alto que se alternan, la interferencia constructiva de las ondas reflejadas es la que origina la fuerte reflexión. Los sistemas multicapas están presentes en la naturaleza como parte de la biodiversidad en los animales, en tan variadas especies como artrópodos, aves y hasta peces y crustáceos, formando parte de sus alas, plumas o escamas, según se ha reportado en algunos estudios.<sup>1-4,6-12</sup> Algunos escarabajos presentan un sistema multicapas, que consiste en un arreglo helicoidal de las capas, en el que las cadenas de quitina se encuentran orientadas en una dirección preferencial en el plano en cada capa.

Siendo la quitina el material base en los sistemas naturales que presentan color estructural, resulta de interés el estudio de sus propiedades en la forma de películas delgadas. Así también, el quitosano, la forma desacetilada de la quitina, representa otra opción para investigar diferencias y similitudes entre estos dos materiales.

Controlando el espesor, es posible obtener películas delgadas que tengan colores bien definidos. En el presente trabajo se planteó determinar los parámetros de depósito para obtener películas homogéneas de quitina y quitosano, además de analizar el efecto que tienen los parámetros de depósito en el ordenamiento de las cadenas poliméricas. Por otra parte, es importante tener en cuenta que la humedad y la temperatura juegan un papel

importante en las propiedades de las películas, produciendo expansión y compresión, respectivamente.<sup>13-15</sup>

Esta tesis está organizada de la siguiente manera, en el Capítulo 2 se presentan los Antecedentes y Fundamentos que dan la motivación y el sustento para abordar los Objetivos planteados en el Capítulo 3. El Capítulo 4 describe el procedimiento empleado en la elaboración de las películas así como las técnicas de caracterización empleadas. En el Capítulo 5 se presentan los resultados y discusión de la caracterización óptica, estructural y morfológica de las películas objeto de estudio en esta tesis. Por último, en el Capítulo 6 se presenta las conclusiones y perspectivas derivadas de este trabajo.

# CAPÍTULO II

## 2. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS.

En este capítulo se describen las características principales de los materiales objeto de estudio. Así también un resumen de los trabajos que se han realizado en torno a este tema. Además, se presentan los fundamentos de las técnicas de caracterización.

### 2.1 QUITINA Y QUITOSANO.

Los biopolímeros utilizados para la elaboración de las películas fueron quitina y quitosano. La quitina se considera como el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa y se encuentra como componente principal de los caparazones de crustáceos como camarones, cangrejos y langostas, así como en el exoesqueleto de algunos insectos. Sin embargo, su utilización está limitada debido a su insolubilidad en solventes comerciales.

Dependiendo de la fuente de extracción, la quitina puede encontrarse en dos formas,  $\alpha$  y  $\beta$ , puede existir en otra forma llamada  $\gamma$  que es una combinación de las estructuras  $\alpha$  y  $\beta$ . Las diferencias entre los polimorfos de quitina se debe al arreglo de las cadenas en las regiones cristalinas: la quitina  $\alpha$  tiene una estructura de cadenas antiparalelas, la quitina  $\beta$  tiene una estructura de cadenas paralelas con enlaces de hidrógeno entre capas y la quitina  $\gamma$  tiene ambas estructuras, paralela y antiparalela.

Las cadenas de quitina  $\alpha$ , forman cristales ortorrómbicos con parámetros de red  $a= 0.474$  nm  $b= 1.886$  nm y  $c= 1.032$  nm.<sup>16,17</sup> Las cadenas forman capas ligadas por enlaces de hidrógeno entre los grupos  $C=O\cdots H-N$ , dichos enlaces son aproximadamente paralelos al eje  $a$ , Figura 2.1 (a), y cada cadena es estabilizada por un enlace de hidrogeno dentro de la misma cadena entre  $C(3)O-H\cdots OC(5)$ , Figura 2.1 (b).

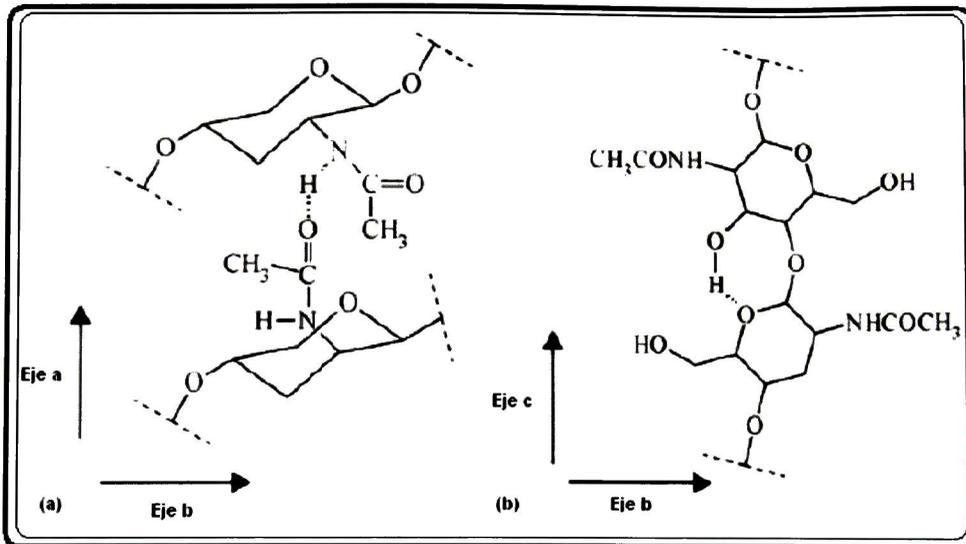


Figura 2.1. Modos de enlace de hidrogeno en la quitina  $\alpha$ : (a) enlace entre cadenas  $C=O \cdots H-N$ , y (b) enlace dentro de la cadena  $C(3)O-H \cdots OC(5)$ .<sup>16</sup>

Por otra parte, el quitosano se obtiene a partir de la N-Desacetilación de la quitina. A diferencia de la quitina, el quitosano es fácilmente soluble en soluciones acuosas de muchos ácidos orgánicos e inorgánicos. Además, la reactividad química y bioquímica del quitosano es superior a la de la quitina ya que el quitosano tiene grupos amino primarios distribuidos regularmente en la cadena.

El quitosano, es un polímero semicristalino en el estado sólido, que forma cristales ortorrómbicos con parámetros de red  $a= 0.895$ ,  $b= 1.697$  y  $c= 1.034$ . Como se muestra en la Figura 2.2 cada cadena de quitosano toma una forma de hélice doble extendida, en otras palabras, una estructura de zig-zag. Las cadenas de quitosano se encuentran paralelas al eje  $c$  en el cristal, empaçadas en un arreglo de cadenas antiparalelas, Figura 2.2 (a). A lo largo del eje  $b$ , las cadenas orientadas hacia arriba y hacia abajo están unidas por enlaces de hidrógeno que forman una estructura en forma de plano, estos planos están apilados a lo largo del eje  $a$ , Figura 2.2 (b). Hay moléculas de agua presentes entre las capas y estabilizan esta estructura

crystalina. Dado que el cristal incluye moléculas de agua, se tiene un cristal hidratado.<sup>18</sup>

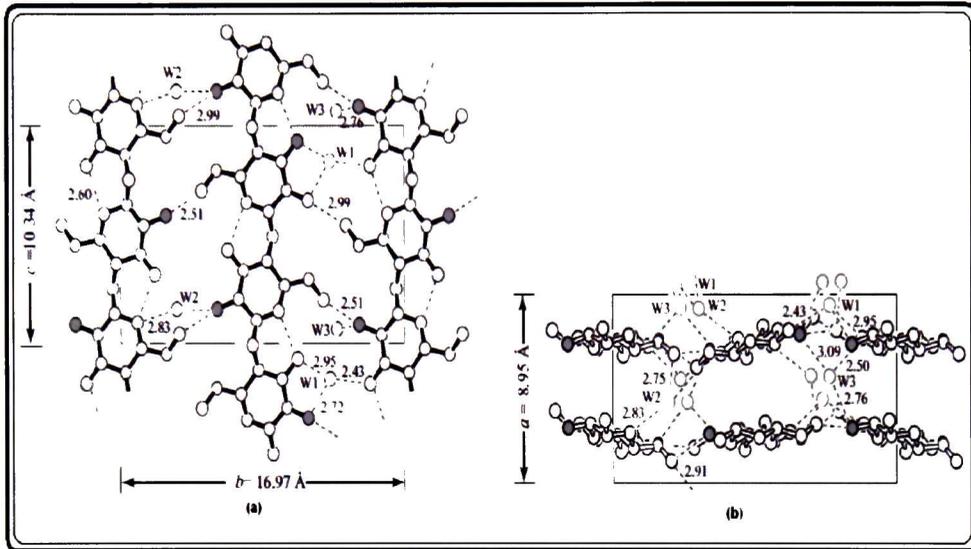


Figura 2.2. (a) Arreglo empacado de quitosano (tendon) hidratado proyectado a lo largo del eje  $a$ ; (b) a lo largo del eje  $c$ . los átomos rellenos corresponden a los átomos de nitrógeno. Todos los hidrógenos son omitidos, y los enlaces de hidrógeno se muestran con líneas punteadas. La letra  $w$ , denota el átomo de oxígeno de la molécula de agua.<sup>18</sup>

## 2.2 TRABAJOS PREVIOS.

### 2.2.1 Quitina.

Existen muy pocos reportes sobre películas de quitina, uno de ellos es el trabajo de Montiel, Z. et al.<sup>14,15</sup> (2006). Depositaron películas de poliestireno, quitosano y quitina sobre sustratos de silicio utilizando el método de inmersión. Reportando que este método es apropiado para obtener

películas delgadas con buenas características en cuanto a homogeneidad y adherencia en un amplio intervalo de espesores. También reportan que el espesor de las películas de quitina y quitosano decrece al aumentar la temperatura, además de que la presencia de humedad en las películas de quitina y quitosano produce un fuerte efecto en su expansión térmica.

En 2003 Nge et al.<sup>19</sup> estudiaron el efecto que tiene un campo magnético aplicado a un compuesto basado en quitina. El compuesto cristal líquido LC quitina/ácido poliacrílico (55:45) muestra brillo en un ángulo de 45° y oscuridad a 0 y 90°, ángulos medidos entre la dirección del campo magnético y el plano de polarización del polarímetro. Se observó una orientación preferencial de la textura óptica que fue perpendicular a la dirección del campo magnético aplicado. Por lo tanto, este compuesto basado en quitina presenta una anisotropía óptica.

Extendiendo el trabajo anterior, Nge et al.<sup>20</sup> reportaron que existe un alineamiento o anisotropía óptica en la mezcla LC quitina/ácido poliacrílico. Esta anisotropía se presenta como una alineación molecular a lo largo de un eje, que fue determinada por un estudio de FTIR. Los autores concluyen entre otras cosas, que la composición que presenta una mayor orientación óptica es la razón 55:45 para quitina/ ácido poliacrílico.

### **2.2.2 Quitosano.**

En 2003 Schauer et al.<sup>5</sup> publicaron un estudio sobre la posibilidad de utilizar películas de quitosano y poli(alilamina) para la detección de iones metálicos midiendo el cambio de color en la película después de la exposición. Para el análisis de la interacción de iones metálicos con las películas, el máximo de reflectancia se utilizó para correlacionar el cambio en el color y los datos de elipsometría se utilizaron para medir la variación del espesor. Concluyeron que el cambio de color puede no deberse solamente a

las interacciones de los iones metálicos con la película sino que puede haber un efecto de la hinchazón o reducción de ésta. Además, la agregación de los metales sobre la superficie de la película puede cambiar el índice de refracción de la película lo que afectaría a las mediciones de elipsometría.

En 2005 Nosal et al.<sup>21</sup> investigaron las propiedades ópticas en el intervalo espectral UV-visible-Infrarrojo de películas de quitosano depositadas por spin-casting con espesores de 293 y 323 nm. Mediante elipsometría determinaron las constantes ópticas en el plano y fuera del plano para las regiones donde las películas presentan absorción (UV) y donde son transparentes (visible-cercano infrarrojo) y observaron diferencia en los índices de refracción siendo  $n_{\text{plano}} > n_{\text{fuera del plano}}$ . También determinaron las constantes ópticas en el intervalo espectral de 750 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  y de especial interés fue encontrar el pico a los 1150  $\text{cm}^{-1}$  para el plano y la ausencia de este fuera del plano, demostrando que existe un alineamiento predominantemente en el plano de las cadenas poliméricas. De este trabajo concluyeron que las películas de quitosano depositadas por el método de spin-casting presentan anisotropía en todo el intervalo espectral del ultravioleta hasta el infrarrojo. Sin embargo, reportan valores para la figura de merito entre 20 y 25 los cuales son muy elevados, además no dejan claro algunos detalles de los ajuste realizados para algunas de las bandas de los espectros.

Extendiendo el trabajo anterior Nosal et al.<sup>22</sup> reportaron que existe anisotropía uniaxial en películas de quitosano depositadas por spin casting. Mediante elipsometría determinaron la respuesta dieléctrica en la región del infrarrojo de 750 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Observaron que los enlaces OH y NH se encuentran preferentemente orientados en el plano. El doblamiento del C-N-H a 1660  $\text{cm}^{-1}$  solo se detecta en dirección fuera del plano y el enlace C-O a 1160  $\text{cm}^{-1}$  en el plano, esto indica que las cadenas del quitosano se encuentran en el plano debido al proceso de spin casting. El pico centrado en 1050  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C-C de la cadena mostró una

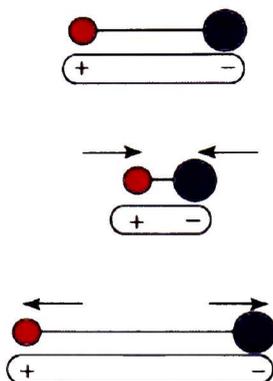
orientación preferencia en el plano, apoyando la hipótesis del ordenamiento de las cadenas en el plano.

En un estudio por Murray et al.<sup>13</sup> en 2006 fueron publicados el efecto que tienen los cambios en humedad relativa y la temperatura sobre películas ultradelgadas de quitosano con espesores entre 20 y 200 nm. Los resultados de este estudio, muestran que hay una disminución en el espesor a medida que aumenta la temperatura y un incremento en el índice de refracción, pero también se reporta un incremento en el espesor de las películas conforme aumenta la humedad relativa. También se muestra que las películas presentan una pequeña cantidad de agua que proviene de la técnica de depósito, sugieren que el calentamiento de las películas origina que se libere irreversiblemente el agua que se encuentra atrapada, posiblemente debido a un cambio químico en la red del quitosano que aumenta su estabilidad con respecto a cambios en la humedad relativa.

Con el objetivo de poder crear una película con color estructural en 2008 McIlwee<sup>23</sup> reporto un estudio del efecto que causa, en la dispersión de la luz, la introducción de huecos por medio de partículas en películas de quitosano. En este estudio se realizaron películas introduciendo diversos materiales para generar los huecos. Sin obtener resultados exitosos.

### **2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.**

Para que una molécula muestre absorción en el infrarrojo debe poseer una característica específica, un momento dipolar eléctrico de la molécula debe cambiar durante la vibración, Figura 2.3. Esta es la *regla de selección* para la espectroscopia infrarroja.



*Figura 2.3. Cambio en el momento dipolar de una molécula diatómica heteronuclear.*

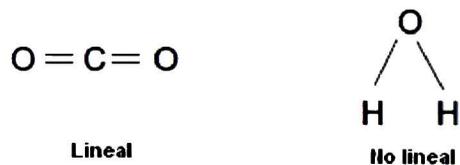
El momento dipolar de una molécula cambia con la expansión o contracción de los enlaces. En comparación, un ejemplo de una molécula inactiva en infrarrojo es una molécula diatómica homonuclear debido a que su momento dipolar es cero, no importa que tan largo sea el enlace. El entendimiento de la simetría molecular y la teoría de grupos son importantes al momento inicial de asignar las bandas del infrarrojo.

### **2.3.1 Modos normales de vibración.**

La interacción de la radiación infrarroja con la materia puede ser entendida en términos de cambios en los dipolos moleculares asociados con las vibraciones y las rotaciones. Con el fin de ejemplificar un modelo básico, en la aproximación armónica una molécula puede ser considerada como un sistema de masas unidas por enlaces con propiedades similares a un resorte. Tomando primero el caso simple de moléculas diatómicas, tales moléculas tienen tres grados de libertad de traslación y dos grados de libertad de rotación.

Los átomos en las moléculas también se puede mover en relación con otros, es decir, las longitudes de enlace puede variar o un átomo puede

moveirse fuera de su plano actual. Esta es una descripción de movimientos de estiramiento y doblamiento que se conocen colectivamente como las *vibraciones*. Para una molécula diatómica, sólo es posible una vibración que corresponde al estiramiento y la compresión de los enlaces. Esto representa un grado de libertad vibracional. Las moléculas poliatómicas, que contienen  $N$  átomos pueden tener  $3N$  grados de libertad. Para el caso de moléculas triatómicas, se distinguen dos grupos de moléculas triatómicas, lineales y no lineales. Dos ejemplos simples de moléculas triatómicas lineales y no lineales están representados por el  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, Figura 2.4.



*Figura 2.4. Molécula de dióxido de carbono (lineal) y agua (no lineal).*

Ambas  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  tiene tres grados de libertad traslacional. El agua tiene tres grados de libertad de rotación, pero la molécula lineal del dióxido de carbono sólo tiene dos, ya que la energía que está involucrada en la rotación alrededor del eje  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  no es detectable. Restando esta de  $3N$ , hay  $3N-5$  grados de libertad para el  $\text{CO}_2$  (o cualquier molécula lineal) y  $3N-6$  para el agua (o cualquier molécula no-lineal).  $N$  en los dos ejemplos es de tres, y así de  $\text{CO}_2$  tiene cuatro modos de vibración y el agua tiene tres.

Considerando que una molécula diatómica tiene sólo un modo de vibración que corresponde a un movimiento de estiramiento, una molécula triatómica no lineal del tipo B-A-B tiene tres modos, dos de los cuales corresponden a movimientos de estiramiento, y el otro corresponde a un movimiento de doblamiento. Un tipo de molecular triatómica lineal tiene cuatro modos, dos de los cuales tienen la misma frecuencia, y se dice que son degenerados.

Las vibraciones pueden implicar un cambio en longitud de enlace (estiramiento) o en el ángulo de enlace (doblamiento), Figura 2.5.

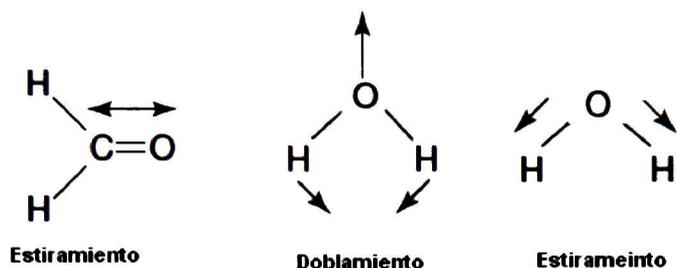


Figura 2.5. Vibraciones de estiramiento y de doblamiento.

Algunos enlaces pueden estirarse en fase (estiramiento simétrico) o fuera de fase (estiramiento asimétrico), Figura 2.6. Si una molécula tiene átomos terminales diferentes, tales como HCN, ClCN o ONCl, entonces los dos modos de estiramiento, simétrico y asimétrico no son enlaces similares, y tienen diferentes proporciones de los movimientos de estiramiento de cada grupo. En otras palabras, la magnitud del acoplamiento puede variar.



Figura 2.6. Estiramiento simétrico y asimétrico.

Las vibraciones de doblamiento también contribuyen en los espectros de infrarrojo. Por ejemplo, consideramos que un plano corta a la molécula H-C-H a través de los átomos de hidrógeno y el átomo de carbono. Los átomos de hidrógeno se pueden mover en la misma dirección o en direcciones opuestas en este plano, aquí el plano de la página.

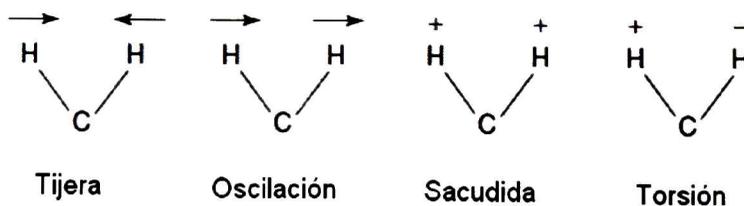


Figura 2.7. Tipos diferentes de doblamientos.

Para moléculas más complejas, el análisis se simplifica ya que los átomos de hidrógeno se pueden considerar de forma aislada, debido a que usualmente están asociados a la parte más grande de la molécula, y por lo tanto, las partes más rígidas de la molécula. Esto da como resultado vibraciones de doblamiento en el plano y fuera del plano.

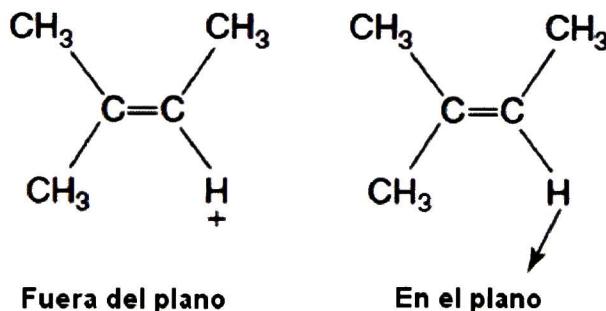


Figura 2.8. Modos de doblamiento fuera del plano y en el plano.

Como ya se mencionó, para que una vibración de lugar a la absorción de radiación infrarroja, debe provocar un cambio en el momento dipolar de la molécula. Cuanto mayor sea este cambio, entonces la banda de absorción será más intensa. Debido a la diferencia de electronegatividad entre el carbono y el oxígeno, el grupo carbonilo está permanentemente polarizado. El estiramiento de este enlace incrementará el momento dipolar y, por tanto, el estiramiento del C=O es una absorción intensa.

Las moléculas simétricas tendrán menos vibraciones activas en el infrarrojo que las moléculas asimétricas. Esto lleva a la conclusión de que las vibraciones simétricas en general serán más débiles que las vibraciones

asimétricas, ya que las primeras no darán lugar a un cambio del momento dipolar. De ello se deduce que el doblamiento o estiramiento de los enlaces que involucren átomos en grupos muy separados de la tabla periódica se producirán bandas intensas. Las vibraciones de enlaces como C-C o N=N darán bandas débiles. De nuevo, esto se debe a la pequeña variación de momento dipolar asociada con sus vibraciones.

Habrá muchas vibraciones diferentes, incluso para moléculas relativamente sencillas. La complejidad de un espectro infrarrojo surge del acoplamiento de las vibraciones en una gran parte de o en toda la molécula. Tales vibraciones se denominan vibraciones del esqueleto. Las bandas asociadas a las vibraciones del esqueleto conforman un patrón o huella digital de la molécula en su conjunto, en lugar de un grupo específico dentro de la molécula.

### **2.3.2 Espectrómetros de infrarrojo con transformada de Fourier.**

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica experimental versátil y es relativamente fácil de obtener espectros de las muestras en solución o en los estados líquido, sólido o gaseoso. La espectroscopia de infrarrojo se utiliza no solo en la llamada absorción de infrarrojo, sino que también puede utilizarse en los métodos de reflectancia, tales como la reflectancia total atenuada, reflectancia difusa y especular, así como la espectroscopia fotoacústica. La espectroscopia infrarroja ha sido combinada con otras técnicas de análisis bien establecidas, como la cromatografía y análisis térmico.

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se basa en la interferencia de la radiación entre dos haces para producir un interferograma. Este último es una señal que se produce en función del

cambio de longitud del camino entre los dos haces. Los dos dominios de distancia y frecuencia son interconvertibles mediante la Transformada de Fourier.

Los componentes básicos de un espectrómetro FTIR se muestra esquemáticamente en la Figura 2.9. La radiación que emerge de la fuente pasa a través de un interferómetro hacia la muestra antes de llegar al detector. Tras la amplificación de la señal, en el que las contribuciones de alta frecuencia han sido eliminadas por un filtro, los datos se convierten a una forma digital mediante un convertidor de analógico-digital y se transfieren a la computadora para la transformación de Fourier.



Figura 2.9. Componentes básicos de de espectrómetro FTIR.

La salida del instrumento se conoce como *espectro*. La mayoría de los instrumentos comerciales presentan un espectro con el número de onda disminuyendo de izquierda a derecha. El espectro infrarrojo se puede dividir en tres regiones principales: Lejano infrarrojo ( $<400\text{ cm}^{-1}$ ), el medio infrarrojo ( $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ ) y el cercano infrarrojo ( $13000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ).

Muchas aplicaciones de infrarrojo emplean la región del medio infrarrojo, pero las regiones cercanas y lejanas del infrarrojo también proporcionan información importante sobre ciertos materiales. En general, hay menos bandas en la región de los  $4000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  región respecto a la comprendida entre  $1800\text{ y }400\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros pueden expresarse en absorbancia o transmitancia, tradicionalmente la transmisión se utiliza para la interpretación del espectro, mientras que la absorbancia se utiliza para trabajos cuantitativos.

### **2.3.3 Métodos de reflectancia.**

Las técnicas de reflectancia pueden ser utilizadas para las muestras que son difíciles de analizar por los métodos de transmisión convencional. Los métodos de reflectancia se pueden dividir en dos categorías. Las mediciones de reflectancia interior, se pueden hacer utilizando una celda de reflexión total atenuada en contacto con la muestra. Hay también una variedad de mediciones de reflectancia externa que implican un haz infrarrojo reflejado directamente en la superficie de la muestra.

### **2.3.4 Reflectancia especular.**

En la reflexión externa, la radiación incidente se centra en la muestra y dos formas de reflexión pueden ocurrir, especular y difusa. La reflectancia externa mide la radiación reflejada por una superficie. El material debe, por tanto, ser reflejante o estar sobre un soporte reflejante. Una aplicación particularmente adecuada para esta técnica es el estudio de superficies.

La reflectancia especular ocurre cuando el ángulo de la radiación reflejada es igual al ángulo de incidencia. La cantidad de luz reflejada depende del ángulo de incidencia, el índice de refracción, la rugosidad de la superficie y las propiedades de absorción de la muestra.<sup>24</sup>

## **2.4 ESPECTROSCOPIA ELIPSOMÉTRICA.**

Las propiedades ópticas de los materiales son de gran importancia desde el punto de vista fundamental y tecnológico. La elipsometría consiste en hacer incidir un haz de luz con polarización conocida sobre una muestra y medir el cambio en estado de polarización del haz reflejado, y de este cambio

determinar las constantes ópticas y el espesor de la película. La Figura 2.10 ilustra el principio de medición de la elipsometría.

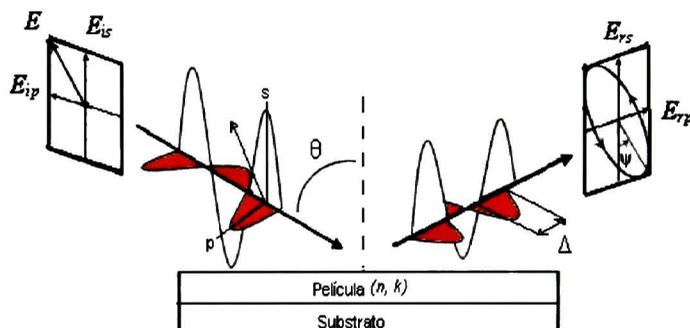


Figura 2.10. Principio de medición de elipsometría.

