



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de _____

Título del tema de tesis registrado

Tesis

Que como parte de los requisitos para
obtener el Grado de

Maestro/Doctor en

Presenta

Nombre del aspirante

Dirigido por:

Nombre completo del Director del Tesis

Co-Director:

Nombre completo del Co-Director de tesis (en su caso)

Querétaro, Qro. a _____

Facultad de Ingeniería

Impacto de la adición
de reticulantes en las
propiedades mecánicas de fibras textiles con base en
caseína revalorizada

Doctor en Ingeniería en Biosistemas

MDI. Mariana Montserrat Flores Nieves

Dr. Genaro Martín Soto Zarazúa

Dra. Beatriz Liliana España Sánchez



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



Impacto de la adición de reticulantes en las
propiedades mecánicas de fibras textiles con base en
caseína revalorizada

por

Mariana Montserrat Flores Nieves

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Clave RI: IGDCC-115011

Portada Interna de Tesis



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ingeniería en Biosistemas

Impacto de la adición de reticulantes en las propiedades mecánicas de fibras textiles con base en caseína revalorizada

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

Doctorado en Ingeniería en Biosistemas

Presenta:

Mariana Montserrat Flores Nieves

Dirigido por:

Dr. Genaro Martín Soto Zarazúa

Co-dirigido por:

Dra. Beatriz Liliana España Sánchez

SINODALES

Dr. Genaro Martín Soto Zarazúa Presidente Firma

Dra. Beatriz Liliana España Sánchez Secretario Firma

Dra. Monserrat Escamilla García Vocal Firma

Dr. Jesús Fernando García Trejo Suplente 1 Firma

Dr. Gonzalo Macias Bobadilla Suplente 2 Firma

Nombre y Firma Nombre y Firma Director de la
Facultad Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.

03 de marzo de 2023

2

DEDICATORIAS

A mi mamá Margarita Nieves que amo inmensamente por todo su apoyo, comprensión, cariño, entusiasmo y compañía en todas mis decisiones tomadas a lo largo de mi vida.

A mi papá y mi hermano menor que a pesar de que ya no se encuentran con nosotros se siente su ausencia profundamente.

A mis dos hermanas, Deya y Ale por siempre estar conmigo sin importar lo que suceda.

A mi Abuelita Socorro por ser un ejemplo de una mujer inteligente, independiente y llena de cariño.

A todos mis amigos que de alguna manera fueron parte de este logro. Este trabajo es de todos ustedes, cada uno aportó en mí una experiencia que me ayudo a reflejarlo en mis metas.

Gracias.

3

AGRADECIMIENTOS

A mi director de Tesis el Dr. Genaro Soto, a quien respeto y agradezco su disposición y apoyo para llevar a cabo la finalización de este proyecto y encabezar

este gran equipo de sinodales.

A la Dra. Liliana España y todo su equipo de trabajo, muchas gracias por su gran orientación, por todas sus aportaciones y consejos para el desarrollo de este proyecto, por atender cada una de mis dudas y creer en el proyecto. Sin su apoyo esto no sería real.

Al Dr. Fernando García y a su equipo de trabajo por todo su apoyo durante el proyecto.

A mi familia y amigos por todos sus consejos y apoyo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo otorgado para el desarrollo y culminación del presente trabajo.

1.1 ANTECEDENTES CIENTÍFICOS.....					
12	1.2	ANTECEDENTES	TECNOLÓGICOS		
.....	13	1.3 MONITOREO TECNOLÓGICO			
.....	16	1.4 COMERCIALMENTE			
DISPONIBLE.....	18	1.5 DESCRIPCIÓN DEL			
PROBLEMA	19	1.6 JUSTIFICACIÓN			
.....	20				
1.7 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS					
21					
Hipótesis.....					2
1		Objetivo			general
.....					21
particulares.....					Objetivos
					21
					21
CAPÍTULO II.....					22
2 FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....					
22					
2.1 FIBRAS					
22	2.1.1	Propiedades	de	las	
fibras.....					22
las fibras.....					2.1.2 Clasificación de
Artificiales.					23
Fibras proteicas de caseína y sus aplicaciones.....					2.1.3 Fibras
					24
					2.1.4
					25
2.2 CASEÍNA.....					
28	2.2.1	Caseína	como	material	biopolimérico
.....					30
caseína.....					2.2.2 Generalidades de la
Estructura.....					31
					2.2.3
					32
2.3 RETICULANTES Y AGENTES AUXILIARES					
35	2.3.1	Reticulación	en	fibras	de caseína y otras
proteínas.....					36
.....					2.3.2 Ácido Tánico como reticulante
agentes auxiliares.....					37
fibras textiles.....					2.3.3 Tipos de aditivos como
mezclado de aditivos.....					38
					2.3.4 Aditivos usados en
					41
					2.3.5 Mecanismos para
					43
2.4 TECNOLOGÍAS PARA EL PROCESAMIENTO DE BIOPOLÍMEROS					
45	2.4.1	Electrohilado para el procesamiento de			
biopolímeros.....					46
CAPÍTULO III.....					48
3 METODOLOGÍA					
48					
Materiales.....					3.1
					48
3.2					
Métodos.....					49
3.2.1 Método de precipitación para la extracción de la caseína					
.....					49
3.2.2 Soluciones y					
mezclas.....					50
de caseína.....					3.2.2.1 Solución
					50
					3.2.3

Electrohilado y sus condiciones con la CAS/PEO	52
--	----

5

3.2.4 Incorporación de agente reticulante en el electrohilado de CAS/PEO.....	53	3.2.5 Caracterización de filamentos.....	53
superficial y diámetro promedio de las fibras	53	3.2.5.1 Morfología	
químico de los filamentos por FTIR.....	54	3.2.5.2 Análisis	
Propiedades mecánicas de la fibra.....	54	3.2.5.3	
3.2.5.4 Propiedades mecánicas y topográficas	55	3.2.5.5 Polaridad superficial de las fibras	
por ángulo de contacto	55		

CAPÍTULO IV.....56

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....

		56	4.1 Condiciones de electrohilado
		56	4.1.2
CAS/PEO.....		56	4.1.2
Electrohilado y sus condiciones con la solución CAS/PEO y el TA como reticulante.....		57	4.2
Caracterización de la fibra.....		60	4.2.1
Morfología superficial y diámetro promedio de las fibras		60	4.2.2
Análisis estructural químico de la fibra por FTIR.....		61	4.2.3
Propiedades mecánicas de la fibra.....		62	4.2.4
Propiedades mecánicas y topográficas		64	4.2.5
Determinación del cambio en la polaridad superficial de filamentos de Caseína con PEO antes y después de la reticulación con Ta mediante ángulo de contacto		65	4.2.5
Mecanismo de reticulación de fibras CAS/PEO con incorporación de TA.....		66	4.3
Resumen de la investigación		67	

5 CONCLUSIÓN.....

69 BIBLIOGRAFÍA

.....	70
-------	-----------

FIGURAS

Figura 2. 1 Propiedades de los textiles, (Carrera, 2017)	23
Figura 2. 2 Componentes de la leche bovina, (UGRJ, 2020).....	30
Figura 2. 3 Modelos de subunidades de la miscela de caseína.	33
Figura 2. 4 Estructura molecular del Ácido Tánico, (Korey et al., 2018).....	37
Figura 3. 1 Esquema general de la metodología segun los objetivos de la investigación.....	48
Figura 3.2 Precipitación de caseína.....	49
Figura 3.3 Metodología para la extracción de caseína de leche desperdicio	49
Figura 3.4 Solución de caseína.....	50
Figura 3.5 Solución de PEO.....	50
Figura 3.6 Solución de TA	51
Figura 3.7 CAS/PEO 90/10.....	51
Figura 3.8 Equipo de electrohilado	52
Figura 3. 9 Pruebas mecánicas de las fibras.....	54
Figura 3. 10 Pruebas de angulo de contacto de las fibras	55
Figura 4. 1 Imágen microscópica de las fibras obtenidas de 12, 15, 18 y 21 kV, mediante contraste de fases.....	56
Figura 4. 2 Imágen microscópica de las fibras obtenidas de CAS/PEO:TA-20% con 15 y 18 kV,	

mediante contraste de fases.....	57
Figura 4. 3 Imágen microscópica de las fibras obtenidas de CAS/PEO:TA-40% con 15 kV y diferentes porcentajes de TA mediante contraste de fases.....	58
Figura 4. 4 Fibras obtenidas de electrohilado de 8 hrs.....	59
Figura 4. 5 Micrografías SEM e histogramas de tamaño de diámetro de fibras de caseína (CAS) obtenidas por el método de electrohilado.....	61
Figura 4. 6 Espectros FTIR de fibras de CAS/PEO y fibras reticuladas con TA.....	62
Figura 4. 7 Comportamiento mecánico de fibras CAS/PEO y la incorporación de TA como agente reticulante, obtenidas por el método de electrohilado.....	63
Figura 4. 8 Análisis AFM de fibras CAS/PEO obtenidas por proceso electrospun. A) Imágenes 3D de la topografía de la superficie a 15 μm^2 , b) Análisis de la rugosidad de la superficie de los valores de raíz cuadrática media (R_q) y rugosidad de la superficie (R_a) (nm) y c) Resistencia mecánica (MPa).....	65
Figura 4. 9 Mediciones del ángulo de contacto con el agua (WCA) de fibras CAS/PEO electrohiladas con incorporación de TA. A) CAS/PEO 90/10, B) CAS/PEO 80/20-2% TA, C) CAS/PEO 90/10-2% TA y D) CAS/PEO 90/10-4% TA.	66
Figura 4. 10 Esquema representativo de la interacción de CAS con PEO y su reticulación con TA previo al proceso de electrohilado.....	67

7

TABLAS

Tabla 2. 1 Clasificación de las fibras.....	24
Tabla 2. 2 Componentes de la leche bovina y su peso en base seca.....	29
Tabla 2. 3 Componentes peptídicos de la caseína bovina (hacer mi tabla).....	31
Tabla 2. 4 Características generales de la molécula de caseína.....	32
Tabla 2. 5 Perfil de aminoácidos de la caseína bovina en número de residuos por molécula.....	33
Tabla 2. 6 Métodos para modificar moléculas de caseína.....	35
Tabla 3. 1 Condiciones de electrohilado de la solución CAS/PEO 90/10.....	52
Tabla 3. 2 Condiciones de electrohilado de la solución control y el TA como reticulante.....	53
Tabla 4. 1 Condiciones de electrohilado finales.....	59
Tabla 4. 2 Análisis de rugosidad superficial de fibras electrohiladas CAS/PEO.....	64
Tabla 4. 3 Ángulos de contactos de las diferentes fibras.....	66

ABREVIATURAS Y SIGLAS

AFM: Microscopía de fuerza atómica

BE: Elongación de rotura

CN / CAS: Caseína

CRE : Tasa de elongación constante

CS: Quitosano

DDSA: Anhídrido dodecenil succínico

FTIR: Transformada de Fourier

kDa: Unidad de masa molecular

MPa : Resistencia mecánica

PEO: Óxido de polietileno

PU: Elastómero de poliuretano
PVA : Polivinil alcohol
Ra: Rugosidad de la superficie
REF: Conductividad iónica, flexibilidad, adhesión y fácil
procesamiento Rpm: Revoluciones por minuto
Rq: Rugosidad de la superficie de los valores de raíz cuadrática
media SB: Sorbitol
SEM: Microscopía Electrónica de Barrido
TA: Ácido Tánico
T_g: Transición vítrea
TS: Resistencia a la tracción y flexibilidad
WCA: Ángulo de contacto con el agua

RESUMEN

En esta Tesis se propone la revalorización de residuos lácteos mediante un mecanismo para la elaboración de fibras de caseína por medio de la técnica de electrohilado, a partir de procesos de usando como agente auxiliar el ácido tánico; con el objetivo de reforzar sus propiedades mecánicas y ampliar su área de oportunidad en el mercado para diferentes sectores industriales, tales como: textiles, biomédicos, materiales, entre otros. Como objetivo principal, se sostuvo la elaboración de una fibra reticulada con propiedades mecánicas significativamente

mejores que una fibra de caseína sin reticular. Para fines académicos, la hipótesis se comprueba, brindado esta Tesis como aportación a la ciencia un mecanismo para la reticulación de fibras electrohiladas con base caseína reticuladas con ácido tánico con propiedades mecánicas mejoradas.

Palabras clave: electrohilado de caseína, reticulación con ácido tánico, revalorización de residuos, fibras de caseína, aprovechamiento de residuos lácteos

SUMMARY

In this Thesis, the revaluation of dairy waste is proposed through a mechanism for the elaboration of casein fibers by the electrospinning technique, through cross linking using tannic acid as an auxiliary agent with the aim of reinforcing its mechanical properties and to expand its area of opportunity in the market for different industrial sectors such as: textiles, biomedical, materials, among others. As main objective, the development of a cross-linked fiber with significantly mechanical performance compared with raw casein fiber was sustained. For

academic purposes, the hypothesis is verified, providing this Thesis as a contribution to science a mechanism for the crosslinking of casein-based electrospun fibers with tannic acid, with improved mechanical properties.

Key words: casein electrospinning, crosslinking with tannic acid, waste revaluation, casein fibers, use of dairy waste.

CAPÍTULO I

1.1 ANTECEDENTES CIENTÍFICOS

La caseína, es la principal proteína de la leche, considerada un material económico y de fácil disposición. Es una macromolécula compuesta por cuatro fosfoproteínas: α (s1) y α (s2) caseína, β -caseína y κ -caseína, con una relación molar de 4: 1: 4: 1 (Singh *et al.*, 2015). Puede ser fosforilada, esto ayuda a tener una buena capacidad para unirse al fosfato de calcio, con un peso molecular entre 19 y 25 kDa (Broyard & Gaucheron, 2015). Se considera una proteína intrínsecamente no estructurada y sin estructuras secundarias específicas (Wusigale

et al., 2020).

Sobre la estructura de caseína, los péptidos de prolina causan las hélices α y las cadenas β formando una estructura enrollada al azar (Singh *et al.*, 2015). Por lo que, posee buena estabilidad térmica, por lo tanto son estable al calor, ya que, los péptidos de prolina en la estructura de caseína tienden a interrumpir las cadenas alfa-hélice y beta y los puentes disulfuro están ausentes en su estructura, con poca estructura secundaria o terciaria (Elzoghby *et al.*, 2011), también tiene un efecto antibacteriano natural (Bier *et al.*, 2017).

Otra característica importante es la glicosilación del 50% de κ -caseína, debido a esto, su parte C-terminal es hidrofílica. Esta característica es importante para la estructura micelar y la estabilidad (Elzoghby *et al.*, 2011). Por otro lado, las moléculas de caseína tienen altos contenidos en residuos prolílicos que confieren conformaciones abiertas y flexibles. Debido a su alta flexibilidad, las moléculas de caseína tienen excelentes propiedades tensioactivas y estabilizadoras (Broyard & Gaucheron, 2015).

A pesar de todas las propiedades favorables que tiene la caseína, su uso se ha limitado en algunas aplicaciones, debido a que presenta dificultades al usar la caseína pura, principalmente por que muestra una resistencia limitada y un alto grado de sensibilidad al agua (Minaei *et al.*, 2019). El uso de aditivos auxiliares se ha hecho muy popular dentro del diseño de fibras, esto para brindar estabilidad, adherencia, a manera de potencializar las propiedades que se deseen desarrollar sobre la fibra a la que se van a aplicar (Limonos *et al.*, 2018). Una de las estrategias que se ha adoptado para mejorar las propiedades de los materiales con base caseína es la reticulación química (Liu *et al.*, 2018).

Con el objetivo de modificar o controlar propiedades específicas de la caseína, se hacen modificaciones químicas en donde se alteran las interacciones proteína-proteína y proteína-sustrato, empleando auxiliares que ayuden a generar enlaces covalentes entre sus cadenas proteicas y de esta manera formar redes tridimensionales. (Belchior *et al.*, 2015). Al contar con materiales reforzados por medio de auxiliares entrecruzados, los polímeros desarrollados con esta característica pueden ser usados en varias aplicaciones dentro del sector industrial como usos técnicos, en pinturas, revestimientos, recubrimientos de papel,

protectores, espumas y adhesivos, , etc. (Guevara *et al.*, 2013).

1.2 ANTECEDENTES TECNOLÓGICOS

Dentro de los antecedentes tecnológicos, se encuentran las patentes registradas sobre la invención de las fibras con base caseína, estas patentes son el resultado de investigaciones que se enfocan en la mejora de la fibra, ya sea de manera estructural o en su proceso de producción.

La patente WO2012079760A1 hace referencia a una invención sobre el proceso de fibras de proteína de leche, entre otras cosas, para la industria textil, para productos de higiene y productos médicos. El objetivo de la invención es evitar las desventajas como su solubilidad al agua y que no cuenta con resistencia al desgarro, al mismo tiempo, se buscó reducir el consumo de agua y energía y reducir el tiempo de procesamiento. Se propone utilizar alcohol o un polisacárido como plastificante.

Otra invención es la enfocada en el endurecimiento de fibras artificiales de caseína con sales de titanio, circonio o estaño, patente US2567184A, la cual hace referencia a la producción de filamentos que tenga características mejoradas, incluida una alta resistencia a la solución alcalina y ácida diluida en caliente, una tasa mejorada de colorante, absorción, retención de una parte sustancial de la resistencia a la tracción original de la fibra. color blanco, una sensación suave y qué producto final después del tratamiento adquiere un buen engarzado.

La invención US20160145770A1 se centra en Fibras electrohiladas y métodos para fabricar fibras y esteras. formar una solución acuosa de al menos una proteína, al menos un

polisacárido y opcionalmente un plastificante, y electrohilar dicha solución acuosa en un colector para formar una estera.

La invención US20040241436A1 se refiere a Fibras nano porosas y membranas proteicas. La presente invención proporciona fibras nano porosas y composiciones de membrana proteica. En ciertas realizaciones, se proporcionan composiciones con fibras finas que tienen diámetros de tamaño manométrico y poros superficiales. En otra

realización, se proporciona una composición de membrana proteica que comprende una proteína; y un polímero, en el que la proteína y el polímero se electrohilan para formar una composición de membrana proteica. En ciertos casos, la proteína se une covalentemente a la fibra.

La invención US2409475A, habla sobre producir fibras cuya recuperación elástica del estiramiento y el módulo de elasticidad estén mucho más cerca de las de la lana que las de las fibras de proteínas sintéticas producidas hasta ahora y proporcionar un proceso para la fabricación de estructuras de proteínas conformadas que tengan un grado relativamente alto de orientación.

El objetivo de la invención US2450889A, es la producción de artificial textil fibras, con adiciones de otros materiales como sustancias minerales, mediante la fabricación de un producto artificial “fibra textil” a partir de una adecuada caseína como sustancia básica y que se trata adecuadamente para producir una fibra de la suavidad y resistencia deseadas, comparable a la lana natural. Consisten en una sustancia que contiene nitrógeno de naturaleza animal y una sustancia de naturaleza vegetal, íntimamente combinadas entre sí, cuyas propiedades son intermedias a las del rayón, que consiste solo en una sustancia vegetal, y las de la lana sintética que acabamos de describir, que consiste (únicamente) en una sustancia orgánica de origen animal que contiene nitrógeno.

Con respecto a mejoras relacionadas con procesos para la fabricación de textiles artificiales, la invención US2338919A describe un proceso en donde el hidrato de sodio y/o hidrato de potasio sirvan como solventes para caseína en la producción de una solución coloidal del mismo. El carbonato de sodio y el hidrato de amonio se han empleado para este propósito porque no afectan la caseína. Es preferible emplear hidrato de sodio porque es más barato que el hidrato de potasio, y los resultados son muy parecidos.

Para la producción de fibras textiles de proteína de leche para productos médicos e industriales y de higiene, y los productos de fibra de proteína láctea asociados, tales como algodón, vellones, fibras cortas sueltas, hilos, telas tejidas y de punto, así como otros productos fabricados por medio de la fibra. La invención US20130256942A1, describe un proceso en donde se propone usar alcohol o polisacárido como plastificante.

Esta invención se basa principalmente en el conocimiento de que las proteínas de la leche y en particular caseína puede plastificarse al calor amasando y, por lo tanto, procesarse en hilado por fusión. En el proceso de hilado por fusión, la materia prima fundible seca se plastifica térmicamente y preferiblemente se prensa como fundido a través de chorros mediante bombas de engranajes o extrusoras. La fusión se solidifica después de la extrusión. El hilo estirado se enrolla o se procesa adicionalmente como se desee. Los hilos estirados pueden estirarse o también tratarse en la superficie antes de enrollarse. Para lograr un tratamiento aún más suave, la proteína se mezcla o amasa intensamente con un plastificante y simultáneamente se somete a estrés mecánico.

En la invención GB1018895A, la caseína se solubiliza mediante la adición de una sustancia básica a su suspensión acuosa y luego se centrifuga, estira y curtido en un baño acuoso que contiene 50-200 g./l. de almidón de di aldehído y 200-300 g./l. de sulfatos de sodio, magnesio o aluminio anhidro o mezclas de los mismos. En la preparación de la caseína solución, puede realizarse con un hidróxido de metal alcalino, urea o cualquier otra sustancia orgánica básica con uno o más grupos amino libres. Los filamentos así hechos tienen una mayor suavidad, tenacidad y durabilidad y una proporción mejorada de tenacidad seca y húmeda.

Otra investigación referente a la caseína, la invención GB508840A, en donde se buscó la elaboración de una seda artificial, fibras hiladas y crin, películas y similares, se preparan a partir de soluciones de soja caseína a los que se han agregado ácidos carboxílicos que tienen al menos 3 átomos de carbono o sus derivados. Se puede agregar una pequeña cantidad de disulfuro de carbono en la proporción de 2 a 5 por ciento en peso de la caseína. Así, el acetato de vinilo, el cloruro de polivinilo, el alcohol de polivinilo, el dióxido de titanio, el butadieno, las olefinas, los alcoholes oleofinicos sulfonados, los aldehídos, los ftálicos, el anhídrido y la glicerina, el formaldehído y la urea, los fenoles y otras sustancias que forman productos de

condensación entre sí o con la caseína se puede agregar a la solución o en el caso de hilatura en seco, se puede pasar como vapores en contracorriente al hilo o película. En un ejemplo, la caseína de soja se convierte en una solución viscosa con ácido sulfúrico y glicerina, y se

agrega ácido propiónico y esteárico. La solución se centrifuga en un baño de agua precipitado

o una solución de sulfato de sodio y los productos centrifugados se secan bajo tensión y se endurecen con formalina.

