



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS

“PELÍCULAS POLIMÉRICAS CONTENIENDO EXTRACTO DE *MELICOCOCUS BIJUGATUS* PARA LA SORCIÓN DE CRUDO DE LA CUENCA TAMPICO – MISANTLA”

Que para obtener el Grado de

**Maestra en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta

**Ing. Ivonne Elisa Del Angel Moxica**

**G13070720**

Director de Tesis

**Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala**

Co-director de Tesis

**Dr. Josué Francisco Pérez Sánchez**

Ciudad Madero, Tamaulipas

Diciembre 2021



Cd. Madero, Tam. **26 de noviembre de 2021**

**OFICIO No. : U.139/21**  
**ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS**

**C. IVONNE ELISA DEL ANGEL MOXICA**  
**No. DE CONTROL G13070720**  
**P R E S E N T E**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“PELÍCULAS POLIMÉRICAS CONTENIENDO EXTRACTO DE MELICOCOCCUS BIJUGATUS PARA LA SORCIÓN DE CRUDO DE LA CUENCA TAMPICO-MISANTLA”**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SECRETARIO:	DR. JOSUÉ FRANCISCO PÉREZ SÁNCHEZ
VOCAL:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SUPLENTE:	DRA. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ
DIRECTORA DE TESIS:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
CO-DIRECTOR:	DR. JOSUÉ FRANCISCO PÉREZ SÁNCHEZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica*

*"Por mi patria y por mi bien"*

**MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



c.c.p.- Archivo  
MACG 'jar'



# *Dedicatoria*

*A mi familia por todo el amor y el apoyo incondicional que me han brindado siempre, sin eso no sería la persona que soy ahora; esta meta no es solo mía, también es de ustedes porque durante toda la vida me han enseñado que para lograr lo que uno se propone, hay que esforzarse y nunca rendirse. Gracias por mostrarme que, aunque la vida no es fácil, hay que seguir adelante para enfrentar y superar los obstáculos que se nos presenten.*

*Gracias por ser mi soporte y mi guía.*

*A mi abuelita Lipa que me cuida y me protege desde el cielo.*

# Agradecimientos

A Dios y a la Virgen de Guadalupe por siempre estar conmigo y por ayudarme a superar los obstáculos que se me han presentado a lo largo de la vida, y por siempre enseñarme que todo esfuerzo y sacrificio tarde o temprano tiene su recompensa.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo brindado para la realización de mis estudios de Maestría, a través del número de beca 746482.

Al Tecnológico Nacional de México por el proyecto 9157.20-P

Al Comité Tutorial de este proyecto por todos sus comentarios y sugerencias que contribuyeron a la mejora de este trabajo.

Un agradecimiento especial a mi directora de tesis, la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala por todo su apoyo, su confianza, por su paciencia, por su disponibilidad y tiempo invertido durante la realización y redacción de este trabajo, por explicar y aclarar mis dudas en todo momento, por motivarme y por todo el tiempo compartido.

Agradezco a mi co-director de tesis, Dr. Josué Francisco Pérez Sánchez, su disposición, por su apoyo para llevar a cabo la caracterización realizada en el Centro de Investigación de la Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo de la Universidad Autónoma de Tamaulipas, por su ayuda, su paciencia, y por compartir su experiencia y conocimiento.

A la Dra. Rebeca Silva Rodrigo, por formar parte de mi Comité, por sus sugerencias y el tiempo de revisión invertido de este escrito; y por ser mi tutora, gracias por estar al pendiente de mi avance durante este camino.

A la Dra. Beatriz Adriana Salazar Cruz por ser parte de mi Comité y por su tiempo destinado para la revisión de este proyecto.

Al Dr. Ricardo García Alamilla por el apoyo para los análisis de Espectroscopía Infrarroja.

Al Dr. Samuel Zapién Castillo por su apoyo en la realización del Análisis Estadístico.

A los maestros del Centro de Investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero que fueron parte de mi formación de estudios de Maestría.

Al personal del Centro de Investigación de la Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo de la Universidad Autónoma de Tamaulipas, Dr. Edgardo Jonathan Suárez Domínguez, Ing. Pedro Flores Becerra, Arq. Julio César Mateo Santiago y Lic. Jorge Daniel Tovar Herbert, por su contribución en la evaluación de las Propiedades mecánicas, así como también en el uso de la Cámara de Intemperismo Acelerado (QUV).

A la M.C. Mayra Elizabeth Juárez Méndez por su amistad, por su apoyo, por compartir su experiencia y consejos al trabajar con el extracto de hoja de *Melicoccus bijugatus*, y por tener siempre la disposición de ayudarme y explicarme las dudas que se me presentaran.

A mis amigos y compañeros de generación de maestría, Robert, Jorge, David, Andrea, Fabiola, Nadia y Francisco, por su amistad, apoyo y por todo el tiempo que compartimos juntos durante todo este camino, tanto dentro como fuera de la escuela. Muchas gracias, sin duda esta experiencia no hubiera sido la misma sin ustedes.