Los estados de polarización de la onda incidente y reflejada son descritos por las coordenadas  $p$  y  $s$ . La dirección  $s$ , se toma como perpendicular al plano de incidencia y la dirección  $p$  como paralela. Como se mostró en la Figura 2.10, la elipsometría mide los dos valores  $(\Psi, \Delta)$  que expresan la razón de amplitud y la diferencia de fase entre las polarizaciones  $p$  y  $s$ , respectivamente. Por lo tanto, la elipsometría mide la variación del haz reflejado con polarización  $p$  y  $s$  como un cambio en el estado de polarización. Dicho cambio queda expresado como:<sup>25</sup>

$$\rho \equiv \tan \psi \exp(i\Delta) \equiv \frac{r_p}{r_s} \equiv \frac{(E_{rp})}{(E_{ip})} / \frac{(E_{rs})}{(E_{is})}, \quad (3.1)$$

Las mediciones ópticas espectrales de reflectividad, transmitancia y elipsometría, no miden directamente constantes ópticas o grosores de películas. Las mediciones de reflexión y transmisión determinan la razón de la intensidad del haz reflejado  $R=I_R/I_0$  y transmitido  $T=I_T/I_0$  al incidente, respectivamente. Por su parte, la elipsometría determina el cambio en el estado de polarización del haz incidente al reflejarse en la muestra.

Para obtener información útil referente a la muestra, es necesario efectuar un análisis dependiente de un modelo de las cantidades medidas ( $\psi$ ,  $\Delta$ ,  $R$ ,  $T$ )\*. La Figura 2.11 muestra un diagrama del proceso a seguir para realizar el análisis de datos ópticos. Dicho proceso se describe a continuación.

\* El modelo se basa en las ecuaciones de Maxwell del electromagnetismo así como en la teoría cuántica de la interacción radiación-materia.

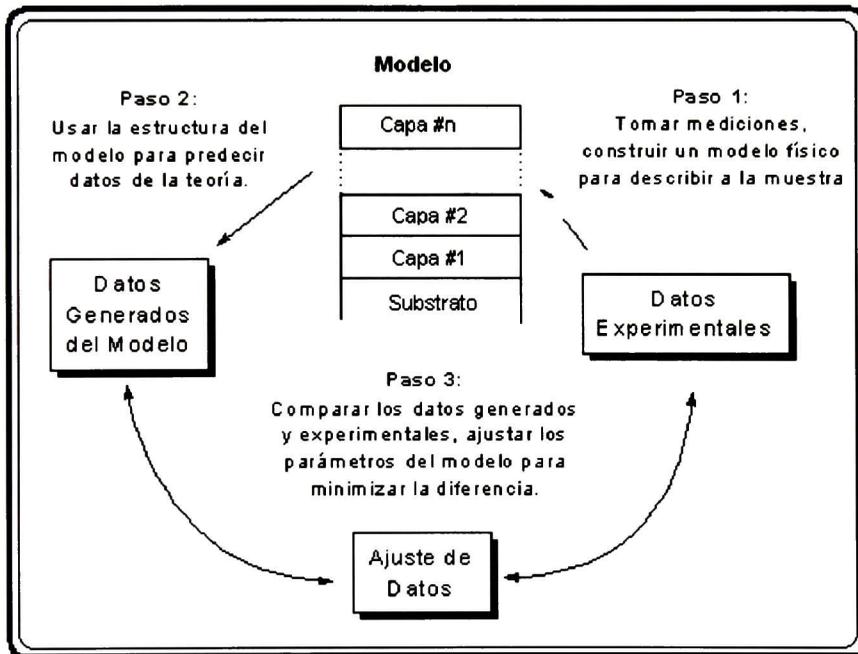


Figura 2.11. Esquema general para el análisis de datos ópticos espectroscópicos.

**Adquisición de datos:** Primero, se adquieren datos en el intervalo espectral y ángulos de incidencia deseados. Entonces se construye un modelo para la estructura óptica de la muestra. Por ejemplo, el modelo puede incluir un sustrato y una sola película sobre él, o un sustrato con rugosidad, o estructuras multicapas más complejas.

**Datos generados por el modelo:** Como segundo paso, se utilizan las ecuaciones de Fresnel correspondientes al modelo supuesto, para predecir

los datos esperados para las longitudes de onda y ángulos de incidencia escogidos, suponiendo valores para las constantes ópticas y grosores de los materiales involucrados.

En el caso de un sistema aire-película-substrato con interfaces planas, los coeficientes complejos de Fresnel para reflexión son,

$$r_{p,s} = \frac{r_{01(p,s)} + r_{12(p,s)}e^{i\beta}}{1 + r_{01(p,s)}r_{12(p,s)}e^{i\beta}}, \quad (3.2)$$

donde los subíndices  $p$  y  $s$  denotan polarización paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente;  $\beta = (4\pi d/\lambda) (N_f^2 - \text{sen}^2\phi)^{1/2}$  siendo  $d$  el grosor de la película y  $N_f$  su índice de refracción;  $r_{01(p,s)}$  y  $r_{12(p,s)}$  son los coeficientes complejos de reflexión para las interfaces aire-película y película-substrato, respectivamente, los cuales dependen de  $\phi$ ,  $N_f$  y  $N_s$  (índice de refracción del substrato). Puesto que para incidencia normal se tiene  $r_p = -r_s = r$  la reflectividad de este sistema es simplemente,  $R = |r|^2$ , para un substrato opaco. En el caso de sistemas de más de una película, es preferible utilizar la formulación matricial para los coeficientes de reflexión y transmisión.

Una vez seleccionada la estructura del modelo, se asignan valores para las constantes ópticas de los materiales involucrados, para lo cual se pueden utilizar los valores reportados en las tablas, o bien utilizar una relación de dispersión apropiada.

Si el material es transparente en el intervalo espectral escogido, se puede utilizar la expresión de Cauchy,

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (3.3)$$

donde  $A$ ,  $B$  y  $C$  son parámetros ajustables.

**Ajuste de datos:** La tercera parte del proceso es comparar los valores medidos con las predicciones del modelo basadas en las ecuaciones de Fresnel. El procedimiento de análisis usualmente se denomina ajuste de datos, ya que los parámetros ajustables del modelo se varían para encontrar el mejor ajuste de los datos generados a los datos experimentales reales. Los parámetros de ajuste a utilizar acordes al modelo seleccionado pueden ser: los grosores de las películas, los coeficientes de la relación de dispersión para sus constantes ópticas, fracciones de volumen, etc.

Existen diferentes algoritmos de ajuste siendo utilizado comúnmente el de Marquardt-Levemberg. En la actualidad existe software comercial (FilmWizard™ SCI, Inc.) para el análisis de datos ópticos, donde se incluyen diferentes algoritmos de ajuste. El objetivo es determinar rápidamente el modelo que exhibe la menor diferencia (mejor ajuste) entre los datos medidos y los calculados. La raíz del error cuadrático medio (RMSE) se utiliza para cuantificar la diferencia entre los datos experimentales y los predichos. Por ejemplo, para mediciones espectroscópicas con un elipsómetro de modulación de fase, el cual determina los valores de  $\psi$  y  $\Delta$ , el valor RMSE se calcula de,

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{j=1}^N \left[ (\psi_j^{Mod} - \psi_j^{Exp})^2 + (\Delta_j^{Mod} - \Delta_j^{Exp})^2 \right]}, \quad (3.4)$$

donde  $N$  es el número de longitudes de onda consideradas y  $M$  el número de parámetros utilizados en el modelo.

En el caso de mediciones de  $R&T$ , la bondad del ajuste se determina del RMSE de la expresión:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{j=1}^N \left[ (R_j^{Mod} - R_j^{Exp})^2 + (T_j^{Mod} - T_j^{Exp})^2 \right]}, \quad (3.5)$$

Típicamente, primero se supone el modelo más simple. Entonces, sucesivamente se prueban modelos más complejos, hasta obtener un excelente ajuste de datos. El modelo debe ser lo suficientemente complejo para modelar adecuadamente toda la estructura en los datos. Así mismo, debe haber información suficiente en los datos para determinar unívocamente todos los parámetros del modelo. Para ello, es conveniente realizar mediciones en un intervalo espectral amplio a diferentes ángulos de incidencia. Existe el riesgo de elaborar un modelo demasiado complejo de tal manera que algunos de los parámetros estén correlacionados, en cuyo caso se obtendrán soluciones múltiples con valores equivalentes del RMSE para diferentes ajustes. Sin embargo, incrementando el nivel de complejidad en el modelo se debe obtener un mejor ajuste, que disminuya significativamente el RMSE, de otro modo la complejidad no es necesaria. Generalmente, el modelo más simple que se ajuste a los datos es probablemente el mejor. De cualquier manera, al considerar datos adicionales y/o datos de diferentes muestras, es posible cambiar las firmas de sensibilidad de los parámetros, rompiendo así la correlación.<sup>26</sup>

# **CAPÍTULO**

## **III**

## 3. OBJETIVOS.

### 3.1 OBJETIVO GENERAL.

Determinar la estructura y propiedades ópticas de películas delgadas de quitina y quitosano.

### 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Determinar los parámetros de depósito (Velocidad de giro y retiro, concentración, etc.) para obtener películas homogéneas con espesores entre 50 y 300 nm.
- Determinar la dependencia del espesor con las diversas variables de depósito (velocidad de giro y retiro, concentración, viscosidad, etc.).
- Determinar los efectos del tratamiento de neutralización y térmico en la propiedades estructurales de las películas.
- Analizar el efecto de los parámetros de depósito sobre el ordenamiento de las cadenas poliméricas.
- Evaluar diversos parámetros ópticos ( $n_{xy}$ ,  $n_z$ ,  $n_R$ ) de las muestras preparadas incluyendo el color.

# **CAPÍTULO**

## **IV**

## **4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.**

En este capítulo se describe el procedimiento empleado en la preparación de las películas así como las técnicas de caracterización empleadas. Se explica la preparación de las soluciones de quitosano y de quitina así como el depósito de las películas por los métodos de rotación e inmersión, mas detalles se mencionan en los apéndices. Además, se explica los detalles técnicos de cómo fueron realizadas las mediciones para la caracterización de las muestras.

### **4. 1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.**

Para este trabajo se depositaron películas delgadas de quitosano de peso molecular bajo y medio por el método de rotación variando la concentración y la velocidad de giro. Las películas de quitina se obtuvieron por los métodos de rotación e inmersión variando la velocidad de giro, la concentración y el número de inmersiones.

El primer paso fue elaborar las soluciones de los polímeros. Se prepararon soluciones de quitosano de peso molecular medio (QSM) con concentraciones de 1.2, 1.6 y 2% (p/p) y de quitosano de peso molecular bajo (QSL) con concentración de 2% (p/p). El quitosano es soluble en condiciones acidas, en este trabajo se utilizó una solución de ácido acético 0.2 M como disolvente para ambos tipos de quitosano (QSM y QSL) y para todas las concentraciones.

La quitina es soluble sólo en algunos solventes específicos, se utilizó hexafluoroisopropanol (HFIP) como solvente. Se prepararon soluciones con concentraciones de 0.3 y 0.5% (p/p).

Una vez preparadas las soluciones se procedió con el depósito de las películas, las soluciones de quitosano se centrifugaron por una hora a 6000 rpm antes de utilizarse. Por último, se realizó la caracterización óptica, estructural y morfológica de las películas. En los apéndices I y II se proporcionan mas detalles acerca de la preparación de las soluciones y de los depósitos de las películas por ambos métodos.

#### 4.1.1 Materiales.

A continuación se describen las características de los materiales utilizados para elaborar las muestras de este trabajo:

##### *Polímeros:*

- Quitina de conchas de cangrejo ( $C_8H_{13}NO_5$ )<sub>n</sub>, (Sigma-Aldrich).
- Quitosano de bajo peso molecular ( $C_{12}H_{24}N_2O_9$ ), (Sigma-Aldrich), 75-85 % de desacetilación.
- Quitosano de medio peso molecular ( $C_{12}H_{24}N_2O_9$ ), (Sigma-Aldrich), 75-85 % de desacetilación.

##### *Disolventes:*

- 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol, 99+%. ( $C_3H_2F_6O$ ) p. eb. 57-60°C, densidad 1.617 g/cm<sup>3</sup> (Sigma-Aldrich).
- Solución 0.2 M de Ácido acético 100%. ( $CH_3COOH$ ) densidad 1.05 g/cm<sup>3</sup> (J.T.Baker).

### *Substratos:*

En un principio las muestras se depositaron en substratos de silicio (Si) de baja calidad hasta que se determinaron las condiciones adecuadas de depósito.

➤ Silicio (111), resistividad 3-8  $\Omega$  cm; Silicio (100), resistividad 5-8  $\Omega$  cm y Silicio (111), resistividad > 15  $\Omega$  cm.

Una vez que se encontró las condiciones adecuadas las películas se depositaron sobre substratos de mejor calidad.

➤ Obleas de Silicio (100), Tipo N, Dopadas con fósforo (P), resistividad: 20  $\Omega$  cm, ambas caras pulidas, adecuadas para mediciones de transmitancia en el infrarrojo.

➤ Obleas de Silicio (100), Tipo P, Dopadas con Boro (B), resistividad: 20  $\Omega$  cm, ambas caras pulidas, adecuadas para mediciones de transmitancia en el infrarrojo.

### **4.1.2 Depósito por rotación.**

La Figura 4.1. (a) muestra una imagen del equipo empleado, equipo de rotación WS-400 LITE SERIES SPIN PROCESSOR. Éste consiste de una cámara que cuenta con un plato rotatorio sobre el cual se coloca el substrato. Este último queda sujeto mediante una presión de vacío proporcionada por una bomba externa al equipo. Los parámetros de las rutinas de depósito (velocidad de giro ( $\omega$ ), tiempo de depósito ( $t$ ), índice de aceleración/desaceleración ACL, etc.) se ingresan a través de un control digital, Figura 4.1. (b).

Las velocidades de rotación pueden ir desde 2 hasta 30,000 rpm y el tiempo máximo para cada paso es 100 min con una resolución de 0.1 s por paso.

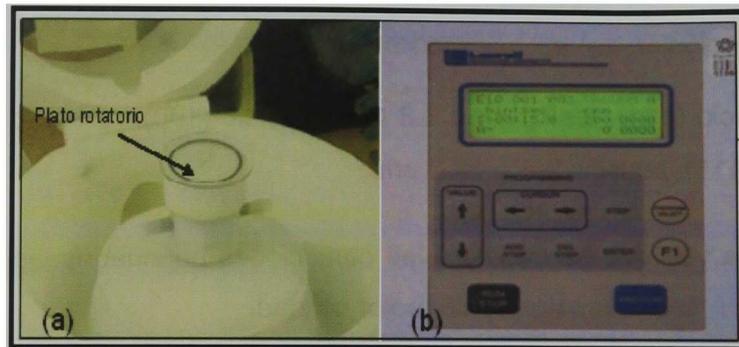


Figura 4.1. Equipo de rotación: (a) Plato rotatorio y (b) Sistema electrónico de control.

Una vez suministrada la solución sobre el centro del sustrato ( $r=0$ ) el adelgazamiento de la película se lleva a cabo mediante dos mecanismos ilustrados en la Figura 4.2: (a) adelgazamiento por el flujo radial de la solución (b) y por la evaporación del solvente. Durante la primera etapa, el adelgazamiento puede ser el resultado de ambos mecanismos, dependerá de la volatilidad del solvente empleado. A medida que el disolvente se pierde por la evaporación, la concentración de la solución aumenta y por lo tanto su viscosidad también se incrementa.<sup>27</sup>

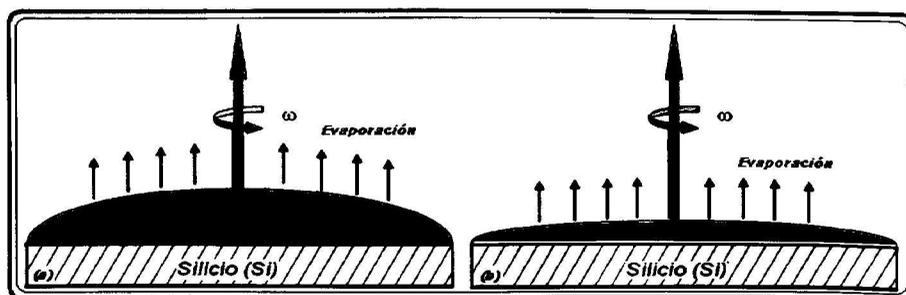


Figura 4.2. Esquema del adelgazamiento de la película durante el depósito por rotación: (a) Flujo radial; (b) Evaporación.

Una vez que la solución se ha adelgazado se alcanzará un punto en el que su propia viscosidad no le permite seguir fluyendo en forma radial y entonces el adelgazamiento será solo por la evaporación del solvente remanente en la solución.

El depósito de las películas puede llevarse a cabo suministrando la solución con el plato rotatorio estático ( $\omega=0$ ) (que fue el caso de las películas de quitosano) o bien en rotación ( $\omega\neq 0$ ) (que fue el caso de las películas de quitina). El motivo de que esté o no en movimiento el plato rotatorio, es debido a la naturaleza del solvente. Se observó que al agregar la solución de quitina sobre el plato rotatorio en reposo ( $\omega=0$ ) se comenzó a evaporar el solvente (HFIP) ocasionando inhomogeneidad en las películas. El tiempo de depósito fue otro parámetro importante tomado en cuenta el depósito de las películas, se determinó que 10 minutos de depósito fue el tiempo óptimo para las películas de quitosano y 4 minutos para las películas de quitina. Se observó que para tiempos menores las películas presentaron menor homogeneidad.

Una vez terminado el depósito de la película, ésta se coloca en una caja de Petri con su respectiva etiqueta de identificación. La relación y condiciones de depósito de este método se especifican en la Tabla 4.1.

*Tabla 4.1. Relación de muestras depositadas por el método de rotación para los distintos materiales utilizados, donde ( $\omega$ ) es la velocidad de giro y ( $t$ ) el tiempo de depósito.*

Muestra	Concentración % peso/peso (p/p)	Velocidad de giro $\omega$ (rpm)	Tiempo $t$ (min)
QSM 1.2 % (p/p)	1.2	700, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500 y 4000	10
QSM 1.6 % (p/p)	1.6	1500, 2500 y 3500	10
QSM 2 % (p/p)	2	1900, 2000, 2500, 2800, 3000,	10

		3500, 3600 y 4000	
QSL 2 % (p/p)	2	1300, 1500, 1700, 2000 y 3000	10
QT 0.3 % (p/p)	0.3	300, 500 y 700	4
QT 0.5 % (p/p)	0.5	700, 900 y 1000	4

Este método de depósito resultó sencillo y rápido en la elaboración de las películas. Se logró tener buen control de las principales variables involucradas en el depósito de las soluciones, velocidad de giro y tiempo de depósito. Debido a que el equipo de depósito cuenta con un sistema de control de velocidad de giro se lograron obtener muestras en un amplio intervalo de espesores.

#### 4.1.2 Depósito por inmersión.

Este método de depósito consiste de 5 etapas: inmersión, retiro, depósito, drenado y evaporación, Figura 4.3.<sup>28</sup> Algunas de estas etapas se llevan a cabo simultáneamente dependiendo de las características del solvente. Por ejemplo, la etapa del retiro generalmente irá acompañada del drenado de la solución. Para el caso de las películas elaboradas en este trabajo se utilizó como solvente (HFIP) el cual presenta un bajo punto de ebullición por este motivo las etapas de retiro, depósito, drenado y evaporación son prácticamente simultáneas.

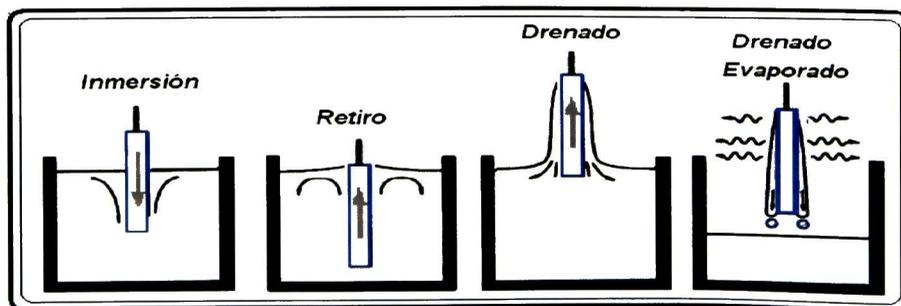


Figura 4.3. Etapas del método de inmersión.

El equipo de inmersión utilizado en la elaboración de las muestras de este trabajo fue un equipo hecho en casa, Figura 4.4, el cual consta de una barra soportada sobre una placa metálica. A lo largo de esta barra y por medio de un sistema de bandas se mueve el soporte de las muestras el cual es controlado mediante un sistema electrónico. Este equipo cuenta con dos modos de trabajo, manual y automático. Las velocidades de depósito programadas son:  $V_1= 5$ ,  $V_2= 10$ ,  $V_3= 15$ ,  $V_4=20$  y  $V_5= 30$  cm/min.



*Figura 4.4. Equipo de inmersión.*

Este método de depósito resultó sencillo y rápido en la elaboración de las películas de quitina. Se logró buen control de la velocidad de retiro del substrato. Mediante inmersiones sucesivas se lograron obtener películas en un amplio intervalo de espesores.

Para el depósito de las películas se utilizó en modo automático. Debido a la naturaleza del solvente utilizado (HFIP) se colocó el equipo dentro de una caja de vinilo para evitar corrientes de aire que pudieran afectar la homogeneidad de las películas. Una vez que se realiza el depósito la muestra se coloca en una caja de Petri etiquetada. La relación de algunas de las muestras depositadas por este método se presenta en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2. Relación de muestras de quitina (QT) depositadas por el método de inmersión.**

Muestra	Concentración %peso/peso (p/p)	Velocidad de retiro(cm/min)	Número de capas
QT 0.3 % (p/p)- 1 inm	0.3	5, 15 y 30	1
QT 0.5% (p/p)- 1 inm	0.5	5, 15 y 30	1
QT 0.5% (p/p)- 2 inm	0.5	30	2
QT 0.5% (p/p)- 3 inm	0.5	20 y 30	3
QT 0.5% (p/p)- 4 inm	0.5	30	4
QT 0.5% (p/p)- 5 inm	0.5	30	5
QT 0.5% (p/p)- 6 inm	0.5	30	6

### **4.1.3 Tratamientos de neutralización y térmico de las muestras.**

Se realizó el tratamiento de neutralización y térmico a una película de quitosano de peso molecular medio (QSM) depositada por el método de rotación. Primero, la película fue depositada sobre una oblea de Si de 3 pulgadas de diámetro, después fue cortado, a la mitad, a una de estas mitades se le realizó un tratamiento de neutralización sumergiéndolo en una solución de hidróxido de sodio durante un periodo de 15 min, después se lavó con agua DI hasta lograr que el pH fuera similar al del agua DI.<sup>21,22</sup> Estas dos mitades de oblea fueron cortadas en tres partes cada una Figura 4.5, y se les realizaron mediciones de  $R_p$  y  $T$ , después se les dio tratamiento térmico a 150°, 180° y 200° C por una hora en parejas (una oblea neutralizada y una sin neutralizar), después del tratamiento térmico se volvieron a hacer mediciones de  $R_p$  y  $T$ .

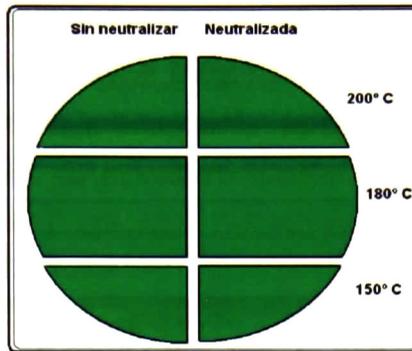


Figura 4.5. Oblea con y sin tratamientos de neutralización y térmico para película de quitosano depositada por el método de rotación.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.

### 4.2.1 Reflectancia UV-visible.

Los espectros experimentales de reflectancia en el intervalo espectral 240 a 840 nm reportados en este trabajo fueron obtenidos con el sistema FilmTek™ 3000 (SCI), Figura 4.6.

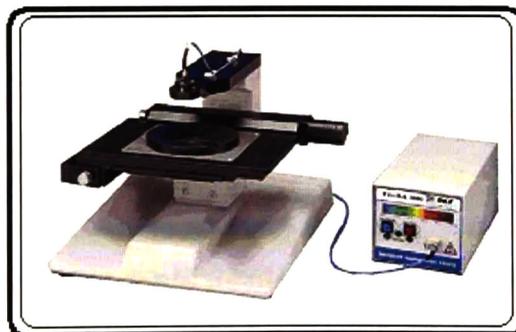


Figura 4.6. FilmTek™ 3000.

Este equipo trabaja a incidencia normal y las componentes básicas de este sistema se muestran en la Figura 4.7. Con este equipo es posible determinar el espesor, índice de refracción ( $n$ ), coeficiente de extinción ( $k$ ), coeficiente de absorción  $\alpha$ , ancho de banda de energía prohibida ( $E_g$ ) y rugosidad de la superficie.

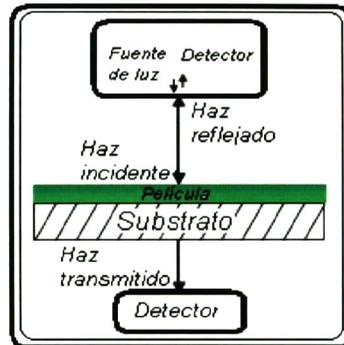


Figura 4.7. Componentes básicas para mediciones de reflexión transmisión.

Las mediciones ópticas espectrales de reflectividad y transmitancia, no miden directamente constantes ópticas o espesores de películas. Las mediciones de reflexión y transmisión determinan la razón de la intensidad del haz reflejado  $R=I_R/I_0$  y transmitido  $T=I_T/I_0$  al incidente, respectivamente.<sup>26</sup>

El análisis de los datos de reflectancia se realizó con el Film Wizard™ SCI, Inc., con este software se realizaron los ajustes considerando que las muestras fueran isotrópicas. Se utilizó para conocer el espesor y el índice de refracción en el plano ( $n_R$ ) de las películas.

#### 4.2.2 Espectroscopía elipsométrica.

Los espectros de elipsometría que se presentan en este trabajo fueron obtenidos con el elipsómetro con modulación de fase (PMSE), Jobin-Yvon modelo Uvisel DH10, Figura 4.8 y Figura 4.9. La fuente de luz es una

lámpara de Xe (75 W) acoplada con fibra de óptica al polarizador (A) que produce un estado de polarización lineal incidente sobre la muestra. El haz reflejado pasa por un modulador fotoelástico (M) y posteriormente por un segundo polarizador (P). El haz resultante de P y M viaja por una fibra óptica al monocromador (Intervalo espectral 1.5-5 eV) y finalmente al detector.

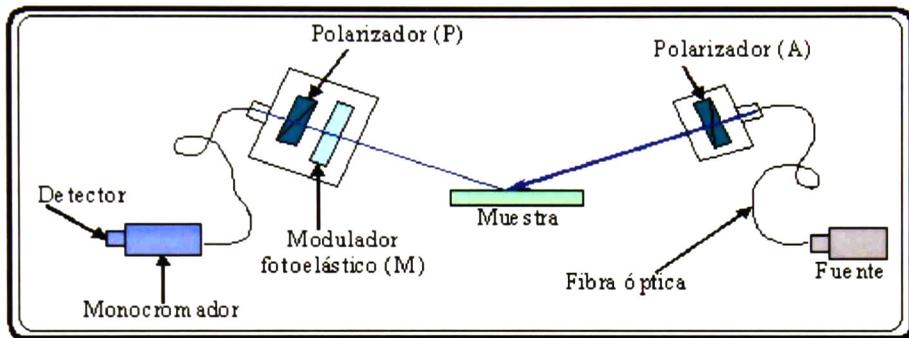


Figura 4.8. Montaje óptico del elipsómetro espectroscópico con modulación de fase.

Este equipo cuenta con un goniómetro automático.



Figura 4.9. Elipsómetro Jobin Yvon-Uvisel DH10.