Finalmente, la investigación enfocada en la producción de fibras de caseína libres de formaldehído es la invención US2548357A, comprenden el hilo mojado de la solución de caseína en un baño de coagulación sin formaldehído para formar filamentos, después de la extracción de dicho baño se tratan los filamentos en al menos un baño que contiene una concentración sustancial de urea libre de formaldehído, por lo cual la urea sin condensar penetrará los filamentos y se absorbe en este último momento.

Estas investigaciones van dirigidas al desarrollo de fibras con base caseína retirando el formaldehído y evitando otros agentes auxiliares tóxicos dentro de la composición de la fibra, con el objetivo de elaborar fibras con propiedades mecánicas reforzadas en donde su producción no genere residuos tóxicos y sea amigable al medio ambiente mediante diferentes procesos de producción. A pesar de que estas investigaciones destacan lo importante que es mejorar los métodos de producción de fibras con base caseína, no documentan el origen de la caseína, ni destacan la importancia de revalorizar residuos lácteos para la obtención de la materia prima, por lo que es evidente la importancia de experimentar con caseína proveniente de residuos lácteos para la elaboración de una fibra con agentes auxiliares no tóxicos que mejoren las propiedades mecánicas de las fibras mediante procesos de producción amigables con el ambiente.

1.3 MONITOREO TECNOLÓGICO

Anteriormente, el proceso general para hacer las fibras fue dispersar la proteína en forma líquida, luego extruir el coagulante en un método similar al proceso de viscosa (Quye, 2014a), se disolvía la caseína en soluciones alcalinas, extruyendo y coagulando con ácido sulfúrico y sulfato de sodio y luego reticuladas con sulfato de aluminio y formaldehído, y finalmente tratadas con sales metálicas como zinc (Reddy & Yang, 2015b). Este proceso requería de mucha agua, limitando su rentabilidad en la producción (Bier *et al.*, 2017),

además de que el formaldehído es tóxico, por lo que no se recomienda para uso de fibras textiles.

En un estudio reciente, las fibras de caseína se disolvieron en álcali acuoso y se hilaron en húmedo en un baño de coagulación, con una concentración de caseína del 30%, mostrando buenas propiedades, por su inestabilidad en agua, se entrecruzaban con ácido cítrico para mejorar la estabilidad, las fibras retuvieron aproximadamente el 50% de su resistencia después del tratamiento, mostrando también buena retención de resistencia en soluciones ácidas y alcalinas débiles (Reddy & Yang, 2015b). Sin embargo, no es recomendable la reticulación con ácido cítrico ya que estas fibras son citotóxicas (Yang & Reddy, 2012).

Se realizó un estudio con la caseína en polvo mezclándola con agua en diferentes proporciones, se agitó, se calentó lentamente hasta 75°C y se centrifugó manualmente mediante boquillas de diferentes diámetros, y se utilizó como revestimiento en diferentes tejidos. Para reducir la fragilidad de la fibra resultante, se agregaron diferentes cantidades de glicerina a la solución (Bier *et al.*, 2017).

Por otro lado, una técnica muy prometedora es el hilado de fibra microfluídica para ensamblar nanomateriales a fibras macroscópicas. Es un proceso continuo de hilatura húmeda basado en el enfoque de flujo microfluídico para producir fibras fuertes (Nechyporchuk *et al.*, 2019)

También se ha estudiado el uso de di epoxi como agente de reticulación, el etilenglicol diglicidil éter (EGDE) se ha utilizado ampliamente para la reticulación de biopolímeros, debido a la alta energía en los anillos de tres miembros que se abren simultáneamente durante las reacciones de reticulación (S. Liu *et al.*, 2018). Como es menos costoso que la mayoría de los otros agentes de reticulación, EGDE pronto puede convertirse en un agente de reticulación popular para proteínas (Lu *et al.*, 2006). Además, EGDE es seguro y no tóxico, y su seguridad biológica garantiza que se pueda utilizar en campos biomédicos como compuesto de fibras de caseína (Li *et al.*, 2015).

Dentro del monitoreo tecnológico se puede observar que los avances tecnológicos con respecto a la elaboración de fibras de caseína ponen gran atención en optimizar los procesos de producción en donde el principal objetivo es el aprovechamiento de los recursos, es decir,

que la producción de estas fibras no genere un alto consumo de agua, energía, residuos tóxicos y al mismo tiempo reducir costos sin comprometer las propiedades de la fibra. Los estudios se enfocan en experimentar con técnicas que permitan cumplir con los requerimientos mencionados anteriormente

1.4 COMERCIALMENTE DISPONIBLE

Actualmente en el mercado, se encuentra la empresa Swicofil en Suiza, ofreciendo caseína como hilado con mezclas posibles (por ejemplo, con modal o bambú), fibras y tops/remolques (cuerda). Por su parte, la empresa QMILK de origen Alemán, ofrece fibras para aplicaciones de moda y aplicaciones técnicas, biopolímeros de caseína y microperlas para aplicaciones de cuidado de la piel. Otra empresa que se dedica a la comercialización de hilo de caseína es Beijing Trade Garden Textile Trade Center, sus productos se pueden adquirir en la plataforma digital “Made in China”.

1.5 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Dentro de las propiedades mecánicas de la fibra textil de caseína, se encuentra el alargamiento de rotura en seco con una tasa del 25 – 35% y alargamiento a la rotura en húmedo con una tasa del 28.8% (Chauahn, *et al.*, 2018), provocando que la fibra sea débil y de baja durabilidad debido a su deformación por el alargamiento (Lei *et al.*, 2017), esta tasa se considera alta comparada con otros textiles más comunes y resistentes como lo es el algodón, el cual tiene una tasa del 7 – 10% en alargamiento de rotura en seco y del 13% en alargamiento a la rotura en húmedo (Ramos, 2018). Las propiedades mecánicas de los textiles son importantes ya que estas fibras pueden llegar a estar sometidas a diferentes esfuerzos como: de compresión, extensión (tracción axial), cizallado, flexión, torsión y fricción, esto ayuda a definir el costo y calidad del textil (Carrera, 2017).

Para dar estabilidad a la fibra, adicionar y reforzar propiedades, se puede

proporcionar aditivos como plastificantes y reticulantes a la fibra textil (Domaske, 2013), ya que recubren no sólo los hilos, sino también los inter-espacios que quedan entre ellos de forma continua sin alterar las propiedades originales de la fibra (Borrás, 2014).

1.6 JUSTIFICACIÓN

En México, al año se desperdician de comida hasta 20.4 millones de toneladas (Guerrero, 2018), es decir, el 34% de los alimentos que se producen en el país (SEMARNAT, 2018), estos desperdicios en términos económicos, representan 491 mil millones pesos, representando el 2.5% del Producto Interno Bruto (PIB) del país (Castillo, 2021), generando dióxido de carbono (CO₂) de hasta 36 millones de toneladas, siendo similar a las emisiones causadas por 15.7 millones de vehículos anualmente (Aristegui, 2017; SEMARNAT, 2017). La leche es uno de los alimentos más desperdiciados, dentro de su producción total, se registró un desperdicio del 57%, lo cual representa 6 mil millones de litros al año (Pérez, 2015; Rivera, 2018).

Dentro de la producción de leche bovina, se encuentran componentes inestables en la leche como pueden ser los residuos antibióticos. La presencia de antibióticos en la leche,

pueden tener varios efectos negativos para tanto en su producción como para quien la consume, dentro de estos efectos se encuentra la inhibición sobre algunos procesos para la producción de productos lácteos y en el caso de los consumidores pueden presentar reacciones alérgicas (UGRJ, 2020), por lo que esta leche se considera dañina y no se permite su venta y distribución para consumo humano (SS, 2010).

Por lo anterior, se necesitan aprovechar los alimentos que son considerados desperdicio o bien no son aptos para el consumo humano, aprovechando sus componentes para el desarrollo de nuevos productos.

1.7 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

La aplicación de un agente auxiliar para reticular fibras con base en caseína mejorará las propiedades mecánicas del material, en comparación con las fibras sin reticular, debido al incremento en sus fuerzas de atracción intermoleculares, mejorando el alargamiento de rotura y la resistencia a la tracción del material reticulado.

Objetivo general

Determinar el impacto de la adición de ácido tánico como reticulante en las propiedades mecánicas de fibras con base en caseína.

Objetivos particulares

1. Extracción de caseína de leche revalorizada mediante la precipitación para la

- elaboración de soluciones acuosas.
2. Definición de condiciones de hilado para la elaboración de fibras con base caseína mediante la técnica de electro hilado.
 3. Análisis mediante técnicas estructurales y mecánicas las diferentes formulaciones para caracterizar el material final.

CAPÍTULO II

2 FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1 FIBRAS

A las moléculas elementales (monómeros) se les conoce como fibras organizadas en cadena lineal que conforman macromoléculas (polímeros). La fibra es un filamento con diámetros muy pequeños comparado con la longitud que poseen (Alonso, 2015a). Una fibra para ser apta en el procesamiento de telas, debe tener una relación, cuya longitud debe ser cien veces el diámetro de este. Las fibras textiles son sólidos con una estructura normalmente cilíndrica, macroscópicamente homogéneo, tiene la característica de ser flexible con una elevada relación longitud/grosor, las fibras textiles son materias primas para la producción de materiales textiles (Carrera, 2017)

2.1.1 Propiedades de las fibras

Las fibras textiles se determinan por una serie de propiedades con las que cuenta el material, estas propiedades pueden ser agrupadas en diversos ámbitos y sectores (Ramírez, 2016), la Figura 4 muestra las diferentes propiedades que se consideran en las fibras textiles, dentro de las cuales se muestran las propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas son las encargadas de medir resistencia, alargamiento, tenacidad, flexibilidad, etc. (Carrera, 2017).

- Alargamiento: se unidad de medida puede ser en mm o pulgadas y es la longitud que gana un material al someterse a una fuerza de tensión, puede o no ser hasta el punto de rotura. Se calcula como la longitud estirada menos la longitud inicial o longitud de prueba (Ramírez, 2016).
- Deformación: Es el alargamiento expresado en términos de la longitud de prueba o longitud inicial del material (Carrera, 2017).
- Elongación: Se expresa en porcentaje y es la deformación que sufre algún material (Carrera, 2017).

22

- Recuperación elástica: Se expresa en porcentaje (cuando se somete a tensión) y se mide la relación que muestra el material entre la longitud recuperada y la longitud ganada (Alonso, 2015a).

Figura 2. 1 Propiedades de los textiles, (Carrera, 2017)

2.1.2 Clasificación de las fibras

Los fibras se clasifican en función de su origen, los cuales se dividen en dos grandes grupos Naturales y Manufacturadas (Químicas) (Lavado, 2012).

Las fibras naturales son aquellas que provienen de la naturaleza mediante procesos físicos o mecánicos provocando una ligera adecuación para ser hiladas (Cualificación, 2019), mientras que las manufacturadas son modificadas químicamente por el hombre pero de origen natural (polímero natural) (Hatch, 2009), es decir, fibras naturales modificadas por el hombre mediante procesos químicos de transformación, con características específicas permitiendo su uso para cuestiones industriales, biomédicas, científicas, etc., (Hernández, 2015). Los dos grupos se muestran en la Tabla 2.1 (Limpe, 2018):

23

Tabla 2. 1 Clasificación de las fibras

Fibras Naturales **Animales** **Glándulas sedosas** **Seda**

Seda salvaje

Folículos pilosos Lanas, Pelo de alpaca, de angora, de camello, cachemira, cabra, guanaco,

llama, nutria, vicuña.

Vegetales **Del Tallo Lino, cáñamo, yute, ramio.**

De la Hoja Abacá, sisal, formio, esparto

Del fruto Coco, algodón

otras Banana, dunn, hennequén, ananá

Minerales Asbestos

Fibras

manufacturadas (Químicas)

Artificiales Celulósicas Rayones (nitrocelulosa, cuproamoniaca, **viscosa, acetato**)

Proteínicas Animal: Caseína

Vegetal: Ardil, Vicara

Sintéticas Poliamida. Poliester

Fibras acrílicas Fibras modacrílicas

Fuente: (Limpe, 2018)

2.1.3 Fibras Artificiales.

Como se menciona anteriormente, la unidad de toda fibra textil es un polímero, en el caso de las fibras naturales se biosintetizan mientras que en las fibras fabricadas se pueden producir de plantas o animales vivos biosintetizando el material polimérico, estas fibras son conocidas como Fibras Artificiales o bien se obtienen por síntesis química fabricados de monómeros de origen fósil y seres vivos, estas últimas son definidas como Fibras Sintéticas (Carrera, 2017; Hatch, 2009), provienen mayormente de la celulosa y sus derivados. Dentro de los más populares en el sector industrial se encuentran diferentes tipos de rayón como: rayón acetato, rayón cupramonio, rayón viscosa, alginato, entre otras (Alonso, 2015a).

Su producción se basa en una transformación física de polímeros lineales que contienen pesos de molecularidad alta en fibras finas. Para lograr lo anterior, las cadenas de los polímeros deben arreglarse de forma paralela al eje de la fibra después de girar, se debe liberar de la tensión interna a través del tratamiento como el ajuste de calor. Dado lo anterior, las fibras adquieren la consistencia, apariencia y estructura parecida a las fibras naturales (Sedlak, 2013). Estas fibras imitan las propiedades y cualidades de las fibras naturales o

24

concentran muchas de ellas; como ejemplo se tiene el tencel que muestra mas fuerza que el algodón, contanto con un tacto similar y al mismo tiempo muestra tener las cualidades de drapeado de la seda (Pueblita, 2017).

Se pueden sintetizar fibras de fuentes naturales como el alginato (un polímero natural que existe ampliamente en muchas especies de algas pardas), celulosa (para producir fibras de lyocell a partir de celulosa) (Alonso, 2015b), ácido poliláctico (de azúcares extraídos de cultivos como maíz y remolacha azucarera), polihidroxialcanoato (de fuentes bacterianas) y proteínas como la caseína. Las fibras sintetizadas son generalmente biodegradables; en su mayoría son hidrófilos y están formados por cadenas cortas y flexibles con bajos niveles de cristalización. A menudo tienen cadenas principales con

enlaces de oxígeno o nitrógeno y/o grupos colgantes que contienen átomos de oxígeno o nitrógeno. Las fibras biodegradables son adecuadas para todas las aplicaciones, incluidas prendas de punto, ropa íntima, camisas, pantalones, material de vestir, ropa de baño, revestimientos para suelos, ropa de cama, muebles e hilos industriales (Arif *et al.*, 2018).

2.1.4 Fibras proteicas de caseína y sus aplicaciones

Además de su participación y gran importancia en la nutrición humana, el uso de proteínas para producir bioproductos para diversos tipos de materiales, incluidas fibras, películas, revestimientos, adhesivos, productos farmacéuticos y nanofibras para uso biomédico han incrementado y se han ido posicionando en varios sectores (Arif *et al.*, 2018).

Dentro de las Fibras Artificiales se encuentran las procedentes de proteínas, conocidas como fibras proteicas. La producción de estas fibras para uso textil comenzó entre los años 1830 – 1840, donde las investigaciones relacionadas a estas fibras se enfocan en mejorar sus propiedades mecánicas, al igual que encontrar vías de producción ecológicas (Arif *et al.*, 2018; Minaei *et al.*, 2019).

Dentro del grupo de fibras proteicas tenemos las fibras con base caseína (CN). La caseína se extrae de proteínas animales o vegetales, incluido el ochenta por ciento de la proteína de la leche de vaca. Estas fibras se introdujeron por primera vez en 1930 (Minaei *et al.*, 2019) y se convirtió en fibras a escala industrial en la década de 1950, estaban disponibles en nombres comerciales como Lanita producido a partir de Snia y Fibrolane producido a

partir de Courtalds (Reddy & Yang, 2015a). Hasta la década de 1960, la caseína se utilizaba principalmente en aplicaciones técnicas no alimentarias, como adhesivos para madera, revestimiento de papel, acabado de cuero, fibras sintéticas y plásticos (Sarode *et al.*, 2016).

Los materiales con base caseína, al brindar diferentes ventajas se hacen adecuados para diferentes aplicaciones tales como plásticos, colorantes, productos médicos y la industria de fibras. Algunas de estas propiedades ventajosas incluyen la resistencia a los rayos UV (Hu *et al.*, 2017), alta capacidad de transferencia de humedad, buena resistencia

contra pequeños insectos y hongos (aumentando la vida útil de la tela), alta absorción de humedad debido a la presencia de amida y grupos carboxílicos, rápida y simple adsorción de colorante durante el proceso de teñido, rendimiento adecuado en contacto con la piel, especialmente para humanos con problemas alérgicos debido a la igualdad del pH. El efecto antibacteriano natural de las fibras de caseína también hace posible tener varias características higiénicas (Yanan *et al.*, 2017). También suelen ser rígidas, quebradizas y frágiles (Xu & Gowen, 2019).

La caseína tiene una gran variedad de uso, su estructura molecular permite que tenga un funcionamiento como recubrimiento y película comestible, siendo la primera una matriz de estructura delgada alrededor del alimento y continua (de Lorena Ramos *et al.*, 2010), mientras que la película se considera una matriz preformada para ser utilizadas como recubrimiento o se encontrará ubicada entre los componentes de este (Ceron, 2010). Estos recubrimientos y películas con propiedades conservantes han sido aplicados en productos hortofrutícolas, así como en la carne del salmón (Becerra & Paz, 2009; Ceron, 2010). Sin embargo, a pesar de la popularidad de la caseína en sectores alimenticios también se pueden obtener fibras a partir de estas proteínas en donde se disuelve la caseína (Alonso, 2015b) y se extruyen las soluciones a través de una salida de filamentos (Quye, 2014b).

Las fibras obtenidas se parecen a la lana y se usaron principalmente durante la Segunda Guerra Mundial, generalmente combinadas con otras fibras artificiales o naturales como la lana y el algodón, aunque las fibras de caseína se caracteriza por tener propiedades similares a las de la lana, tienen una mayor sensibilidad a condiciones alcalinas y se hinchan debido a su alta solubilidad en agua, también presentan una resistencia a la tracción,

26

afectando directamente sus propiedades mecánicas, por lo que es necesario un refuerzo en la fibra mediante aditivos auxiliares (Minaei *et al.*, 2019).

Los aditivos auxiliares se conocen como agentes sustanciales en la producción de biopelículas debido a que ayudan a reducir y eliminar grietas y poros presentes mejorando las propiedades mecánicas (Benitez *et al.*, 2018). Son sustancias que ayudan a impartir mayor flexibilidad, peso ligero y carácter duradero (Enriquez, 2016), al agregarlos a

polímeros actúan como separador de cadena de los polímeros, su adición ayuda a disminuir la viscosidad en estado fundido, el módulo de elasticidad y la temperatura de Transición vítrea (T_g) de un plástico (García, 2017), eliminando la fragilidad de la película, debido a que reduce los enlaces de hidrógeno internos en la cadena polimérica, aumentando el espacio molecular (Arrieta *et al.*, 2018).

La caseína está en solución como peptidos conformados aleatoriamente (“randomcoil”), lo anterior se debe a su baja frecuencia de estructuras secundarias, cuenta con una gran capacidad de establecer interacciones moleculares típicas como los puentes de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas y electrostáticas entre otras al igual que presenta un alto grado de flexibilidad molecular, estas características posicionan a la caseína como un material curativo y como un buen material para la formación de películas (Picchio, 2016). La caseína cuenta con una naturaleza anfipática que proviene del balance entre sus residuos polares y apolares, con En particular, la naturaleza anfipática de las caseínas, proveniente del balance entre sus residuos polares y apolares, otorgándole la cualidad de concentrarse en las interfaces. Con estas últimas Esta última característica le brindan propiedades favorables de emulsificante y estabilizante (Guevara, *et al.*, 2014).

Por otro lado, la caseína muestra buena adhesión y penetrabilidad a diferentes materiales como la madera, vidrio o papel, ya que tienen una gran cantidad de residuos con grupos polares, la hidrofiliencia que presenta hace que sus películas hechas de caseína actúen de manera excelente como barreras frente a sustancias no polares como el oxígeno y el dióxido de carbono, entre otros (Chauahn *et al.*, 2018).

Con el fin de modificar y controlar algunas propiedades específicas de la caseína, esta se puede modificar químicamente alterando las interacciones proteína – proteína y proteína – sustrato. Para lograr esa modificación química se agregan auxiliares de entrecruzamiento y

de esta manera generar enlaces covalentes entre las cadenas proteicas formando así redes tridimensionales (Belchior *et al.*, 2015). Teniendo en cuenta que los materiales entrecruzados generalmente exhiben propiedades mecánicas y físicas mejoradas, los polímeros basados en caseína podrían ser usados en varias aplicaciones técnicas, como revestimientos protectores y espumas, recubrimiento de papel, adhesivos, pinturas, etc.

(Guevara *et al.*, 2014).

La primera implementación de la caseína considerado como uso tecnológico fue a principios del siglo XIX como adhesivo, sus principales aplicaciones fue en la carpintería. A lo largo del tiempo, estos adhesivos derivados de la casína han sido suplantados por otros tipos de adhesivos de formaciones mas sintéticas, sin embargo, sigue siendo usado como adhesivo de etiquetas de botellas de vidrio, carpinteria para interiores, papel o formulaciones sensibles a la presión (Belchior *et al.*, 2015). Dentro del sector industrial la caseína se ha implementado para acabado en el papel ya que el balance hidrofílico/hidrofóbico que presenta, permite incrementar su afinidad por los pigmentos, muestra una compatibilidad con los pigmentos, favorece la unión a las tintas y su adhesión a varios sustratos, aplicando el empleo de la caseína en papeles de alta calidad para brindarles brillo (Guevara *et al.*, 2014).

2.2 CASEÍNA

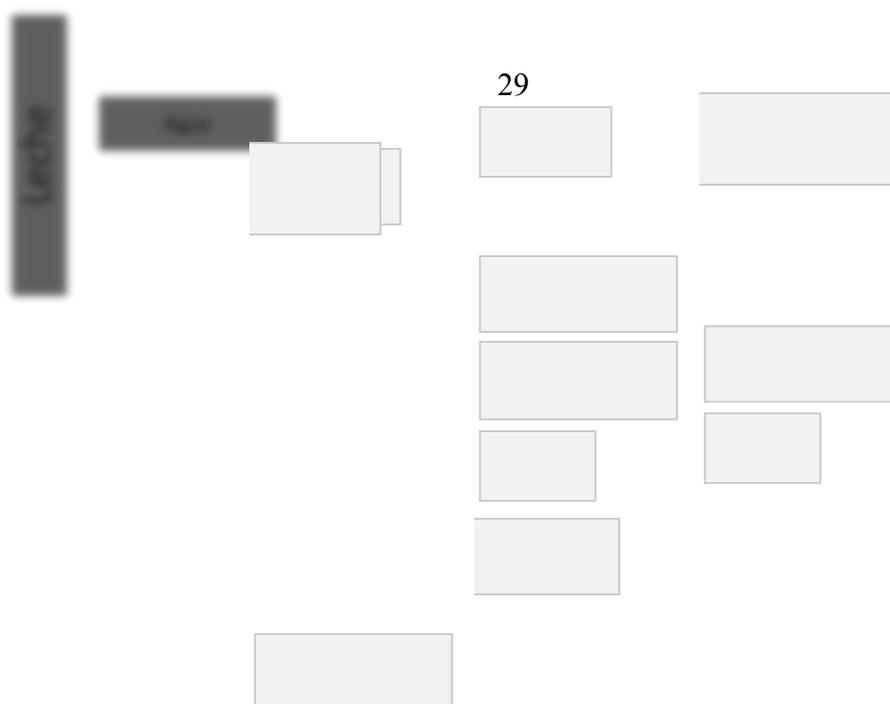
La caseína se encuentra dentro de los principales componentes de la leche, la leche se encuentra compuesta por una mezcla estable solidos suspendidos en agua como grasas, proteínas y otros sólidos (UGRJ, 2020), se considera un líquido de composición y estructura compleja, con un pH entre 6.6 y 6.8 muy cercano al pH neutro. Mientras que los componentes como (lactosa, otras sustancias nitrogenadas, minerales, etc.) están disueltos y las grasas se encuentra en emulsión, las proteínas por su lado constituyen una suspensión (INTA, 2001). Existen varios factores que pueden alterar un rango considerado estandar dentro de la composiciones de la leche, dentro de los principales factores son: raza, alimentación, estado de lactancia, época del año y enfermedades (UGRJ, 2020).

La caseína contribuye la parte nitrogenada mas caracterísitca de la leche, teniendo una participación del 80% del total de sustancias nitrogenadas, es una proteína fosfatada de carácter ácido. Todas las caseínas son moléculas de gran tamaño que contienen fósforo (

Tabla 2. 2 Componentes de la leche bovina y su peso en base seca.

Componentes	Promedios generale (g/kg)			
	Jerrige,1980	Alais, 1985	Taverna y otros, 2001	Taverna y otros, 2001 y Coulon, 2000
Agua	871	872	880.5	881.5
Materia Seca	129	127.3	118.5	119.5
Lactosa	48.0	47.5	45.7	46.1
Grasa	40	38.1	34.8	35.1
Proteína total	33.5	33	31.7	31.7
Cenizas	7.5	8.7	6.3	6.6
Calcio	1.25	0.87-1.26	1.17	1.24
Fósforo	0.95	0.72-1.65	0.86	0.94
Magnesio	0.12	0.10-0.13	0.12	0.12
Potasio	1.50	1.16-1.45	1.40	1.5
Sodio	0.50	0.34-0.45	0.58	0.60
Cloro	1.10	0.67-1.06	1.37	1.44

Fuente: (INTA, 2001).



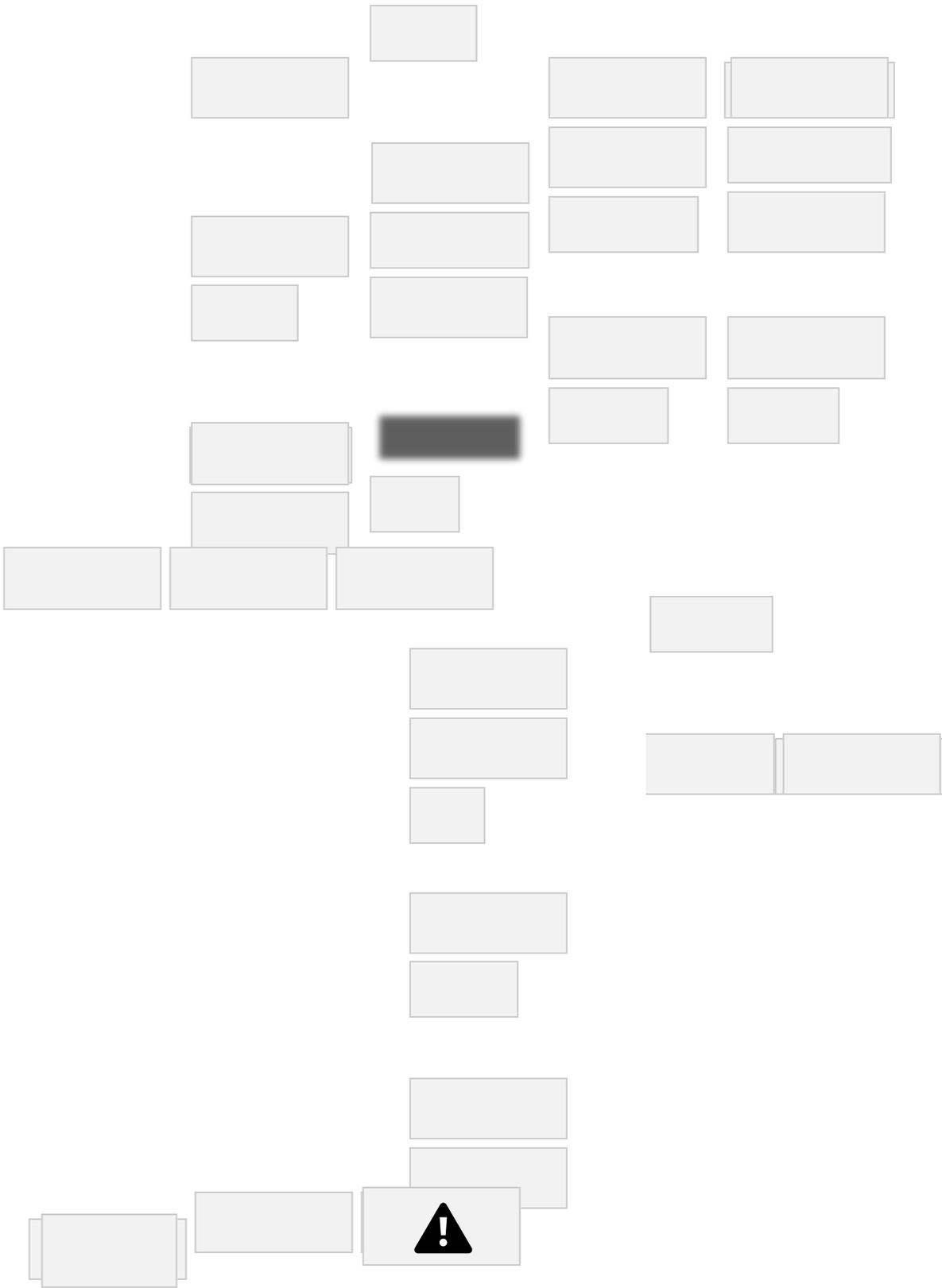


Figura 2. 2 Componentes de la leche bovina, (UGRJ, 2020).

2.2.1 Caseína como material biopolimérico

La palabra polímero se deriva del griego “poli” que significa mucho y de la palabra “meros” que significa partes, es decir, son macromoléculas o moléculas de elevado peso molecular (de Rangel *et al.*, 2017) y están constituidas por monómeros (unidades idénticas de un compuesto sencillo) que se van repitiendo a lo largo de la cadena (Espín, 2017).

Los biopolímeros se encuentran presentes en los seres vivos y son considerados como macromoléculas (Aravena & Rojas, 2005). Se consideran materiales macromoleculares o

30

poliméricos que son sintetizados por seres vivos (Valero *et al.*, 2013). De entre los biopolímeros, se consideran tres principales familias: proteínas, polisacáridos y ácidos nucleicos. Siendo la celulosa el biopolímero más abundante en la tierra (Quiñonez, 2015).

Los biopolímeros son alternativas para la sustitución de productos empleados en una gran variedad de aplicaciones en varios sectores, esto debido a sus procesos de manufactura amigables con el ambiente y su biodegradabilidad (Sukan *et al.*, 2015). Se trata de biopolímeros extracelulares obtenidos de las proteínas, carbohidratos y lípidos, al caracterizarse por su biodegradabilidad se les atribuyen ventajas sobre otro materiales como la potencialización de sus propiedades (Salehizadeh & Yan, 2014).

Según sus características, los polímeros se dividen en tres familias: termoplásticos, termoestables y elastómeros, de los cuales casi el 85% de los polímeros desarrollados en el mundo son termoplásticos (Petrucci & Torre, 2017). A su vez, los termoplásticos se pueden subdividir en dos grupos principales: amorfas y cristalinas (semicristalinas) (Baur *et al.*, 2019a). Su principal característica de los polímeros termoplásticos amorfos es su temperatura de transición vítrea (T_g). Dependiendo de su estructura, especificidad y flexibilidad de la cadena, los termoplásticos cristalinos pueden alcanzar diferentes grados de cristalinidad del 20% al 90%. Normalmente se procesan por encima de la temperatura de fusión (T_m) de la fase cristalina (Petrucci & Torre, 2017).

2.2.2 Generalidades de la caseína

La caseína es la proteína con mayor fracción proteica existente en la leche bovina (33 g/L) (Guevara *et al.*, 2014), donde se encuentra formando micelas altamente hidratadas, basada en cuatro componentes fosfopeptídicos: α_{s1} -CN (38%), α_{s2} -CN (10%), β -CN (35%),

κ -CN (15%) (Belchior *et al.*, 2015). Estos componentes se pueden distinguir de acuerdo con su movilidad electroforética a pH 7.0 y se diferencian de los demás por mostrar variaciones en la aminoacídica, peso molecular, composición, nivel de fosforilación y punto isoeléctrico (pI). En la Tabla 2.3 se presentan las principales características de los componentes peptídicos de la caseína bovina (Figueroa, 2012) y la Tabla 2.4 muestra las características generales de la molécula de caseína (Wusigale *et al.*, 2020).

Tabla 2. 3 Componentes peptídicos de la caseína bovina (hacer mi tabla).

	31	
Tipo	pI	Fosfato/mol g/L en leche
α_{s1} -CN	4,2 – 4,76	8 – 10
α_{s2} -CN	10 – 13	3
β -CN	4.6 – 5.1	4 – 5
κ -CN	4.1 – 5.8	12 – 15

Fuente: (Picchio *et al.*, 2018)

Tabla 2. 4 Características generales de la molécula de caseína.

Fracción	α_{s1} -CN	α_{s2} -CN	β -CN	κ -CN	Peso molecular (Da)	23,614	25,230	23,983	19,023
Aminoácidos totales	199	207	209	169	Residuos de fosfoserina	8	11	5	1
Aminoácidos no polares (%)	36	40	33	33	Glicosilación (%)	0	0	0	0-5
Punto isoeléctrico	5.1 - 5.3			4.1	Fuente: (Broyard & Gaucheron, 2015)				

2.2.3 Estructura

La caseína se encuentra en la leche como una sal de calcio arreglada en partículas micelares rodeadas por κ -CN soluble, formando una capa hidrofílica y cargada eléctricamente que permite estabilizar las micelas debido a repulsiones electrostáticas y estéricas. Si bien la estructura supramolecular exacta de las micelas permanece en controversia, típicamente se considera que están formadas por subestructuras estabilizadas por al menos dos tipos de interacciones: i) hidrofóbicas entre los péptidos anfílicos; y ii) iónicas entre los iones Ca^{2+} en la suspensión coloidal y los grupos fosfato presentes en los residuos de serina fosforilados en sus cadenas laterales (Belchior *et al.*, 2015). En la Figura 2.3 se muestran los diferentes modelos moleculares de la miscela de caseína.

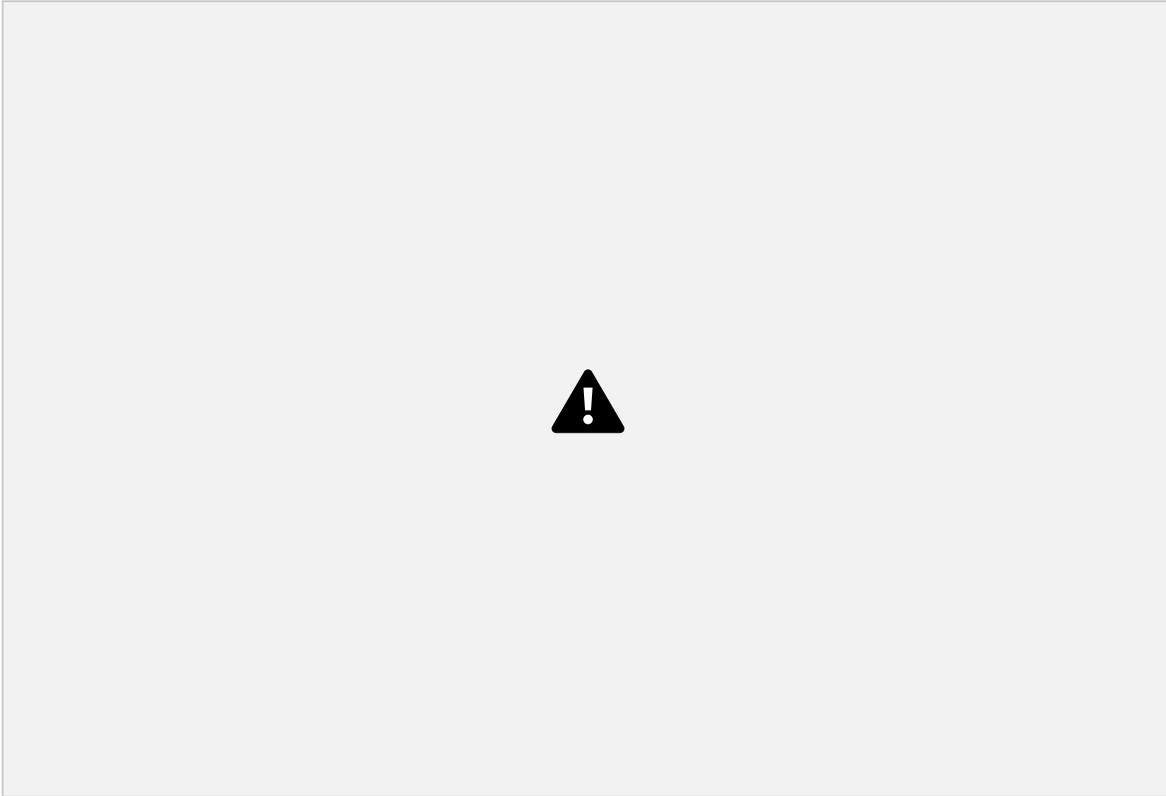


Figura 2. 3 Modelos de subunidades de la miscela de caseína. A) Morr (1967); B) Slattery y Evard (1973), donde las superficies claras representan los polímeros de α -s1 y β -CN (áreas hidrofóbicas) y las superficies oscuras que cubren una quinta parte del área de la superficie representan los polímeros de κ -CN (área hidrofílica); C) Schmidt (1982); D) Walstra y Jenness (1984).

Con respecto a su composición, más del 55% de los aminoácidos en la caseína contienen grupos polares, en donde el 25.8% poseen grupos carboxilo (glutamato, aspartato), 15.1% grupos amino (lisina, arginina) y un 14.6% grupos hidroxilo (serina, treonina, tirosina) (Picchio et al., 2018). La Tabla 2.5 presenta una descripción detallada de la composición en aminoácidos de la caseína.

Tabla 2. 5 Perfil de aminoácidos de la caseína bovina en número de residuos por

molécula. **as1** – CN (a) **as2** – CN (b) β - CN (c) **k** – CN (d)

Ácido aspártico (g) 15 (8) 18 (14) 9 (5) 11 (3) **Treonina** 5 15 9 14 **Serina** 16 (8) 17 (10 – 13) 16 (5) 13 (2) **Ácido glutámico (f)** 39 (14) 40 (15) 39 (22) 27 (17) **Prolina** 17 10 34 20 **Glicina** 9 2 5 2 **Alanina** 9 8 5 15 **Cisteína** 0 2 0 2 **Valina** 11 14 19 11 **Metionina** 5 4 6 2 **Isoleucina** 11 11 10 13 **Leucina** 17 13 22 9 **Tirosina** 10 12 4 8 **Fenilalanina** 8 6 9 4 **Triptófano** 2 2 1 1 **Lisina** 14 24 11 9 **Histidina** 5 3 5 3 **Arginina** 6 6 4 5 Fuente: (Picchio et al., 2018)

La caseína es relativamente hidrofóbica, es decir que es poco soluble en agua y carece de estructuras secundarias o terciarias bien definidas esto debido a la secuencia de aminoácidos de la caseína ya que contiene un número inusual de residuos de prolina y tienen pocos o ningún puente disulfuro. Para que la caseína sea soluble se debe considerar el pH, la fuerza iónica y su composición salina. Por lo que para la obtención de la caseína, un método usual que se llega a implementar es la acidificación de la leche a un pH 4.6 mediante ácidos minerales como ácido hidrocórico, sulfúrico o acético (Chauahn *et al.*, 2018) y su estructura molecular se puede modificar con el objetivo de reforzar sus propiedades naturales (Broyard

& Gaucheron, 2015), en la Tabla 2.6 se muestran los diferentes métodos que se pueden aplicar para modificar las moléculas de caseína.

Tabla 2. 6 Métodos para modificar moléculas de caseína.

Métodos físicos	Métodos químicos	Métodos enzimáticos	Calefacción o refrigeración
Glicación / lactosilación	Desfosforilación	Alta presión	Reticulación
Desamidación	Ultrasonido	Succinilación / acilación	Disminución o aumento del pH
Fosforilación	Proteólisis por desglicosilación	Adición de cationes di y trivalentes	Adición de NaCl

Eliminación de iones difusibles

Adición de quelantes de calcio

Adición de ligandos externos

Fuente: (Broyard & Gaucheron, 2015)

2.3 RETICULANTES Y AGENTES AUXILIARES

Dentro de los métodos, tenemos el Químico y Enzimático, dentro de estos dos métodos se encuentra la reticulación (Broyard & Gaucheron, 2015). En términos generales, la reticulación es un método donde se unen entre sí las cadenas que forman los polímeros, esta unión generalmente es mediante enlaces covalentes estables mecánica y terminadamente, como resultado de la unión se aumenta la masa molecular del polímero (Herranz, 2016).

Los tratamientos de reticulación se realizan generalmente para cambiar las propiedades a granel, para impartir estabilidad morfológica y química, así como fijar agentes de funcionalidad, los procesos de tratamiento se pueden adaptar para limitar los efectos sobre las superficies de las fibras (Manian *et al.*, 2020). Los reticulantes se utilizan para mejorar propiedades mecánicas, aumentar la resistencia al agua, la rigidez y las propiedades de

35

barrera, etc. Los agentes de reticulación más utilizados son glutaraldehído, gliceraldehído, formaldehído, gospol, ácido tánico, ácido láctico y nanopulvos (Jagadeesh *et al.*, 2017).

Agentes de reticulación como glutaraldehído, formaldehído y diisocianato de tolueno se utilizan para la reticulación de la caseína, pero todos tienen problemas de toxicidad (Minaei *et al.*, 2019). También se han producido fibras de caseína mediante hilatura en húmedo y reticulación posterior al tratamiento realizada con ácido cítrico, pero todavía existe un efecto citotóxico debido al uso de reticulante (Yang & Reddy, 2012).

2.3.1 Reticulación en fibras de caseína y otras proteínas

Minaei *et al.*, (2019) reportó que reticular hilos nanofibrosos que contengan una mayor cantidad de caseína con diisocianato de tolueno, puede mejorar el alargamiento, trabajo de ruptura y módulos elásticos de la fibra. La investigación de Faheem *et al.*, (2019) se centró en un retardante de llama en telas de algodón tratadas con caseína. El tratamiento con caseína favoreció la deshidratación de la celulosa debido a la liberación de ácido fosfórico de sus macromoléculas, al igual que parece atractivo para la prevención de quemaduras de segundo grado por accidentes de flujo de calor de baja intensidad. En otro estudio, se ha demostrado que la reticulación covalente entre la queratina y el alginato forma de forma eficaz enlaces amida para formar un aditivo. Las fibras preparadas a partir de diferentes proporciones de biopolímeros mostraron resistencia a la tracción, módulo, tenacidad e hinchamiento ajustables (Mukherjee *et al.*, 2020).

Gui *et al.*, (2020) reticuló la proteína de la papa mediante transglutaminasa, lacasa, tirosinasa y peroxidasa causando impactos en los tratamientos estables enzimáticos en la microestructura y gelificación. En donde los enlaces de hidrógeno aumentan después de los tratamientos con enzimas, los tratamientos enzimáticos pueden acelerar la interacción entre moléculas de proteínas. En comparación con el gel de proteína nativa, los geles de proteína tratados con transglutaminasa y peroxidasa tienen valores G' más altos y una fuerza de gel más fuerte, mientras que los geles de proteína tratados con lacasa y tirosinasa tienen valores G' más bajos y una fuerza de gel más débil. Finalmente, un estudio se enfocó en producir películas de caseína reticuladas por ácido tánico (TA) para aplicaciones de envasado de alimentos, se exploró el usar un compuesto fenólico derivado de plantas de bajo costo, como

36

lo es el ácido tánico, como agente reticulante para producir películas de caseína plastificada, investigando la influencia de la concentración del agente reticulante en las propiedades mecánicas y viscoelásticas, estabilidad térmica, comportamiento de hinchamiento, permeabilidad al vapor de agua, citotoxicidad y degradación en condiciones de compostaje (Picchio *et al.*, 2018).