La elipsometría consiste en la medición del cambio en el estado de polarización de un haz de luz que incide oblicuamente sobre una muestra. Dicho cambio se expresa en términos de la razón,<sup>26</sup>

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp(i\Delta), \quad (4.1)$$

donde  $r_p$  y  $r_s$ , son los coeficientes complejos de reflexión de Fresnel para polarización paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente. De esta manera quedan definidos  $\Delta$  y  $\Psi$ . Para obtener información útil referente a la muestra, es necesario efectuar un análisis dependiente de un modelo de las cantidades medidas  $\Delta$  y  $\Psi$ . En la práctica esto se realizó de la siguiente manera:

Para el análisis de los datos elipsométricos se utilizó el software DeltaPsi<sup>®</sup> 2. El cual permite incluir capas anisotrópicas en el modelo que describe la estructura de las muestras, Figura 4.10. El modelo consiste de un substrato con dos películas. Como substrato se utilizó silicio (Si) con un índice de refracción complejo  $N_4 = n_4 + ik_4$ , como primera película se tomó una capa de óxido de silicio nativo (SiO<sub>2</sub>) de 2 nm de espesor y con índice de refracción  $n_3$  y la segunda película corresponde a la del polímero depositado (QSL, QSM o QT) con espesor  $d_2$  e índices de refracción en el plano  $n_{xy}$  y fuera del plano  $n_z$ .

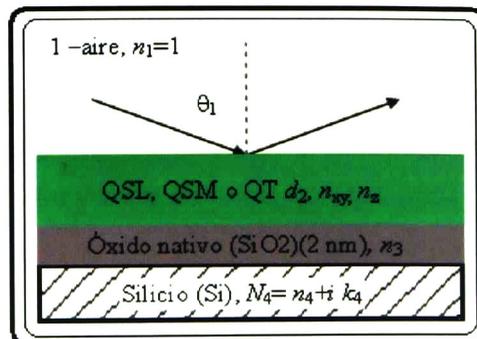


Figura 4.10. Estructura física de las muestras, modelo uniaxial.

Las constantes ópticas del Si y SiO<sub>2</sub> se toman de la base de datos y para la película de polímero (QSL, QSM o QT)  $n_{xy}$  y  $n_z$  se representan

mediante la relación de dispersión de Cauchy para materiales transparentes, ecuación (3.3).

Como segundo paso, se utilizan las ecuaciones de Fresnel correspondientes al modelo supuesto, para predecir los datos esperados para las longitudes de onda y ángulos de incidencia escogidos, suponiendo valores para las constantes ópticas y espesores de los materiales involucrados.<sup>26</sup>

$$r_{(p,s)} = \frac{(r_{12(p,s)} + r_{23(p,s)}e^{i\beta_2}) + (r_{12(p,s)}r_{23(p,s)} + e^{i\beta_2})r_{34(p,s)}e^{i\beta_3}}{(1 + r_{12(p,s)}r_{23(p,s)}e^{i\beta_2}) + (r_{23(p,s)} + r_{12(p,s)}e^{i\beta_2})r_{34(p,s)}e^{i\beta_3}}, \quad (4.2)$$

donde los subíndices p y s son para polarización paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente.

Los coeficientes de Fresnel para cada interfase (1-2 Ambiente-Película, 2-3 Película-Óxido y 3-4 Óxido-Substrato) y los factores de fase son:

$$r_{12(p)} = \frac{N_{2x}N_{2z} \cos \theta_1 - N_1(N_{2z}^2 - N_1^2 \text{sen}^2 \theta_1)^{1/2}}{N_{2x}N_{2z} \cos \theta_1 + N_1(N_{2z}^2 - N_1^2 \text{sen}^2 \theta_1)^{1/2}},$$

$$r_{12(s)} = \frac{N_1 \cos \theta_1 - (N_{2y}^2 - N_1^2 \text{sen}^2 \theta_1)^{1/2}}{N_1 \cos \theta_1 + (N_{2y}^2 - N_1^2 \text{sen}^2 \theta_1)^{1/2}} \quad (4.3)$$

$$r_{23(p)} = \frac{N_3(N_{2z}^2 - N_3^2 \text{sen}^2 \theta_3)^{1/2} - N_{2x}N_{2z} \cos \theta_3}{N_3(N_{2z}^2 - N_3^2 \text{sen}^2 \theta_3)^{1/2} + N_{2x}N_{2z} \cos \theta_3},$$

$$r_{23(s)} = \frac{(N_{2y}^2 - N_3^2 \text{sen}^2 \theta_3)^{1/2} - N_3 \cos \theta_3}{(N_{2y}^2 - N_3^2 \text{sen}^2 \theta_3)^{1/2} + N_3 \cos \theta_3} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned}
r_{34(p)} &= \frac{N_4 \cos \theta_{3i} - N_3 \cos \theta_4}{N_4 \cos \theta_{3i} + N_3 \cos \theta_4}, \\
r_{34(s)} &= \frac{N_3 \cos \theta_{3i} - N_4 \cos \theta_4}{N_3 \cos \theta_{3i} + N_4 \cos \theta_4}
\end{aligned}
\tag{4.5}$$

$$\begin{aligned}
\beta_{2p} &= \frac{2\pi d}{\lambda} \left( \frac{N_{2x}}{N_{2z}} \right) (N_{2z} - N_1^2 \text{sen}^2 \theta_1), \\
\beta_{2s} &= \frac{2\pi d}{\lambda} (N_{2y} - N_1^2 \text{sen}^2 \theta_1)
\end{aligned}
\tag{4.6}$$

donde  $N_{2x}=N_{2y}=n_{xy}$  y  $N_{2z}=n_z$  son los índices de refracción de la película polimérica anisotrópica y  $N_1$ ,  $N_3$  y  $N_4$  son los índices de refracción del ambiente, del  $\text{SiO}_2$  y del Si, respectivamente,  $d$  es el espesor de la película polimérica,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\theta_1$  es el ángulo de incidencia de la interfase 1-2,  $\theta_3$  es el ángulo de refracción de la interfase 2-3 y  $\theta_{3i}$  y  $\theta_4$  son los ángulos de incidencia y refracción para la interfase 3-4.

Los datos elipsométricos son generados a partir de la ecuación (4.4).

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi_{\text{mod}} \exp(i\Delta_{\text{mod}}),
\tag{4.7}$$

Por último se comparan los valores medidos con las predicciones del modelo basadas en las ecuaciones de Fresnel. El procedimiento de análisis usualmente se denomina ajuste de datos, ya que los parámetros ajustables del modelo se varían para encontrar el mejor ajuste de los datos generados a los datos experimentales reales. Los parámetros de ajuste a utilizar acorde al modelo seleccionado pueden ser: los espesores de las películas, los coeficientes de la relación de dispersión para sus constantes ópticas, fracciones de volumen, etc. El objetivo es determinar rápidamente el modelo que exhibe la menor diferencia (mejor ajuste) entre los datos medidos y los calculados, el parámetro  $\chi^2$  nos muestra esta diferencia, ecuación (4.8).

$$\chi^2 = \frac{1}{2N - m - 1} \sum_{i=1}^N \left[ (\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{exp}})^2 + (\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}})^2 \right], \quad (4.8)$$

## 4.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA.

### 4.3.1 Espectroscopia de infrarrojo.

Se realizaron mediciones de reflectancia (con y sin radiación polarizada) y transmitancia en el infrarrojo medio (MIR) para identificar los grupos funcionales principales de los compuestos e investigar los efectos de los parámetros de depósito. Estas mediciones se realizaron con el equipo FTIR Spectrum GX (Perkin Elmer), Figura 4.11 (a). Para las mediciones de reflectancia especular se utilizó el accesorio VeeMAX™ II de la Figura 4.11 (b), con radiación polarizada perpendicular (s) y paralela (p) al plano de incidencia. Se utilizó un polarizador de la marca Specac.



Figura 4.11. (a) Equipo de infrarrojo FTIR Spectrum GX (Perkin Elmer) y (b) Accesorio de reflectancia especular VeeMAX™ II.

Con este accesorio se pueden medir películas a diferentes ángulos de incidencia y las muestras pueden ser de diferentes tamaños ya que cuenta con máscaras de diferentes tamaños 1/8, 3/8 y 5/8 y una máscara de 3/4 por 2

pulgadas. En particular, para las muestras de este trabajo a un ángulo de incidencia de  $70^\circ$  y con la máscara de  $5/8''$ .

Cuando se realizaron las mediciones de reflectancia se tomaron algunas precauciones debido a limitaciones técnicas del accesorio como:

- Colocar la muestra siempre en la misma posición para las distintas mediciones.
- Colocar la máscara del equipo siempre en la misma posición.

Se realizaron mediciones de transmitancia a incidencia normal con luz polarizada linealmente a algunas de las muestras depositadas a  $0$  y  $90^\circ$  con respecto a un eje arbitrario de la muestra, dichas mediciones se denominaron como  $T_p$  y  $T_s$  respectivamente, Figura 4.12. Ambas mediciones contenían información de las moléculas en el plano  $xy$ .

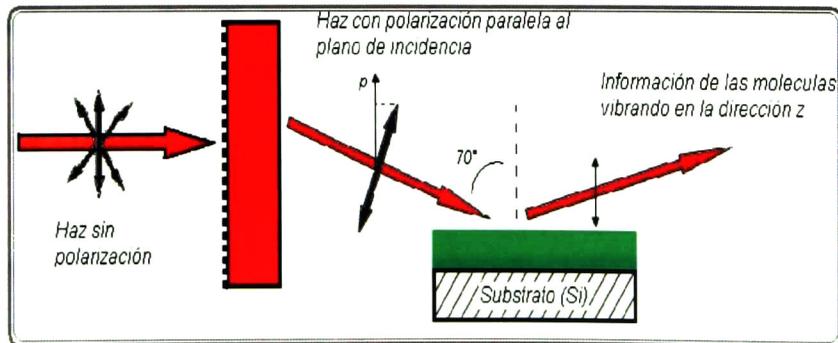


Figura 4.12. Mediciones de transmitancia a incidencia normal con luz polarizada  $T_p$  y  $T_s$ .

Al no haber diferencia en los espectros las demás mediciones de transmitancia se realizaron sin polarizador y se denominaron simplemente como  $T$ , Figura 4.13.

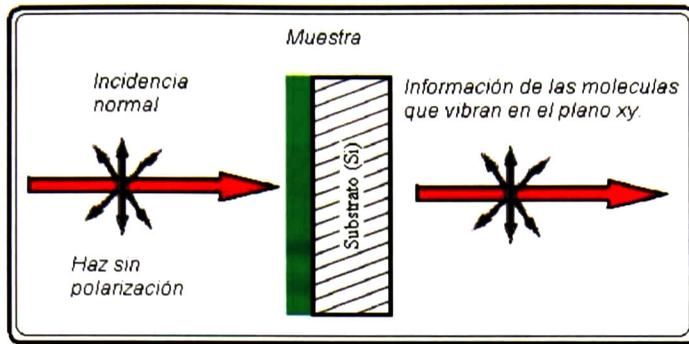


Figura 4.13. Mediciones de transmitancia a incidencia normal sin polarizador T.

Las mediciones de reflectancia se realizaron con y sin radiación polarizada y a un ángulo de incidencia de  $70^\circ$ , en la Figura 4.14 se muestra el caso cuando el haz incidente tiene polarización paralela al plano de incidencia  $R_p$ .

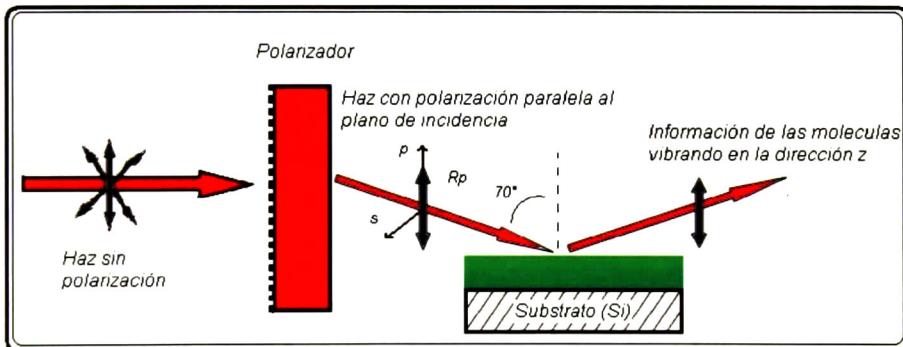
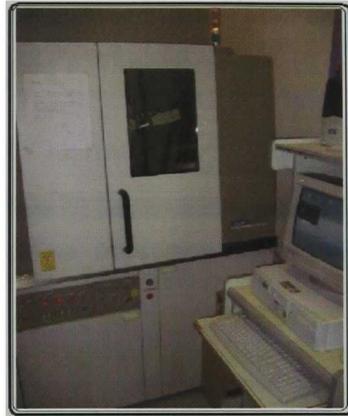


Figura 4.14. Mediciones de reflectancia con polarización paralela al plano de incidencia  $R_p$ .

#### 4.2.4 Difracción de rayos X.

Se realizaron mediciones de difracción de rayos X de algunas de las muestras así como de las materias primas para investigar algún posible

efecto de los parámetros de depósito. Las mediciones se obtuvieron con el equipo de difracción de rayos x (RIGAKU) modelo: Ultima IV, Figura 4.15.



*Figura 4.15. Equipo de difracción de rayos x (RIGAKU).*

Características del equipo:

- Tubo de Cobre (Cu).
- Longitud de onda ( $K\alpha_1$ ): 1.5406 Å.
- Generación de rayos X: 40kV y 30 mA.

#### **4.2.5 Microscopía de fuerza atómica AFM y microscopía óptica.**

Se tomaron imágenes con el microscopio de fuerza atómica (AFM) en modo tapping de algunas de las películas así como algunas imágenes con el microscopio óptico. Estas imágenes se utilizaron en el análisis de la microestructura que presentan las películas. Dicha microestructura juega un papel muy importante en el análisis de las propiedades ópticas de las muestras. Las imágenes de AFM y de microscopía óptica se obtuvieron con los equipos, nanoscope IV dimension 3100 y OLYMPUS BX60, respectivamente.

# **CAPÍTULO V**

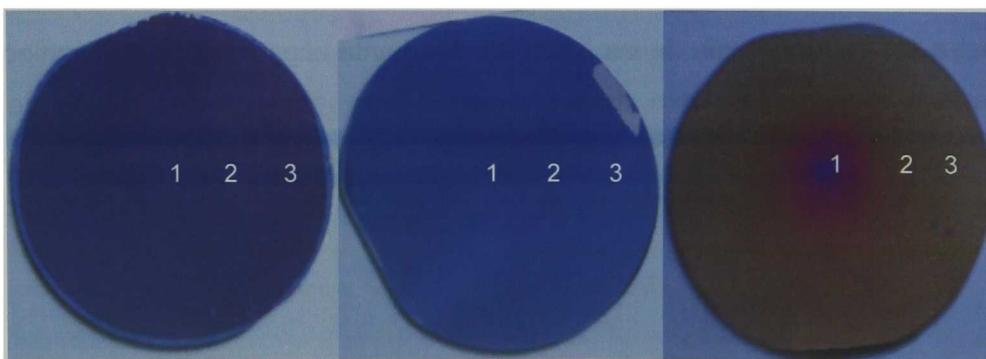
## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presenta la caracterización óptica, estructural y morfológica de las películas de quitosano y quitina objeto de estudio en esta tesis. A partir del análisis de los espectros de reflectancia a incidencia normal UV-visible se determinó el efecto de las principales variables de depósito sobre el espesor de las películas así como el índice de refracción en el plano ( $n_R$ ). Mediante espectroscopía de infrarrojo se identificaron los principales grupos funcionales analizando los espectros de transmitancia a incidencia normal ( $T$ ) y reflectancia a incidencia oblicua con luz polarizada ( $R_p$ ). Así también fue posible determinar cierto ordenamiento de las cadenas poliméricas en las películas que daría lugar a anisotropía. Adicionalmente se utilizaron difracción de rayos X y microscopia de fuerza atómica para analizar la estructura y morfología de las películas. Mediante elipsometría se investigó el efecto del ordenamiento de las cadenas poliméricas en la región del espectro visible utilizando un modelo uniaxial para la película determinándose así los índices de refracción en el plano  $n_{xy}$  y fuera del plano  $n_z$ .

### 5.1 HOMOGENEIDAD DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS.

La primera etapa de este trabajo fue determinar los parámetros de depósito para obtener películas homogéneas y observar los efectos de las principales variables (velocidades de giro o retiro, número de inmersiones, concentración, viscosidad, etc.) sobre los parámetros ópticos de las muestras. Entre las muestras depositadas se encuentran películas de quitosano de diferentes concentraciones y peso molecular depositadas por rotación, y películas de quitina de diferentes concentraciones depositadas por inmersión y rotación.

El primer parámetro que se evaluó fue la homogeneidad en color que presentaron las muestras. La sola inspección visual permite identificar niveles de homogeneidad aceptables antes de realizar cualquier medición. En la Figura 5.1 se presentan fotografías de algunas muestras pertenecientes al grupo de películas de quitosano depositadas por rotación. Como puede observarse, se obtuvieron desde películas prácticamente homogéneas sobre toda la oblea de Si, Figura 5.1 (a); otras mostraron una zona anular central de espesor ligeramente mayor, Figura 5.1 (b); mientras que en otras se observa una mayor inhomogeneidad en el centro y ciertos defectos producidos por partículas extrañas, Figura 5.1 (c). Sin embargo, aún en estos últimos casos la región de homogeneidad es bastante amplia lo que permite evaluar la dependencia de los parámetros de interés con las variables de depósito.



*Figura 5.1. Fotografías de películas quitosano depositadas por rotación a 2000 rpm: (a) QSM 1.2 % (p/p)-3000rpm; (b) QSL 2 % (p/p)-3000rpm; (c) QSM 2 % (p/p)-2000rpm.*

En al Fig. 5.2 se presentan los espectros de reflectancia de mediciones realizadas sobre tres zonas marcadas de las muestras en la Fig. 5.1. En el caso de la película de quitosano de peso molecular medio con concentración de 1.2 % (p/p), Fig. 5.2(a), se observa que los espectros no presentan variaciones significativas estando prácticamente superpuestos, esto indica que el valor en el espesor en el centro y a las orillas es el mismo.

En la Fig. 5.2 (b), podemos observar que las mediciones en las zonas 1 y 2 muestran espectros muy similares, la medición en la zona 3 presenta un espectro ligeramente diferente, el cual se origina por una pequeña diferencia en el espesor. Por último, en la figura 5.2 (c) se observa que la película QSM 2 % (p/p) 2000rpm presenta una diferencia considerable en la zona central del sustrato, el espectro en esta zona presenta los máximos desplazados a mayores longitudes de onda indicando que esta es la zona de mayor espesor.

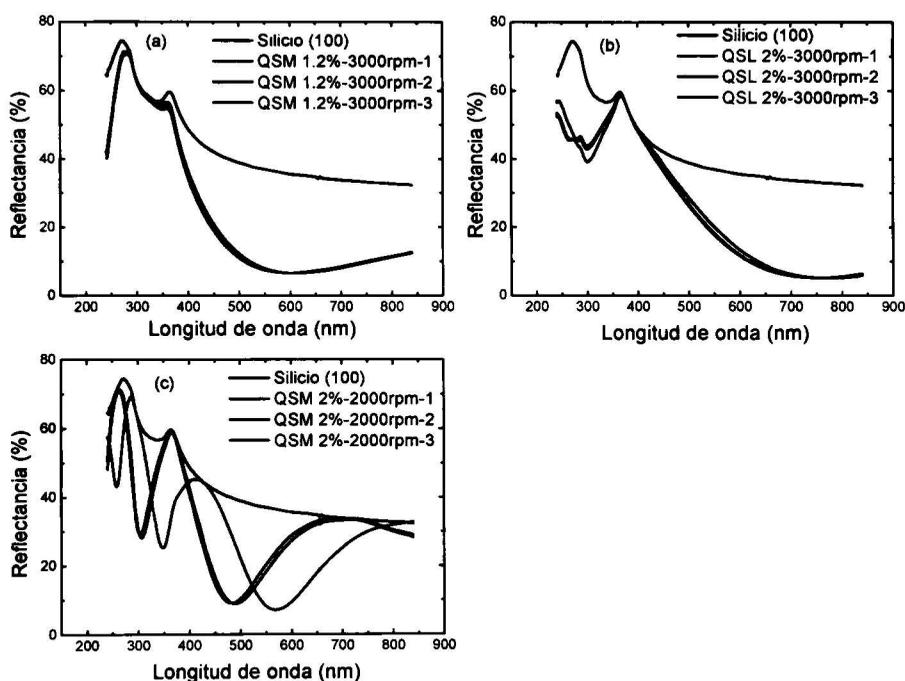


Figura 5.2 Espectros de reflectancia UV-visible correspondientes a las zonas marcadas en la Fig. 5.1: (a) QSL 2 % (p/p)-3000rpm; (b) QSM 1.2 % (p/p)-1000rpm; (c) QSM 1.2 % (p/p)-3000rpm.

Tabla 5.1. Parámetros de ajuste de películas de quitosano medidas en tres zonas diferentes. RMSE y Espesor.

Muestra	RMSE	Espesor (nm)
QSM 1.2 % (p/p)-3000 rpm-1	0.414	96.4
QSM 1.2 % (p/p)-3000 rpm-2	0.370	94.9
QSM 1.2 % (p/p)-3000 rpm-3	0.221	93.1

QSL 2 % (p/p)-3000 rpm-1	0.741	118.1
QSL 2 % (p/p)-3000 rpm-2	0.791	118.8
QSL 2 % (p/p)-3000 rpm-3	0.663	122.8
QSM 2 % (p/p)-2000 rpm-1	0.799	276.1
QSM 2 % (p/p)-2000 rpm-2	1.195	233.1
QSM 2 % (p/p)-2000 rpm-3	1.182	229.6

## **5.2 ANÁLISIS DE ESPECTROS DE REFLECTANCIA: Efecto de las variables de depósito sobre el espesor e índice de refracción.**

### **5.2.1 Quitosano.**

La Figura 5.3 muestra los espectros de reflectancia experimentales y el mejor ajuste de películas de quitosano de medio peso molecular depositadas por rotación para dos concentraciones en solución. Para la concentración de 1.2 % (p/p) se depositaron películas a velocidades de giro entre 700 y 4000 rpm mientras que para la concentración de 1.6 % (p/p) el depósito fue entre 1500 y 3500 rpm. A partir del análisis de los espectros de reflectancia en la Figura 5.3 pueden determinarse el efecto de la velocidad de giro y la concentración de la solución precursora sobre las propiedades de las películas.

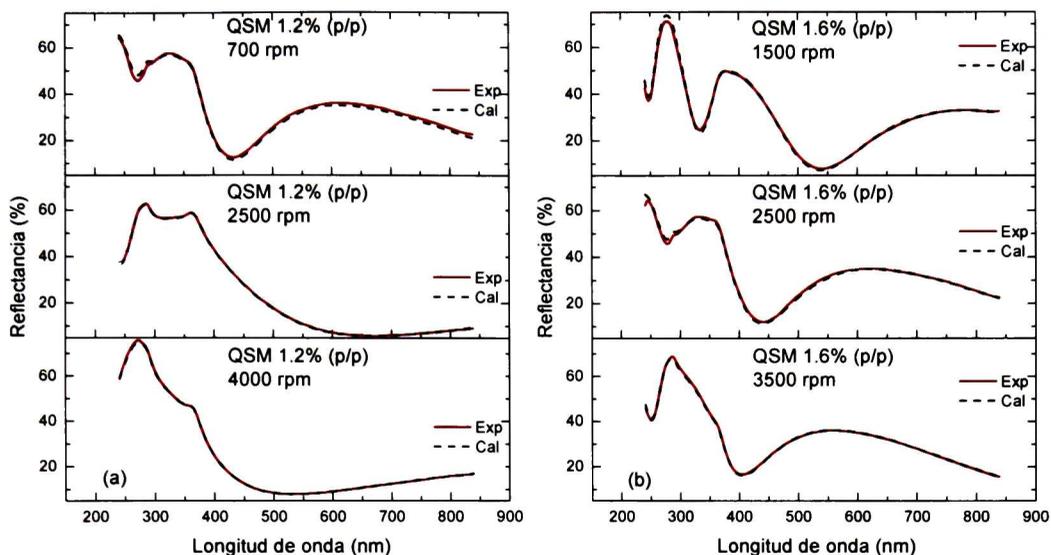


Figura 5.3. Espectros de reflectancia a incidencia normal UV-visible de películas de quitosano de peso molecular medio (QSM) depositadas por rotación: (a) concentración de 1.2 % (p/p) entre 700 y 4000 rpm con; (b) concentración de 1.6 % (p/p) entre 1500 y 3500 rpm con.

En la Figura 5.3 puede notarse, para ambas concentraciones de quitosano, que al aumentar la velocidad de giro los espectros presentan menos oscilaciones de interferencia indicando una disminución en el espesor de las películas. Por otro lado, comparando los espectros de las películas depositadas a la misma velocidad de giro (2500 rpm), la película obtenida a partir de la concentración de 1.6 % presenta un mayor número de oscilaciones de interferencia que aquella de 1.2 %. Lo anterior muestra que a mayor concentración se depositan películas más gruesas ya que la solución es más viscosa en acuerdo con lo esperado teóricamente. Adicionalmente, se observa una muy buena correspondencia entre los datos experimentales y los calculados del modelo (Film Wizard) indicando homogeneidad de las películas.

Como se describió en el Capítulo 2, el análisis de los datos de reflectancia permite determinar el índice de refracción y espesor de las

películas. Para quitosano de peso molecular medio con concentraciones de 1.2 y 1.6 % (p/p), se obtuvieron los índices de refracción mostrados en la Figura 5.4, a partir del modelo de Cauchy; los parámetros correspondientes  $A_n$  y  $B_n$  se muestran en la Tabla 5.2 así como la bondad del ajuste (RMSE).

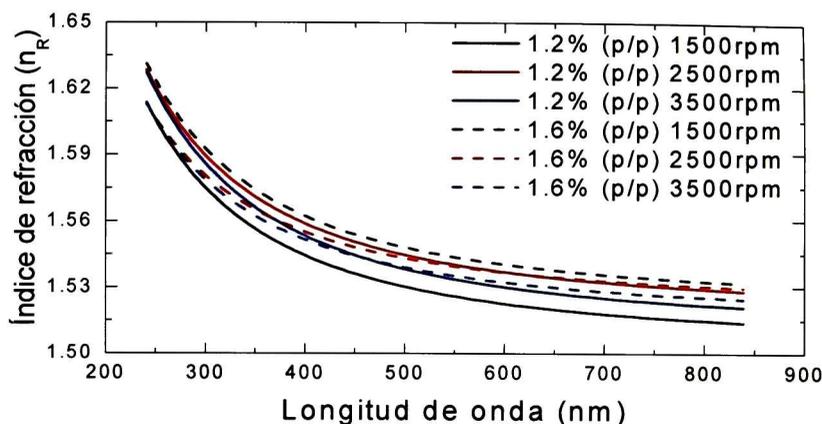


Figura 5.4. Índices de refracción de películas de QSM 1.2 % (p/p) y QSM 1.6 % (p/p), depositadas por el método de rotación.

En la Figura 5.4 se observa que las películas con la concentración de 1.2 % (p/p) presentan índices de refracción ligeramente menores comparados con los de 1.6% (p/p) lo cual indica que se logran películas más densas con la solución precursora de mayor concentración. Para la concentración de 1.6 % (p/p) el valor del índice de refracción disminuye al incrementarse la velocidad de giro, sin embargo para la concentración de 1.2 % (p/p) no hay una dependencia con la velocidad de giro. Es importante tener en cuenta que el valor del índice de refracción se ve influenciado en cierta medida por la bondad del ajuste, ver Tabla 5.2. Sistemáticamente, el RMSE es mayor para las muestras obtenidas a menor velocidad de giro, i. e. las películas más gruesas.