2.3.2 Ácido Tánico como reticulante

El TA es un compuesto no tóxico de origen biológico, completamente biodegradable

(Fig. 2.4). El TA es un compuesto polifenólico de alto peso molecular y menos costoso de producir, en comparación con los otros derivados químicos, se encuentra en nueces, agallas, semillas y corteza de árbol (Rubentheren *et al.*, 2015). Generalmente se considera seguro “*Generally recognized as safe*” (GRAS) y se ha utilizado como aditivo alimentario (FDA, 2019). La fórmula química para TA se da generalmente como $C_{76}H_{52}O_{46}$, pero a menudo contiene una mezcla de compuestos relacionados basados principalmente en el éster de glucosa del ácido gálico. Actualmente también se produce industrialmente para una variedad de aplicaciones, incluido el curtido de cuero y como aditivo para productos antihistamínicos y antitusivos (Korey *et al.*, 2018).

Figura 2. 4 Estructura molecular del Ácido Tánico, (Korey *et al.*, 2018)

37

Es un fármaco natural para el tratamiento de quemaduras y heridas debido a sus propiedades hemostáticas y antibacterianas. El TA tiene una alta capacidad antioxidante y puede interactuar con otras macromoléculas biológicas (Rubentheren *et al.*, 2015). También se puede utilizar como agente de reticulación, no aumenta la toxicidad del material y se puede utilizar fácilmente para modificar biomateriales, se ha utilizado como agente de entrecruzamiento del colágeno y también como agente de entrecruzamiento del quitosano, puede reaccionar con los grupos amino del quitosano y/o proteínas y, como tal, la reacción puede modificar las propiedades del quitosano y/o proteínas (Sionkowska *et al.*, 2014).

El ácido tánico se muestra como una alternativa no costosa de agente reticulante, es decir, debido a su capacidad antioxidante que se da por sus múltiples grupos fenólicos que pueden interactuar con macromoléculas biológicas (Vanegas, 2014). Es un tanino hidrolizable, el cual tiene un centro de glucosa esterificado con 9-10 residuos de ácido gálico. Se puede usar de forma segura como una alternativa de auxiliar reticulante debido a su disposición para formar complejos con proteína que cuenta con una conformación abiertas, a través de enlaces de puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas (Rojas, 2018). El TA ha demostrado ser un agente reticulante eficaz para la caseína, permitiendo producir películas de proteínas con propiedades fisicoquímicas mejoradas (Picchio *et al.*, 2018).

Dentro de las investigaciones realizadas para el TA como reticulante se tiene la modificación de las propiedades de las mezclas de colágeno/quitosano con el objetivo de conducir a nuevos materiales personalizados, en donde se manejaron concentraciones de colágeno/quitosano con relaciones en peso: 75/25, 50/50 y 25/75. Añadiendo ácido tánico en las proporciones de 2, 5, 10 y 20% en peso en base al quitosano.

2.3.3 Tipos de aditivos como agentes auxiliares

Existen diferentes agentes auxiliares que actúan como aditivos, estos iniciaron su uso en polímeros, mismos aditivos que se han aplicado a los biopolímeros debido a que generalmente tienen el mismo efecto en el material de reforzar sus propiedades, a continuación, se mencionan algunos:

Plastificantes

El consejo de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) definió un plastificante como "sustancia o material incorporado en un material (generalmente un plástico o elastómero)". Son muy populares como aditivos dentro de la industria de los biopolímeros, son compuestos no volátiles y de bajo peso molecular (Sejidov *et al.*, 2005), mejoran la flexibilidad y procesabilidad de los biopolímeros reduciendo su temperatura de Transición vítrea (T_g) y su temperatura de transición de segundo orden (Vieira *et al.*, 2011),

causando un impacto en las propiedades de los biopolímeros, reduciendo la tensión de deformación, dureza, densidad, entre otras (Smith, 1972). De igual manera afecta propiedades físicas como: la cristalinidad, conductividad eléctrica, degradación biológica, etc. (Białecka & Florjańczyk, 2007).

Generalmente los plastificantes son líquidos, tienen un elevado punto de ebullición con pesos moleculares promedio de entre 300 y 600, y cadenas de carbono lineales o cíclicas (14–40 carbonos) (Vieira *et al.*, 2011). El uso de un plastificante específico depende de la compatibilidad entre componentes, propiedades deseadas y las características de procesamiento (Cao *et al.*, 2009).

Debido al bajo tamaño molecular de los plastificantes pueden estar en espacios intermoleculares entre las cadenas de los biopolímeros disminuyendo sus fuerzas secundarias, cambiando de esa manera la organización molecular tridimensional, reduciendo la energía que se necesita para el movimiento molecular y la formación de enlaces de hidrógeno entre las cadenas provocando un aumento en el volumen libre del biopolímero afectando directamente la movilidad molecular (Cheng *et al.*, 2006), por lo que el grado de plasticidad va a depender principalmente de la estructura química del plastificante así como peso molecular y composición química (Cao *et al.*, 2009).

Estabilizantes

Los estabilizantes son conocidos por retardar el proceso de degradación de los polímeros, el objetivo de su uso es controlar los procesos que participan durante la

39

descomposición de los materiales, además proporciona buena estabilidad con los materiales, efectividad con bajas concentraciones, no modifica otras propiedades dentro de la formulación, son de bajo costo, según los requerimientos pueden ser exentos de color, olor y toxicidad (Beltrán, 2011). Pueden controlar las propiedades superficiales como el peso molecular, la carga, su funcionalidad química y la hidrofobicidad incluso de nanopartículas (Verkhovskii *et al.*, 2019). Los estabilizadores son principalmente sintéticos y naturalizados brindando un efectivo fortalecimiento a los materiales (Xuhan *et al.*, 2019).

Para poder tener las propiedades ideales de un estabilizador se debe considerar las

funciones que se quieren obtener del estabilizador practica y teóricamente como agente auxiliar que puede dar al material. Visto de una manera práctica, el estabilizador debe prevenir la generación de compuestos corrosivos evitando provocar un efecto negativo en las propiedades auxiliares como propiedades eléctricas, propiedades ópticas, propiedades físicas, propiedades reologicas, propiedades toxicologías y de procesabilidad del material (Domínguez & Rivera, 2011).

Lubricantes

Los lubricantes al mezclarse en pequeñas cantidades con polímeros proporcionan un aumento significativo en el movimiento de cadenas o segmentos de polímeros o biopolímeros (Wang & Buzanowski, 2000), se agregan a los materiales con el objetivo de incrementar la velocidad general de procesamiento, también pueden favorecer a las propiedades de liberación de la superficie durante el proceso de extrusión, el modelo de inyección, el modelo de compresión, entre otros (Stipek & Daoust, 2012). Los lubricantes se dividen en dos grupos principales: externos e internos, los externos crean una barrera entre el material fundido y el equipo del proceso ayudando al flujo e inhibiendo la adhesión, en el caso de los internos su uso es para facilitar el flujo del material a través del equipo de proceso (Domínguez & Rivera, 2011).

Lo que se debe considerar al seleccionar un lubricante es la compatibilidad con el material, su fácil aplicación, que no cause un efecto retardante en el proceso de gelificación, bajo costo, reducción en la resistencia y buena transparencia (Wang & Buzanowski, 2000). El comportamiento de la viscosidad del lubricante se encuentra relacionado con sus

40

propiedades, normalmente, los lubricantes son formulados con el propósito de mejorar propiedades como estabilidad a la corrosión, el comportamiento bajo presión extrema, la viscosidad, entre otras al igual que disminuir la fricción y el desgaste creando películas protectoras de superficie (Kudish, 2007).

A pesar de que el funcionamiento de los lubricantes se puede parecer a la función de los plastificantes, estos dos muestran grandes diferencias ya que la principal tarea del uso de plastificantes como agente auxiliar es cambiar las propiedades físicas mientras que los

lubricantes tienen como propósito principal cambiar la procesabilidad del material (Wang & Buzanowski, 2000).

Pigmentos y colorantes

Los pigmentos son aditivos sólidos que dispersan y absorben la luz mientras que los colorantes son solubles y absorben la luz, pero no la dispersan, suele ser más brillante, más nítido, transparente o más limpio los pigmentos. Debido a que los pigmentos suelen ser más estables térmicamente, manejan una mayor estabilidad a la exposición de la luz y no suelen exudarse del material para decolorar objetos en contacto cercano suele ser más populares como aditivos en polímeros y biopolímeros (Coleman, 2017).

Para la selección del pigmento se debe tener en cuenta la naturaleza del material, con que características cuenta el color así y su poder de coloración, también se debe considerar el grado de resistencia que maneja el color hacia la luz, al calor y el envejecimiento, el contacto con solventes y reactivos químicos y su tendencia a moverse a cuerpos con los que entra en contacto y migrar a la superficie del material (Murphy, 2001).

2.3.4 Aditivos usados en fibras textiles

De los agentes auxiliares más frecuentes en su uso se encuentran: sorbitol, glicerol, aceites, polietilenglicol, ceras, ácidos grasos, siendo el glicerol uno de los más utilizados (Miramont, 2012). Se debe tener en cuenta que la cantidad de auxiliares dentro de las mezclas no debe exceder el 20% del peso total (Meneses *et al.*, 2007).

Glicerol

El glicerol (GLY), es un compuesto orgánico de fórmula química $C_3H_8O_3$. También conocido como glicerina, propano-1,2,3-triol, 1,2,3-propanotriol, 1,2,3 trihidroxipropano, gliceritol y glicil alcohol. Su punto de ebullición elevado 290 °C, punto de fusión bajo de 18 °C, con un peso molecular de glicerol 92.09 g/mol (Diguilio *et al.*, 2015). Es el componente principal de algunos lípidos (Lafuente, 2017), siendo el componente principal de los

triglicéridos, por lo que se encuentra en aceites vegetales y en grasas animales (Solarte *et al.*, 2012).

El glicerol combinan una alta efectividad como plastificante, compatibilidad y una baja volatilidad con la habilidad para interactuar con enlaces de hidrógeno, permitiendo una formación estable (Arrieta *et al.*, 2018). Varios factores pueden afectar el tipo de interacciones entre los plastificantes y las cadenas de polímeros, dentro de estos factores se encuentra la configuración, el tamaño molecular, el número total de grupos hidroxilos funcionales de los plastificantes así como su compatibilidad (Miramont, 2012).

Sorbitol

El sorbitol (SB) es un alcohol poli hídrico o polialcohol, industrialmente se obtiene por la reducción del monosacárido, más común, la glucosa, su fórmula química es $C_6H_{14}O_6$, con un peso molecular de 182 g/mol (Raspo *et al.*, 2016), es un plastificante que actúa como un agente humectante con agua con el fin de proporcionar flexibilidad y extensibilidad (Miramont, 2012), su punto de ebullición es de 296°C, tiene un punto de fusión de 95°C siendo una ventaja que ayuda a limitar la pérdida del plastificante mejorando la estabilidad del material y durante la preparación de la mezcla muestra una volatilidad baja. (Carballo, 2017).

Almidón

Después de la celulosa, el almidón es considerado el segundo polisacárido con mayor abundancia en la tierra. Tanto sus propiedades y características químicas y físicas de este

compuesto lo colocan dentro de los mejores compuestos para usos industriales como textil, papelera, alimenticia, farmacéutica y adhesivos (Valero, 2009).

Se ha usado como auxiliar reforzante elastómero de poliuretano (PU), Con la

finalidad de aumentar la funcionalidad del aceite se agregó higuierilla, esto por los grupos hidroxilo que se encuentran presentes en la estructura del almidón, incrementando el módulo de elasticidad y el esfuerzo de ruptura del material, esto como resultado del entrecruzado

físico formado por enlaces del hidrógeno (a través de los grupos hidroxilo presentes en el almidón) (Ha & Broecker, 2003). Su efecto como reforzante va disminuyendo con la formación de agregados (Valero, 2009).

Anhídrido dodecenil succínico (DDSA)

El uso de Anhídrido dodecenil succínico (DDSA) para modificar las propiedades de los polímeros se ha extendido a los biopolímeros como agente de curado y aditivo, mediante la polimerización con mezclas epoxídicas se hace el curado con DDSA para mejorar la flexibilidad del material debido a la presencia de la cadena de 12 carbonos. La disponibilidad de grupos funcionales reactivos, es decir, nucleófilos (OH, NH₂) en una estructura química los convierte en sustratos adecuados para la modificación por DDSA. Tras el ataque nucleofílico, el anillo de succinato se abre para formar el medio éster. El DDSA tiene la ventaja de brindar una cadena hidrofóbica más larga en comparación de otros agentes esterificantes, la hidrofobicidad parcial introducida por DDSA en los biopolímeros puede explorarse para lograr su estabilización (Shah *et al.*, 2018).

2.3.5 Mecanismos para mezclado de aditivos

Las mezclas de polímeros y conceptos similares se refieren a una composición de dos o más polímeros, puede estar separada en fases. Las combinaciones pueden contener una o más configuraciones de dominio, lo anterior se determina por electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y cualquier otro método. Generalmente los laminados no se consideran mezclas, sin embargo, las capas de los laminados pueden contener mezclas en su composición (Lai *et al.*, 2019).

connotaciones:

- *Compounding*: Reblandecimiento, se funde para mezclarse con cargas sólidas y/o aditivos para la creación de un compuesto (Petrucci & Torre, 2017).
- *Kneading*: el mezclado se consigue por medio de compresión y es plegado en láminas de unas hojas sobre otras (García, 2008).
- *Blending*: Procesos en que dos o más polímeros son mezcladas sin que cambie su estado de fase, puede o no ser miscible (Simon, 2019).

Las mezclas de polímeros también se clasifican como mezclas homogéneas miscibles a nivel molecular (monofásicas) o heterogéneas (inmiscibles), las primeras suelen ser transparentes, experimentan una separación de fases que generalmente se produce por variaciones en la presión, composición de la mezcla o temperatura (Parameswaranpillai *et al.*, 2015), se observa una temperatura de transición vítrea (una sola T_g). En las mezclas inmiscibles se puede observar las T_g de los polímeros de manera individual (dos o más T_g distintas) (Sun *et al.*, 2019).

La mayoría de los sistemas en las mezclas de los polímeros son inmiscibles, sus propiedades no solo son una función de los materiales (relación de viscosidad, elasticidad, tensión interfacial, etc.) sino también de las condiciones de procesamiento (temperatura, tiempo, formulación de la mezcla, etc.). muchos de los polímeros llegan a ser incompatibles, provocando una estructura de fase rugosa, y de mala adhesión en la interfaz afectando sus propiedades mecánicas del material. Dentro de las principales razones que provoca una incompatibilidad es la ausencia de cualquier interacción específica entre los componentes de la mezcla, la disimilitud en sus estructuras y la amplia diferencia en sus viscosidades. Por lo que se debe buscar la compatibilidad de los materiales a mezclar, esto surge de la interacción termodinámica entre los materiales a mezclar, que es una función de su estructura física y química (Sun *et al.*, 2019).

Para definir el equipamiento adecuado para el proceso de la mezcla del polímero con el aditivo es necesario considerar sobre todo el estado físico de los materiales, los polímeros

cuentan con una gran variedad de formas, puede venir como gránulos, polvos, planchas, resinas líquidas, etc. El mezclador va a depender del grado de dispersión que se quiere obtener entre el biopolímero y los aditivos, generalmente se distinguen dos tipos de mezclados (Lee & Han, 2000):

Mezclado extensivo: se mezclan los componentes de la formulación mediante la agitación, obteniendo una mezcla que en principio podría ser separada, se requiere un equipo sencillo en donde todos se añaden y se encuentra armado de espas o palas que giran a una velocidad controlada y no requiere aplicar calor en el proceso (Beltrán, 2011).

Mezclado intensivo: este mezclado implica una dispersión de los diferentes componentes de la mezcla de manera más íntima, normalmente este mezclado genera un cambio en estado físico de los componentes, los polímeros deben estar fundidos en el mezclado por lo que se requieren altas temperaturas para obtener la fusión del material y de los otros componentes que lo requieran, la mezcla antes de introducirse al transformador debe estar granulada o troceada (Gomis, 2012).

2.4 TECNOLOGÍAS PARA EL PROCESAMIENTO DE BIOPOLÍMEROS

Extrusor

Es el método de procesamiento (producción continua) más popular para termoplásticos y algunos termoestables (Gomis, 2012), aproximadamente el 40% de los termoplásticos básicos utilizan el proceso de extrusión (perfiles, tuberías, películas, láminas, alambres y cables) (Petrucci & Torre, 2017).

Casi todos los biopolímeros son materiales termoplásticos y normalmente son procesados con el sistema de extrusión en alguna etapa del proceso de transformación, por lo menos en su fabricación y la incorporación del aditivo. Los principales tipos de extrusor son de tornillo simple y de doble tornillo. Los de doble tornillo son aplicados para aditivaciones complejas y para la extrusión de materiales con acabados de polímeros limitados térmicamente y viscosos como llega a ocurrir con muchos polímeros biodegradables (Pérez *et al.*, 2007).

La extrusión se define como la fusión y el bombeo continuo de los materiales, su descarga a través de una matriz de conformación y el enfriamiento posterior para fabricar productos semiacabados como perfiles, películas y láminas. Los materiales pueden ser gránulos, polvos o mezclas específicas, ya que los extrusores pueden realizar tareas de composición. En general, los sistemas de extrusión están equipados con sensores para monitorear y controlar los parámetros relevantes del proceso, asegurando así una calidad uniforme (Baur *et al.*, 2019b).

Inyección

Para los sistemas de producción en masa el moldeo por inyección ideal y se ha utilizado en la industria de los polímeros. Esta tecnología es muy aplicada en la industria debido el bajo costo que representa su integración para la fabricación de piezas poliméricas, en especial para grandes cantidades, es versátil, sus tiempos de ciclo son cortos, automatización es sencilla y la posibilidad de conformación simultánea de estructuras a granel y superficiales (Maghsoudi *et al.*, 2017).

Dentro del molde por inyección tenemos el soplado. Este proceso es el más común para la fabricación de piezas huecas tales como las botellas, (Baur *et al.*, 2019b). Para la fabricación de objetos huecos en grandes cantidades e incluso botellas de alta calidad visual y dimensional, la inyección-soplado es una buena alternativa (Pérez *et al.*, 2007) .

Electrohilado

El electrohilado es un técnica con un acelerado impacto dentro de la industria al ser una técnica que cumple con todas las características que se buscan en una biotecnología, es sencilla y de bajo costo, estas fibras son de gran interés debido a sus propiedades que poseen, como la gran superficie de contacto y se pueden elaborar a partir de soluciones poliméricas de diversos materiales biodegradables (Huang *et al.*,2011).

2.4.1 Electrohilado para el procesamiento de biopolímeros

El electrohilado es un proceso sencillo, inicia cuando las cargas eléctricas llegan a la solución de un polímero a través de la aguja metálica, provocando una inestabilidad dentro

de la solución como resultado de la inducción de cargas a la gota de polímero, se produce una fuerza que se opone a la tensión superficial, provocando que la solución fluya e dirección del campo eléctrico (Haider *et al.*, 2018).

En la actualidad, la elaboración de fibras mediante la técnica de electrohilado se han inclinado en materiales orgánicos que no tengan un efecto negativo en el medio ambiente y de costos bajos, como son la fabricación protectoras de ropa (PC), siendo uno de los campos de aplicación más importantes, se centra en cuidar al usuario de peligros físicos, nucleares, patógenos y químicos (Gorji *et al.*, 2017). También se tiene el desarrollo de una máscara para protección personal con el fin de evitar inflamaciones respiratorias o bien en casos graves neumoconiosis al realizar actividades dentro de una mina de carbón (R. Liu *et al.*, 2021). Las investigaciones recientes se han enfocado en el desarrollo de fibras para uso biomédico, se tiene el ejemplo de apósitos para heridas, en donde el electrohilado podría generar una plataforma para proteger las heridas (Mirjalili & Zohoori, 2016). Muchos tipos de polímeros como el polivinil alcohol / quitosano (PVA / CS) con nanopartículas de carboximetil quitosano (CMCS-OH30 NPs) (Zou *et al.*, 2020), membrana nano fibrosa de poliláctido poliglicólido (PLGA) / colágeno en 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) (S.-J. Liu *et al.*, 2010), Fibroína de seda (Vidya & Rajagopal, 2021) y quitosano/alcohol polivinílico (PVA) (Biranje *et al.*, 2017) se han electrohilado y se han sugerido para el uso de apósitos para heridas y regeneración de piel.

Las aplicaciones para la biotecnología son numerosas dentro de la industria textil, incluidas la producción de fibras, tratamientos enzimáticos en procesos de hilatura, aplicaciones biomédicas de biopolímeros y biomateriales, aplicaciones de tintes de origen natural y otros extractos, biosensores y pos tratamiento textil (5) (Eid & Ibrahim, 2021). Estas biotecnologías permiten la entrada a procesos de producción innovadores que no solo se enfocan en minimizar el impacto ambiental y aprovechamiento de residuos como materiales de producción, sino también a la elaboración de fibras con propiedades específicas y estructuras moleculares reforzadas.

CAPÍTULO III

3 METODOLOGÍA

3.1 Materiales

La leche revalorizada denominada “desperdicio” se obtuvo de vacas Holstein de ranchos lecheros ubicados en el Estado de Querétaro. El ácido acético anhidro, el etanol y la trietanolamina se adquirieron de J.T. Baker y usado tal como se recibió. El óxido de polietileno (PEO, Mw 4.000.000) y el ácido tánico (pureza del 98 %, Mw 1701,20 g/mol) se adquirieron de Sigma Aldrich.

La metodología se dividió según los objetivos de la investigación (Figura 3.1)

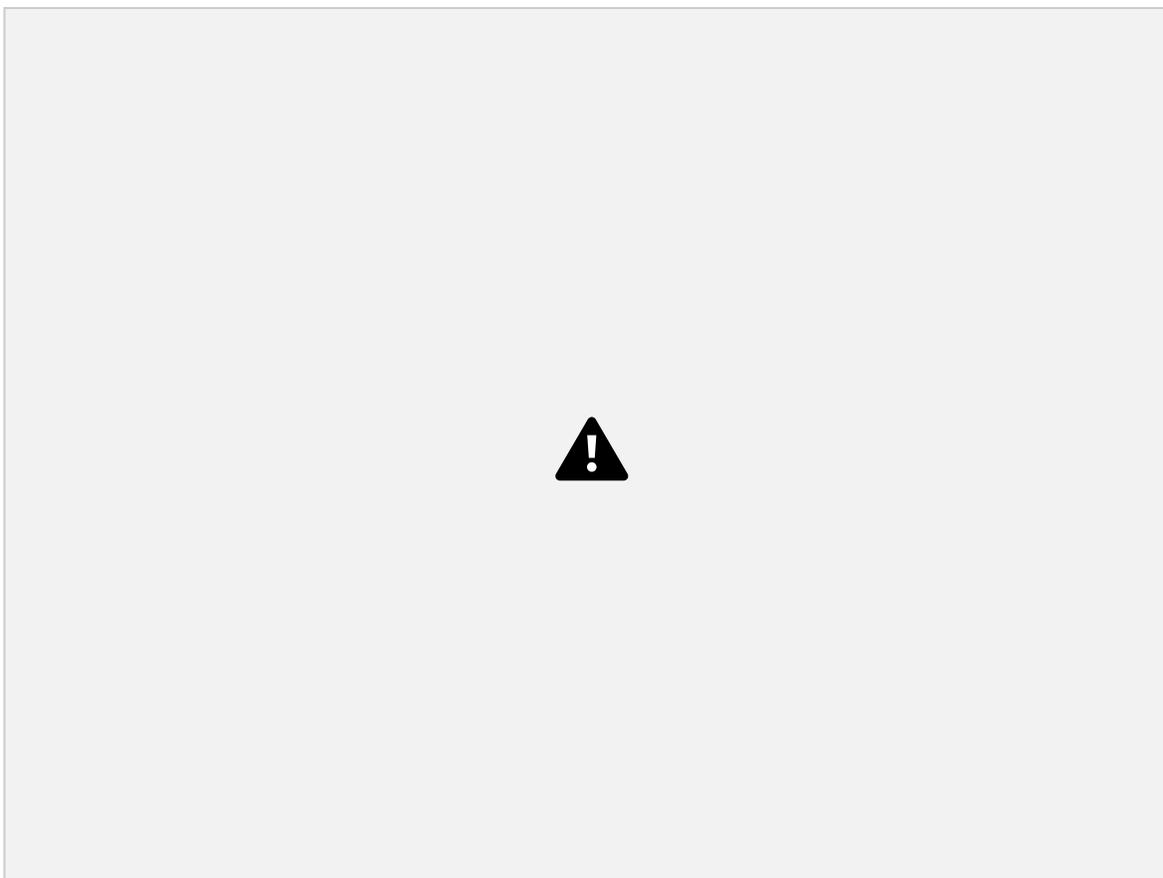


Figura 3. 1 Esquema general de la metodología experimental del presente proyecto.

48

3.2 Métodos

3.2.1 Método de precipitación para la extracción de la caseína

Se inició con la pasteurización de la leche. Para tal efecto, se calentó la leche a 85 °C durante 15 minutos, después se enfrió a 4 °C y se dejó reposar durante 12 horas, posteriormente se retiró la nata de la superficie. 300 ml de agua destilada se calentaron a 38 °C y se agregaron 100 ml de leche ya desnatada en agitación, enseguida se agregó gota a gota ácido acético a 1 M al 3%, después de 10 minutos se detuvo la agitación, se dejó reposar hasta conseguir la precipitación, se lavó el precipitado con 40 ml de etanol y se centrifugó a 5,000 rpm a temperatura ambiente durante 7 min. Finalmente, se dejó secar la caseína a temperatura ambiente durante 5 días (Figura 3.2 y 3.1).

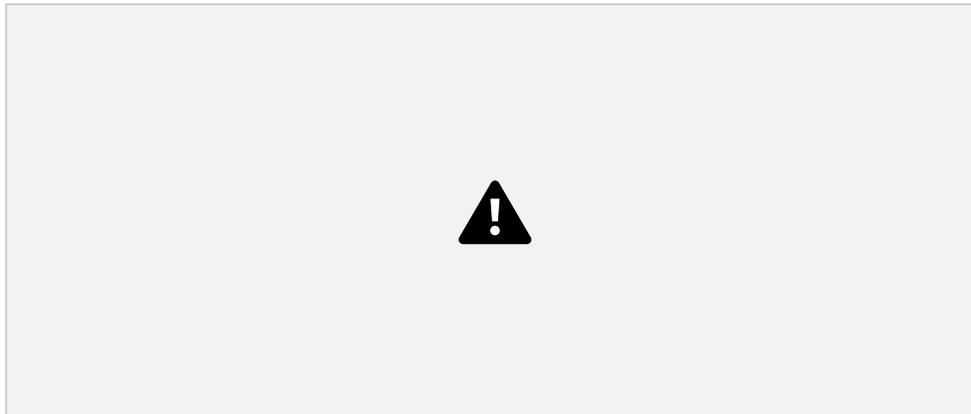


Figura 3.2 Precipitación de caseína: A) leche pasteurizada, B) punto isoelectrico de la leche, C) obtención de la caseína

METODOLOGÍA PRECIPITACIÓN DE CASEÍNA



Calentar la leche a 85 °C durante 15min
Enfriar a 4 °C y dejar reposar durante 12 hrs

Retirar la nata de la superficie
Calentar a 38 °C 300 ml de agua destilada
Agregar 100 ml de leche al agua destilada y comenzar a agitar

Agregar gota a gota ácido acético 1M o al 6%
Esperar la precipitación
Lavar el precipitado con 40 ml de etanol

Centrifugar
Pesar la cuaja y lavar con 5ml/g de éter etílico
Centrifugar

Todos los centrifugados se realizaron de la siguiente manera:
Velocidad: 5,000 rpm
Temperatura: 25 °C
Tiempo: 7 min

Figura 3.3 Metodología para la extracción de caseína de leche desperdicio

49

3.2.2 Soluciones y mezclas

3.2.2.1 Solución de caseína

Se agregó 0.5 % de trietanolamina en 9.5 ml de agua desionizada (v / v), a la solución anterior se añadió caseína al 10 % (v / w). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 12 h. Posteriormente, se filtró por duplicado con papel filtro de 1micra (Figura 3.4).

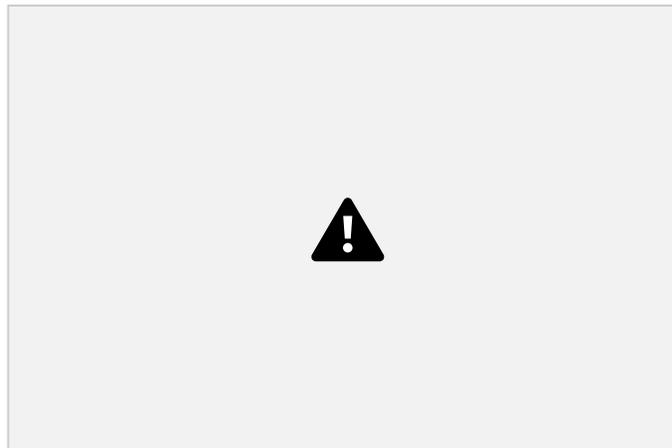


Figura 3.4 Solución de caseína: A) Disolución de caseína con agua des ionizada y trietanolamina, B) Filtrado de la solución de caseína

3.2.2.2 Solución de poli óxido de polietileno (PEO)

Se agregó el 23, 10, 7 y 5 % de PEO en agua desionizada (w / v), cada una por separado. Las soluciones se agitaron a temperatura ambiente durante 12 h (Figura 3.5).

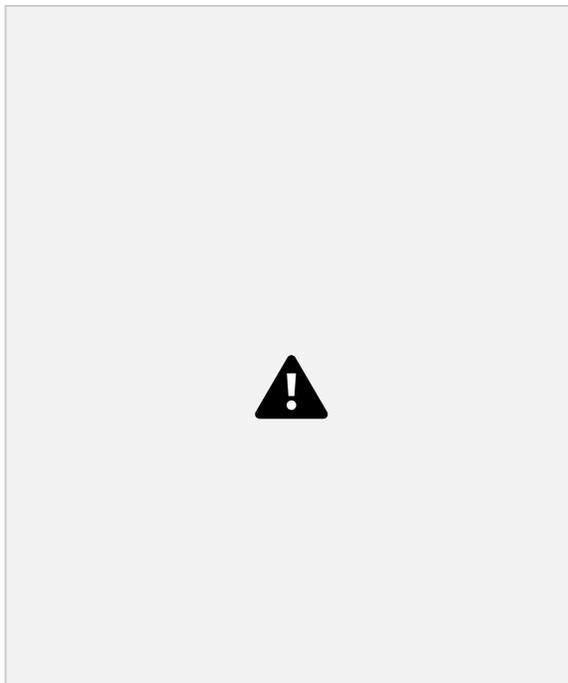


Figura 3.5 Solución de óxido de polietileno (PEO)

50

3.2.2.3 Solución de ácido tánico (TA)

Se agregó el
2 y 4 % por separado
de TA en agua
desionizada (w / v).
La solución se agitó
a temperatura
ambiente durante 30
min (Figura 3.6).

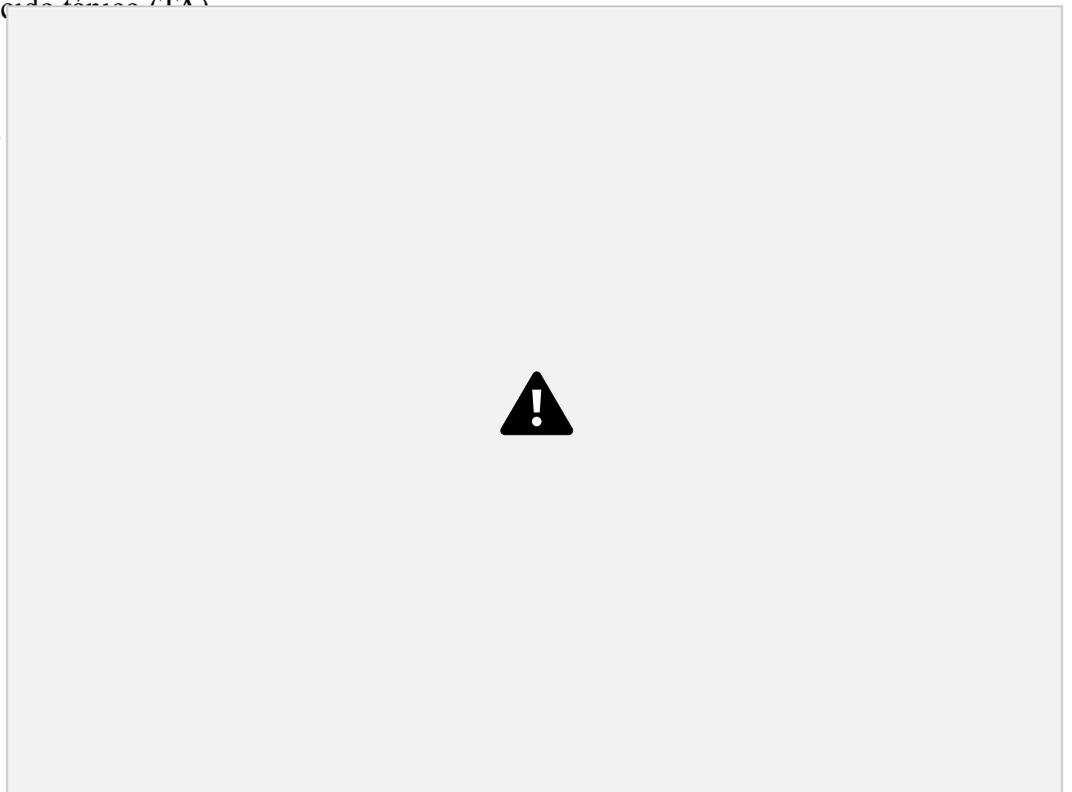
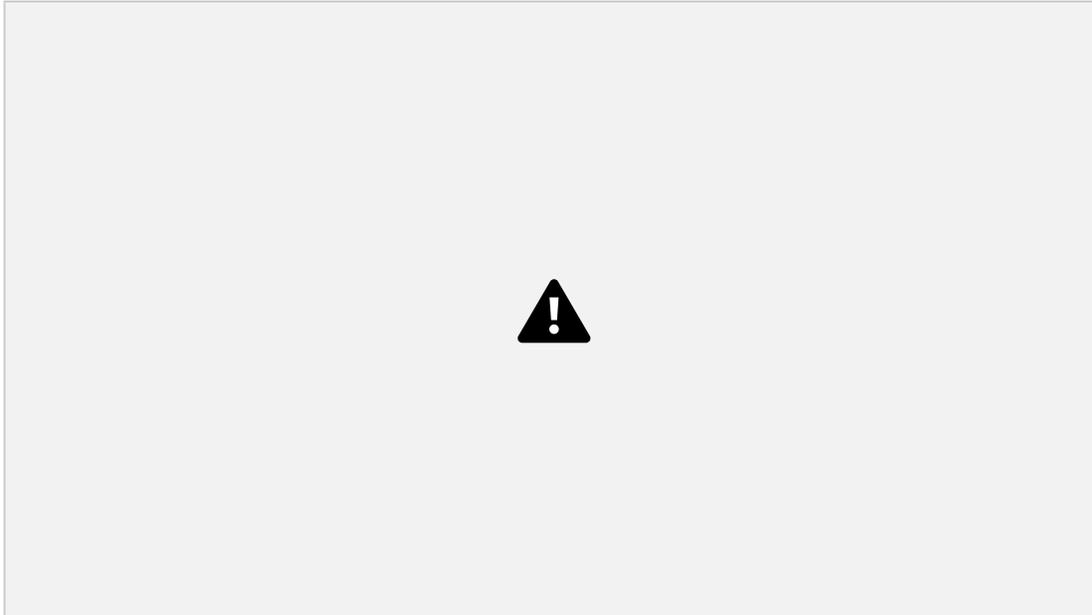


Figura 3.6 Preparación de solución de ácido tánico (TA)

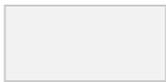
3.2.2.4 Preparación de mezcla de caseína con PEO CAS/PEO 90:10

Se mezcló 90:10 (solución de caseína/ PEO) y se hizo agitación magnética de 30 a

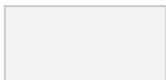
45



minutos (Figura 3.7).



Solución
PEO



Solución
caseína

Figura 3.7 Solución de caseína con solución PEO CAS/PEO 90:10

3.2.3 Electrohilado y sus condiciones con la CAS/PEO

Para definir las condiciones, se electro hilo la solución CAS/PEO 90/10 bajo un programa de diseño de experimentos en donde se manipularon diferentes condiciones (Tabla 3.1), para posteriormente hacer un análisis visual mediante un microscopio óptico y de esta

manera establecer las condiciones óptimas para la generación de filamentos. La Figura 3.8 muestra el equipo en donde se realizó el electrohilado, el proceso se realizó utilizando un equipo de electrohilado GIGA IE® colocado dentro de un gabinete de control de humedad (aprox. 40 %). Se colocaron 3 mL de cada muestra en una jeringa. Las fibras obtenidas se recolectaron en el colector mediante un portaobjetos.

Tabla 3. 1 Condiciones de electrohilado de la solución CAS/PEO

90/10 Soluciones No.

<u>prueba</u>	Formulación	kV	RPM	Velocidad	
1				<u>(cm)</u>	
				34 %	
90:10				12	humedad, <u>19.8 °C</u>
					35 %
	<u>(uL/hr)</u>	Volumen	Ambiente		<u>Tiempo (min)</u>
	<u>Distancia</u>				
	2 15	CAS/PEO		34 %	
			4 21	humedad, <u>19.8 °C</u>	13 30
	agitación			34 %	
	magnética		3000 400 3000	humedad, <u>19.8 °C</u>	
CAS/PEO 90/10	3 18	30min		humedad, <u>21 °C</u>	

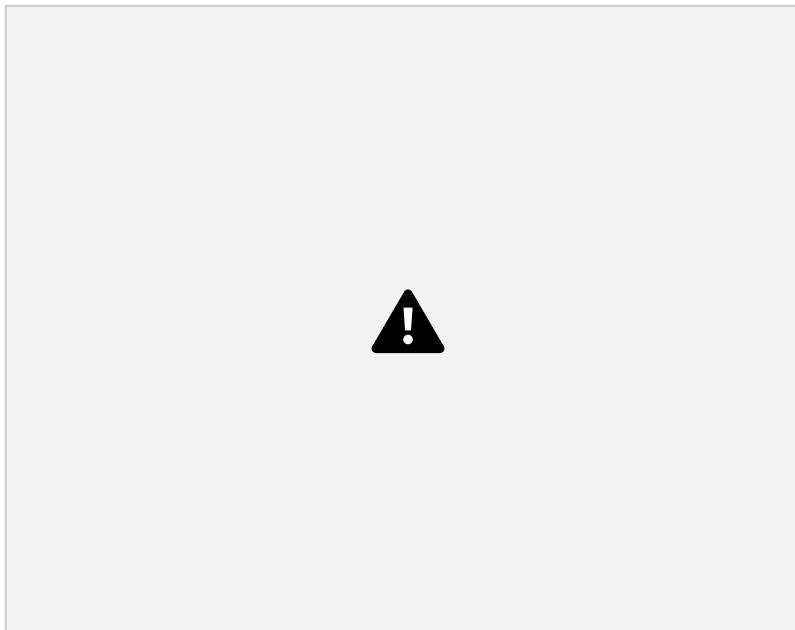


Figura 3.8 Equipo de electrohilado marca GIGA IE electrospinning.

3.2.4 Incorporación de agente reticulante en el electrohilado de CAS/PEO

Para establecer las condiciones del electrohilado de la solución CAS/PEO con el TA como agente reticulante, se preparó una mezcla de solución CAS/PEO en una relación 90/10 y se agitó durante 60 min previo al proceso de electrohilado. A partir de soluciones CAS/PEO, se añadió solución TA (2 y 4 % v/w) para evaluar el proceso de entrecruzamiento. La Tabla 3.2 muestra la formulación de la solución CAS/PEO, la concentración de TA que se agregó. Se realizó un análisis de microscopía óptica para la validación de la formación de filamentos uniformes y establecer las condiciones y concentraciones finales.

Tabla 3. 2 Condiciones de electrohilado de la solución control y el TA como reticulante

No.	Formulación	Reticulante	%kV	RPM	Velocidad ($\mu\text{L/hr}$)	(μL)	Ambiente	Distancia (cm)	Tiempo (min)
<u>5</u>	80:20 CAS/PEO:TA		<u>15</u>						
			Volumen				40%		
<u>6</u>									
<u>7</u>	90:10 CAS/PEO:TA		20	<u>15</u>			3000 400 3000	13 30	
							humedad, 20.7 °C		
<u>8</u>	97.5:2.5 CAS/PEO:TA								
	80:20 CAS/PEO:TA								40%
<u>10</u>	13 30 CAS/PEO:TA								
<u>11</u>	90:10 CAS/PEO:TA						40 15 3000 400 3000		
							humedad, 20.7 °C		

Finalmente, para obtener una muestra de cada fibra con las condiciones y concentraciones establecidas, se electro hiló cada formulación durante un periodo de 8 h continuas. Para tal efecto, se colocaron 5 mL de cada muestra en una jeringa, con un flujo de a 220 $\mu\text{L/h}$, un voltaje de 15 kV y 13 cm de distancia, las fibras obtenidas se recolectaron utilizando un colector rotatorio a 3,000 rpm.

3.2.5 Caracterización de filamentos

3.2.5.1 Morfología superficial y diámetro promedio de las fibras

Para poder determinar los diámetros de las fibras de las muestras y establecer su tamaño se realizó el análisis demorfología superficial mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) utilizando un equipo JEOL JSM-6610LV en modo SEI, con una distancia de trabajo

53

de 10 mm y 15 kV. Para la medición del diámetro de los filamentos se usó el software ImageJ en donde se hicieron 100 mediciones de diámetros de las fibras por formulación, estos diámetros se registraron en una tabla de Excel para posteriormente graficarlos en el software Origin Pro para la obtención de histogramas.

3.2.5.2 Análisis químico de los filamentos por FTIR

Para determinar la composición química de las fibras obtenidas y los cambios de reticulación producidos, se realizaron análisis de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), se utilizó un Perkin Elmer Spectrum Gx en forma completamente atenuada por el modo ATR en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.2.5.3 Propiedades mecánicas de la fibra

Para la caracterización de las propiedades mecánicas, a cada fibra se le midió el (%) de alargamiento de rotura y la resistencia a la tracción (MPa). Las propiedades mecánicas de los hilos se probaron con la máquina de prueba de tracción Zwick/Roell, modelo Z005; de acuerdo con el método de prueba ASTM D3822 (Figura 3.9). Se ajustó la aplicación de cargas de tracción a los especímenes a través del desplazamiento de la cruceta conectada a una celda de carga de 500 N para tener una tasa de elongación constante (CRE). El ensayo de tracción se realizó sobre mordazas de películas delgadas de longitud a una velocidad de cruceta constante de 50 mm/min.

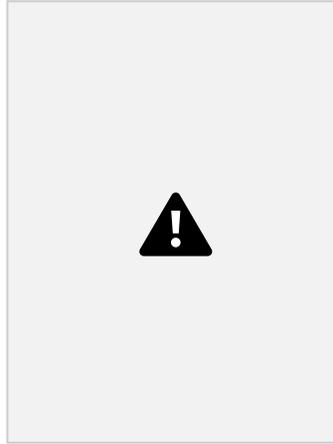


Figura 3. 9 Pruebas mecánicas de las fibras de CAS/PEO con diferente grado de reticulación.