En la Figura 5.5 se presentan los espectros de reflectancia de películas depositadas a partir de soluciones con la misma concentración 2 % (p/p) de la solución precursora pero de quitosano con diferente peso

molecular. En el caso de películas de quitosano de peso molecular bajo (QSL) el depósito se realizó a velocidades de giro entre 1000 y 3000 rpm, Fig. 5.5(a), mientras que para quitosano de peso molecular medio fue entre 2000 y 4000 rpm, Fig. 5.5 (b). Nuevamente, el análisis de la variación en el número de oscilaciones de interferencia permite establecer la dependencia del espesor con el peso molecular. Así, comparando los espectros para una misma velocidad de giro, p. ej. 2000 rpm, el espectro de la película de quitosano con mayor peso molecular presenta más oscilaciones de interferencia que el correspondiente a QSL. De hecho, la solución con quitosano de mayor peso molecular es más viscosa, parámetro que tiene una fuerte influencia sobre el espesor de las películas.

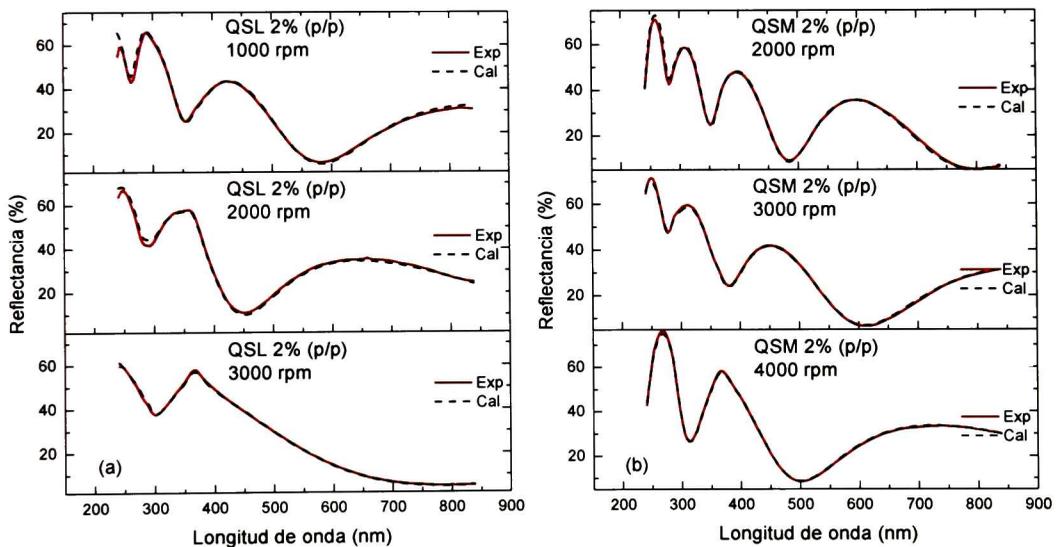


Figura 5.5. Espectros de reflectancia a incidencia normal UV-visible de películas de QSL y QSM depositadas por el método de rotación con concentración de 2 % (p/p): (a) QSL entre 1000 y 3000 rpm; (b) entre 2000 y 4000 rpm.

Se determinaron los índices de refracción para las películas de QSL y QSM con igual concentración en solución, Figura 5.6. Se observa que las películas de menor viscosidad presentan índices de refracción mayores lo que indica que se obtienen películas más densas con el quitosano de menor

peso molecular. El motivo puede deberse a que al ser de menor tamaño las cadenas en el polímero de menor peso molecular éstas tengan un mejor empaquetamiento dando lugar a películas más densas.

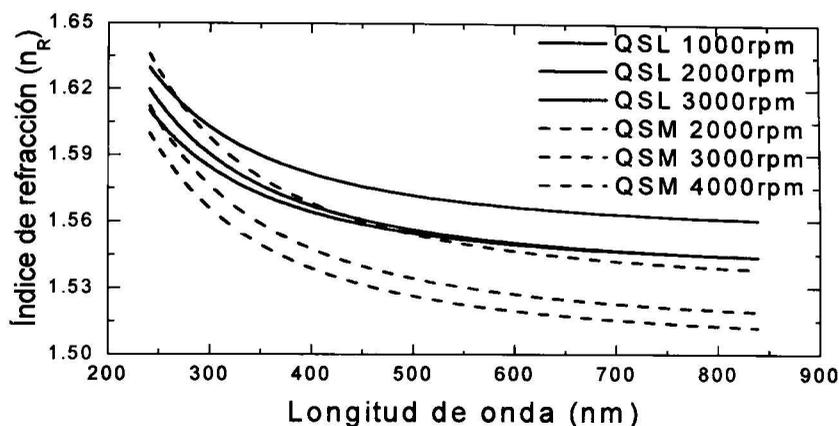


Figura 5.6. Índices de refracción de las películas de QSL-línea sólida y QSM-línea punteada depositadas por el método de rotación, ambas de 2 % (p/p) de concentración de la solución precursora.

Tabla 5.2. Resultados del ajuste de datos realizado con el Film Wizard<sup>FM</sup> SCI, Inc. para las muestras de QSM 1.2, 1.6 y 2 % (p/p), QSL 2 % (p/p).

Muestra	RMSE	$A_n$	$B_n$
QSM1.2%-700	1.044	1.528	0.0055
QSM1.2%-2500	0.159	1.519	0.0063
QSM1.2%-4000	0.293	1.518	0.0057
QSM 1.6%-1500	1.084	1.523	0.0063
QSM 1.6%-2500	0.896	1.522	0.0053
QSM 1.6%-3500	0.438	1.517	0.0056
QSM 2%-2000	0.999	1.529	0.0062
QSM 2%-3000	0.577	1.504	0.0056
QSM 2%-4000	0.474	1.511	0.0059
QSL 2%-1000	1.582	1.554	0.0044
QSL 2%-2000	1.095	1.537	0.0048
QSL 2%-3000	0.481	1.538	0.0042

## 5.2.2 Quitina.

La Figura 5.7 muestra los espectros de reflectancia experimentales y mejor ajuste de las películas de quitina depositadas por el método de rotación. Se depositaron películas a velocidades de giro entre 300 y 1100 rpm para la concentración de 0.3 % (p/p) y entre 500 y 1300 rpm para películas de 0.5 % (p/p) de concentración, Figura 5.7(a) y (b) respectivamente. A partir del análisis de los espectros de reflectancia en la Figura 5.7 pueden determinarse el efecto de la velocidad de giro y la concentración de la solución precursora sobre las propiedades de las películas.

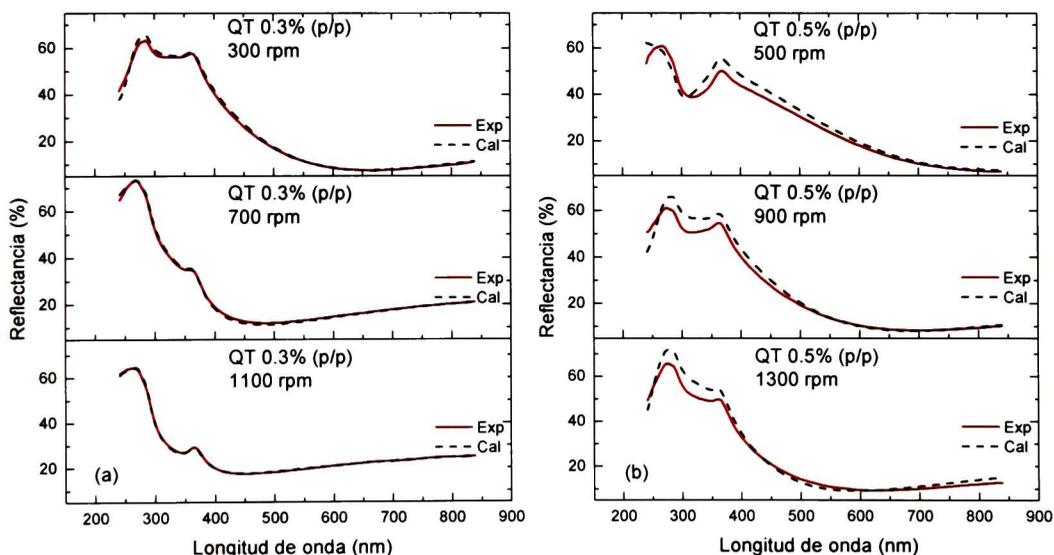


Figura 5.7. Espectros de reflectancia a incidencia normal UV-visible de películas de QT depositadas por el método de rotación: (a) entre 300 y 1100 rpm con una solución al 0.3 % (p/p); (b) entre 500 y 1300 rpm con una solución al 0.5 % (p/p).

En la Figura 5.7 (b) se observa que los datos experimentales presentan valores menores que los datos obtenidos del ajuste. Los espectros de las películas de mayor concentración de la solución precursora Figura

5.7(b), presentan un mayor número de oscilaciones de interferencia. Lo anterior muestra que las películas son más gruesas para la concentración mayor. Puede notarse también, para ambas concentraciones de quitina, que a medida que aumenta la velocidad de giro los espectros presentan menos oscilaciones de interferencia indicando una disminución en el espesor de las películas. La bondad del ajuste fue buena para las películas de concentración 0.3% (p/p) y se obtuvieron valores relativamente mayores para la concentración de 0.5 % (p/p), ver Tabla 5.3.

Se obtuvieron los índices de refracción mostrados en la Figura 5.8 para las películas de quitina con concentración de 0.3 y 0.5 % (p/p), los parámetros correspondientes  $A_n$  y  $B_n$  se muestran en la Tabla 5.3 así como la bondad de ajuste (RMSE).

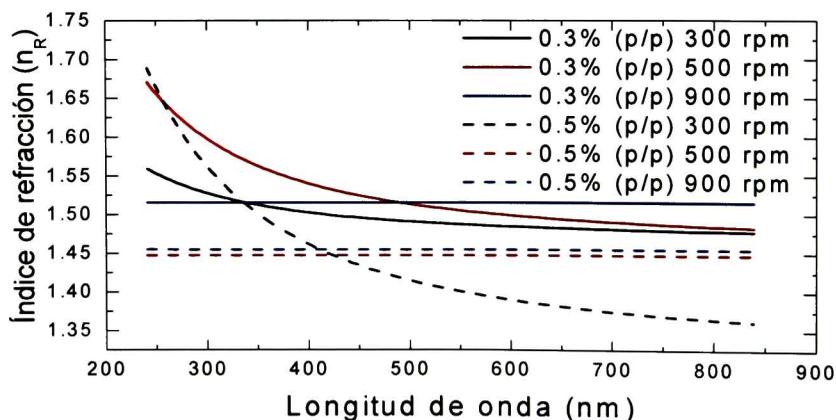


Figura 5.8. Índices de refracción de las películas de QT 0.3 y 0.5 % (p/p) depositadas por el método de rotación.

En la Figura 5.8 se observa que las películas con la concentración de 0.3 % (p/p) presentan índices de refracción mayores comparados con los de 0.5 % (p/p) lo cual indica que se logran películas más densas con la solución precursora de menor concentración. Es importante tener en cuenta que el valor del índice de refracción se ve influenciado en cierta medida por la bondad del ajuste, ver Tabla 5.3.

La Figura 5.9 muestra los espectros de reflectancia experimentales y mejor ajuste de las películas de quitina depositadas por el método de inmersión. Se depositaron películas variando la velocidades de retiro entre 5 y 30 cm/min para la concentración de 0.3 % y 0.5 % (p/p), Figura 5.9 (a) y (b) respectivamente. A partir del análisis de los espectros de reflectancia en la Figura 5.9 pueden determinarse el efecto de la velocidad de retiro y la concentración de la solución precursora sobre las propiedades de las películas.

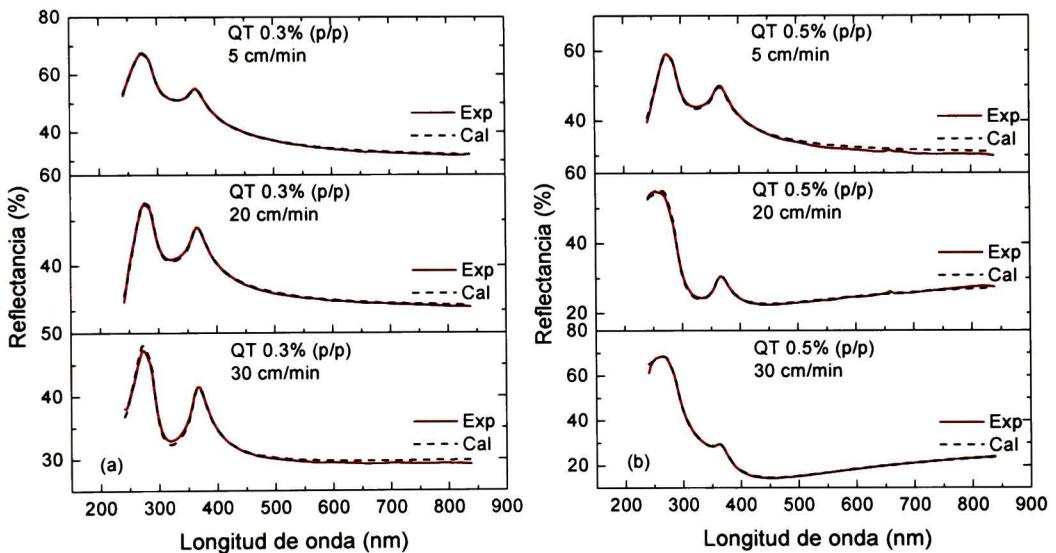


Figura 5.9. Espectros de reflectancia a incidencia normal UV-visibles de películas de quitina de 0.3 % y 0.5 % (p/p) depositadas por inmersión con velocidades de retiro entre 5 y 30 cm/min.

En las Figura 5.9 (a) y (b) se observa que hay un buen ajuste entre los datos experimentales y los obtenidos del ajuste. Para ambas concentraciones, se obtuvo del ajuste de los datos, que el espesor aumenta al incrementarse la velocidad de retiro, además, las películas con mayor concentración tienen mayores espesores.

Se obtuvieron los índices de refracción mostrados en la Figura 5.10 para las películas de quitina con concentración de 0.3 y 0.5 % (p/p)

depositadas por inmersión, los parámetros correspondientes  $A_n$  y  $B_n$  se muestran en la Tabla 5.3 así como la bondad de ajuste (RMSE). En la Figura 5.10 se observa que los índices de refracción obtenidos para estas muestras no están de acuerdo con lo esperado para este material, indicando que el modelo teórico utilizado para estas muestras no reproduce bien al modelo físico de la muestra.

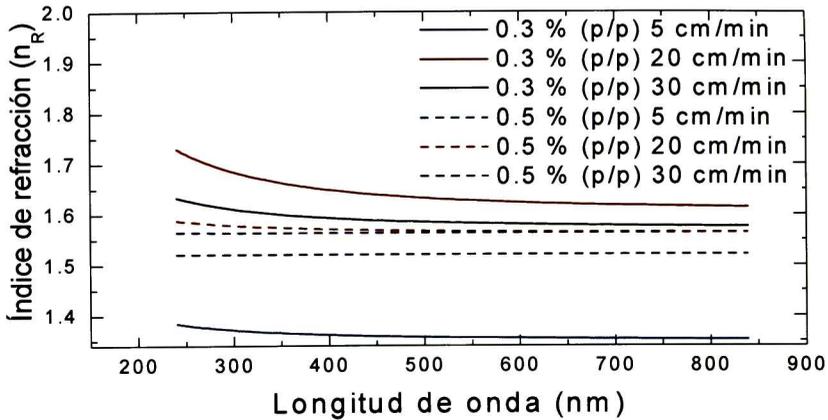
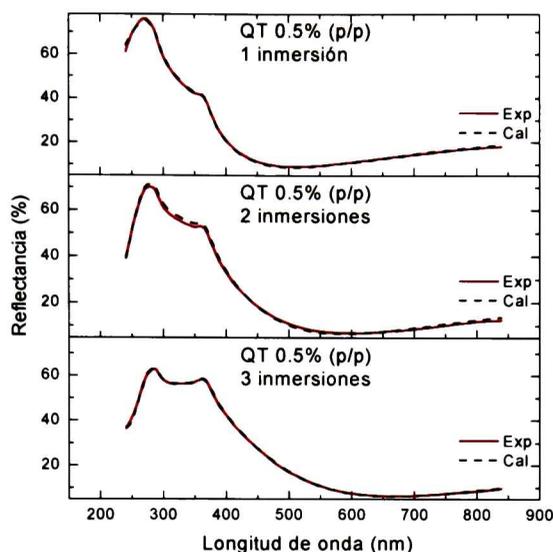


Figura 5.10. Índices de refracción de películas de quitina de 0.3 y 0.5 % (p/p) depositadas por inmersión.

Para una solución con concentración de quitina al 0.5 % (p/p) se depositaron películas de 1 a 3 inmersiones, Figura 5.11. La velocidad de retiro fue de 30 cm/min para todas las películas. A partir de análisis de los espectros de reflectancia en la Figura 5.11 pueden determinarse el efecto que tiene el número de inmersiones en las propiedades de las películas.



*Figura 5.11. Espectros de reflectancia a incidencia normal UV-visible de películas de QT 0.5 % (p/p) depositadas por el método de inmersión.*

Como es de esperarse, el número de oscilaciones de interferencia aumenta en cada inmersión, indicando que el espesor de la película aumenta en ese sentido. Se obtuvo una buena correspondencia de los datos experimentales con los del ajuste para las primeras tres inmersiones. Se observa que no hay una gran diferencia en los espectros, indicando que la diferencia en espesor en cada inmersión es pequeña.

Se obtuvieron los índices de refracción mostrados en la Figura 5.12 para las películas de quitina con concentración de 0.5 % (p/p) de una a tres inmersiones, todas depositadas a una velocidad de retiro de 30 cm/min.

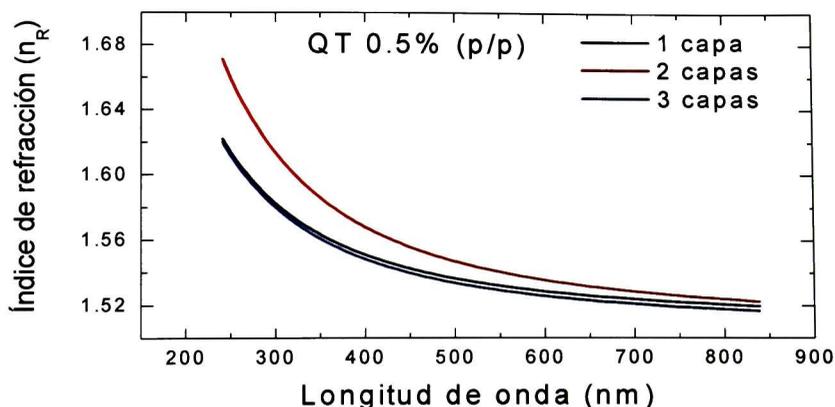


Figura 5.12. Índices de refracción de las películas de QT 0.5 % (p/p) depositadas por el método de inmersión.

En la Figura 5.12 se observa que no hay una dependencia del índice de refracción con respecto al número de inmersiones, por ende al espesor, ya que la película con dos inmersiones presenta un mayor índice de refracción que las de una y tres inmersiones.

En la Tabla 5.3 se muestran los resultados de la bondad del ajuste (RMSE) y los parámetros  $A_n$  y  $B_n$  de la relación de dispersión de Cauchy para materiales transparentes obtenidos del ajuste realizado con el Film Wizard<sup>FM</sup> SCI, Inc. de las películas quitina depositadas por los métodos de rotación e inmersión.

Tabla 5.3. Resultados del ajuste de datos realizado con el Film Wizard<sup>FM</sup> SCI, Inc. para las muestras de QT 0.3 y 0.5 % (p/p) y QT 0.5 % (p/p), depositadas por los método de rotación e inmersión, respectivamente.

Muestra	RMSE	$A_n$	$B_n$
QT 0.3%-300 rpm	1.237	1.470	0.0052
QT 0.3%-700 rpm	0.642	1.516	0
QT 0.3%-1100 rpm	0.296	1.515	0
QT 0.5%-500 rpm	3.166	1.450	0
QT 0.5%-900 rpm	3.508	1.455	0

QT 0.5%-1300 rpm	3.449	1.443	0.0071
QT 0.3%- 5 cm/min	0.191	1.349	0.002
QT 0.3%- 20 cm/min	0.277	1.604	0.0073
QT 0.3%- 30 cm/min	0.400	1.571	0.0036
QT 0.5%- 5 cm/min	0.629	1.564	0
QT 0.5%- 20 cm/min	0.396	1.562	0.0015
QT 0.5%- 30 cm/min	0.464	1.522	0
QT 0.5%-1 inm	0.516	1.511	0.0064
QT 0.5%-2 inm	0.846	1.509	0.0094
QT 0.5%-3 inm	0.341	1.507	0.0065

### 5.2.3 Espesor de películas de quitosano de peso molecular bajo y medio.

La Figura 5.13 muestra la dependencia del espesor con la velocidad de giro, concentración y viscosidad para las películas de quitosano depositadas por el método de rotación. Se muestran los espesores de películas de quitosano de peso molecular medio de 1.2, 1.6 y 2 % (p/p) depositadas entre 700 y 4000 rpm y los espesores de las películas de quitosano de peso molecular bajo de 2% (p/p) depositadas entre 1000 y 3000 rpm. Los valores de espesor fueron obtenidos del ajuste realizado con el Film Wizard<sup>FM</sup> SCI, Inc. de las mediciones de reflectancia a incidencia normal. La dependencia del espesor con la velocidad de giro fue graficada sobre ejes logarítmicos, se realizó un ajuste lineal sobre los datos para cada una de las concentraciones y se obtuvo el valor de la pendiente  $m$ .

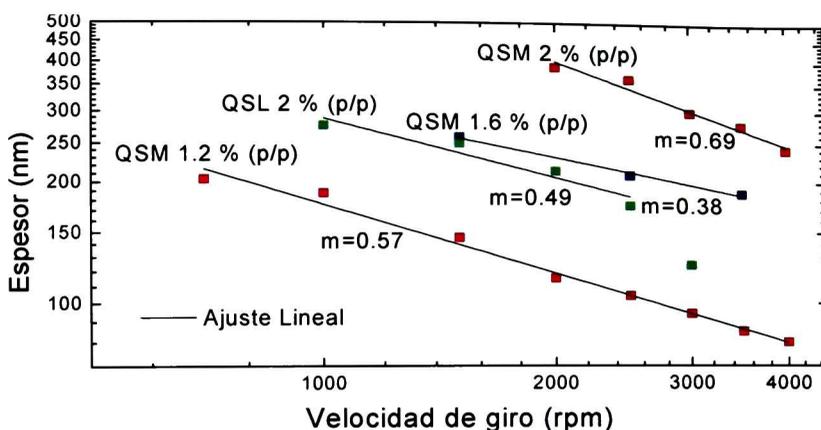


Figura 5.13. Dependencia del espesor con la concentración y la velocidad de giro para películas de QSM de 1.2, 1.6 y 2% (p/p) y de QSL 2 % (p/p).

El espesor de las películas decrece cuando se incrementa la velocidad de giro, debido a que se incrementa la fuerza centrífuga asociada con el movimiento de rotación. Las elevadas fuerzas originan que más líquido sea expulsado en forma radial resultando en un adelgazamiento de la película. La relación entre el espesor y la velocidad de giro para las películas es de la forma  $h \propto \omega^{-m}$ , donde  $h$  es el espesor de la película,  $\omega$  es la velocidad de giro. Los valores de la pendiente obtenidos son  $m= 0.57$ ,  $0.38$  y  $0.69$  para las películas de QSM de 1.2, 1.6 y 2 % (p/p) respectivamente y  $m= 0.49$  para las películas de QSL 2 % (p/p). Los resultados muestran que las soluciones más concentradas producen películas de mayor espesor. Se obtuvieron soluciones de diferente viscosidad variando el peso molecular del quitosano para evitar el efecto de la concentración, QSM y QSL ambos con concentración de 2 % (p/p) en solución. Se observa una fuerte influencia del espesor con la viscosidad de la solución precursora. En la literatura se reportan valores de  $m$  entre 0.4 a 0.9 para películas de polímeros emisores de luz (LEP, por sus siglas en inglés), los cuales se encuentran en el intervalo que encontramos para nuestras muestras.

## 5.2.4 Espesor de películas de quitina.

La Figura 5.14 muestra las mediciones de espesor como función de la velocidad de giro y la concentración para películas de quitina depositada por rotación. Se muestran los espesores de películas con concentraciones de 0.3 y 0.5 % (p/p) depositadas entre 300 y 11000 rpm; y entre 500 y 1300 rpm respectivamente. Los valores de espesor fueron obtenidos del ajuste realizado con el Film Wizard<sup>FM</sup> SCI, Inc. de las mediciones de reflectancia a incidencia normal. La dependencia del espesor con la velocidad de giro fue graficada sobre ejes logarítmicos, se realizó un ajuste lineal sobre los datos para cada una de las concentraciones y se obtuvo el valor de la pendiente  $m$ .

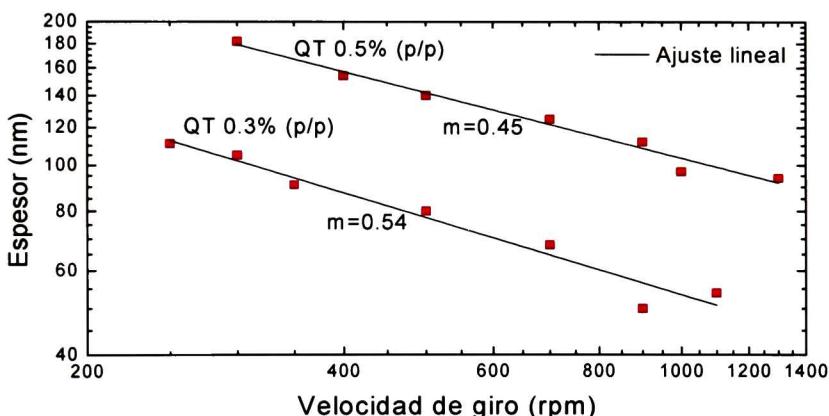


Figura 5.14. Dependencia del espesor con la velocidad de giro para películas de quitina de 0.3 y 0.5 % (p/p).

El espesor de las películas decrece cuando se incrementa la velocidad de giro, debido a que se incrementa la fuerza centrífuga asociada con el movimiento de rotación. Las elevadas fuerzas originan que más líquido sea arrojado en forma radial resultando en un adelgazamiento de la película. La relación entre el espesor y la velocidad de giro es de la forma  $h \propto \omega^{-m}$ , donde  $h$  es el espesor de la película y  $\omega$  es la velocidad de giro, el valor de  $m$  es de 0.54 y 0.45 para la concentración de 0.3 y 0.5 % (p/p) respectivamente. Nuevamente, los valores de  $m$  se encuentran en el intervalo de los

reportados en la literatura. Los resultados muestran que la solución con la concentración mayor produce películas de mayor espesor comparadas con las de la solución de baja concentración. No se logró determinar el efecto de la viscosidad sobre el espesor, ya que para sistemas volátiles es necesario utilizar diferentes pesos moleculares del polímero utilizado.

La Figura 5.15 muestra la dependencia del espesor con la velocidad de retiro para películas de quitina depositadas por inmersión. Las muestras corresponden a películas de quitina de 0.3 y 0.5 % (p/p) depositadas a velocidades de retiro entre 5 y 30 cm/min.