54

3.2.5.4 Propiedades mecánicas y topográficas

Las propiedades mecánicas y topográficas complementarias a nano escala se analizaron mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) utilizando un sistema AFM Park NX10 Park, Sowon, Corea del Sur. Las medidas se realizaron en modo pinpoint con un voladizo (Al-coated, 0,2 N/m, 25 kHz) con una resolución de 256 x 256 píxeles.

3.2.5.5 Polaridad superficial de las fibras por ángulo de contacto

Se realizaron mediciones del ángulo de contacto con el agua para determinar la polaridad superficial en las fibras de CAS/PEO y CAS/PEO con TA utilizando un goniómetro KRUSS modelo DSA30 (Figura 3.10). Se colocó una gota de agua des ionizada en la superficie de 1 cm² de cada muestra y se determinó el valor de CA después de 30 s.

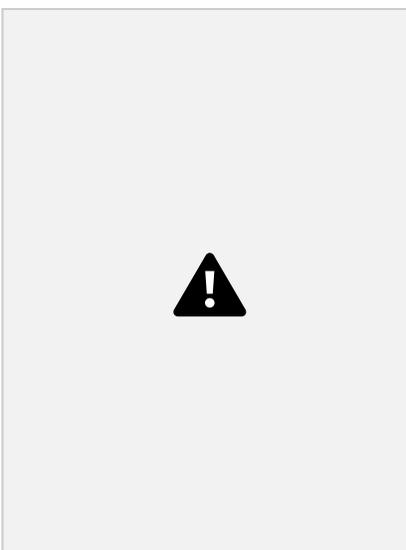


Figura 3. 10 Pruebas de ángulo de contacto de las fibras

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Condiciones de electrohilado

4.1.2 CAS/PEO

En la Figura 4.1 se presenta el análisis visual mediante microscopía óptica, se puede apreciar que la prueba no.1 no alcanza a generar suficientes fibras, esto se puede deber a que los kV recibidos alteran la evaporación del solvente de la solución al grado de que no se alcanzan a formar suficientes fibras, también se alcanzan a percibir goteos. Caso contrario, las fibras de la prueba no. 4 con 21 kV muestran la formación de fibras, sin embargo, se

pueden apreciar grumos como parte de los filamentos, las pruebas que muestra mayor formación de fibras estables son la No. de prueba 2 y 3 que se electrohilaron con 15 y 18kV. Garg & Bowlin (2011) aseguran que la morfología y distribución de las fibras en el colector varía en función a las líneas del campo eléctrico que pueden ser alteradas por la posición, cantidad y forma de los electrodos así como por la intensidad de campo. En investigaciones efectuadas por Tomasula et al., (2016) y Selvaraj et al., (2018) se evaluó el rango de kV que favorecen el electrohilado de caseína con pululano (PUL) y caseína con nanopartículas de plata respectivamente, en donde establecieron un rango entre los 11 y 20kV.

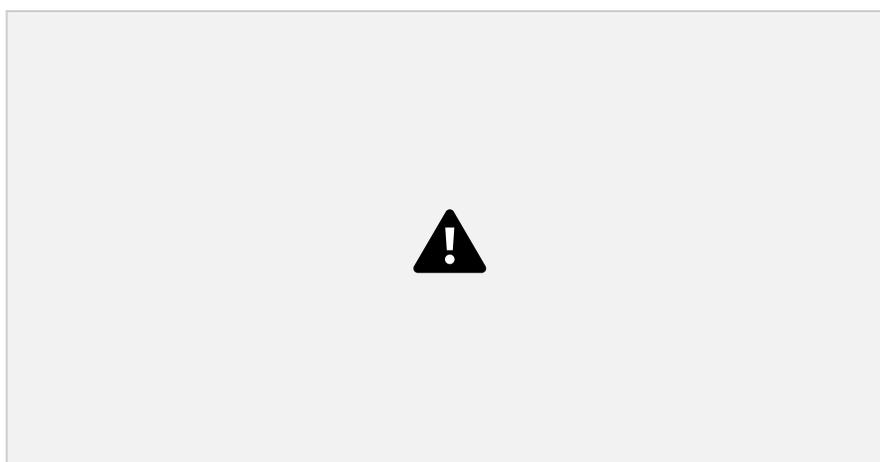


Figura 4. 1 Imágen microscópica de las fibras obtenidas de solución de caseína y PEO, CAS/PEO 90:10 con diferentes kV: 12, 15, 18 y 21 kV

4.1. 2 Electrohilado y sus condiciones con la solución CAS/PEO y el TA como reticulante

Al determinar que 15 y 18 kV son los que generan mejores fibras con la solución CAS/PEO, se procedió a electrohilar con las condiciones establecidas y bajo esos kV ahora con la solución CAS/PEO y el TA como agente reticulante. En la Figura 4.2 se muestran el resultado del análisis de la microscopía de las fibras reticuladas (TA al 20%) y se puede observar que la prueba no. 5 y 7 a 15 kV muestran unos filamentos mas estables, con poca presencia de grumos, mas definidos y con menos presencia de goteo, por lo que al final se establecieron los 15kV como la mejor condición para las soluciones reticuladas.



No. de prueba 5

80:20

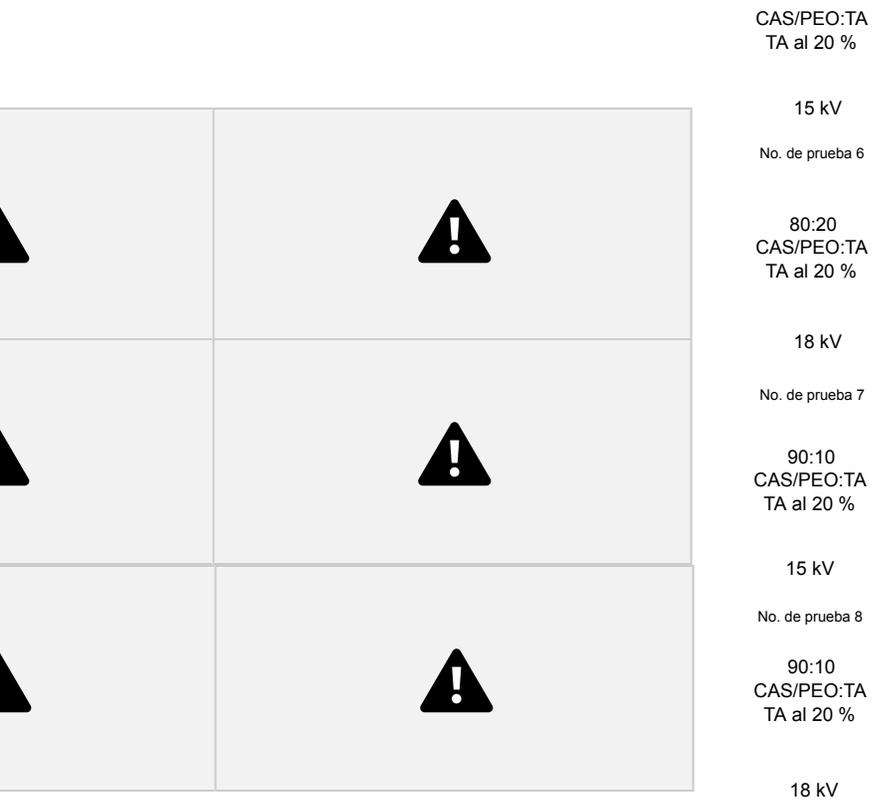


Figura 4. 2 Imágen microscópica de las fibras obtenidas de la solución de caseína y PEO, CAS/PEO-TA-20% con 15 y 18 kV y diferentes concentraciones de TA

En la Figura 4.3 se encuentran las fibras reticuladas con TA al 40%, en esta ocasión el cambio del comportamiento de las fibras se debe al porcentaje de agente reticulante añadido, las fibras de la prueba no. 9 y 11 muestran que a menor porcentaje de TA añadido

57
mayor es la definición y consancia de las fibras, en este caso se mantuvo la condicion de 15kV.

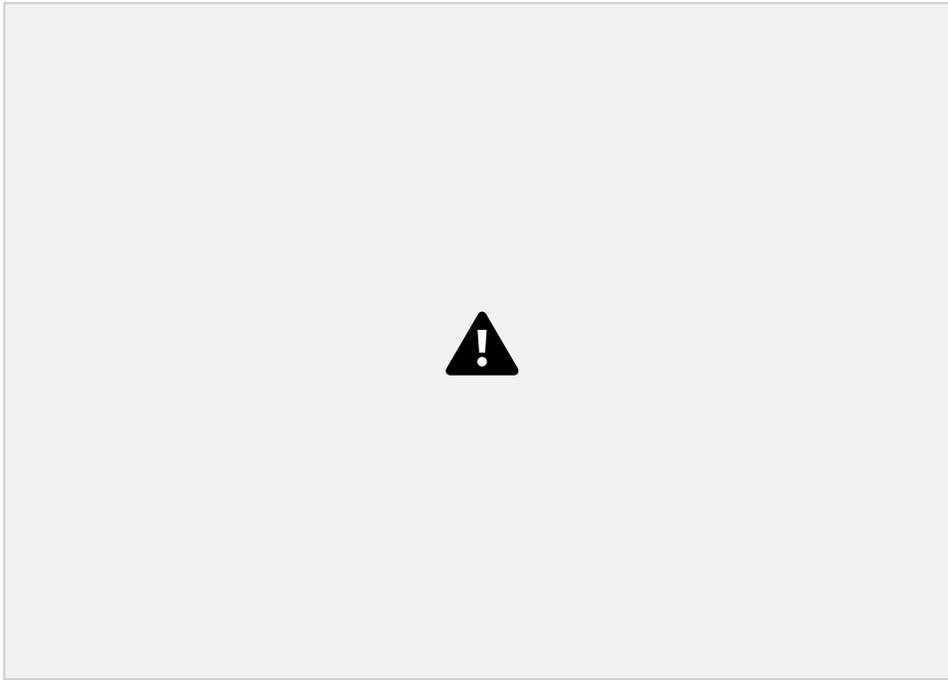


Figura 4. 3

Imágen microscópica de las fibras obtenidas de la solución de caseína y PEO, CAS/PEO-TA 40% con 15 kV y diferentes concentraciones de TA

Con el análisis microscópico de las fibras se establecieron las condiciones finales para el electrohilado y las concentraciones de las soluciones, lo anterior se consideró por el rendimiento y principalmente la formación de las fibras; presentando filamentos continuos y estables, sin grumos ni grietas. En la Tabla 4.1 se muestran las condiciones que muestran un comportamiento de las soluciones más estables para el electrohilado y cumplieron con los requerimientos de los filamentos generados antes mencionados. Picchio et al., (2018) incorporaron a la solución de caseína TA en concentraciones del (4, 8, 10, 15 y 20 %) para una película reticulada para uso alimenticio. La película con TA al 4 % presentó una estructura de red abierta con tamaños de poros grandes y zonas discontinuas, que se caracterizaron por grietas ubicadas aleatoriamente a lo largo de la sección transversal. Esta morfología podría estar relacionada con un bajo grado de reticulación química en la caseína matriz, permitiendo cierta libertad de orientación de la proteína, durante el proceso de secado.

4.2 Caracterización de la fibra

4.2.1 Morfología superficial y diámetro promedio de las fibras

Para determinar la morfología estructural y el tamaño de las fibras electrohiladas, se obtuvieron micrografías SEM, las micrografías obtenidas permiten hacer un análisis de distribución de tamaños mediante software ImageJ. La Figura 4.5 muestra los histogramas de cada concentración. La solución de CAS/PEO muestra fibras irregulares con diámetros entre 2 a 16 μm . La caseína por su naturaleza no presenta la viscosidad necesaria para poder ser hilada, por lo que la presencia de PEO brinda la viscosidad necesaria para promover la formación de filamentos. Sin embargo, es importante tener en cuenta que las fibras CAS/PEO

son susceptibles al haz de electrones de un microscopio SEM (15 kV), asociado con la pobre estabilidad fisicoquímica del biopolímero y la baja viscoelasticidad (Xie & Hsieh, 2003). Por lo tanto, en los histogramas se puede observar que al incorporar TA en la solución de CAS/PEO la formación de fibras mejoró la uniformidad de los filamentos, manteniendo los diámetros de las fibras en 2 μm aproximadamente, estos diámetros no muestran alteraciones significativas por las diferentes concentraciones de TA (2 y 4% en peso respectivamente) y el aumento de TA no modifica las fibras reticulada. Este comportamiento sugiere que el TA como compuesto fenólico natural, interactúa con la solución CAS/PEO, promoviendo su interacción a través de puentes de hidrógeno entre las cadenas poliméricas CAS (X. Zhang *et al.*, 2010) generando una red de fibras bien definida, con el objetivo de mejorar su desempeño mecánico (Xie & Hsieh, 2003). Picchio *et al.*, (2018) confirma la unión entre la caseína y el TA, en donde, la solución de caseína se comportó como un sólido viscoelástico, indicando la existencia de entrecruzamientos físicos. Esta observación podría atribuirse a las interacciones de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo y carbonilo de TA.

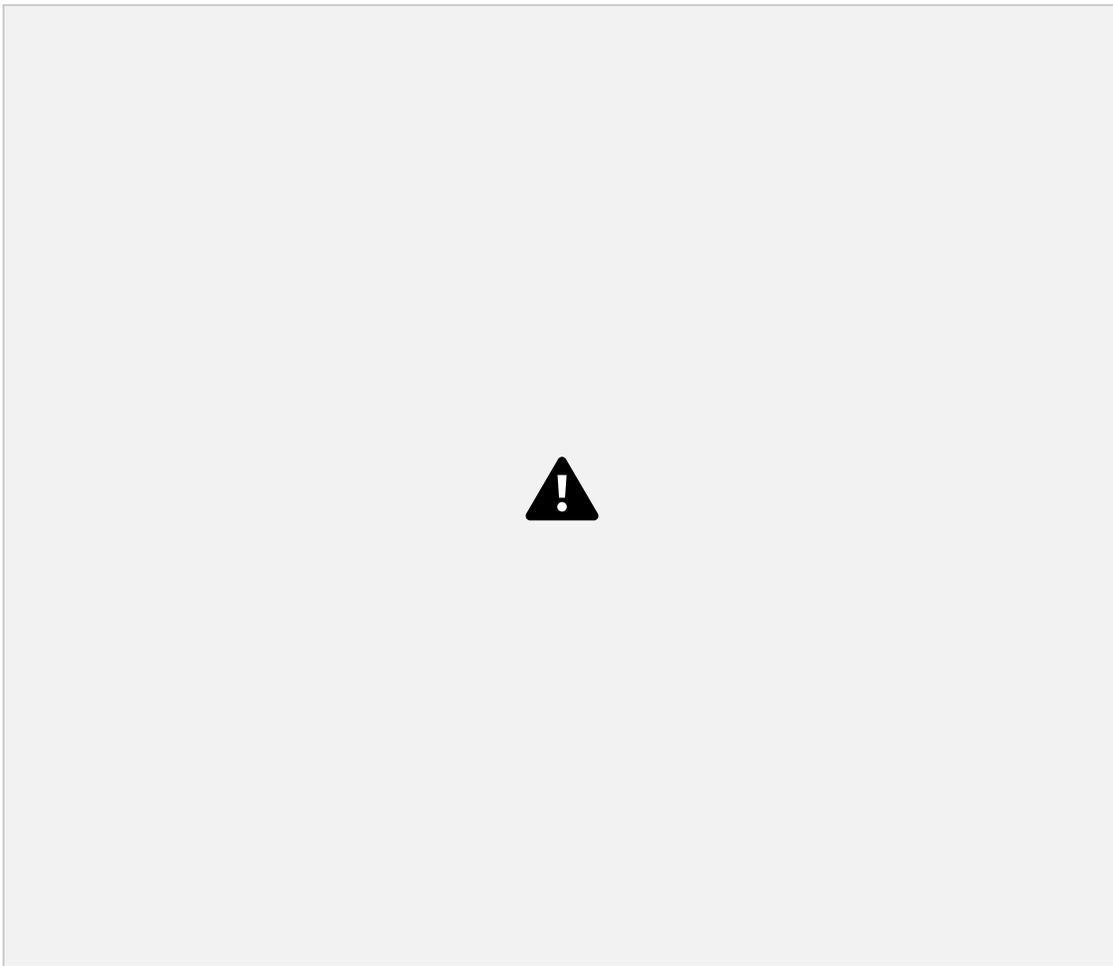


Figura 4. 5 Micrografías SEM e histogramas de tamaño de diámetro de fibras de caseína (CAS) obtenidas por el método de electrohilado

4.2.2 Análisis estructural químico de la fibra por FTIR

Para obtener la composición química de las fibras CAS/PEO y los cambios en la

estructura química inducidos por la incorporación de TA como reticulante, se utilizaron mediciones de espectros FTIR. En la Figura 4.6 se muestra la asignación de banda de absorción y los espectros FTIR de fibras de caseína sin y con TA. La amida III (estiramiento CN y NH) las bandas en 3200–3300 cm^{-1} se atribuyen a la disponibilidad de los grupos OH y NH, lo que confirma la reticulación. Como se puede observar, el efecto más notable producido por el TA fue un desplazamiento de la banda amida III; y un aumento relativo en la primera señal, que puede atribuirse a un fuerte enlace químico entre el compuesto fenólico y la proteína, estos resultados se encuentran para la reticulación de aislado de proteína de

61

soya (Kang *et al.*, 2016; KONG & YU, 2007; Picchio *et al.*, 2018). El efecto del TA como reticulante se presenta en las señales desplazadas ubicadas a 1351 cm^{-1} y 1193 cm^{-1} , atribuido a la interacción de los grupos hidroxilo de la estructura fenólica de TA y los grupos amina presentes de CAS. La disponibilidad de –OH de las fibras CAS/PEO disminuye ligeramente con el porcentaje de incorporación de TA, lo que sugiere la exitosa reticulación de las fibras CAS/PEO obtenidas del proceso de electrohilado.

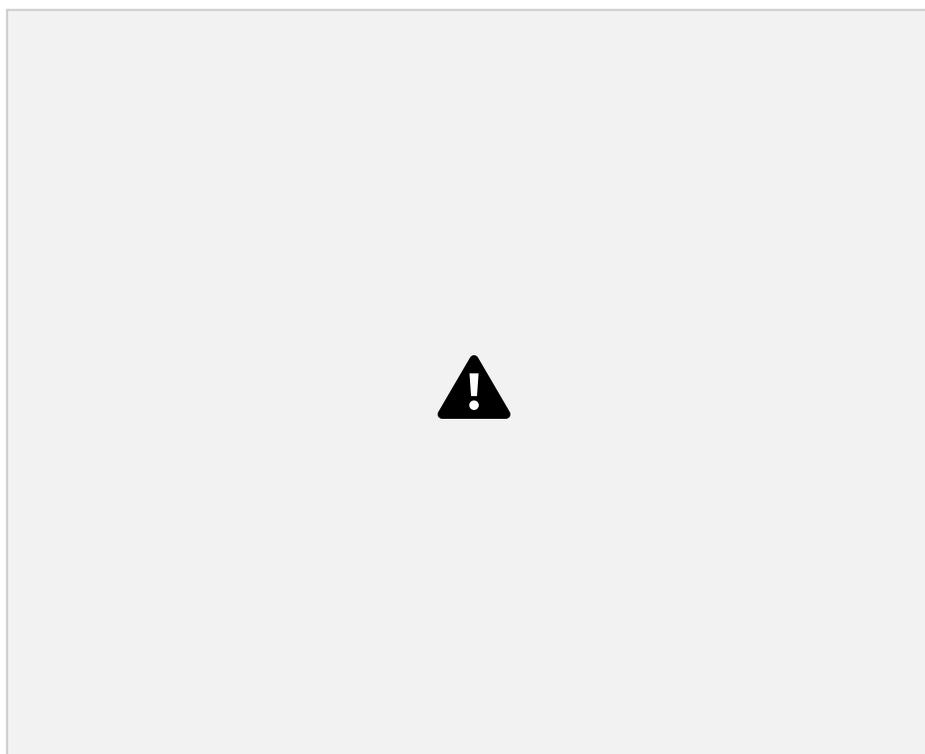


Figura 4. 6 Espectros FTIR de fibras de CAS/PEO y fibras reticuladas con TA

4.2.3 Propiedades mecánicas de la fibra

El comportamiento mecánico de las fibras CAS proporciona información sobre la integridad y estabilidad de las fibras electrohiladas con la incorporación de TA como agente reticulante, donde su resistencia a la tracción (TS) y flexibilidad (Elongación de rotura, BE) son importantes para la obtención de textiles funcionales. La Figura 4.7 muestra la dependencia de TS y BE de fibras de caseína con la concentración de TA. Como se puede observar, el aumento de la concentración del agente reticulante mejoró la TS sin

62

comprometer la BE. Si se comparan las fibras A y B, TS disminuyó de 0,83 a 0,42 MPa, mientras que EB aumentó de 90.16 a 18.89 %. Este comportamiento generalmente se informa para redes entrecruzadas (Kang *et al.*, 2016; Picchio *et al.*, 2018). Comparando las fibras A con la C, TS aumentó de 0,83 a 1,58 MPa, mientras que BE muestra igual un aumento de 90.16 a 177.17 %. La incorporación de TA aumenta el comportamiento de BE de 108.89 % (2 % p. t. de TA) a 202.74 % (4 % p. de TA), indicando el desempeño en la resistencia mecánica inducida por la reticulación entre las cadenas de TA y CAS. Según Picchio *et al.*, (2018), los plastificantes orgánicos se emplean comúnmente en polímeros biodegradables debido a su capacidad para proporcionar altas propiedades mecánicas y elasticidad, deseables en aplicaciones de envasado de alimentos. De acuerdo con lo anterior, nuestros resultados sugieren que la incorporación de TA en fibras CAS/PEO mejora sus características fisicoquímicas y estabilidad, ofreciendo su potencial uso como textiles funcionales para aplicaciones biomédicas.