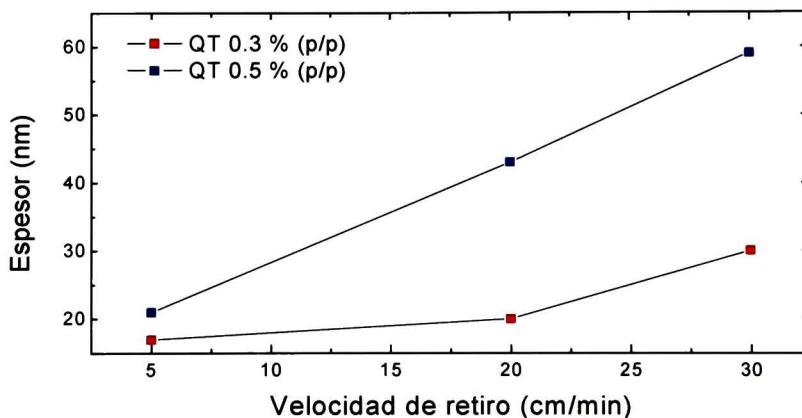


Figura 5.15. Dependencia del espesor con la velocidad de retiro para películas de QT 0.3 y 0.5 % (p/p).

La Figura 5.15 muestra que el espesor de las películas tiene una dependencia lineal con la velocidad de retiro para la concentración de 0.5 % (p/p). Para la concentración de 0.3 % (p/p) no se obtuvo una dependencia lineal del espesor con la velocidad de giro, sin embargo, existe un efecto del ajuste de los datos realizado para estas muestras que son muy delgadas y que pueden presentar zonas del substrato en las que no se deposito solución. Se observa que las películas con la concentración mayor tienen mayores espesores que las películas de concentración más baja. En la literatura se reporta que películas depositadas por este método presentan una dependencia de la forma  $h \propto u^{-m}$  con valores de  $m$  entre 0.4 y 0.6.

La Figura 5.16 muestra la dependencia del espesor con el número de inmersiones para películas de quitina de 0.5 % (p/p). Se determinó el espesor de películas de 1 hasta 6 capas, depositadas a una velocidad de retiro de 30 cm/min sobre substratos de silicio (Si) transparentes en el infrarrojo.

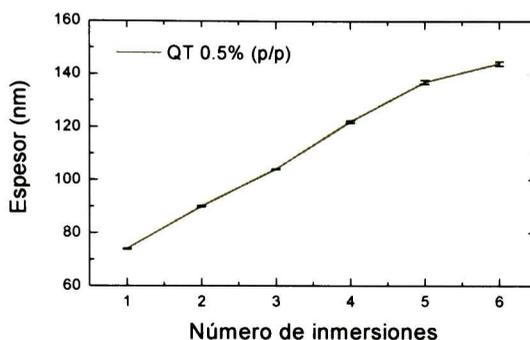


Figura 5.16. Dependencia del espesor con el número de inmersiones para películas de QT 0.5 % (p/p).

El espesor de las películas aumenta a cada inmersión y lo hace en forma lineal hasta las primeras cinco inmersiones. La homogeneidad de las películas disminuye en cada inmersión, llegando a presentar zonas con espesores muy variados para las películas con más de cuatro inmersiones.

Como parte del análisis de las mediciones de espesor, en la Figura 5.17 se comparan los valores de espesor obtenidos con el Film Wizard<sup>FM</sup> SCI, Inc. para las mediciones de reflectancia contra los valores obtenidos con el DeltaPsi<sup>®</sup> 2 de las mediciones de elipsometría, para las películas de QSM y QSL depositadas por rotación y las de QT depositadas por inmersión. Se observa que no hay gran variación en los valores que se obtienen con uno u otro software. Estas pequeñas diferencias se deben principalmente a que al momento de realizar las mediciones de reflectancia y de elipsometría no se eligió la misma zona, y a la no uniformidad de la muestra.

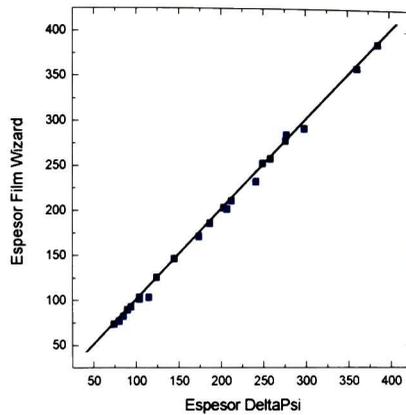


Figura 5.17. Correlación entre los valores de espesor determinados con los software utilizados: y- Film Wizard<sup>FM</sup> SCI, Inc. X- DeltaPsi<sup>®</sup> 2.

## 5.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

### 5.3.1 Quitina.

En la Figura 5.18 se presentan los espectros de transmitancia ( $T$ ) de la materia prima que se utilizó para elaborar las películas de quitina obtenidos en el intervalo espectral del infrarrojo medio (MIR). La asignación de las bandas de absorción se presenta en la Tabla 5.4.<sup>29,30</sup>

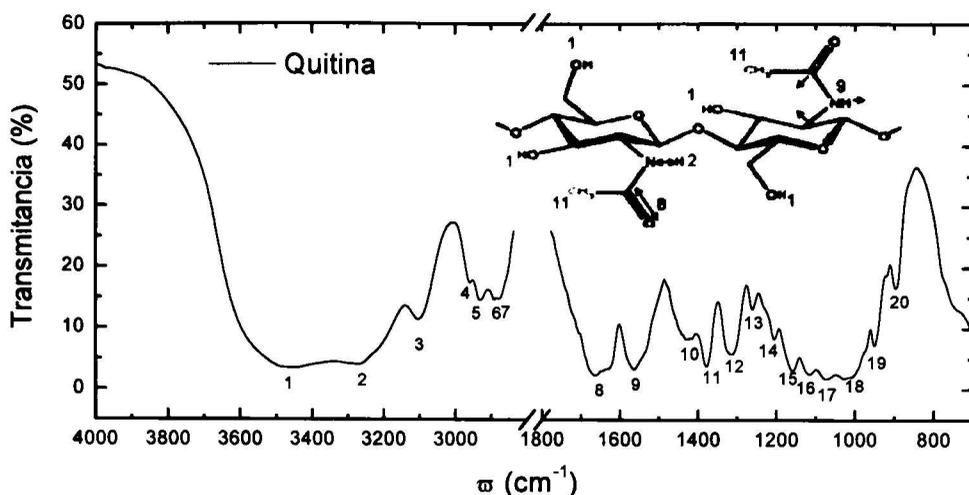


Figura 5.18. Espectro de transmitancia ( $T$ ) en el medio infrarrojo (MIR) de la quitina.

El grupo funcional -OH presenta una absorción centrada en  $3468\text{ cm}^{-1}$ . La banda 2 es consecuencia del estiramiento asimétrico del grupo NH. El sobretono de la amida II se encuentra en  $3104\text{ cm}^{-1}$ , banda 3. Las bandas ubicadas entre los  $2870$  y  $2960\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de los enlaces C-H del anillo, CH del grupo  $\text{CH}_2\text{OH}$  y CH del grupo  $\text{CH}_3$  del grupo amida. Las bandas 8 y 9 corresponden a estiramientos del grupo C=O de la amida I y a los doblamientos del grupo NH y estiramientos del CN, respectivamente. En el intervalo entre  $1200$  y  $900\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las absorciones correspondientes al esqueleto del anillo de piranosa.

Tabla 5.4. Identificación de los principales grupos funcionales de la quitina (QT).

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Identificación de la banda de absorción
3468 (1)	Estiramiento simétrico de los OH.
3269 (2)	Estiramiento asimétrico del NH.
3104 (3)	Sobretono amida II
2959 (4), 2930 (5), 2890 (6), 2878 (7)	Estiramientos asimétricos o simétricos del CH del anillo, CH del grupo $\text{CH}_2\text{OH}$ y CH del $\text{CH}_3$ del grupo amida.
1662 (8)	Estiramiento del C=O en grupo amida.

1563 (9)	Doblamiento del NH, estiramiento del CN.
1429 (10)	Doblamiento del grupo -CH <sub>2</sub> .
1377 (11)	CH <sub>3</sub> en grupo amida.
1314 (12), 1259 (13)	Estiramientos vibracionales atribuidos al anillo piranosídico.
1205 (14)	Enlace C-O
1157 (15), 1116 (16), 1026 (18), 1074 (17), 950 (19)	Estiramiento asimétrico C-O-, enlace de COH y C-O-C (enlace glicosídico). Estiramiento simétrico del -C-O-C-O-C-.
895 (20)	C-O-C del enlace glicosídico.

La Figura 5.19 muestra los espectros de reflectancia con polarización paralela al plano de incidencia ( $R_p$ ) a un ángulo de incidencia de 70° y de transmitancia a incidencia normal ( $T$ ) en el intervalo espectral del infrarrojo medio (MIR) para las películas de quitina con concentración de 0.5 % (p/p), depositadas por rotación e inmersión a velocidades de rotación y de retiro de 400 rpm y 30 cm/min, respectivamente. Se observaron las mismas características en los espectros para películas con depositadas a diferentes velocidad de giro y, también para películas con diferente número de capas. Los espectros están graficados en dos intervalos, de 4000 a 2500 cm<sup>-1</sup> y de 1750 a 850 cm<sup>-1</sup>, que son los intervalos espectrales donde hay bandas de absorción de la película.

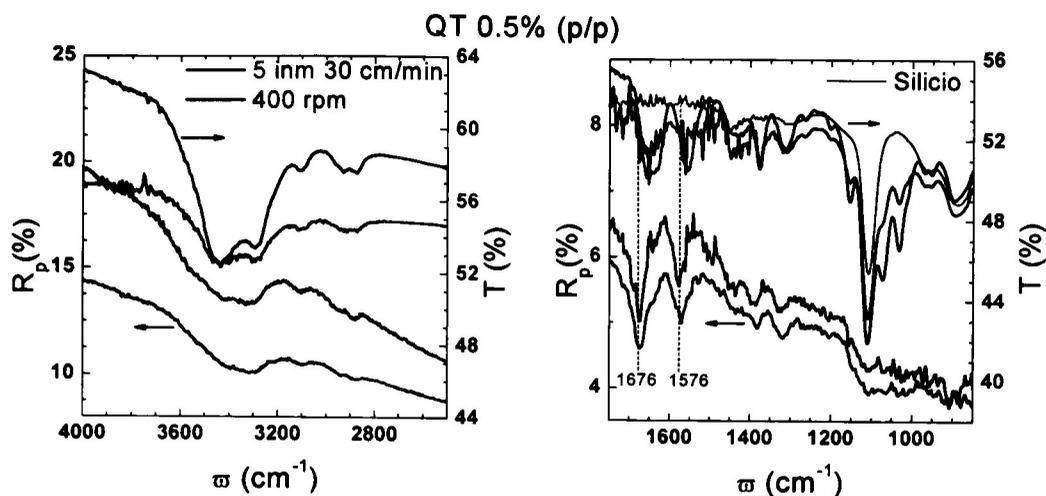


Figura 5.19. Espectros de reflectancia con polarización paralela al plano de incidencia ( $R_p$ ) y transmitancia ( $T$ ) en el medio infrarrojo (MIR), para la película QT 0.5 % (p/p) 5 inm.

En los espectros de  $T$  en la Figura 5.19 podemos notar que las bandas 7 y 8 correspondientes al C=O en el grupo amida y al doblamiento del grupo NH respectivamente, se encuentra desplazadas entre 20 y 25  $\text{cm}^{-1}$  a menores frecuencias con respecto a los espectros de  $R_p$ , revelando que existe alguna anisotropía. Adicionalmente, se observa que las bandas 14 a 19 correspondientes a la huella dactilar de la molécula y asociadas a las vibraciones del esqueleto del anillo de piranosa están ausentes en los espectros de  $R_p$ . La detección de estas bandas en los espectros de  $T$  a incidencia normal indica que las cadenas poliméricas se encuentran predominantemente paralelas al substrato. Este ordenamiento de las cadenas poliméricas se origina como resultado de la fuerza que ejerce la gravedad al momento del retiro.

Tabla 5.5. Identificación de los principales grupos funcionales de las películas de quitina (QT) depositadas por el método de rotación.

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Identificación de los grupos funcionales
3436 (1)	Estiramiento simétrico de los OH.

3292 (2)	Estiramiento asimétrico del NH.
3106 (3)	Sobretono de la amida II
2930 (5), 2960 (4), 2873 (6)	Estiramientos asimétricos o simétricos del CH del anillo, CH del grupo CH <sub>2</sub> OH y CH del CH <sub>3</sub> del grupo amida.
1652 (7)	C=O, estiramiento en grupos amida (Deformaciones NH)
1555 (8)	Doblamiento de NH, estiramiento de CN.
1436 (9) 1313 (11)	Vibraciones de OH y CH en el anillo.
1376 (10)	CH <sub>3</sub> en grupo amida.
1264 (12)	Grupo C-O
1203 (13)	Enlace C-O
1108 (15)	Silicio.
1154 (14), 1108 (15) 1033 (16) 1073 (17), 970 (18) 953 (19)	Estiramiento asimétrico del C-O presente en los enlaces de COH y C-O-C (enlace glicosídico). Estiramiento simétrico del anillo piranoso -C-O-C-O-C-
896 (20)	C-O-C del enlace glicosídico.

### 5.3.2 Quitosano.

En la Figura 5.20 se presentan los espectros de *T* obtenidos en el intervalo espectral del *MIR* de la materia prima que se utilizó para elaborar las películas de quitosano. La asignación de las bandas de absorción se presenta en la Tabla 5.6.<sup>29,30</sup>

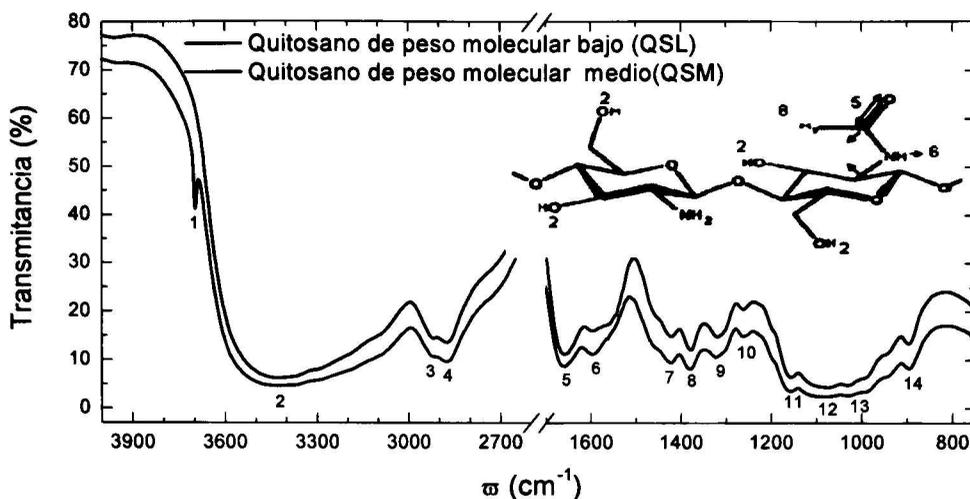


Figura 5.20. Espectro de transmitancia ( $T$ ) en el medio infrarrojo (MIR) de quitosano de peso molecular bajo y medio.

Los espectros de  $T$  para el quitosano de peso molecular bajo y medio, QSL y QSM, difieren en la banda 1 correspondiente al sobretono de los hidroxilos del agua libre. La banda 2 corresponde a la absorción de los grupos  $-OH$  presentes en la molécula y en la muestra en forma de humedad, y al grupo  $NH$  que presenta estiramientos en esa región del espectro, todas estas absorciones contribuyen al ensanchamiento de la banda. Las bandas 3, 4, 7, 9 y 10, corresponden a los estiramientos simétricos o asimétricos de los grupos  $CH_2$  del anillo de piranosa. Las bandas 5 y 6 se asocian al grupo  $C=O$  de la amida I y al doblamiento de los grupos  $NH_2$ . Las bandas ubicadas entre  $1200$  y  $900\text{ cm}^{-1}$  muestran las absorciones correspondientes al esqueleto del anillo de piranosa.

Tabla 5.6. Identificación de los principales grupos funcionales del quitosano de bajo peso molecular y medio (QSL y QSM).

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Identificación de la banda de absorción
3696 (1)	Sobretono hidroxilos de agua libre.
3432 (2)	Estiramiento simétrico de los OH.
2922 (3), 2876 (4), 1423 (7), 1321 (9),	Estiramientos $CH_2$ , estiramientos

1260 (10)	simétricos o asimétricos atribuidos al anillo piranosídico.
1659 (5)	C=O, amida banda I.
1597 (6)	Doblamiento en grupos amino, NH <sub>2</sub> .
1380 (8)	Vibraciones del CH <sub>3</sub> en grupos amida.
1260 (10)	Grupo C-O.
1155 (11), 1030 (13) , 1078 (12)	Estiramiento asimétrico del C-O presente en los enlaces de COH y C-O-C (enlace glicosídico). Estiramiento simétrico del anillo piranoso -C-O-C-O-C-
896 (14)	C-O-C del enlace glicosídico.

La Figura 5.21 muestra los espectros de  $R_p$  y  $T$  en el intervalo espectral del infrarrojo medio (MIR) para la película de quitosano de peso molecular medio con concentración de 2 % (p/p) depositada por rotación, QSM 2 % (p/p) 3000 rpm. Para las muestras con concentración de 1.2 % (p/p) y para las distintas velocidades de giro se observaron las mismas características en los espectros.

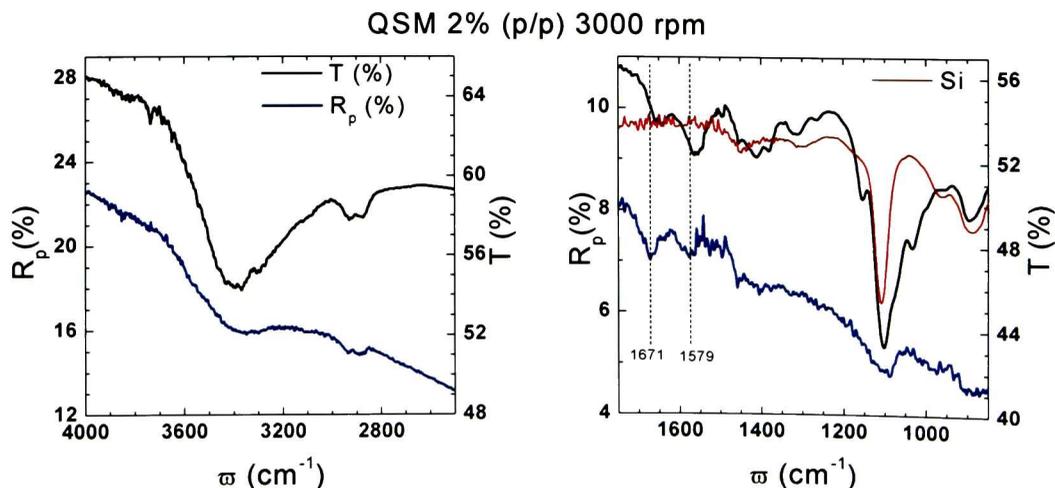
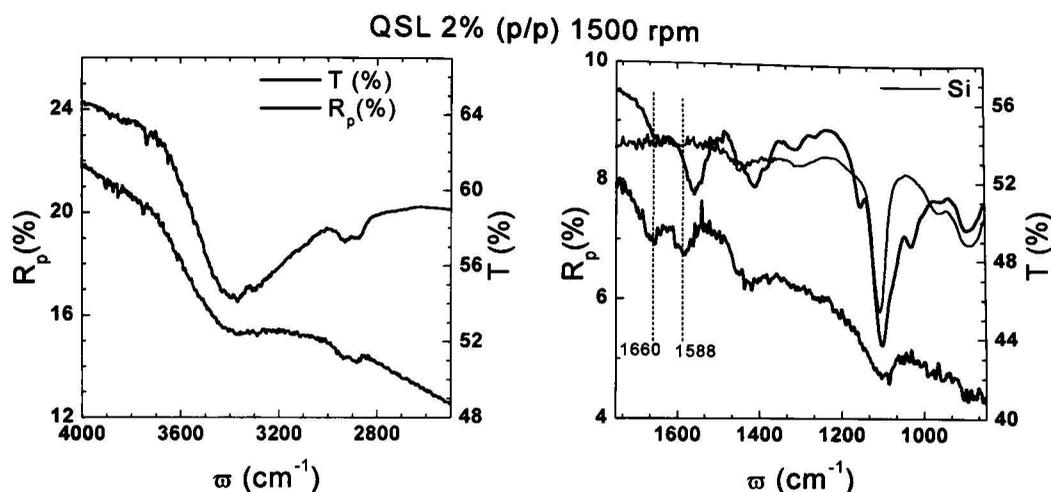


Figura 5.21. Espectros de reflectancia con polarización paralela al plano de incidencia ( $R_p$ ) y transmitancia ( $T$ ) en el medio infrarrojo (MIR), para la película QSM 2 % (p/p) 3000 rpm.

En la Figura 5.21 se observa que la banda de absorción 1 correspondiente al estiramiento simétrico de los grupos  $\text{-OH}$  y la banda 6 correspondiente al doblamiento de los grupos amino ( $\text{NH}_2$ ), se encuentran desplazadas a menores frecuencias con respecto a los espectros de la materia prima. Podemos notar también en el espectro de  $T$  que la banda 2 correspondiente al estiramiento asimétrico del grupo  $\text{NH}_2$  aparece más intensa que en los espectros de transmitancia de la materia prima. Por otra parte, en los espectros de  $T$  podemos observar que las bandas 5 y 6 asociadas al grupo  $\text{C=O}$  en el grupo amida y al doblamiento de los grupos  $\text{NH}_2$  respectivamente, se encuentra desplazadas a menores frecuencias con respecto a los espectros de  $R_p$ , revelando que existe anisotropía. Adicionalmente, se observa que las bandas 11 a 15 asociadas a las vibraciones del esqueleto del anillo de piranosa se encuentran ausentes en los espectros de  $R_p$ . La detección de estas bandas en los espectros de  $T$  a incidencia normal indica que las cadenas poliméricas se encuentran predominantemente paralelas al sustrato. Esto es físicamente razonable, ya que en el método de rotación la fuerza centrífuga ocasiona que las cadenas se alineen predominantemente en el plano, debido a la gran dimensión de las cadenas. Nosal et al.<sup>21,22</sup> determinaron este alineamiento de las cadenas poliméricas mediante espectroscopía elipsométrica.

En la Figura 5.22 se presentan los espectros de  $R_p$  y de  $T$  a incidencia normal en el *MIR* de la película de quitosano de peso molecular bajo con concentración de 2 % (p/p) depositada por rotación a 1500 rpm. Nuevamente el análisis de los espectros de  $R_p$  y de  $T$  permite determinar el efecto de la técnica de depósito en el alineamiento de las cadenas poliméricas, observándose que para estas películas también existe el mismo ordenamiento en el que las cadenas poliméricas se encuentran predominantemente paralelas al sustrato.



**Figura 5.22.** Espectros de reflectancia con polarización paralela al plano de incidencia ( $R_p$ ) y transmitancia ( $T$ ) en el medio infrarrojo (MIR), para la película QSL 2 % (p/p) 1500 rpm.

**Tabla 5.7.** Identificación de los principales grupos funcionales de las películas de quitosano de peso molecular bajo y medio (QSL y QSM) depositadas por el método de rotación.<sup>29,30</sup>

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Identificación de los grupos funcionales
3396 (1)	OH, Estiramiento simétrico
3299 (2)	$\text{NH}_2$ , Estiramiento asimétrico
2929 (3) 2874 (4)	Estiramientos simétricos o asimétricos del grupo $\text{CH}_2$ atribuidas al anillo piranoso ( $\nu_{\text{CH}_2}$ )
1657, 1642 (5)	$\text{C}=\text{O}$ en grupo amino
1553 (6)	$\text{NH}_2$ , doblamiento del grupo amino ( $\delta_{\text{NH}_2}$ )
1410 (7), 1311 (8)	Vibraciones de OH, CH en el anillo.
1378 (9)	$\text{CH}_3$ en grupo amida.
1260 (10)	Grupo C-O.
1108 (12)	Silicio.
1153 (11), 1108 (12), 1080 (13), 1030 (14), 954 (15),	Estiramiento asimétrico de C-O, enlace de COH y C-O-C (enlace glicosídico). Estiramiento simétrico del anillo de piranosa -C-O-C-O-C-.
896 (16)	C-O-C del enlace glicosídico.

### 5.3.3 Efecto de la temperatura y neutralización sobre películas de quitosano.

Se realizaron mediciones de  $R_p$  y de  $T$  a la película de quitosano de peso molecular medio con concentración de 2 % (p/p) depositada a una velocidad de giro de 2500 rpm. A esta película se le realizaron tratamiento de neutralización y térmico a 150°, 180° y 200° C por una hora. Las mediciones se realizaron antes y después del tratamiento térmico para la película con y sin tratamiento de neutralización. Primero, se realizaron las mediciones a la película con y sin tratamiento térmico, Figura 5.23, y se observó, de los espectros de  $T$ , que hay una disminución en la intensidad de la banda ubicada en 1553  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al doblamiento de los grupos  $-\text{NH}_2$  para todas las temperaturas. La disminución en la intensidad de esta banda esta asociada a una desprotonación de las cadenas poliméricas (ver referencia <sup>31</sup>) que ocurre al evaporarse parte del ácido acético residual utilizado para la disolución del quitosano, además, puede existir un efecto de la degradación de las cadenas poliméricas la cual puede presentarse a temperaturas menores a las utilizadas, según lo reportado en la referencia<sup>32</sup>.

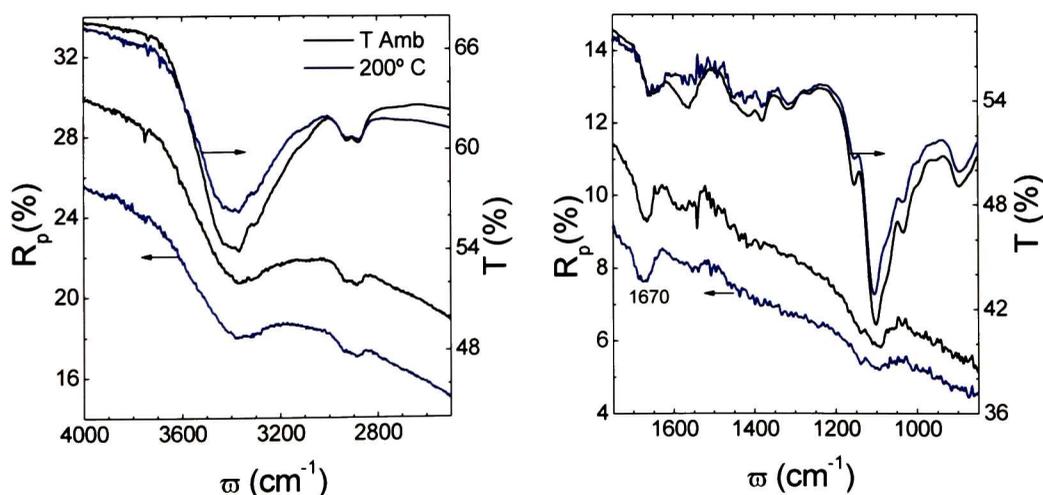


Figura 5.23. Efecto de la temperatura sobre las películas de quitosano.

Se realizó el mismo análisis para las películas con y sin tratamiento de neutralización y se observó, al igual que con el tratamiento térmico, una disminución en la intensidad de la banda de absorción de los grupos  $\text{-NH}_2$ , además, se observa una disminución y desplazamiento a mayores frecuencias en la banda ubicada en  $1415\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a vibraciones del CH en el anillo de piranosa. Nuevamente, al haber una disminución en la intensidad de la banda correspondiente a las vibraciones del grupo  $\text{-NH}_2$  indica que existe una desprotonación del grupo  $\text{-NH}_{3+}$ , ver referencia<sup>31</sup>.