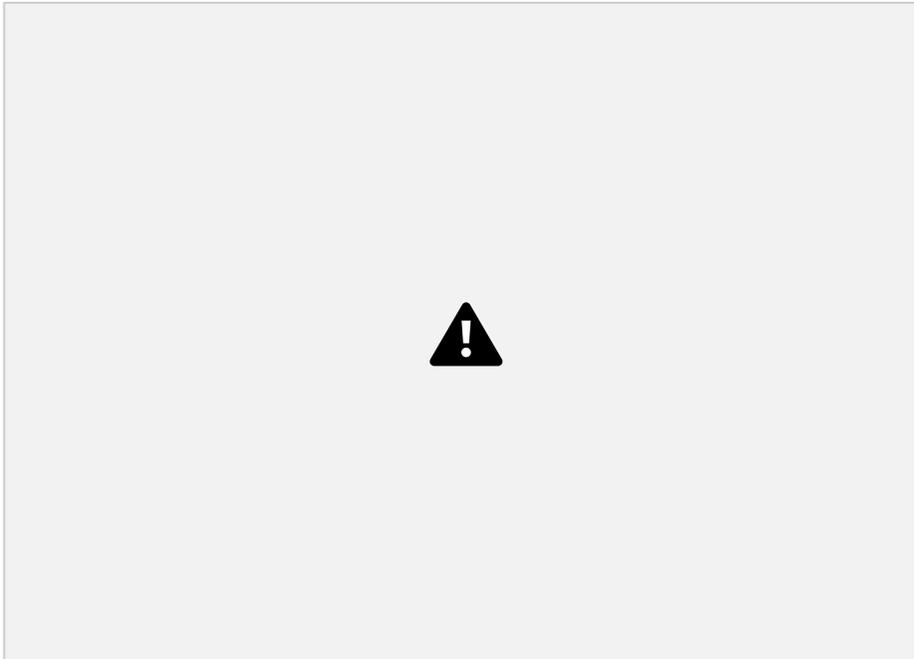


Figura 4. 7

Comportamiento mecánico de fibras CAS/PEO y la incorporación de TA como agente reticulante, obtenidas por el método de electrohilado.

4.2.4 Propiedades mecánicas y topográficas

La topografía superficial de los filamentos CAS/PEO se realizó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) para determinar rugosidad y el módulo de Young. La Tabla 4.2 muestra los valores obtenidos del cuadrado medio de la rugosidad (R_q nm) y la Rugosidad promedio (R_a nm), los valores al no pasar de R_a 10 nm indica que posee un superficie lisa, a medida que se cambian los tratamientos con TA la rugosidad de las fibras de va modificando, la muestra CAS/PEO 90/10-4%TA presenta una rugosidad de 5.86 ± 3.20 siendo la mas lisa de todas la muestras. En la Figura 4.8 se aprecia como las fibras con los tratamientos CAS/PEO 80/20- 2%TA y CAS/PEO 90/10-2%TA forman fibras con mayor definición y con menor porosidad en comparación con los otros tratamientos, al considerar la caseína un material con baja resistencia a la humedad, la rugosidad superficial afecta directamente la hidrofiliidad de las fibras (X. Xu *et al.*, 2012).

En la misma tabla de datos (Tabla 3) se muestran los datos obtenidos del modulo de resistencia (Módulo de Young MPa) en donde la resistencia máxima antes de que la fibra se deforme o rompa va incrementando según la concentración de TA va aumentando, es decir que la fibra muestra que a mayor concentración de TA mayor resistencia de deformación o rotura las muestras CAS/PEO 80/20-2%TA y CAS/PEO 90/10-4%TA son las que muestran mayor resistencia con un 340.59 y 549.26 MPa, en el caso de los promedios de resistencia. Las muestras

CAS/PEO 90/10 y CAS/PEO 90/10-2%TA 32.57 y 75.64 Mpa respectivamente, fueron los que mayor flexibilidad mostraron, sin embargo todos los tratamientos compuestos por reticulación y con agente auxiliar del PEO como copolímero, mostraron registros altos comparados con fibras reportadas en donde han alcanzado hasta 75 MPa (J. Zhang *et al.*, 2020).

Tabla 4. 2 Análisis de rugosidad superficial de fibras electrohiladas CAS/PEO

Muestras	Rugosidad superficial (Rq, nm)	Rugosidad superficial (Ra, nm)	Modulo de Young Max (MPa)	Modulo de Young Promedio (MPa)	s (MPa)
CAS/PEO 90/10	8.57 ±0.80	6.23±0.48	145.51±55.16	32.57±4.54	CAS/PEO 80/20-2%TA
	6.22±2.19	5.02±2.15	340.59±68.79	113.28±62.96	CAS/PEO 90/10-2%TA
	8,28±7.23	272.17±138.09	75.64±17.74	CAS/PEO 90/10-4%TA	5.86±3.20
	549.26±315.59	150.08±34.62		4.07±1.97	

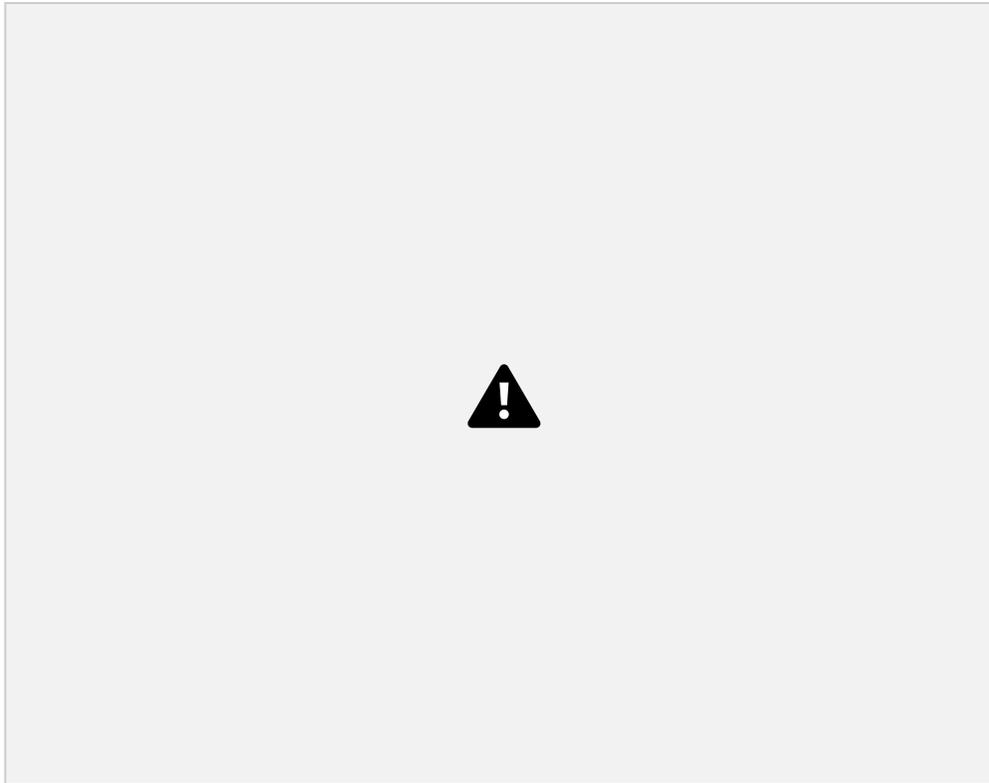


Figura 4.

8 Análisis AFM de fibras CAS/PEO obtenidas por proceso electrospun. A) Imágenes 3D de la topografía de la superficie a $15 \mu\text{m}^2$, b) Análisis de la rugosidad de la superficie de los valores de raíz cuadrática media (Rq) y rugosidad de la superficie (Ra) (nm) y c) Resistencia mecánica (MPa).

4.2.5 Determinación del cambio en la polaridad superficial de filamentos de Caseína con PEO antes y después de la reticulación con TA mediante ángulo de contacto

Los detalles de la medición del ángulo de contacto de las fibras compuestas de caseína con TA se muestran en la Figura 4.9. La fibra de caseína mostró una naturaleza parcialmente hidrofóbica con un ángulo de contacto de alrededor de $94,18 \pm 1,37$, la incorporación de TA induce una red rígida tridimensional, la formulación de CAS/PEO 80/20-2%TA demuestra un ángulo de contacto de $60 \pm 8,43^\circ$. Sin embargo, para CAS/PEO 90/10-2%TA, el ángulo de contacto disminuyó ligeramente a $58 \pm 2,7^\circ$. Finalmente, se puede ver que con la mayor cantidad de TA (CAS/PEO 90/10-4% TA), el ángulo de contacto aumenta a $75 \pm 8,83^\circ$, lo que sugiere que la red de formación podría evitar que el agua penetre a través de las fibras electrohiladas. Debido a la adición de TA, el ángulo de contacto se modificó drásticamente

a $59,30 \pm 2,87$ (Tabla 4.3), atribuido a la forma modificada de la fibra compuesta hacia la naturaleza parcialmente hidrofóbica. La adición de TA a la caseína causó esta disminución en el ángulo de contacto. La adición de TA a las fibras compuestas muestra que el ángulo de contacto se mantiene por debajo de la muestra de CAS/PEO 90/10. Este resultado demuestra que la adición de TA a la solución de caseína daría como resultado un aumento en la humectabilidad de la superficie de las fibras electrohiladas.

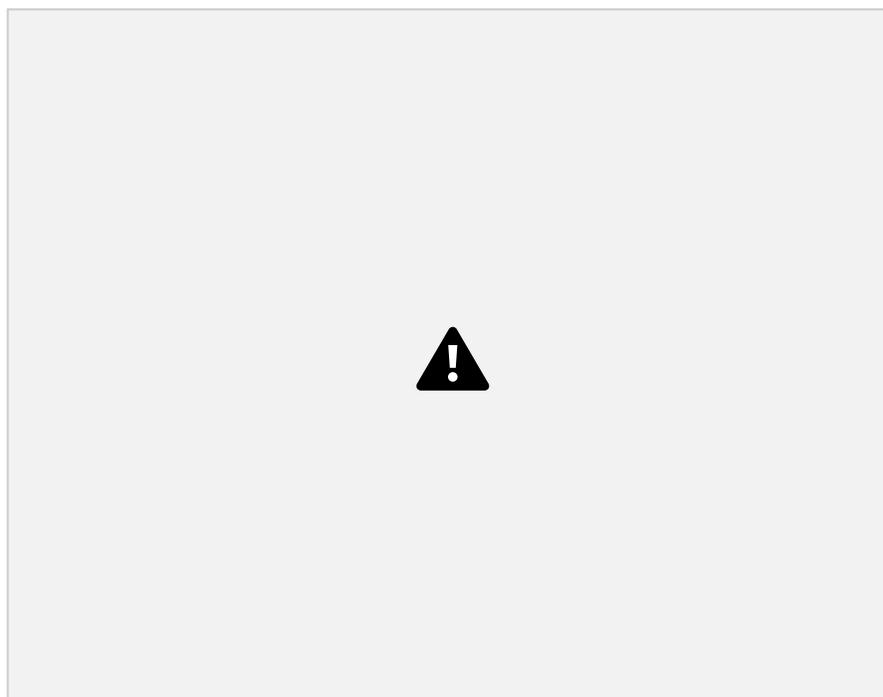


Figura 4. 9 Mediciones del ángulo de contacto con el agua (WCA) de fibras CAS/PEO electrohiladas con incorporación de TA. A) CAS/PEO 90/10, B) CAS/PEO 80/20-2% TA, C) CAS/PEO 90/10-2% TA y D) CAS/PEO 90/10-4% TA.

Tabla 4. 3 Ángulos de contactos de las diferentes fibras

	Fibra A	Fibra B	Fibra C	Fibra D
Ángulo de contacto	94.18	59.30	56.93	76.37

4.2.5 Mecanismo de reticulación de fibras CAS/PEO con incorporación de TA

La caseína por si sola no tiene la capacidad de electrohilarse, por lo que el uso de polímeros como binders son clave para la fabricación de filamentos (Picchio *et al.*, 2018;

Selvaraj *et al.*, 2018). En este sentido, la estructura del PEO se caracteriza por presentar alta conductividad iónica, flexibilidad, adhesión y fácil procesamiento (REF), por lo que facilita su interacción con la CAS mediante enlaces de hidrógeno (Dai *et al.*, 2022). Aunado a ello, la incorporación del ácido tánico durante el proceso de electrohilado promueve la reticulación de los filamentos, en donde se aprecia la interacción de la caseína con el ácido tánico mediante puentes de hidrógeno que puede atribuirse al fuerte enlace químico entre el compuesto fenólico y la proteína. La imagen 4.10 muestra una propuesta sobre los enlaces que se presentan con la unión del PEO y TA a la molécula de caseína.

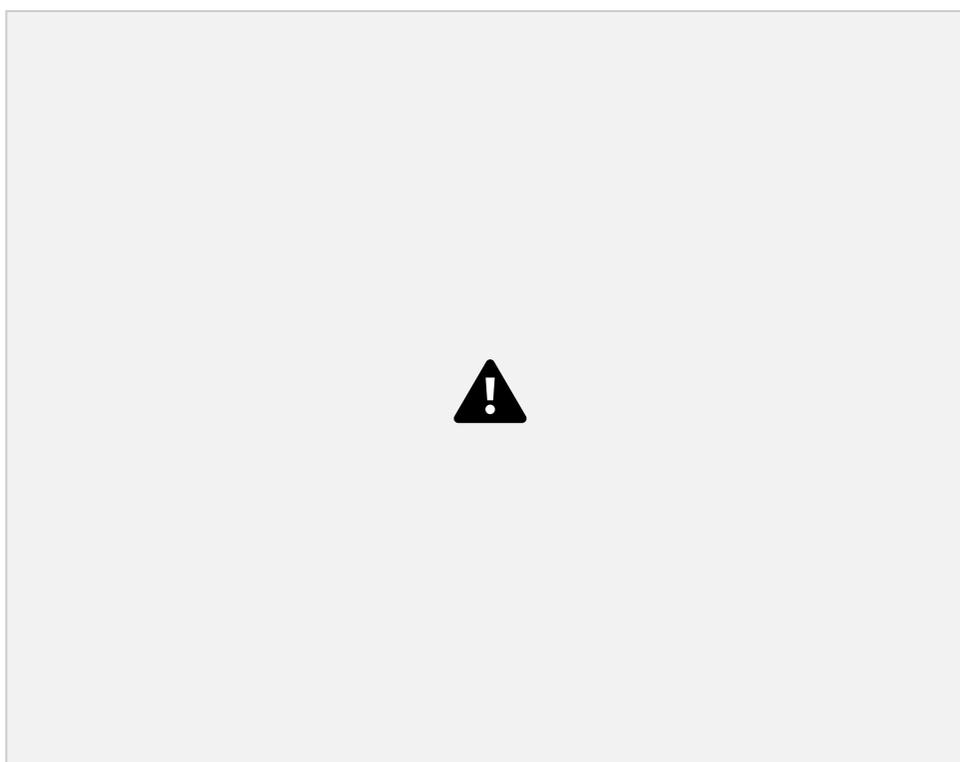


Figura 4. 10

Esquema representativo de la interacción de CAS con PEO y su reticulación con TA previo al proceso de electrohilado.

4.3 Resumen de la investigación

Se aprovecho la leche desperdicio y se revaluó para producir fibras electrohiladas a partir de su proteína principal llamada caseína (CAS). En este sentido, se realizaron fibras CAS/PEO con ácido tánico (TA) como agente reticulante, obteniendo filamentos con una morfología ligeramente irregular con un diámetro aprox. 2 μm , capaz de formar una red

tridimensional estable no soluble en agua. La presencia de TA induciendo cambios químicos asociados al proceso de reticulación en filamentos electrohilados, como se observa en la disponibilidad de grupos polares OH/NH₂ de CAS mediante medidas FTIR. Este comportamiento permite obtener un rendimiento mecánico mejorado de las fibras CAS/PEO electrohiladas, asociado a la concentración de TA. Aunque esa solución de CAS/PEO se preparó en condiciones acuosas (agua desionizada), esto permitió obtener membranas fibrosas electrohiladas a partir de leche de desecho revalorizada. El TA al hacer la función de un reticulante apoya la hipótesis de mejorar las propiedades mecánicas de las fibras, extendiendo así su variedad de usos al presentar propiedades favorable para un biomaterial.

5 CONCLUSIÓN

En conclusión la hipótesis planteada se acepta ya que la fibra reticulada mediante agentes auxiliares mostró una mejora en sus propiedades mecánicas en comparación de las fibras sin mejorar, el alargamiento de rotura y la resistencia a la tracción del material reticulado incrementó en sus fuerzas de atracción intermoleculares mejorando de esta manera el comportamiento mecánico del material.

BIBLIOGRAFÍA

- Alonso, J. V. (2015a). Manual control de calidad en productos textiles y afines. *Ediciones Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, España*.
- Alonso, J. V. (2015b). Manual de control de calidad en productos textiles y afines. *Escuela Superior de Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Madrid*.
- Aravena, P. R., & Rojas, C. P. (2005). *Síntesis y propiedades de polímeros hidrofílicos: efecto ligando de las cadenas laterales en el proceso de formación de complejos en solución acuosa*. UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA METROPOLITANA.
- Arif, M., Chia, L.-S., & Pauls, K. P. (2018). Protein-Based Bioproducts. In G. Chen, R. J. Weselake, & S. D. Singer (Eds.), *Plant Bioproducts* (pp. 143–175).
https://doi.org/10.1007/978-1-4939-8616-3_9
- Aristegui. (2017). En México se desperdician 20.4 millones de toneladas de alimentos al año. Retrieved from
https://aristeguinoticias.com/0712/mexico/en-mexico-se-desperdician-20-4-millones-de-toneladas-de-alimentos-al-ano/?fb_comment_id=1548912115190177_1549219861826069
- Arrieta, A., Durango, L., & Arizal, E. (2018). Estudio de las propiedades absorbentes de un biopolímero a base de almidón de yuca (*Manihot esculenta* Crantz). *Revista ESPACIOS*, 39(53).
- Baur, E., Osswald, T. A., Rudolph, N., Baur, E., Osswald, T. A., & Rudolph, N. (2019a). Introduction. *Plastics Handbook*, 13–43. <https://doi.org/10.3139/9781569905609.002>
- Baur, E., Osswald, T. A., Rudolph, N., Baur, E., Osswald, T. A., & Rudolph, N. (2019b). Plastic Processing Technologies. *Plastics Handbook*, 177–336.
<https://doi.org/10.3139/9781569905609.004>
- Becerra, L. S., & Paz, R. J. (2009). *Nutra Design—uso de caseína como film comestible*. Belchior, B. R., Nicolau, S., Fernandes, C. J., Pereira, M. A., & Silva, D. (2015). ESTRUTURA E ESTABILIDADE DAS MICELAS DE CASEÍNA DO LEITE BOVINO (Structure and stability of the casein micelles of bovine milk). *Ciência Animal*, 25(2), 71–80. Belchior, R. B., Soares, E. N., & Silva, M. A. P. da. (2015). *Leite instável não ácido e fatores que afetam a estabilidade do leite*.
- Beltrán, M. (2011). Tema 2. Tipos de plásticos, aditivación y mezclado. *Tecnología de Los Polímeros*.
- Benitez, S., Angie, M., & others. (2018). *Desarrollo de un empaque activo biodegradable para aguacate (Persea americana)*.
- Białecka, F. E., & Florjańczyk, Z. (2007). Solubility of Plasticizers, Polymers and Environmental Pollution. *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*, 397–408.
<https://doi.org/10.1016/B978-044452707-3/50024-0>
- Bier, M. C., Kohn, S., Stierand, A., Grimmelsmann, N., Homburg, S. V., Rattenholl, A., & Ehrmann, A. (2017). Investigation of eco-friendly casein fibre production methods. *{IOP} Conference Series: Materials Science and Engineering*, 254, 192004.
<https://doi.org/10.1088/1757-899x/254/19/192004>
- Biranje, S., Madiwale, P., & Adivarekar, R. V. (2017). Electrospinning of chitosan/PVA nanofibrous membrane at ultralow solvent concentration. *Journal of Polymer Research*, 24(6), 92. <https://doi.org/10.1007/s10965-017-1238-z>
- Borrás, R. B. (2014). Estructura recubrimiento microporoso de PU. Retrieved from <https://eltextilactual.files.wordpress.com/2014/04/recubrimientos-y-laminados.pdf>
- Broyard, C., & Gaucheron, F. (2015). Modifications of structures and functions of caseins: a scientific and technological challenge. *Dairy Science & Technology*, 95(6), 831–862.
<https://doi.org/10.1007/s13594-015-0220-y>

Cao, N., Yang, X., & Fu, Y. (2009). Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor

70

- barrier properties of gelatin films. *Food Hydrocolloids*, 23(3), 729–735.
<https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2008.07.017>
- Carballo, Z. B. C. (2017). *Obtención y caracterización de almidones termoplásticos obtenidos a partir de almidones injertados con poliésteres biodegradables*.
- Carrera, E. (2017). *Física textil: propiedades físicas para caracterizar la calidad de las fibras textiles*.
- Castillo, J. (2021). México desperdicia 491 mil mdp en alimentos, alertan. Retrieved from <https://mvsnoticias.com/economia/2021/3/25/mexico-desperdicia-491-mil-mdp-en-alimentos-alertan-460536.html>
- Ceron, J. P. Q. (2010). Películas y recubrimientos comestibles: importancia y tendencias recientes en la cadena hortofrutícola. *Revista Tumbaga*, 1(5).
- Chauahn, N., Arya, N., & Sodhi, S. (2018). Fiber from Milk Byproducts - A New Dimension. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 7(04), 1257–1264.
<https://doi.org/10.20546/ijemas.2018.704.140>
- Cheng, L. H., Karim, A. A., & Seow, C. C. (2006). Effects of Water-Glycerol and Water-Sorbitol Interactions on the Physical Properties of Konjac Glucomannan Films. *Journal of Food Science*, 71(2), E62–E67. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.tb08898.x>
- Coleman, E. A. (2017). Plastics Additives. *Applied Plastics Engineering Handbook*, 489–500.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39040-8.00021-3>
- Cualificación, S. L. I. (2019). *Iniciación en materiales, productos y procesos textiles*. TCPF0309. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=yxqNDwAAQBAJ>
- Dai, J., Hu, W., Yang, H., Li, C., Cui, H., Li, X., & Lin, L. (2022). Controlled release and antibacterial properties of PEO/casein nanofibers loaded with Thymol/ β -cyclodextrin inclusion complexes in beef preservation. *Food Chemistry*, 382, 132369.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132369>
- de Lorena Ramos, G. M., Bautista, B. S., Barrera, N. L. L., Bosquez, M. E., Alia, T. I., & Estrada, C. M. (2010). Compuestos Antimicrobianos Adicionados en Recubrimientos Comestibles para Uso en Productos Hortofrutícolas. *Revista Mexicana de Fitopatología*, 28(1), 44–57.
- de Rangel, O. C., Buitrago, G., & Ospina, S. (2017). Grupo de biopolímeros y biofuncionales. Los biopolímeros, compuestos que mejoran la salud. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 11–13.
- Diguilio, E., Fermanelli, C., Renzini, M. S., & Pierella, L. B. (2015). Obtención de productos de interés industrial a partir de la revalorización de glicerol. *Presentado En VIII CAIQ2015, Buenos Aires. Recuperado a Partir de Http://Www. Aaiq. Org. Ar/SCongresos/Docs/06_029/Papers/08a/08a_1767_568. Pdf*.
- Domaske, A. (2013). *Process for Producing Milk Protein Fibers and Milk Protein Fiber Products Obtained Therefrom*. Google Patents.
- Domínguez, J., & Rivera, D. (2011). *Estudio teórico del efecto de los estabilizadores y lubricantes en la degradación del PVC*. Retrieved from [https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/25379/1/Estudio teorico del efecto de los estabilizadores y lubricantes en la degradacion del PVC.pdf](https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/25379/1/Estudio%20teorico%20del%20efecto%20de%20los%20estabilizadores%20y%20lubricantes%20en%20la%20degradacion%20del%20PVC.pdf)
- Eid, B. M., & Ibrahim, N. A. (2021). Recent developments in sustainable finishing of cellulosic textiles employing biotechnology. *Journal of Cleaner Production*, 284, 124701.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124701>
- Elzoghby, A. O., Abo El-Fotoh, W. S., & Elgindy, N. A. (2011). Casein-based formulations as promising controlled release drug delivery systems. *Journal of Controlled Release*, 153(3), 206–216. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2011.02.010>

- Enriquez, G. (2016). Manejo Integrado de la Zona Costera como instrumento de Adaptación al Cambio Climático. *JAINA Boletín informativo*. *JAINA*, 27, 11–16.
- Espín, D. K. (2017). *Desarrollo de un composito textil hidrofóbico utilizando diferentes tipos de polímeros*. Quito: UCE.