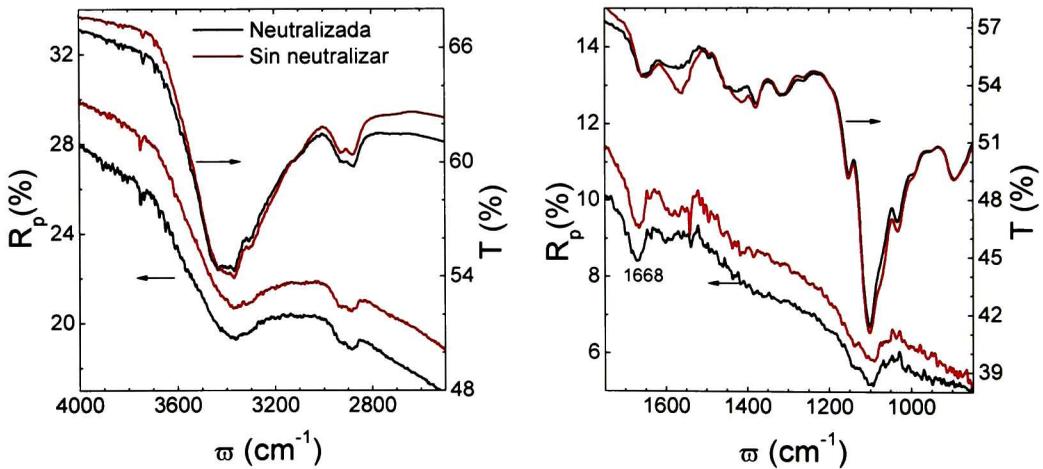


Figura 5.24. Efecto del tratamiento de neutralización de las películas de quitosano.

Por último, se obtuvieron los espectros de  $R_p$  y  $T$  para las películas antes y después de los tratamientos de neutralización y térmico, encontrándose el mismo resultado, una disminución en la intensidad de la banda de absorción de los grupos  $\text{-NH}_2$  y, una disminución y desplazamiento a mayores frecuencias en la banda ubicada en  $1415\text{ cm}^{-1}$ .

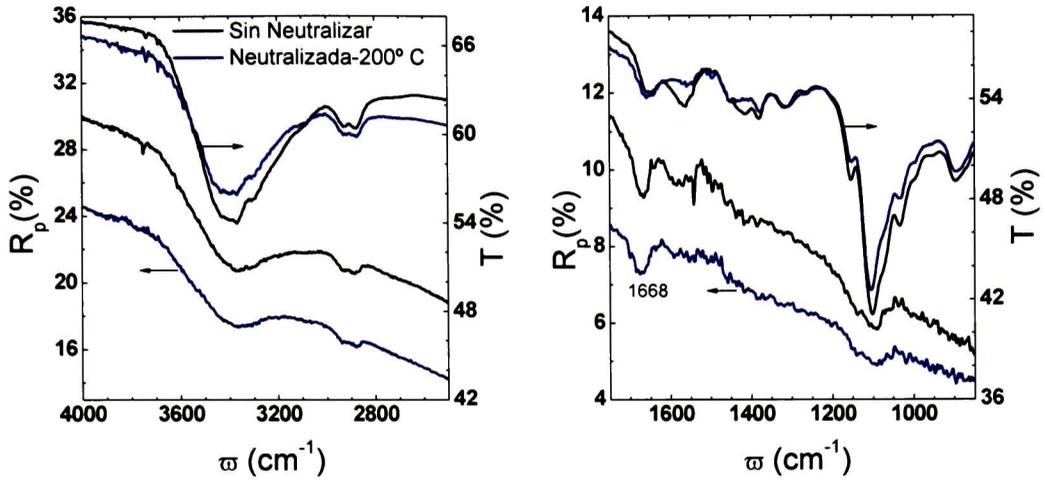


Figura 5.25. Efecto del tratamiento de neutralización y de la temperatura sobre las películas de quitosano.

## 5.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).

Se obtuvieron los difractogramas de la materia prima con la que se elaboraron las películas presentadas en este trabajo: quitina Figura 5.26 (a); y quitosano de peso molecular bajo y medio, Figura 5.26 (b).

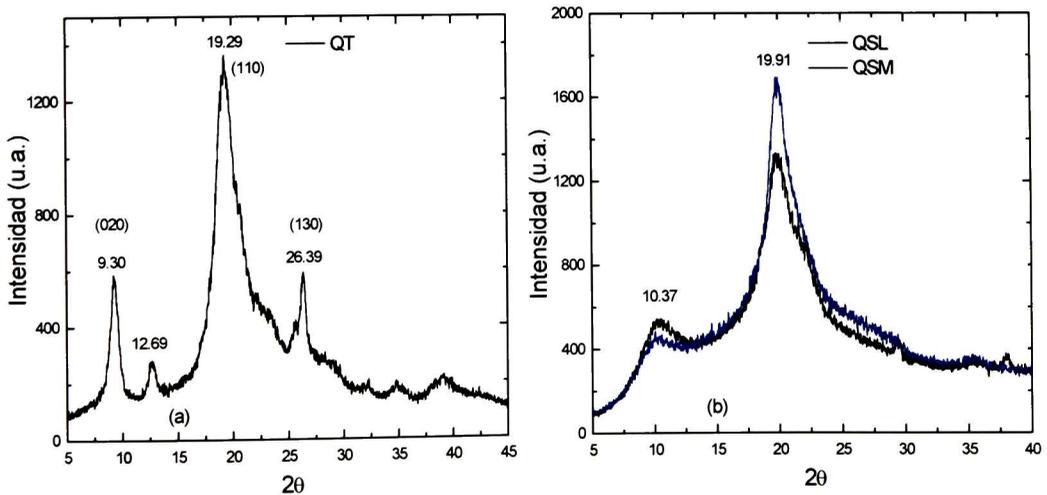


Figura 5.26. Difractogramas de la materia prima: (a) quitina y (b) quitosano de peso molecular bajo y medio (QSL y QSM).

En la Figura 5.26 (a) se observa que el difractograma de la quitina presenta cuatro picos principales ubicados en  $2\theta = 9.30, 12.69, 19.29$  y  $26.39$ . Zhang<sup>33</sup> y Feng<sup>34</sup>, reportan los índices de Miller (020), (110) y (130) para los picos ubicados en  $2\theta = 9.30, 19.29$  y  $26.39$ , adicionalmente reportan los índices de Miller (120) y (101) para los dos picos ubicados en  $2\theta = 21$  y  $23.5$  respectivamente, los cuales no están bien definidos en la Figura 5.26 (a). Aunque en los difractogramas obtenidos por Zhang<sup>33</sup> claramente aparece el pico ubicado en  $2\theta = 12.69$ , no reportan sus índices de Miller. Dependiendo la fuente de extracción de la quitina, los difractogramas exhibirán picos de mayor tamaño en posiciones diferentes<sup>16</sup>. En la Figura 5.26 (b) se observa que los difractogramas de quitosano de peso molecular bajo y medio presentan picos en  $2\theta = 10.37$  y  $19.91$ .

La Figura 5.27 muestra los difractogramas de películas de quitosano peso molecular medio y bajo depositadas por rotación. En el caso de películas de quitosano de peso molecular medio (QSM) el depósito se realizó a velocidades de giro entre 1900 y 3600 rpm, Figura 5.27(a), mientras que para quitosano de peso molecular bajo fue de 1300 y 1700 rpm, Figura 5.27(b).

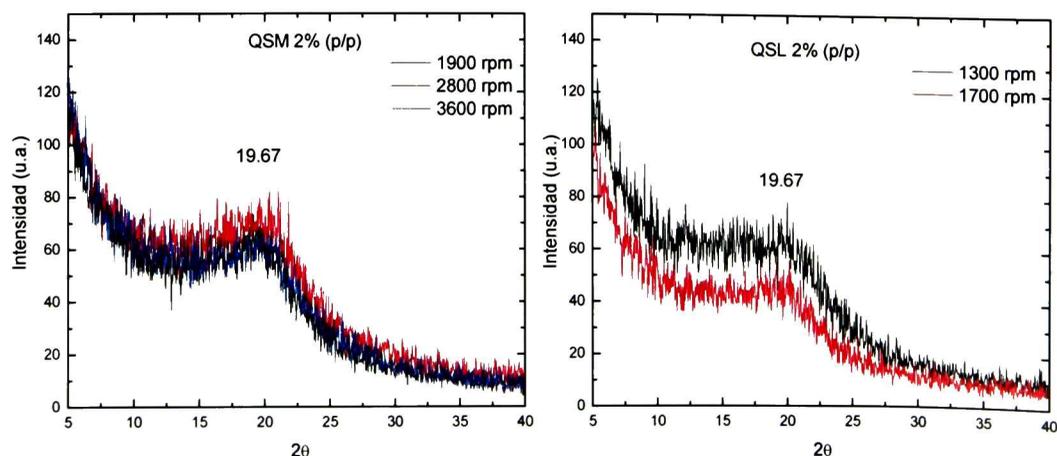


Figura 5.27. Difractogramas de películas de quitosano de peso molecular medio (QSM) depositadas por el de rotación.

Comparando los difractogramas de la Figura 5.27 con los obtenidos de las materias primas, Figura 5.26 (b), se observa que los picos son remplazados por una banda ancha centrada en  $2\theta = 19.67$ .

En la Figura 5.28 se muestran los difractogramas de películas de quitina depositadas por rotación e inmersión. En ambas películas se utilizó la misma solución precursora con una concentración de 0.5 % (p/p) y las velocidades de retiro y de giro fueron 30cm/min y 1000 rpm respectivamente.

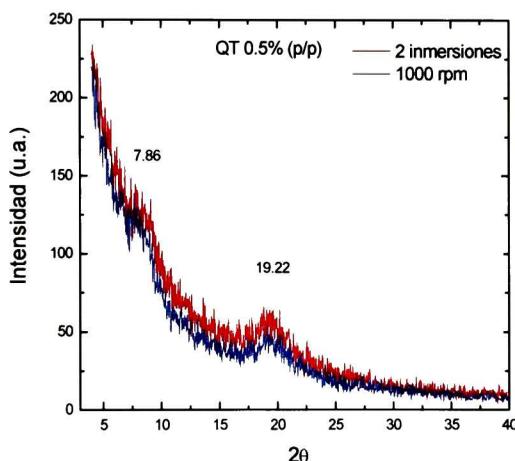


Figura 5.28. Difractogramas de películas de quitina (QT) depositadas por rotación e inmersión.

En la Figura 5.28 se observan, para la película depositada por rotación, dos picos centrados en  $2\theta = 7.86$  y  $19.22$ . Para la película depositada por inmersión solo se aparece el segundo de estos picos.

## 5.5 MORFOLOGÍA.

Se tomaron imágenes de AFM en modo Tapping de algunas de las muestras depositadas y se obtuvieron los valores de rugosidad RMS. Además, se tomaron imágenes con un microscopio óptico para observándose la morfología de las películas a una mayor escala.

La figura 5.27 muestra las imágenes de AFM de las películas QSM 1.2 % (p/p) y QT 0.5 % (p/p) medidas en zonas de diferente área, de 1x1 y 3x3  $\mu\text{m}$ . En la Tabla 5.8 se muestran los valores de RMS obtenidos con el software NanoScope.

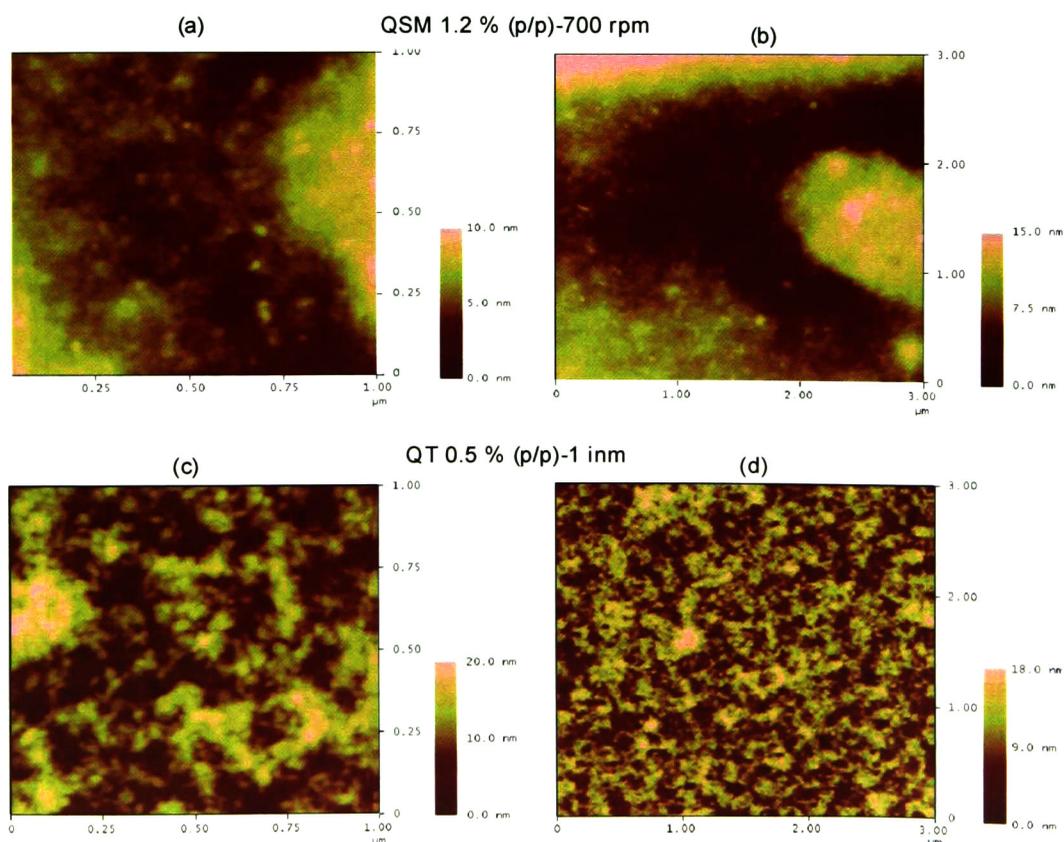
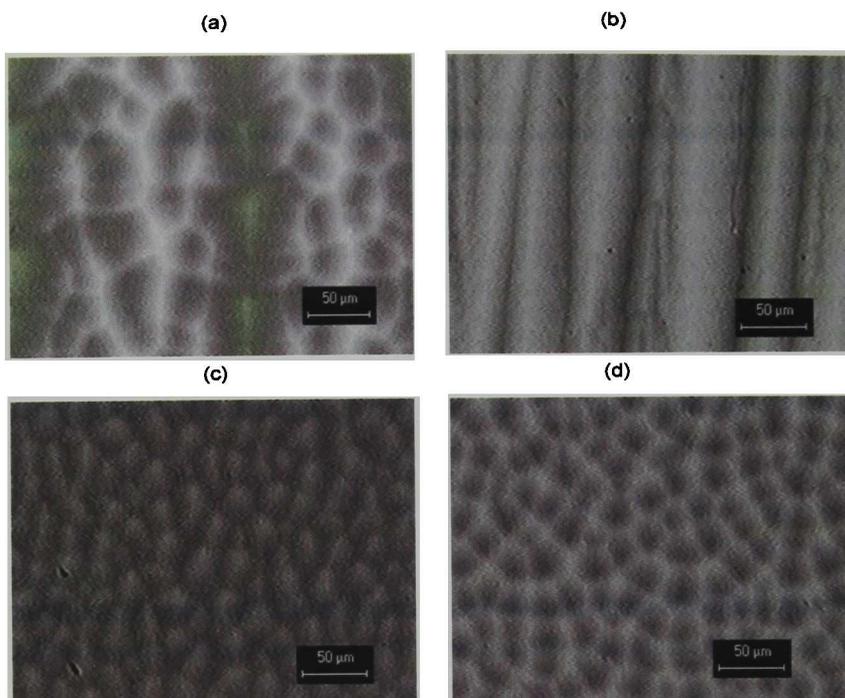


Figura 5.29. Imagen de AFM en modo Tapping medidas en zonas de 1 y 3  $\mu\text{m}$ : (a) y (b) QSM 1.2 % (p/p) 700 rpm; (c) y (d) QT 0.5% (p/p) 1 inm.

**Tabla 5.8. RMS de las películas de quitosano y de quitina para las dos zonas medidas.**

<b>QSM 1.2 % (p/p) 700 rpm</b>	<b>RMS rugosidad (nm)</b>
1 $\mu$ m x 1 $\mu$ m	1.4
3 $\mu$ m x 3 $\mu$ m	3.0
<b>QT 0.5 % (p/p) 1 inm- 30 cm/min</b>	<b>RMS rugosidad (nm)</b>
1 $\mu$ m x 1 $\mu$ m	3.2
3 $\mu$ m x 3 $\mu$ m	3.0

En la figura se muestran imágenes obtenidas con el microscopio óptico de las películas de quitina depositadas por rotación e inmersión. Las películas depositadas por rotación presentaron una microestructura en forma de estrías que se extienden a lo largo de la dirección radial. Se observó que al aumentar la velocidad de giro el espesor de estos canales se reduce y la película comienza a tomar una estructura más lisa, Figura 5.30 (a) y (b). Las Figura 5.30 (c) y (d) muestran las imágenes de las películas depositadas por inmersión. Las imágenes de las películas de quitosano de peso molecular bajo y medio son lisas, no se muestran imágenes en este trabajo.



*Figura 5.30. Imágenes obtenidas con el microscopio óptico de las películas de quitina: (a) y (b) QT 0.3 % (p/p) depositada a 300 y 1100 rpm, respectivamente; (c) y (d) QT 0.5 % (p/p) con 1 y 4 inmersiones, respectivamente.*

## **5.6 DETERMINACIÓN DE ANISOTROPÍA EN EL VISIBLE.**

El ordenamiento de las cadenas poliméricas determinado a partir de los espectros de infrarrojo permite suponer que las películas poseen simetría uniaxial. Esto significa que tanto la quitina como el quitosano presentan dos índices de refracción uno en el plano ( $n_{xy}$ ) y otro perpendicular al sustrato ( $n_z$ ). Para determinarlos se utilizó espectroscopía elipsométrica cuyos resultados se presentan en esta sección.

### 5.6.1 Qitosano.

La Figura 5.31 muestra los espectros  $\Psi$  y  $\Delta$  experimentales y mejor ajuste de las mediciones de elipsometría de películas de quitosano de peso molecular medio depositadas por rotación para dos concentraciones en solución. Para la concentración de 1.2 % (p/p) se depositaron películas a velocidades de giro entre 700 y 4000 rpm mientras que para la concentración de 1.6 % (p/p) el depósito fue entre 1500 y 3500 rpm. A partir del análisis de los espectros de  $\Psi$  y  $\Delta$  en la Figura 5.31, pueden determinarse el efecto de la velocidad de giro y la concentración de la solución precursora sobre las propiedades de las películas.

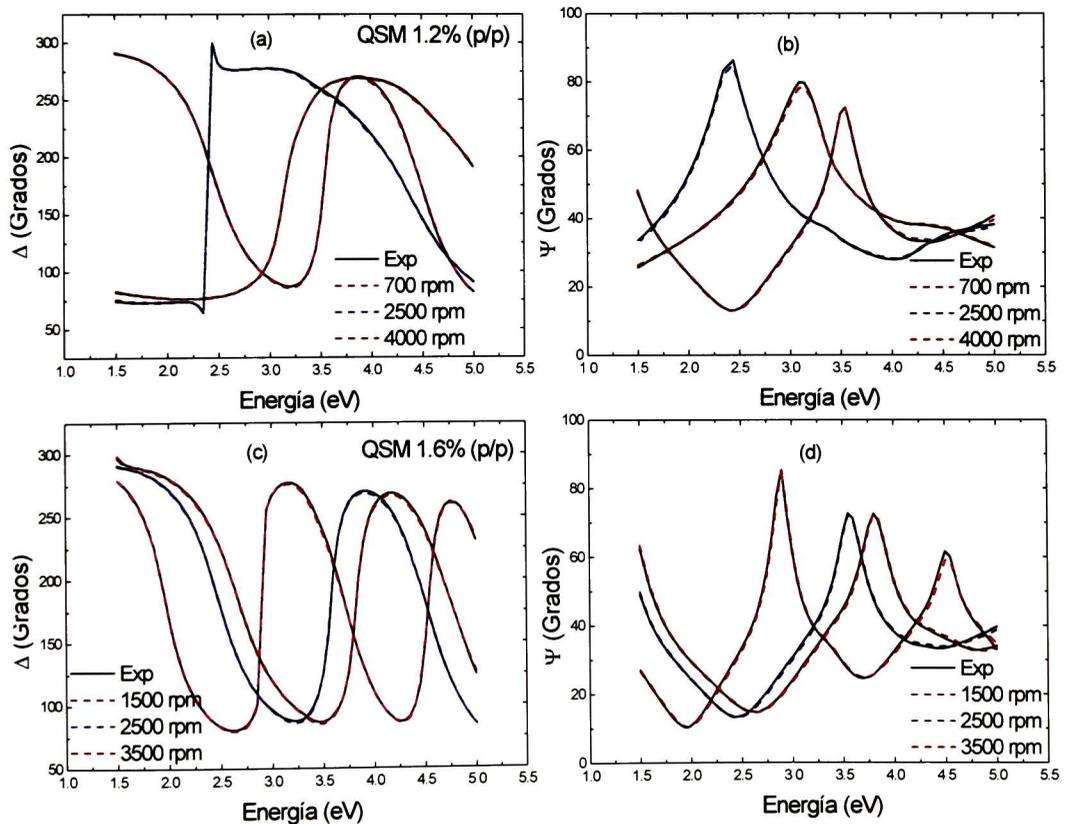


Figura 5.31. Espectros de elipsometría de  $\Delta$  y  $\Psi$  experimentales y mejor ajuste de películas de QSM depositadas por el método de rotación: (a) y (b) entre 700 y 4000

*rpm con una solución al 1.2 % (p/p); (c) y (d) entre 1500 y 3500 rpm con una solución al 1.6 % (p/p).*

En la Figura 5.31 puede notarse, para ambas concentraciones de quitosano, que al aumentar la velocidad de giro los espectros de  $\Psi$  presentan menos máximos, o bien, los máximos se desplazan a mayores energías indicando una disminución en el espesor de las películas. Por otro lado, comparando los espectros de las películas depositadas a la misma velocidad de giro (2500 rpm), la película obtenida a partir de la concentración de 1.6 % presenta un mayor número de máximos en  $\Psi$  que aquella de 1.2 %, corroborando el resultado obtenido de las mediciones de reflectancia de que a mayor concentración se depositan películas más gruesas.

El análisis de los datos de elipsometría mediante el software DeltaPsi<sup>®</sup> 2 permite determinar los índices de refracción  $n_{xy}$  y  $n_z$  de acuerdo con las expresiones (4.3)-(4.6) con  $N_{2x}=N_{2y}=n_{xy}$  y  $N_{2z}=n_z$  del capítulo 4. Para quitosano de peso molecular medio con concentraciones de 1.2 y 1.6 % (p/p), se obtuvieron los índices de refracción mostrados en la Figura 5.32, a partir del modelo de Cauchy para materiales transparentes, adicionalmente se muestran los índices de refracción obtenidos de las mediciones de reflectancia  $n_R$  que corresponden a  $n_{xy}$ .

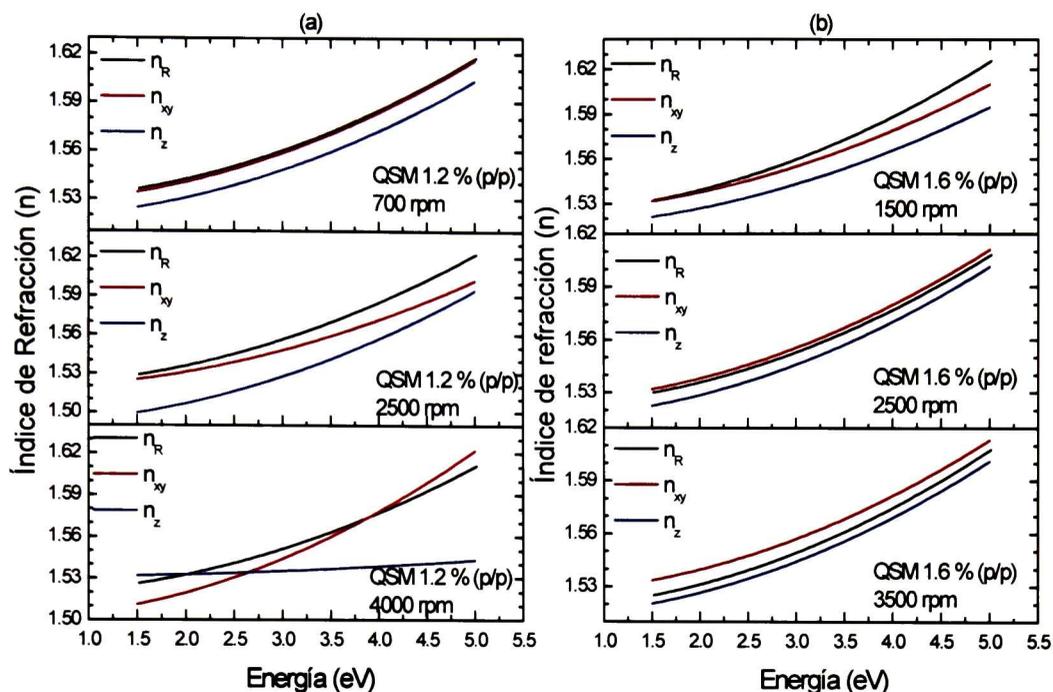


Figura 5.32. Índices de refracción de películas de quitosano depositadas por rotación: (a) QSM 1.2 % (p/p); (b) QSM 1.6 % (p/p).

En la Figura 5.32 se observa que para ambas concentraciones de quitosano el índice de refracción en el plano  $n_{xy}$  es diferente de aquel fuera del plano  $n_z$ , lo cual indica que existe un efecto del ordenamiento de las cadenas poliméricas sobre las constantes ópticas en el intervalo espectral del UV-visible. Además se observa que el índice de refracción es mayor en el plano  $n_{xy}$  que fuera de él  $n_z$ , esto está de acuerdo con lo reportado por Nosal<sup>21</sup>. Como es de esperarse, para la mayoría de las películas el índice de refracción  $n_{xy}$  es muy similar al  $n_R$  ya que ambos corresponden al índice de refracción en el plano.

En la Figura 5.33 se presentan los espectros  $\Psi$  y  $\Delta$  experimentales y mejor ajuste de las mediciones de elipsometría a partir de soluciones con la misma concentración 2 % (p/p) de la solución precursora pero de quitosano con diferente peso molecular. En el caso de películas de quitosano de peso

molecular bajo (QSL) el depósito se realizó a velocidades de giro entre 1000 y 3000 rpm, mientras que para quitosano de peso molecular medio fue entre 2000 y 4000 rpm. Nuevamente, el análisis de los espectros de  $\Psi$  y  $\Delta$  permite determinar el efecto del peso molecular sobre las propiedades de las películas. Comparando los espectros  $\Psi$  para una misma velocidad de giro, p. ej. 2000 rpm, el espectro de la película de quitosano con mayor peso molecular presenta más máximos que el correspondiente a QSL, lo que esta de acuerdo con el resultado obtenido mediante reflectancia.

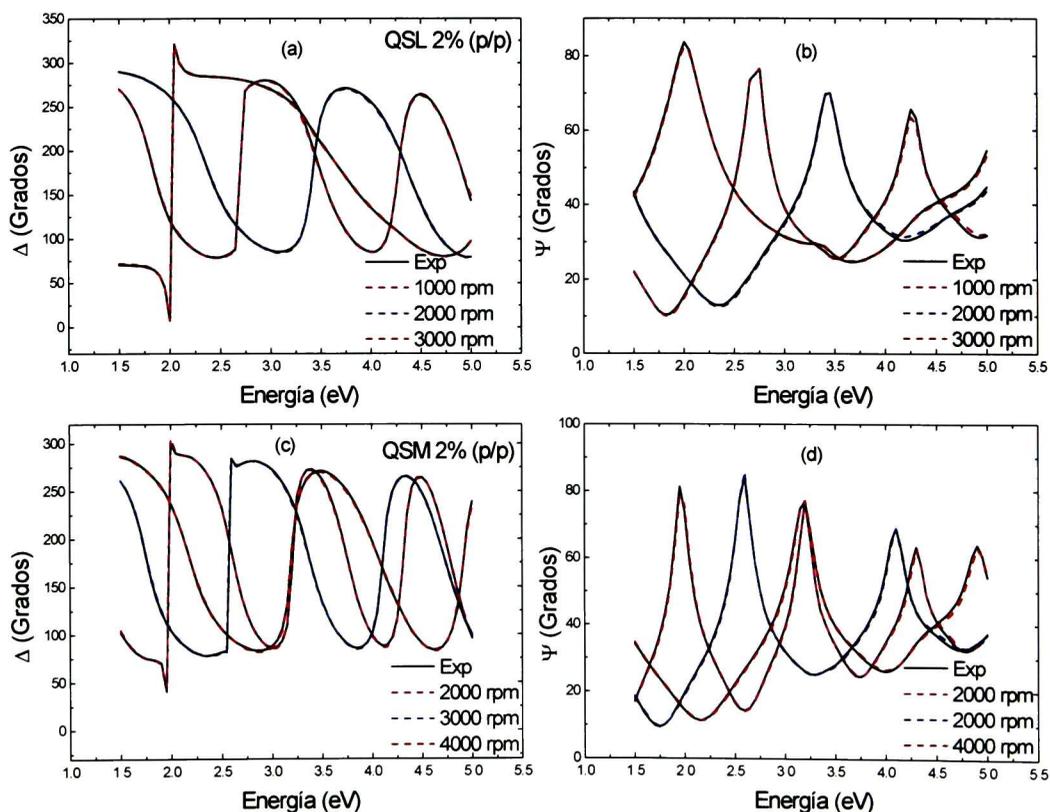


Figura 5.33. Espectros de elipsometría de  $\Delta$  y  $\Psi$  experimentales y mejor ajuste de películas de QSL y QSM con una concentración de 2 % (p/p) en solución depositadas por rotación: (a) y (b) entre 1000 y 3000 rpm; (c) y (d) entre 2000 y 4000 rpm.

Se determinaron los índices de refracción para las películas de QSL y QSM, Figura 5.34. Se observa que para ambas concentraciones de quitosano el índice de refracción en el plano  $n_{xy}$  es diferente de aquel fuera del plano  $n_z$ , lo cual indica que existe un efecto del ordenamiento de las cadenas poliméricas sobre las constantes ópticas en el intervalo espectral del visible. Nuevamente, se observa que el índice de refracción es mayor en el plano  $n_{xy}$  que fuera de él ( $n_z$ ), esto está de acuerdo con lo reportado por Nosal<sup>21</sup>.

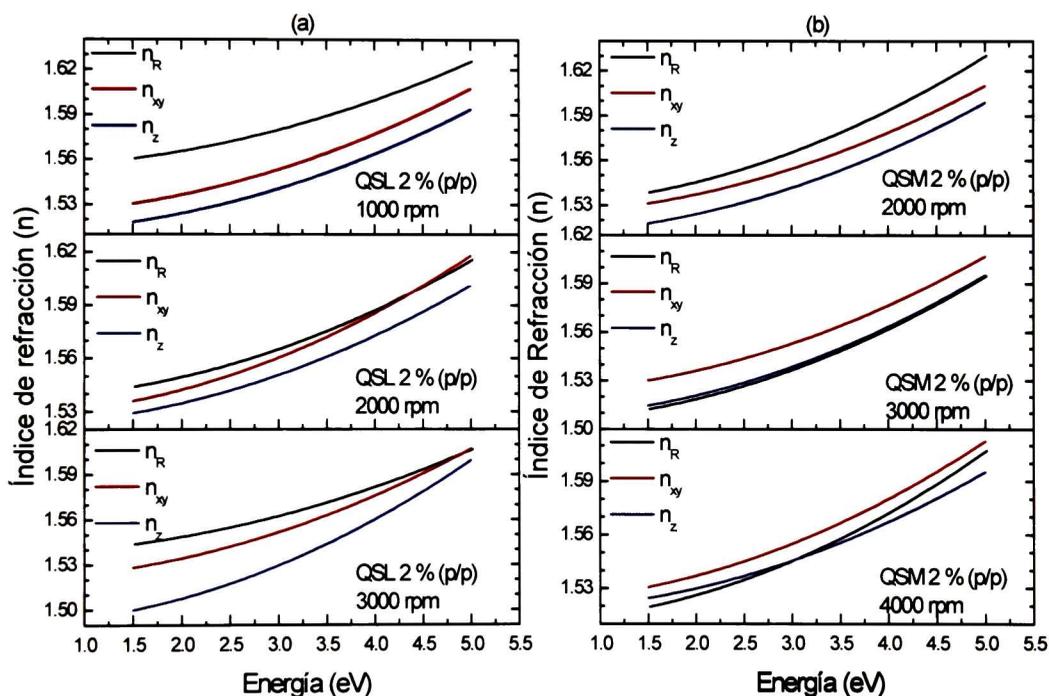


Figura 5.34. Índices de refracción de películas depositadas por rotación: (a) QSL 2 % (p/p); (b) QSM 2 % (p/p).

En la Tabla 5.9 se muestran los resultados de  $\chi^2$ , espesor y los parámetros  $A_n$  y  $B_n$  de la relación de dispersión de Cauchy, obtenidos con el software DeltaPsi<sup>®</sup> 2 de las películas de quitosano de peso molecular bajo y medio depositadas por rotación.

**Tabla 5.9. Resultados del ajuste realizado con el DeltaPsi® 2, para las muestras de QSM 1.2, 1.6 y 2% (p/p), QSL 2 % (p/p).**

<b>Muestra</b>	$\chi^2$	<b>Espesor (nm)</b>		<b>An</b>	<b>Bn</b>
QSM1.2%-700	0.501	202.58 ±	XY	1.526	0.554
		0.62	Z	1.517	0.532
QSM1.2%-2500	0.401	103.36 ±	XY	1.517	0.520
		0.08	Z	1.490	0.642
QSM1.2%-4000	0.328	76.82 ±	XY	1.500	0.750
		0.11	Z	1.531	0.076
QSM 1.6%-1500	1.224	256.93 ±	XY	1.524	0.529
		0.76	Z	1.514	0.497
QSM 1.6%-2500	0.555	200.96 ±	XY	1.524	0.535
		0.63	Z	1.515	0.533
QSM 1.6%-3500	0.652	185.62 ±	XY	1.526	0.538
		0.52	Z	1.512	0.547
QSM 2%-2000	1.695	386.01 ±	XY	1.523	0.535
		1.16	Z	1.510	0.549
QSM 2%-3000	0.966	290.74 ±	XY	1.522	0.519
		0.30	Z	1.506	0.546
QSM 2%-4000	0.953	231.32 ±	XY	1.522	0.552
		0.79	Z	1.517	0.478
QSL 2%-1000	1.215	277.12 ±	XY	1.523	0.522
		0.83	Z	1.511	0.510
QSL 2%-2000	0.657	210.29 ±	XY	1.528	0.553
		0.78	Z	1.522	0.487
QSL 2%-3000	0.366	125.23 ±	XY	1.520	0.532
		0.13	Z	1.490	0.672

## 5.6.2 Quitina.

La Figura 5.35 muestra los espectros  $\Psi$  y  $\Delta$  experimentales y mejor ajuste de las mediciones de elipsometría de películas de quitina depositadas por rotación para dos concentraciones en solución. Para la concentración de 0.3 % (p/p) se depositaron películas a velocidades de giro entre 300 y 700 rpm mientras que para la concentración de 0.5 % (p/p) el depósito fue entre 700 y 1000 rpm.

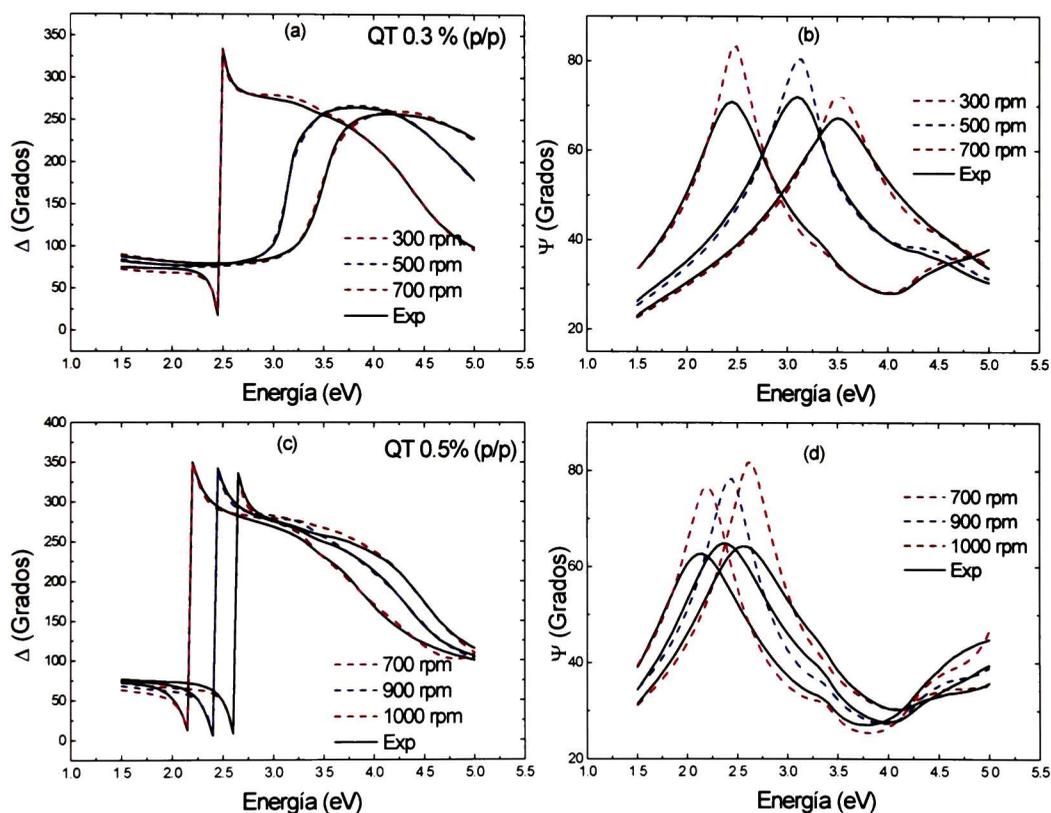


Figura 5.35. Espectros de elipsometría de  $\Delta$  y  $\Psi$  experimentales y mejor ajuste de películas de quitina depositadas por rotación: (a) y (b) QT 0.3 % (p/p) entre 300 y 700 rpm; (c) y (d) QT 0.5 % (p/p) entre 700 y 1000 rpm.

En la Figura 5.35 puede notarse, para ambas concentraciones de quitina, que al aumentar la velocidad de giro los espectros de  $\Psi$  presentan

los máximos se desplazan a mayores energías indicando una disminución en el espesor de las películas. Por otro lado, comparando los espectros de las películas depositadas a la misma velocidad de giro (700 rpm), el máximo en los en la Figura 5.35 (c) se encuentra a menor energía indicando que las películas obtenidas a partir de la concentración de 0.5 % presenta un mayor espesor. Adicionalmente, se observa en los espectros de  $\Psi$  para ambas concentraciones, que el máximo de las mediciones experimentales se encuentra muy por abajo del obtenido teóricamente, indicando que existe un fuerte efecto de depolarización de las muestras como se mostrará más adelante, el cual se atribuye al efecto de la microestructura presente en las muestras.

La Figura 5.36 muestra los índices de refracción  $n_{xy}$  y  $n_z$  de películas de quitina depositadas por rotación, para dos concentraciones en solución. La bondad del ajuste arroja valores muy altos de  $\chi^2$  debido a la inhomogeneidad de las películas la cual se observó en las imágenes tomadas con el microscopio. Al momento de realizar el ajuste de los datos experimentales lo que el software hace es minimizar la diferencia entre los datos experimentales y los obtenidos teóricamente como se describió en el capítulo 2, arrojando los valores del índice de refracción para los cuales  $\chi^2$  es menor, sin embargo, los valores obtenidos para  $n_{xy}$  y  $n_z$  no están de acuerdo con lo esperado.

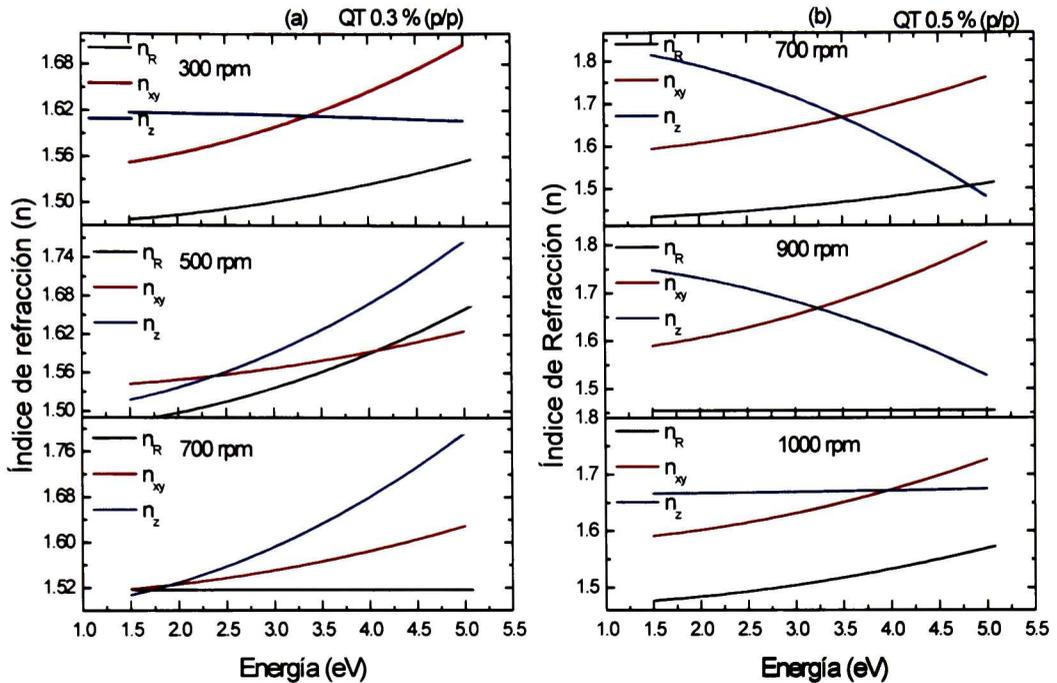


Figura 5.36. Índices de refracción de películas de quitina depositadas por rotación: (a) QT 0.3 % (p/p) entre 300 y 700 rpm; (b) QT 0.5 % (p/p) entre 700 y 1000 rpm.

La Figura 5.37 muestra los espectros  $\Psi$  y  $\Delta$  experimentales y mejor ajuste de las mediciones de elipsometría de películas de quitina depositadas por inmersión para dos concentraciones en solución. Para la ambas concentración 0.3 % y 0.5 % (p/p), se depositaron películas a velocidades de retiro entre 5 y 30 cm/min.

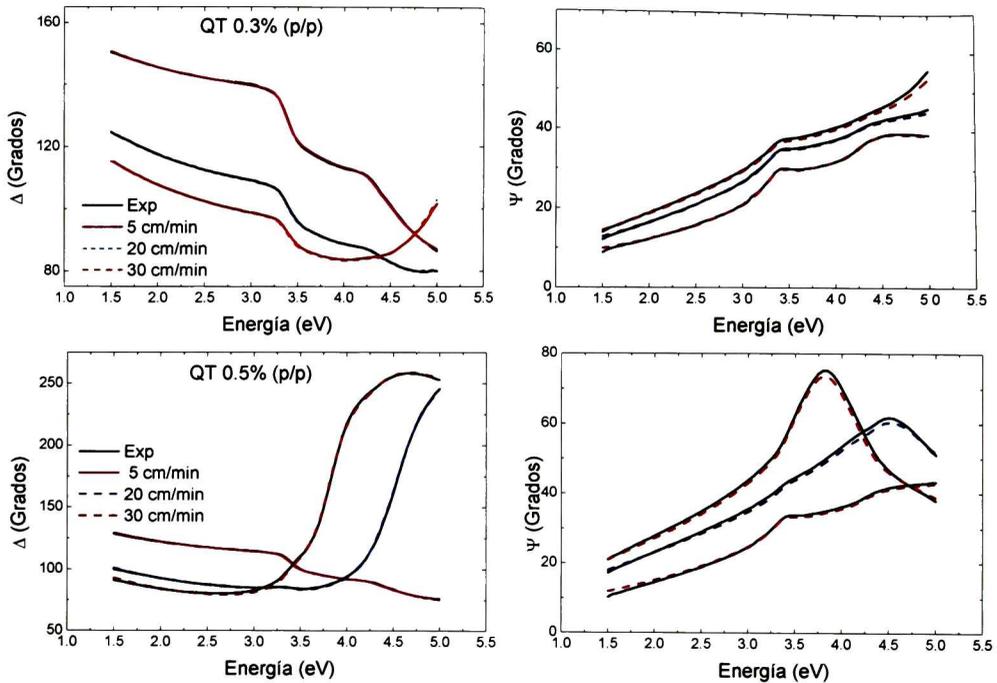


Figura 5.37. Espectros de elipsometría de  $\Delta$  y  $\Psi$  experimentales y mejor ajuste de películas de quitina depositadas por inmersión: QT 0.3 % y 0.5 % (p/p) entre 5 y 30 cm/min.

En la Figura 5.37 puede notarse, más claramente para los espectros de quitina con concentración de 0.5 % (p/p), que al aumentar la velocidad de retiro el máximo en los espectros de  $\Psi$  se desplaza a menores energías indicando un aumento en el espesor de las películas. Por otro lado, comparando los espectros de con de ambas concentraciones podemos observar que para la concentración menor no se presentan máximos, indicando que el espesor de las películas para esta concentración es menor. Adicionalmente, se observa en los espectros de  $\Psi$  para ambas concentraciones, que el ajuste de los datos a energías menores es mejor que para energías más elevadas, además, los máximos de las mediciones experimentales se encuentra por abajo del obtenido teóricamente, indicando que existe un efecto de depolarización de las muestras, el cual se atribuye al efecto de la microestructura presente en las muestras.

La Figura 5.38 muestra los índices de refracción  $n_{xy}$  y  $n_z$  de películas de quitina depositadas por inmersión, para dos concentraciones en solución. Para la concentración de 0.3 % (p/p), se observa que los valores de  $n_{xy}$  y  $n_z$  presentan una cierta tendencia donde el valor del índice de refracción en fuera del plano es mayor al del plano, sin embargo, los estos valores son bajos. Los valores obtenidos para las películas de 0.5 % (p/p) no presentan una clara tendencia y para el caso de la película depositada a 20 cm/min se observa que el  $n_z$  disminuye al aumentar la energía lo cual es incongruente con lo que se espera obtener.

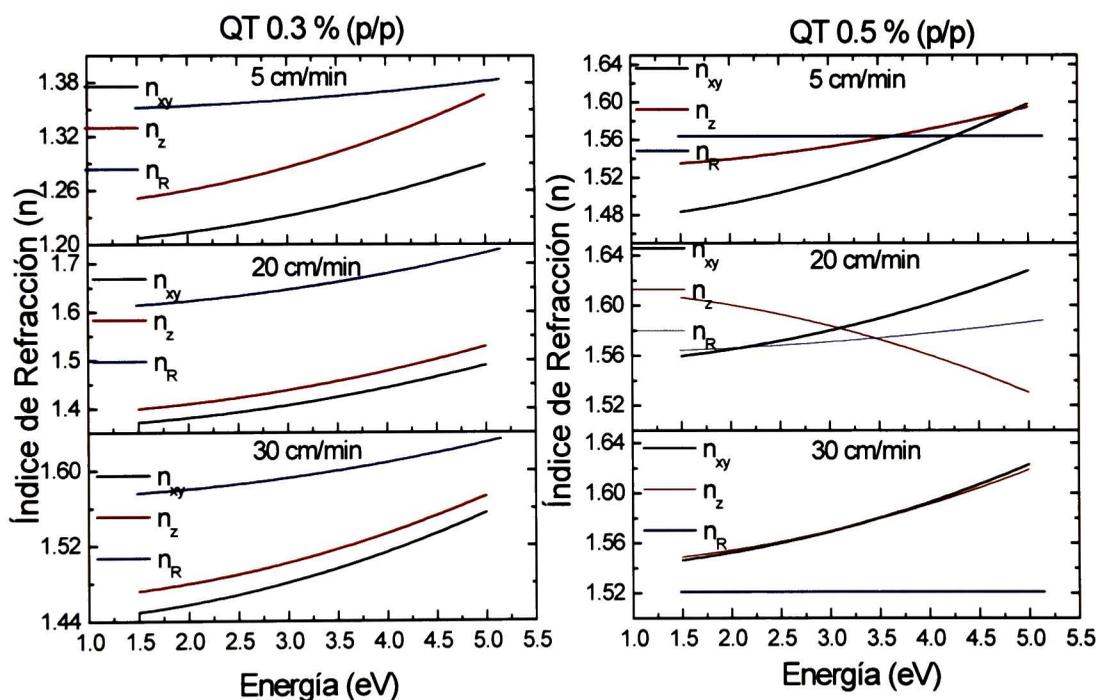


Figura 5.38. Índices de refracción de películas de quitina depositadas por rotación: (a) QT 0.3 % (p/p) entre 300 y 700 rpm; (b) QT 0.5 % (p/p) entre 700 y 1000 rpm.

La Figura 5.39 muestra los espectros  $\Psi$  y  $\Delta$  experimentales y mejor ajuste de las mediciones de elipsometría de películas de quitina depositadas por inmersión. Se depositaron películas con 1 a 3 capas con una velocidad de retiro de 30 cm/min, para una concentración de 0.5 % (p/p) de la solución

precursora. A partir del análisis de los espectros obtenidos se determinó el efecto que tiene el número de inmersiones en las propiedades de las películas. Como es de esperarse, el máximo en los espectros de  $\Psi$  se desplaza a menores energías en cada inmersión, indicando que el espesor de la película aumenta en ese sentido.

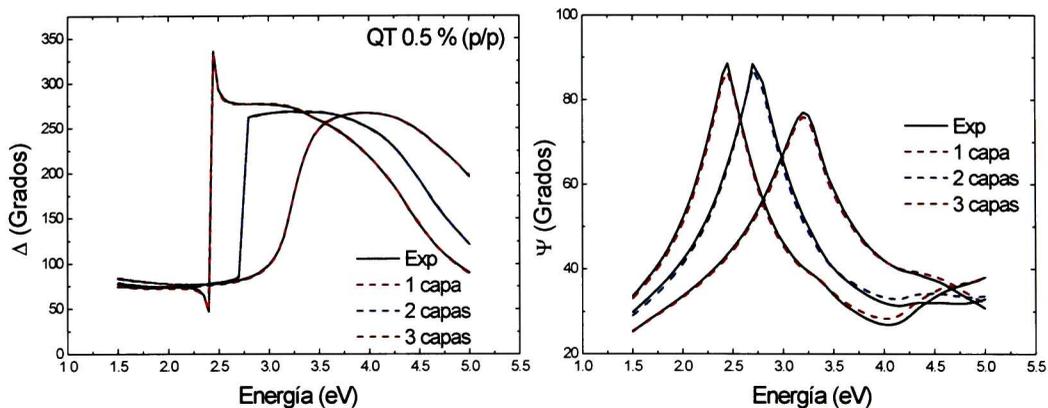


Figura 5.39. Espectros de elipsometría de  $\Delta$  y  $\Psi$  experimentales y mejor ajuste de películas de QT 0.5 % (p/p) depositadas por el inmersión a una velocidad de retiro de 30 cm/min.

Se obtuvieron los índices de refracción mostrados en la Figura 5.40 para las películas de quitina depositadas por inmersión. La película con una inmersión presentó el mejor ajuste debido su homogeneidad, para esta película se observa que el índice de refracción  $n_{xy}$  es mayor a  $n_z$ , lo cual está de acuerdo con lo reportado por Nosal et al<sup>21</sup>. Sin embargo, para la película con dos inmersiones puede notarse que los índices de refracción  $n_{xy}$  y  $n_z$  se traslapan. La película con tres inmersiones presenta índices de refracción  $n_{xy}$  y  $n_z$  con valores similares.

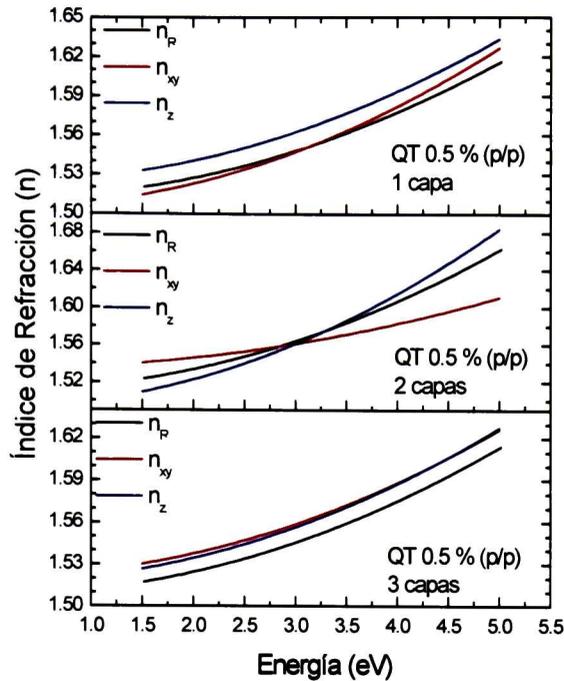


Figura 5.40. Índices de refracción de películas de quitina con diferente número de inmersiones.

Tabla 5.10. Resultados del ajuste realizado con el DeltaPsi® 2, para las muestras de QT 0.5 % (p/p).

Muestra	$\chi^2$	Espesor (nm)		An	Bn
QT 0.3%- 5 cm/min	0.051700	14.4 ±	XY	1.1991	0.557
			Z	1.240	0.781
QT 0.3%- 10 cm/min	0.069	27.45 ± 0.31	XY	1.360	0.799
			Z	1.387	0.872
QT 0.3%- 20 cm/min	0.259	32.71 ± 0.44	XY	1.439	0.714
			Z	1.462	0.683
QT 0.5%- 5 cm/min	0.629	21 ± 0.14	XY	1.503	0.758
			Z	1.523	0.678
QT 0.5%- 20 cm/min	0.488	42.9 ± 0.32	XY	1.553	0.461
			Z	1.614	-0.514
QT 0.5%- 30	1.017	56.42 ± 0.26	XY	1.539	0.516

cm/min			Z	1.542	0.474
QT 0.5%-1inm	0.480	73.56 ± 0.14	XY	1.503	0.758
			Z	1.523	0.678
QT 0.5%-2inm	1.160	89.25 ± 0.21	XY	1.533	0.478
			Z	1.492	1.182
QT 0.5%-3inm	0.894	101.38 ± 0.1	XY	1.520	0.652
			Z	1.517	0.683
QT 0.3%- 300	10.965	96.56 ± 0.49	XY	1.537	1.035
			Z	1.619	-0.073
QT 0.3%- 500	4.936	75.30 ± 0.36	XY	1.534	0.562
			Z	1.493	1.678
QT 0.3%- 700	4.850	64.73 ± 0.54	XY	1.507	0.747
			Z	1.479	1.933
QT 0.5%- 700	22.803	105.75 ± 1.24	XY	1.578	1.131
			Z	1.848	-2.252
QT 0.5%- 900	21.765	94.42 ± 0.97	XY	1.569	1.452
			Z	1.770	-1.490
QT 0.5%- 1000	28.128	87.59 ± 0.81	XY	1.578	0.914
			Z	1.666	0.055

## 5.7 GRADO DE DEPOLARIZACIÓN.

Existen varios fenómenos que pueden ocasionar un efecto depolarizante en el haz, como lo son rugosidad de la muestra, inhomogeneidad, reflexiones de la cara posterior del substrato, etc.<sup>25</sup> Este efecto de depolarización se determinó de acuerdo con la referencia<sup>35</sup>, se determinó el porcentaje de depolarización de películas de quitosano de peso molecular bajo y medio, y de películas de quitina depositadas por inmersión y rotación, Figura 5.41. Se observó que el grado de depolarización es bajo para las películas de quitosano y las de quitina depositada por inmersión, Figura 5.41 (a), (b) y (c). Sin embargo, las películas de quitina depositadas

por rotación presentan un grado de depolarización elevado, Figura 5.41 (d). Lo anterior la inconsistencia de los resultados de la Figura 5.36.