- Faheem, S., Baheti, V., Nahid, N., Tunak, M., Wiener, J., & Militky, J. (2019). Flame Retardancy, Physiological Comfort and Durability of Casein Treated Cotton Fabrics. *Fibers and Polymers*, 20(5), 1011–1020. <https://doi.org/10.1007/s12221-019-8826-y>
- FDA. (2019). Food Additive Status List.
- García, J. C. Q. (2008). Tema 4. Mezclado. *Operaciones Unitarias Del Procesado de Polímeros*.
- García, V. I. (2017). *Determinación de concentración óptima de ácido acético-glicerol en la elaboración de plástico biodegradable a partir del almidón de cáscara de plátano (Musa paradisiaca) en Pucallpa*.
- Garg, K., & Bowlin, G. L. (2011). Electrospinning jets and nanofibrous structures. *Biomicrofluidics*, 5(1), 13403. <https://doi.org/10.1063/1.3567097>
- Gomis, A. M. (2012). *Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades*. Retrieved from https://books.google.com.mx/books?id=jxilUUn4_QAC
- Gorji, M., Bagherzadeh, R., & Fashandi, H. (2017). 21 - Electrospun nanofibers in protective clothing. In M. Afshari (Ed.), *Electrospun Nanofibers* (pp. 571–598). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100907-9.00021-0>
- Guerrero, A. L. (2018). La lucha por abatir el desperdicio de alimentos en México. Retrieved from <http://www.cienciamx.com/index.php/reportajes-especiales/22910-desperdicio-alimentos-iniciativas-mexico>
- Guevara, G. L. A., Cuartas, C. D. A., & Llano, N. F. (2013). Kappa caseína de la leche: aspectos bioquímicos, moleculares, productivos y nutricionales. *Revista Médica de Risaralda*, 20(1). Gui, Y., Li, J., Zhu, Y., & Guo, L. (2020). Roles of four enzyme crosslinks on structural, thermal and gel properties of potato proteins. *Lwt*, 123(3501), 109116. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109116>
- Ha, S.-K., & Broecker, H.-C. (2003). The Cross-Linking of Polyurethane Incorporated with Starch Granules and their Rheological Properties: Influences of Starch Content and Reaction Conditions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 288(7), 569–577.
- Haider, A., Haider, S., & Kang, I.-K. (2018). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(8), 1165–1188. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015>
- Hatch, K. L. (2009). The use of classification systems and production methods in identifying manufactured textile fibers. *Identification of Textile Fibers*, 111–130. <https://doi.org/10.1533/9781845695651.1.111>
- Hernández, Z. E. J. (2015). *El textil en el espacio interior*. Universidad del Azuay. Herranz, G. G. (2016). *Estudio de los mecanismos de reticulación en la obtención de microcápsulas de gelatina-goma arábiga*. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Hu, G., Zheng, Y., Liu, Z., Xiao, Y., Deng, Y., & Yanyun, Z. (2017). Effects of high hydrostatic pressure, ultraviolet light-C, and far-infrared treatments on the digestibility, antioxidant and antihypertensive activity of α -casein. *Food Chem*, Vol. 221, pp. 1860–1866.
- Huang, J., Liu, L., & Yao, J. (2011). Electrospinning of Bombyx mori silk fibroin nanofiber mats reinforced by cellulose nanowhiskers. *Fibers and Polymers*, 12(8), 1002–1006. <https://doi.org/10.1007/s12221-011-1002-7>
- INTA. (2001). Proyecto Nacional de Lechería del INTA . *Ministerio de Agricultura, Pesca y*

Alimentación, 5 p.

Jagadeesh, D., Kanny, K., & Prashantha, K. (2017). A review on research and development of green composites from plant protein-based polymers. *Polymer Composites*, 38(8), 1504–1518.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pc.23718>

Kang, H., Wang, Z., Zhang, W., Li, J., & Zhang, S. (2016). Physico-chemical properties improvement of soy protein isolate films through caffeic acid incorporation and tri-functional aziridine hybridization. *Food Hydrocolloids*, 61, 923–932.

72

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.07.009>

KONG, J., & YU, S. (2007). Fourier Transform Infrared Spectroscopic Analysis of Protein Secondary Structures. *Acta Biochimica et Biophysica Sinica*, 39(8), 549–559.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1745-7270.2007.00320.x>

Korey, M., Mendis, G. P., Youngblood, J. P., & Howarter, J. A. (2018). Tannic acid: A sustainable crosslinking agent for high glass transition epoxy materials. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 56(13), 1468–1480. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pola.29028>

Kudish, I. I. (2007). Modeling of lubricant performance in Kurt Orbahn tests for viscosity modifiers based on star polymers. *Mathematical and Computer Modelling*, 46(5–6), 632–656.

<https://doi.org/10.1016/J.MCM.2006.11.026>

Lafuente, A. G. (2017). *Glicerol: síntesis y aplicaciones*.

Lai, C. Y., Lorenzo, A. T., & Serrat, C. (2019). *Polymer blends, films comprising polymer blends, and packages*. Google Patents.

Lavado, F. E. L. (2012). *II. La industria textil y su control de calidad*. Fidel Lockuán. Lee, J. K., &

Han, C. D. (2000). Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. *Polymer*, 41(5), 1799–1815. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00325-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00325-0)

Li, Z., Zhao, X., Ye, L., Coates, P., Caton-Rose, F., & Martyn, M. (2015). Structure and blood compatibility of highly oriented poly(l-lactic acid) chain extended by ethylene glycol diglycidyl ether. *Polymer*, 56, 523–534.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.11.035>

Limones, B., Eduardo, R., & Peralta, A. M. B. (2018). *Caracterización de Biopolímero Obtenido a partir de Leche de Vaca y Almidón de Yuca*. Universidad de Guayaquil, Facultad de Ingenier{\'i}a Qu{\'i}mica.

Limpe, P. (2018). *Evaluacion de las propiedades fisicas y mecanicas de textiles ecologicos de algodón, funcionalizado con nanoparticulas de plata carboximetilquitosano (NPsAg-CMQ)*. Liu,

R., Ji, D., Zhou, G., Liu, Z., Xu, Q., & Ramakrishna, S. (2021). Electrospun nanofibers for personal protection in mines. *Chemical Engineering Journal*, 404, 126558.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126558>

Liu, S.-J., Kau, Y.-C., Chou, C.-Y., Chen, J.-K., Wu, R.-C., & Yeh, W.-L. (2010). Electrospun PLGA/collagen nanofibrous membrane as early-stage wound dressing. *Journal of Membrane Science*, 355(1), 53–59. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.03.012>

Liu, S., Yu, H., & Huang, K. (2018). Structural characteristics and biocompatibility of a casein based nanocomposite for potential biomedical applications. *Journal of Materials Science*, 53(6), 3959–3971. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1860-5>

Lu, X., Xu, Y., Zheng, C., Zhang, G., & Su, Z. (2006). Ethylene glycol diglycidyl ether as a protein cross-linker: a case study for cross-linking of hemoglobin. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81(5), 767–775. <https://doi.org/10.1002/jctb.1441>

Maghsoudi, K., Jafari, R., Momen, G., & Farzaneh, M. (2017). Micro-nanostructured polymer surfaces using injection molding: A review. *Materials Today Communications*, 13, 126–143.

<https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2017.09.013>

Manian, A. P., Pham, T., & Bechtold, T. (2020). *Reactive and Functional Polymers Volume One*.

- Meneses, J., Corrales, C. M., & Valencia, M. (2007). Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Revista EIA*, (8), 57–67. Minaei, F., Ravandi, S. A. H., Hejazi, S. M., & Alihosseini, F. (2019). The fabrication and characterization of casein/PEO nanofibrous yarn via electrospinning. *E-Polymers*, 19(1), 154–167.
- Miramont, S. (2012). Recubrimientos elaborados a partir de biopolímeros para el soporte de sustancias con actividad antimicrobiana: carvacrol y sorbatos. *Director Lía Noemí*

Gerschenson. [Tesis de Maestría]. Universidad Tecnológica Nacional de Buenos Aires. Tecnología de Alimentos.

- Mirjalili, M., & Zohoori, S. (2016). Review for application of electrospinning and electrospun nanofibers technology in textile industry. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 6(3), 207–213. <https://doi.org/10.1007/s40097-016-0189-y>
- Mukherjee, A., Kabutare, Y. H., & Ghosh, P. (2020). Dual crosslinked keratin-alginate fibers formed via ionic complexation of amide networks with improved toughness for assembling into braids. *Polymer Testing*, 81(October 2019), 106286. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106286>
- Murphy, J. (2001). *Additives for plastics handbook*. Elsevier.
- Nechyporchuk, O., Håkansson, K. M. O., Gowda, V. K., Lundell, F., Hagström, B., & Köhnke, T. (2019). Continuous assembly of cellulose nanofibrils and nanocrystals into strong macrofibers through microfluidic spinning. *Advanced Materials Technologies*, 4(2), 1800557.
- Parameswaranpillai, J., Thomas, S., & Grohens, Y. (2015). Polymer blends: state of the art, new challenges, and opportunities. *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA-Weinheim, 1–6.
- Pérez, F., Ochoa-Gómez, J., de Apodaca, E., Roncal, T., Beitialarangoitia, U., & Torrecilla, J. (2007). *BIOPLÁSTICOS*.
- Petrucci, R., & Torre, L. (2017). Filled Polymer Composites. *Modification of Polymer Properties*, 23–46. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00002-6>
- Picchio, M. L., Linck, Y. G., Monti, G. A., Gugliotta, L. M., Minari, R. J., & Alvarez Igarzabal, C. I. (2018). Casein films crosslinked by tannic acid for food packaging applications. *Food Hydrocolloids*, 84, 424–434. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.06.028>
- Pueblita, R. (2017). ¡Ropa hecha con Maíz!
- Quiñonez, A. V. (2015). Obtención de un polímero biodegradable a partir de almidón de maíz. *Santa Tecla, El Salvador: Escuela Especializada En Ingeniería*.
- Quye, A. (2014a). Factors influencing the stability of man-made fibers: A retrospective view for historical textiles. *Polymer Degradation and Stability*, 107, 210–218. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.002>
- Quye, A. (2014b). Factors influencing the stability of man-made fibers: A retrospective view for historical textiles. *Polymer Degradation and Stability*, 107, 210–218. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2014.03.002>
- Ramos, P. L. (2018). CNMlirap. *EVALUACION DE LAS PROPIEDADES FISICAS Y MECANICAS DE TEXTILES ECOLOGICOS DE ALGODÓN, FUNCIONALIZADO CON NANOPARTICULAS DE PLATA CARBOXIMETILQUITOSANO (NPsAg- CMQ)*, 74.
- Raspo, M. A., Gomez, C. G., & Andreatta, A. E. (2016). *Evaluación de propiedades físicas y antioxidantes de películas a base de quitosano con incorporación de sorbitol y ácido gálico*.
- Reddy, N., & Yang, Y. (2015a). Fibers from Casein. In *Innovative Biofibers from Renewable Resources* (pp. 239–240). https://doi.org/10.1007/978-3-662-45136-6_52

- Reddy, N., & Yang, Y. (2015b). Innovative biofibers from renewable resources. *Innovative Biofibers from Renewable Resources*, 1–454. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-45136-6>
- Rojas, S. M. (2018). Efecto del agente reticulante en la eficiencia de encapsulación de agentes bioactivos lipofílicos por la técnica combinada coacervación compleja-secado por aspersión.
- Rubenthaler, V., Ward, T. A., Chee, C. Y., & Tang, C. K. (2015). Processing and analysis of chitosan nanocomposites reinforced with chitin whiskers and tannic acid as a crosslinker. *Carbohydrate Polymers*, *115*, 379–387. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.007>
- Salehizadeh, H., & Yan, N. (2014). Recent advances in extracellular biopolymer flocculants. *Biotechnology Advances*, *32*(8), 1506–1522.
- Sarode, A. R., Sawale, P. D., Khedkar, C. D., Kalyankar, S. D., & Pawshe, R. D. (2016). Casein and

- Caseinate: Methods of Manufacture. *Encyclopedia of Food and Health*, 676–682. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00122-7>
- Sedlak, D. (2013). *Documento/Manual de Química*. Recuperado el.
- Sejidov, F. T., Mansoori, Y., & Goodarzi, N. (2005). Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *240*(1–2), 186–190. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2005.06.048>
- Selvaraj, S., Thangam, R., & Fathima, N. N. (2018). Electrospinning of casein nanofibers with silver nanoparticles for potential biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, *120*, 1674–1681. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.177>
- SEMARNAT. (2017). Impulsa Semarnat Estrategia Nacional para Evitar Desperdicio de Alimentos. SEMARNAT. (2018). México prepara lineamientos para atender la pérdida y desperdicios de alimentos.
- Shah, N. N., Soni, N., & Singhal, R. S. (2018). Modification of proteins and polysaccharides using dodecenyl succinic anhydride: Synthesis, properties and applications—A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, *107*, 2224–2233. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2017.10.099>
- Simon, G. P. (2019). *Polymer Blends and Alloys*. Retrieved from <https://books.google.com.mx/books?id=mxamDwAAQBAJ>
- Singh, A., Bajpai, J., Tiwari, A., & Bajpai, A. K. (2015). Designing casein-coated iron oxide nanostructures (CCIONPs) as superparamagnetic core-shell carriers for magnetic drug targeting. *Progress in Biomaterials*, *4*(1), 39–53. <https://doi.org/10.1007/s40204-014-0035-6>
- Sionkowska, A., Kaczmarek, B., & Lewandowska, K. (2014). Modification of collagen and chitosan mixtures by the addition of tannic acid. *Journal of Molecular Liquids*, *199*, 318–323. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.09.028>
- Smith, R. A. (1972). *Fundamental principles of polymeric materials for practicing engineers*, Stephen L. Rosen, Barnes & Noble, New York (1971). 275 pages. \$4.95. *AIChE Journal*, *18*(1), 255. <https://doi.org/10.1002/aic.690180158>
- Solarte, O. C. E., & others. (2012). *Obtención mediante procesos quimioenzimáticos de derivados del glicerol*. Universitat de Lleida.
- Stipek, J., & Daoust, H. (2012). *Additives for plastics* (Vol. 5). Springer Science & Business Media.
- Sukan, A., Roy, I., & Keshavarz, T. (2015). Dual production of biopolymers from bacteria. *Carbohydrate Polymers*, *126*, 47–51.
- Sun, X., Jeong, Y., & Louvaris, P. (2019). *Blends of polyesters and phosphonate oligomers and polymers*. Google Patents.
- Tomasula, P. M., Sousa, A. M. M., Liou, S.-C., Li, R., Bonnaillie, L. M., & Liu, L. S. (2016). Short

communication: Electrospinning of casein/pullulan blends for food-grade applications I. *Journal of Dairy Science*, 99(3), 1837–1845. <https://doi.org/https://doi.org/10.3168/jds.2015-10374>

- UGRJ. (2020). Composición de la leche. Retrieved from Unión Ganadera Regional de Jalisco website: http://www.ugrj.org.mx/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=280
- Valero, M. F. (2009). nuevos materiales poliméricos, a partir de aceite de higuera modificado, estireno y almidón de yuca [PhD]. *Bucaramanga, Colombia: UIS*.
- Valero, V. M. F., Ortigón, Y., & Uscategui, Y. (2013). Biopolímeros: avances y perspectivas. *Dyna*, 80(181), 171–180.
- Vanegas, M. G. (2014). Obtención de películas biodegradables a partir de mezclas de quitosano de cáscaras de camarón y agentes plastificantes. Retrieved from [http://repositorio.uce.edu.ec/archivos/sebonillaj/INFORMACION 2019-2020/PANEL PRINCIPAL/MANUALES DE PROCESOS/Sistema de para Proyectos de Vinculaci3n.pdf](http://repositorio.uce.edu.ec/archivos/sebonillaj/INFORMACION%202019-2020/PANEL%20PRINCIPAL/MANUALES%20DE%20PROCESOS/Sistema%20de%20para%20Proyectos%20de%20Vinculaci3n.pdf)
- Verkhovskii, R., Kozlova, A., Atkin, V., Kamysinsky, R., Shulgina, T., & Nechaeva, O. (2019). Physical properties and cytotoxicity of silver nanoparticles under different polymeric

- stabilizers. *Heliyon*, 5(3), e01305. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2019.E01305>
- Vidya, M., & Rajagopal, S. (2021). Silk Fibroin: A Promising Tool for Wound Healing and Skin Regeneration. *International Journal of Polymer Science*, 2021, 9069924. <https://doi.org/10.1155/2021/9069924>
- Vieira, M. G. A., da Silva, M. A., dos Santos, L. O., & Beppu, M. M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, 47(3), 254–263. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2010.12.011>
- Wang, F. C.-Y., & Buzanowski, W. C. (2000). Polymer additive analysis by pyrolysis–gas chromatography: III. Lubricants. *Journal of Chromatography A*, 891(2), 313–324. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00648-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00648-8)
- Wusigale, Liang, L., & Luo, Y. (2020). Casein and pectin: Structures, interactions, and applications. *Trends in Food Science & Technology*, 97, 391–403. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.01.027>
- Xie, J., & Hsieh, Y. Lo. (2003). Ultra-high surface fibrous membranes from electrospinning of natural proteins: casein and lipase enzyme. *Journal of Materials Science* 2003 38:10, 38(10), 2125–2133. <https://doi.org/10.1023/A:1023763727747>
- Xu, J.-L., & Gowen, A. A. (2019). Investigation of plasticizer aggregation problem in casein based biopolymer using chemical imaging. *Talanta*, 193, 128–138. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.09.094>
- Xu, X., Jiang, L., Zhou, Z., Wu, X., & Wang, Y. (2012). Preparation and Properties of Electrospun Soy Protein Isolate/Polyethylene Oxide Nanofiber Membranes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(8), 4331–4337. <https://doi.org/10.1021/am300991e>
- Xuhan, Ding, Guang, Xu, Victor, W., Liu, ... Albijanic. (2019). Effect of polymer stabilizers' viscosity on red sand structure strength and dust pollution resistance. *Powder Technology*, 352, 117–125. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2019.04.046>
- Yanan, W., Jianzhong, M., Qunna, X., & Jing, Z. (2017). Fabrication of antibacterial casein-based ZnO nanocomposite for flexible coatings. *Materials & Design*, 113, 240–245. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.082>
- Yang, Y., & Reddy, N. (2012). Properties and potential medical applications of regenerated casein fibers crosslinked with citric acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 51(1), 37–44. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.04.027>
- Zhang, J., Liu, Y., Sun, J., Gu, R., Ma, C., & Liu, K. (2020). Biological fibers based on naturally sourced proteins: mechanical investigation and applications. *Materials Today Advances*, 8,

100095. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100095>

Zhang, X., Do, M. D., Casey, P., Sulistio, A., Qiao, G. G., Lundin, L., ... Kosaraju, S. (2010). Chemical Modification of Gelatin by a Natural Phenolic Cross-linker, Tannic Acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(11), 6809–6815. <https://doi.org/10.1021/jf1004226>

Zou, P., Lee, W.-H., Gao, Z., Qin, D., Wang, Y., Liu, J., ... Gao, Y. (2020). Wound dressing from polyvinyl alcohol/chitosan electrospun fiber membrane loaded with OH-CATH30 nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 232, 115786.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115786>