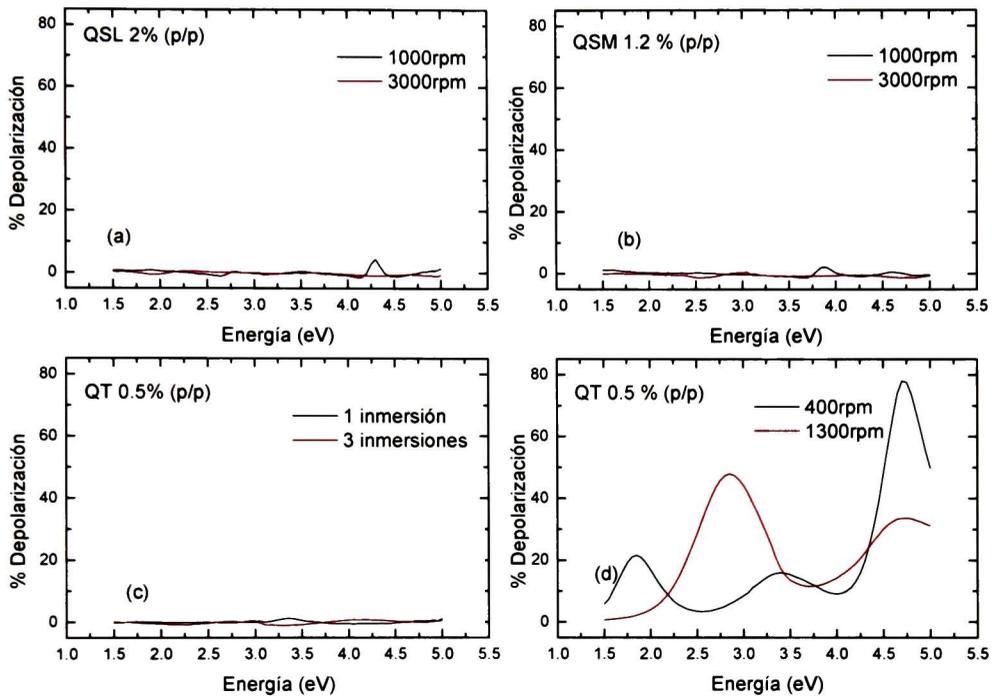


Figura 5.41. Porcentaje de depolarización de las películas: (a) QSL depositado por rotación; (b) QSM depositado por rotación; (c) QT depositada por inmersión; y (d) QT depositada por rotación.

## 5.8 EVALUACIÓN DEL COLOR.

El espacio CIE 1976 ( $L^*a^*b^*$ ) o CIELAB permite especificar estímulos de color en un espacio tridimensional. El eje  $*L$  es el de luminosidad (lightness) y va de 0 (negro) a 100 (blanco). Los otros dos ejes de coordenadas son  $a^*$  y  $b^*$ , y representan variación entre rojizo-verdoso, y amarillento-azulado, respectivamente. Aquellos casos en los que  $a^* = b^* = 0$  son acromáticos; por eso el eje  $*L$  representa la escala acromática de grises que va de blanco a negro. Se obtuvieron los valores de  $L$ ,  $a^*$  y  $b^*$  para las

películas QSM 1.2 % (p/p) y QT 0.5 % (p/p), ambas depositadas por rotación variando la velocidad de giro. En la figura (a) se grafican los valores obtenidos de L contra la velocidad de giro y en la figura (b) los valores de  $a^*$  contra  $b^*$ . Se observa para las películas con espesor similar que los valores obtenidos para L,  $a^*$  y  $b^*$  son muy parecidos, indicando que presentan una coloración similar.

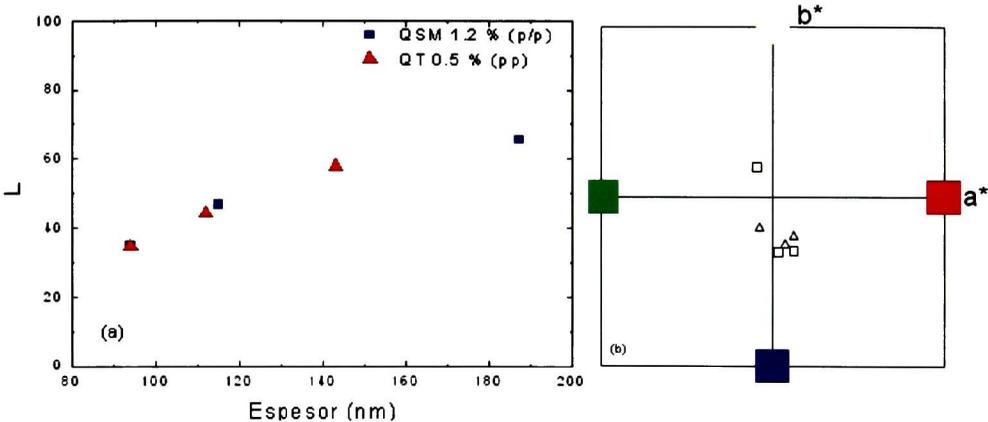


Figura 5. 42. (a) Valores de L contra velocidad de giro y (b) valores de  $a^*$  contra  $b^*$ , para películas de quitina y quitosano depositadas por rotación.

# **CAPÍTULO**

# **VI**

## 6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

### 6.1 CONCLUSIONES.

- Se obtuvieron películas delgadas de quitina por los métodos de rotación e inmersión. Variando la velocidad de giro y la concentración de la solución precursora se obtuvieron películas con espesores entre 50 y 180 nm, por el método de rotación. Variando el número de inmersiones se obtuvieron películas con espesores entre 75 y 145 nm.
- La dependencia del espesor con la velocidad de giro para las películas de quitina puede ser descrita con una función potencia inversa con exponente de 0.54 y 0.45 para las concentraciones de 0.3 y 0.5 % (p/p), respectivamente.
- Las películas de quitina depositadas por rotación presentan una microestructura en forma de estrías que se extienden en forma radial a lo largo del sustrato. Por otra parte, las películas depositadas por inmersión presentan una microestructura a una menor escala, en forma de pequeños cúmulos.
- Se obtuvieron películas delgadas de quitosano de peso molecular bajo y medio por el método de rotación con buenas características en cuanto a homogeneidad en espesor. Variando la velocidad de giro y la concentración de la solución precursora se obtuvieron películas con espesores entre 90 y 380 nm.

- La dependencia del espesor con la velocidad de giro puede ser descrita con una función potencia inversa, con exponentes entre 0.38 y 0.69.
- Los espectros de transmitancia ( $T$ ) de las películas de ambos biopolímeros muestran claramente en la región de la huella dactilar de la molécula entre 1000 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  las vibraciones correspondientes al anillo del biopolímero. Sin embargo, estas bandas están casi ausentes en los espectros de reflectancia ( $R_p$ ) indicando que las cadenas del biopolímero se encuentra predominantemente paralelas al substrato.
- En las películas de quitina, las bandas de la amida I en el espectro de  $T$  se encuentran a 1652 y 1555  $\text{cm}^{-1}$  mientras que en los espectros de reflectancia ( $R_p$ ) están a 1676 y 1576  $\text{cm}^{-1}$ , revelando anisotropía.
- En las películas de quitosano, las bandas de la amida I en el espectro de  $T$  se encuentran a 1657 y 1553  $\text{cm}^{-1}$  mientras que en los espectros de reflectancia ( $R_p$ ) están a 1660 y 1588  $\text{cm}^{-1}$  revelando anisotropía.
- Se determinaron los índices de refracción en el plano  $n_{xy}$  y fuera del plano  $n_z$  para las películas de quitosano de peso molecular bajo y medio depositadas por rotación mediante elipsometría en el intervalo espectral del UV-visible, observándose que el valor del índice de refracción en el plano  $n_{xy}$  es mayor que aquel fuera del plano  $n_z$ , revelando que las películas presentan anisotropía uniaxial.

## 6.2 PERSPECTIVAS.

Se lograron depositar películas delgadas de quitina por el método de rotación, éstas presentan una microestructura que es resultado del método de depósito así como de las propiedades de la solución. Como parte de un

trabajo futuro, se puede realizar el depósito de películas delgadas utilizando otros solventes para elaborar las soluciones precursoras, solventes con propiedades diferentes al HFIP (principalmente el punto de ebullición) y determinar el efecto que tiene sobre la microestructura de las películas, esperando obtener películas con mejor homogeneidad para así poder realizar una mejor determinación de las características ópticas y estructurales de las muestras. También, como parte de un trabajo futuro, resulta de interés depositar sistemas multicapas y basadas en los quitina y quitosano y determinar sus propiedades ópticas y estructurales, recordando que estos sistemas fueron la motivación para realizar este trabajo de tesis.

# **CAPÍTULO VII**

## 7. BIBLIOGRAFÍA.

1. Shuichi Kinoshita and Shinya Yoshioka (2005). *Structural Colors in Nature: The Role of Regularity and Irregularity in the Structure*. ChemPhysChem 6: 1442 – 1459.
2. Andrew Richard Parker (2000). *515 million years of structural colour*. J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2: R15–R28.
3. Ainsley E. Seago, Parrish Brady, Jean-Pol Vigneron and Tom D. Schultz (2008). *Gold bugs and beyond: a review of iridescence and structural colour mechanisms in beetles (Coleoptera)*. J. R. Soc. Interface.
4. S Yoshioka and J Miyazaki (2008). *Physics of structural colors*. S. Kinoshita. Re p. Prog. Phys. 71: 076401 (30pp).
5. Caroline L. Schauer, Mu-San Chen, Mandy Chatterley, Kevin Eisemann, Eric R. Welsh, Ronald R. Price, Paul E. Schoen, Frances S. Ligler (2003). *Color changes in chitosan and poly(allyl amine) films upon metal Binding*. Thin Solid Films 434: 250–257
- 6 .J. A. Noyes, P. Vukusic and I. R. Hooper (2007). *Experimental method for reliably establishing the refractive index of buprestid beetle exocuticle*. OPTICS EXPRESS Vol. 15, No. 7 / 4351-4358.
7. Torben Lenau and Michael Barfoed (2008). *Colours and Metallic Sheen in Beetle Shells—A Biomimetic Search for Material Structuring Principles*

*Causing Light Interference*. ADVANCED ENGINEERING MATERIALS, 10, No. 4 209-314.

8. P. Vukusic, R. J. Wootton and J. R. Sambles (2004). *Remarkable iridescence in the hindwings of the damselfly Neurobasis chinensis chinensis (Linnaeus) (Zygoptera: Calopterygidae)*. Proc. R. Soc. Lond. B 271, 595-601.

9. P. Vukusic, J. R. Sambles, C. R. Lawrence and R. J. Wootton (1999). Quantified interference and diffraction in single Morpho butterfly scales. *Proc. R. Soc. Lond. B* 266, 1403-1411.

10. T. D. Schultz and M. A. Rankin (1985). *Developmental changes in the interference reflectors and colorations of Tiger Beetles (Cicindela)*. J. exp. Biol. 117, 111-117.

11. S A Jewell, P Vukusic and N W Roberts (2007). *Circularly polarized colour reflection from helicoidal structures in the beetle Plusiotis boucardi*. New Journal of Physics 9: 99.

12. Kiyoshi Miyamoto and Akinori Kosaku (2002). *Cuticular Microstructures and Their Relationship to Structural Color in the Shieldbug Poecilocoris lewisi Distant*. *Forma*, 17, 155–167.

13. Christopher A. Murray, and John R. Dutcher (2006). Effect of Changes in Relative Humidity and Temperature on Ultrathin Chitosan Films. *Biomacromolecules*, 7 (12), 3460-3465

14. Montiel González Zeuz (Junio, 2006). *Elipsometría in situ en el estudio de la expansión térmica de películas delgadas poliméricas*. Tesis de Maestría, Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.

15. Z. Montiel-González, G. Luna-Bárceñas, and A. Mendoza-Galván (2008). *Thermal behaviour of chitosan and chitin thin films studied by spectroscopic ellipsometry*. *phys. stat. sol. (c)* 5, No. 5, 1434–1437
16. Jolanta Kumirska, Małgorzata Czerwicka, Zbigniew Kaczyński, Anna Bychowska, Krzysztof Brzozowski, Jorg Thöming and Piotr Stepnowski (2010). *Application of Spectroscopic Methods for Structural Analysis of Chitin and Chitosan*. *Mar. Drugs*, 8: 1567-1636
17. Marguerite Rinaudo (2006). *Chitin and chitosan: Properties and applications*. *Prog. Polym. Sci.* 31: 603–632
18. Kozo Ogawa, Toshifumi Yui and Kenji Okuyama (2004). *Three D structures of chitosan*. *International Journal of Biological Macromolecules* 34: 1–8
19. Thi Thi Nge, Naruhito Hori, Akio Takemura, Hirokuni Ono, Tsunehisa Kimura (2003). *Synthesis and Orientation Study of a Magnetically Aligned Liquid- Crystalline Chitin/Poly(acrylic acid) Composite*. *Journal of Applied Polymer Science*. 41: 711–714.
20. Thi Nge, Naruhito Hori, Akio Takemura, Hirokuni Ono, Tsunehisa Kimura (2003). *Synthesis and FTIR Spectroscopic Studies on Shear Induced Oriented Liquid Crystalline Chitin (Polyacrylic acid) Composite*. *Journal of Applied Polymer Science*. 41, 711–714.
21. W.H. Nosal, D.W. Thompson, L. Yan, S. Sarkar, A. Subramanian, J.A. Woollam (2005). *UV–vis–infrared optical and AFM study of spin-cast chitosan Films*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 43: 131–137.
22. W.H. Nosal, D.W. Thompson, S. Sarkar, A. Subramanian and J.A. Woollam (2005). *Quantitative oscillator analysis of IR-optical spectra on spin-cast chitosan films*. *Spectroscopy* 19: 267–274

23. Holly Alice McIlwee (2008). *Chitosan Thin Films as Metal Ion Sensors and Structurally Colored Coatings*. Tesis de Maestría Universidad de Drexel.
24. Bárbara Stuart. *INFRARED SPECTROSCOPY: fundamentals and applications*. Editorial Wiley.
25. Hiroyuki Fujiwara. *SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY: Principles and Applications*. John Wiley and Sons, Ltd.
26. Mendoza Galván, Arturo. *Modelos para la Caracterización Óptica de Materiales*. Notas del curso Temas Selectos I: Caracterización óptica de películas delgadas. CINVESTAV Unidad Querétaro, México.
27. P.Yimsiri and M.R. Mackley. (2006). *Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modeling*. Chemical Engineering Science 61: 3496 – 3505.
28. C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer. *Sol-Gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*.
- 29 F. A. López, A. L. R. Merce, F. J. Alguacil and López-Delgado. (2008). A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, Vol. 91 2, 633-639.
- 30 Colthup NB, Daly LH., Wiberley SE. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Third Edition. 334-341.
- 31 ACKAH TOFFEY, GAMIN SAMARANAYAKE, CHARLES E. FRAZIER, and WOLFGANG G. GLASSER (1996). *Chitin Derivatives. I. Kinetics of the Heat-Induced Conversion of Chitosan to Chitin*. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 60, 75-85.
- 32 J. BETZABE GONZÁLEZ-CAMPOS, EVGEN PROKHOROV, GABRIEL LUNA-BÁRCENAS, ABRIL FONSECA-GARCÍA, ISAAC C. SANCHEZ (2009).

*Dielectric Relaxations of Chitosan: The Effect of Water on the  $\alpha$ -Relaxation and the Glass Transition Temperature.* Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 47, 2259–2271.

33. Yongqin Zhang, Changhu Xue, Yong Xue, Ruichang Gao and Xiuli Zhang (2005). *Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction.* Carbohydrate Research 340: 1914 1917.

34. Fang Feng, Yu Liu and Keao Hu (2004). *Influence of alkali freezing treatment on the solid state structure of chitin.* Carbohydrate Research 339: 2321–2324.

35. Mendoza Galván, Arturo. Mediciones Elipsométricas. Notas del curso. CINVESTAV Unidad Querétaro, México.

# APÉNDICES

## **APÉNDICE I. Elaboración de soluciones de quitosano para el depósito de películas delgadas mediante el método de rotación.**

### **OBJETIVO**

Elaborar películas homogéneas con espesores entre 50 y 300nm por el método rotación a partir de soluciones quitosano de bajo y medio peso molecular (QSL y QSM).

### **MATERIAL Y EQUIPO**

Para la preparación de las de las soluciones de quitosano se utiliza el siguiente material de laboratorio.

- Vaso de precipitados.
- Probeta.
- Pipeta.
- Agitador magnético.
- Espátula.

El equipo utilizado para la elaboración y el depósito de las soluciones es:

- Balanza analítica.
- Parrilla de agitación.
- Centrífuga.
- Equipo de rotación (Spin-coating).

## REACTIVOS

Para la elaboración de las soluciones se utilizan como materia primas:

- Quitosano de bajo peso molecular ( $C_{12}H_{24}N_2O_9$ ), (Sigma-Aldrich).
- Quitosano de medio peso molecular ( $C_{12}H_{24}N_2O_9$ ), (Sigma-Aldrich).

Y como disolventes se utiliza:

- Solución 0.2 M de Ácido acético 100%. ( $CH_3COOH$ ) densidad (J.T.Baker).

## SUBSTRATOS

- Obleas de Silicio (100), Tipo P, Dopadas con Boro (B), resistividad: 20 Ohm cm, ambas caras pulidas, adecuadas para mediciones de transmitancia en el infrarrojo.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### *Elaboración de las soluciones.*

Para ambos tipos de quitosano (QSL y QSM), primero se pesa el vaso de precipitados donde se va a elaborar la solución, después se coloca el disolvente (solución de ácido acético) en el vaso de precipitados y por diferencia de pesos se obtienen la masa de la solución. Las concentraciones de las soluciones están dadas en porcentajes peso/peso, % (p/p). Para obtener la cantidad de quitosano que se va a agregar a la solución se aplica la fórmula

$$Masa_{(Polimero)} = \frac{\%_{(Solución)} \times m_{(disolvente)}}{(100 - \%_{(Solución)})}$$

Donde  $Masa_{(Polimero)}$  es la masa que se va a agregar de QSL o QSM,  $\%_{(Solución)}$  es la concentración de la solución y  $m_{(Disolvente)}$  es la masa de la solución de ácido acético. Una vez calculada la masa del quitosano se procede a pesar y agregar los polímeros a la solución de ácido acético y se ponen en agitación. El tiempo de agitación para cada uno de los materiales es diferente y depende de la concentración de la solución a elaborar. Una vez que se encuentra disuelto el polímero se procede a centrifugar la solución, el tiempo de centrifugado fue de 1 hr a 6000 rpm, esto para remover el quitosano que no se haya disuelto en la solución.

### ***Depósito de las soluciones.***

El depósito por rotación puede ser llevado a cabo de manera manual y de manera automática. En el modo manual la solución es depositada con ayuda de una pipeta y con nuestra propia mano, arrastrando errores en las cantidades y la razón a la que es agregada la solución durante el depósito. En el modo automático se utiliza una jeringa que dispensa automáticamente la solución sobre el sustrato, el cual puede encontrarse estático o en movimiento. En particular las películas tanto de QSL como de QSM fueron depositadas utilizando la jeringa dispensadora automática sobre el sustrato estático. El procedimiento que se siguió para llevar a cabo los depósitos fue el siguiente:

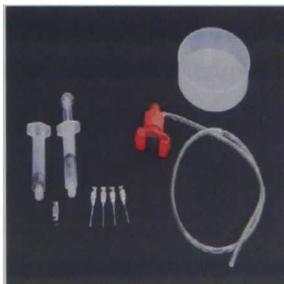
- Primero, se coloca el sustrato (previamente lavado con el procedimiento RCA) sobre el plato rotatorio del Spin-coating.
- Se digita la rutina que se utilizará para depositar la solución, para estas muestras se eligió una rutina de dos pasos. En el primer paso se le indicó al equipo que se mantuviera a 0 rpm durante 40 s y la válvula 1 se encuentra activa, fijamos el valor de ACL en 15 (el cual es un índice de

aceleración) ya que es que el manual menciona como el valor default. El segundo paso fue de 10 minutos para todas las muestras de ambos tipos de quitosano (QSL y QSM).

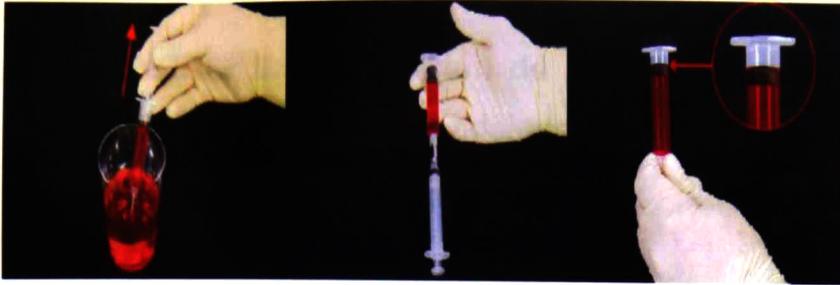
- Una vez que termina la rutina se retira la muestra y se coloca en una caja Petri con su respectiva etiqueta.

### ***Preparación de la jeringa dispensadora automática.***

Para preparar la jeringa se dispone de tres accesorios principales, que son la manguera que va conectada a una bomba y es la que hace que la solución pueda emerger de la jeringa, un pequeño tubo que se conecta a una jeringa normal y a la jeringa dispensadora y sirve de puente para hacer pasar la solución de una jeringa a otra y por último, una punta que hará que la solución sea depositada en forma de un ligero hilo de solución y no en forma de chorro.



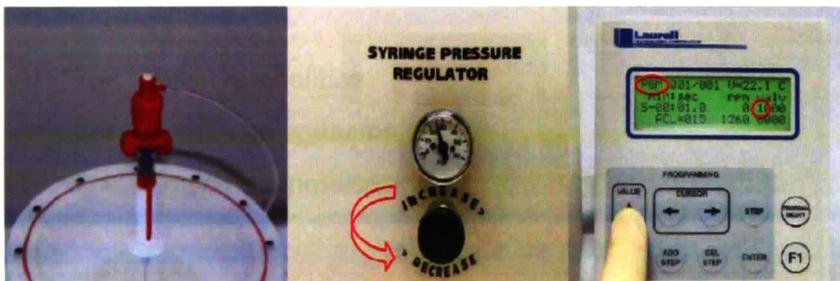
Primero con una jeringa se toma la solución a depositar y con ayuda del pequeño tubo se hace pasar la solución de una jeringa a otra tomando como precaución que la jeringa no se llene arriba de la marca. Es importante mencionar que las soluciones utilizadas en este trabajo no corresponden a las mostradas en la figura, siendo prácticamente transparentes.



Después, se coloca la manguera que va conectada a la bomba y se coloca la punta.



Una vez hecho esto, colocamos la jeringa dispensadora sobre un orificio que se encuentra en la tapa del equipo de rotación y por medio de una manómetro ejercemos una presión sobre el embolo de la jeringa dispensadora. Es importante que en la rutina se active la válvula 1 (encerrada en un círculo rojo) si no se hace esto la bomba no ejercerá presión sobre el embolo de la jeringa y no dispensara la solución.



## REACTIVOS

Para la elaboración de las soluciones se utilizan como materia primas:

- Quitina de conchas de cangrejo ( $C_8H_{13}NO_5$ )<sub>n</sub>, (Sigma-Aldrich).

Y como disolvente se utiliza:

- 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol, 99+%. ( $C_3H_2F_6O$ ) p. eb. 57-60°C, densidad 1.617 (Sigma-Aldrich).
- Solución de N,N-Dimetilacetamida anhidra, 99.8%. ( $C_4H_9NO$ ) p. eb. 164.5-166°C, densidad 0.937 (Sigma-Aldrich)/ 4% p/p de Cloruro de Litio, 99+% (Sigma-Aldrich).

## SUBSTRATOS

- Silicio (111), resistividad 3-8 Ohm cm; Silicio (100), resistividad 5-8 Ohm cm y Silicio (111), resistividad > 15 Ohm cm.
- Obleas de Silicio (100), Tipo N, Dopadas con fósforo (P), resistividad: 20 Ohm cm, ambas caras pulidas, adecuadas para mediciones de transmitancia en el infrarrojo.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### *Elaboración de las soluciones.*

Para la elaboración de las soluciones de quitina (QT) el procedimiento fue prácticamente el mismo solo que en vez de vaso de precipitados se utilizaron frascos de vidrio con tapa debido a la volatilidad de HFIP y su peligrosidad. Para obtener la cantidad de quitina que se utilizó la misma fórmula

$$Masa_{(Polímero)} = \frac{\%_{(Solución)} \times m_{(disolvente)}}{(100 - \%_{(Solución)})}$$

Donde  $Masa_{(Polímero)}$  es la masa que se va a agregar de quitina (QT),  $\%_{(Solución)}$  es la concentración de la solución y  $m_{(Disolvente)}$  es la masa del HFIP. Una vez calculada la masa de quitina (QT) se procede a pesar y agregar los polímeros a la solución de ácido acético y se ponen en agitación. El tiempo de agitación para cada uno de los materiales es diferente y depende de la concentración de la solución a elaborar.

### ***Depósito de las soluciones.***

Para el depósito de las películas de quitina por el método de inmersión se utilizo un inmersor de 5 velocidades,  $V_1= 5$  cm/min,  $V_2= 10$  cm/min,  $V_3= 15$  cm/min,  $V_4= 20$  cm/min y  $V_5= 30$  cm/min. A este equipo se le adapto una pinza que sujeta el substrato, también se adapto un contenedor para la solución de quitina, esto con el objetivo de minimizar el área de evaporación del solvente *Hexafluoroisopropanol HFIP* que es muy volátil, esto se logro eligiendo un contenedor con forma aplanada. Una vez que se tenían estas condiciones se procedió a realizar el depósito.

- Se sujeta el substrato con la pinza.
- Activar el interruptor en modo automático y seleccionar la velocidad deseada.
- Esperar que se lleve a cabo el depósito.
- Retirar el material con la película ya depositada.
- Esperar que la película termine de secar.

Una vez que se obtuvo la película se coloca en una caja petri con su respectiva etiqueta.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL C. ELOY GUADALUPE MUÑOZ PINEDA TITULADA: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DELGADAS DE QUITINA Y QUITOSANO, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTIOCHO DIAS DEL MES DE ENERO DE DOSMIL ONCE.



DR. SERGIO JOAQUÍN JIMÉNEZ SANDOVAL



DR. J. GABRIEL LUNA BÁRCENAS



DR. ARTURO MENDOZA GALVÁN



CINVESTAV - IPN  
Biblioteca Central



SSIT0010050