## Resumen

Este proyecto se basó en la síntesis y caracterización de películas de quitosano-almidón con extracto de *Melicoccus bijugatus*, evaluando el tipo de solvente, la zona geográfica, así como la parte y edad de la planta. Los extractos de hoja nueva y hoja seca de *Melicoccus bijugatus* se obtuvieron por el método de Extracción Soxhlet. Para llevar a cabo las películas, se utilizaron el ácido acético y ácido fórmico para producir películas con 0.5, 5 y 10% de extracto, así como también se realizaron películas sin extracto para considerarlas como muestras de control. Se pudo observar una diferencia en la coloración de las películas que contenían extracto de hoja nueva o seca, dichas variaciones se hicieron más notorias después de la prueba de intemperismo acelerado, donde no solo cambio su color, el cual se tornó más oscuro, sino también su textura, ya que se volvieron aún más flexibles, quebradizas y pegajosas al tacto, debido a que antes de estar expuestas a condiciones medioambientales simuladas, las películas presentaban flexibilidad, las elaboradas con ácido fórmico mostraron una ligera rigidez a comparación de las que contenían ácido acético. En la prueba de sorción de crudo, se concluyó, a través de la implementación de un Análisis estadístico, que los factores que generaron un mayor impacto fueron el tipo de ácido, la interacción de segundo orden concentración-hoja y la interacción ácido-concentración-hoja. Las películas que presentaron mejores resultados fueron CSFE10-I, CSFE5-II y CSFE0.5-III.

Los extractos se analizaron con Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectroscopia Ultravioleta - Visible (UV-Vis); se realizó un Análisis reológico a las mezclas precursoras de las películas; las películas se caracterizaron por medición de espesor, medición de potencial de hidrógeno (pH), evaluación de las propiedades mecánicas, determinación de color mediante Software, Microscopia óptica de polarización, Cámara de Intemperismo Acelerado, Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopía Ultravioleta – Visible (UV – Vis); el crudo se estudió a través de un Análisis reológico y por Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN); y se caracterizaron las películas con crudo por Gravimetría.

## Abstract

This project was based on the synthesis and characterization of chitosan-starch films with *Melicoccus bijugatus* extract, evaluating the type of solvent, the geographical area, as well as the part and age of the plant. The new leaf and dried leaf extracts of *Melicoccus bijugatus* were obtained by the Soxhlet Extraction method. To carry out the films, acetic acid and formic acid were used to produce films with 0.5, 5 and 10% extract, as well as films without extract to consider them as control samples. It was possible to observe a difference in the coloration of the films that contained new or dried leaf extract, these variations became more noticeable after the accelerated weathering test, where not only their color changed, which became darker, but also their texture, as they became even more flexible, brittle and sticky to the touch, because before being exposed to simulated environmental conditions, the films had flexibility, those made with formic acid showed a slight stiffness compared to those containing acid acetic. In the crude sorption test, it was concluded, through the implementation of a Statistical Analysis, that the factors that generated the greatest impact were the type of acid, the concentration-leaf interaction, and the acid-concentration-leaf interaction. The films that presented the best results were CSFE10-I, CSFE5-II and CSFE0.5-III.

The extracts were analyzed with Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) and Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis); a Rheological analysis was carried out on the precursor mixtures of the films; the films were characterized by Thickness measurement, pH, evaluation of Mechanical properties, Color determination by Software, Polarization Optical Microscopy, Accelerated Weathering Test, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis); the crude oil was studied through a Rheological analysis and by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR); and the films with crude oil were characterized by Gravimetry.

# Índice

Introducción .....	1
Objetivos .....	3
Objetivo general .....	3
Objetivos específicos .....	3
Hipótesis.....	4
1. Marco Teórico.....	5
1.1 Generalidades de los materiales para la producción de biopelículas .....	5
1.2 Quitosano .....	6
1.3 Almidón.....	8
1.4 <i>Melicoccus bijugatus</i> .....	10
1.5 Ácido acético.....	13
1.6 Ácido fórmico .....	14
1.7 Glicerol.....	16
1.8 Generalidades del crudo .....	18
1.8.1 Gravedad API.....	19
1.8.2 Análisis SARA .....	20
1.9 Antecedentes .....	22
2. Metodología experimental.....	26
2.1 Diseño experimental.....	26
2.2 Materiales .....	27
2.3 Obtención del extracto por el Método Soxhlet.....	27
2.4 Procedimiento de preparación películas quitosano – almidón .....	28
2.5 Prueba de remoción de crudo .....	31
2.6 Propiedades físicas: Contenido de agua, Masa soluble y Grado de hinchamiento.....	33
2.7 Métodos de Caracterización .....	34
2.7.1 Análisis Reológico .....	36
2.7.2 Medición de espesor.....	37
2.7.3 Propiedades mecánicas.....	37
2.7.4 Medición de potencial de Hidrógeno (pH).....	40
2.7.5 Determinación de color mediante Software .....	40

2.7.6	Análisis superficial por Microscopia óptica de polarización .....	40
2.7.7	Cámara de Intemperismo Acelerado (QUV).....	40
2.7.8	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	41
2.7.9	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	42
2.7.10	Espectroscopía Ultravioleta – Visible (UV-vis).....	43
3.	Resultados y discusión .....	44
3.1	Espectroscopía Ultravioleta – Visible (UV-vis).....	44
3.2	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	46
3.3	Análisis Reológico .....	51
3.4	Medición de espesor.....	58
3.5	Propiedades ópticas .....	59
3.5.1	Determinación de color mediante Software .....	59
3.5.2	Transparencia y Opacidad.....	62
3.6	Análisis superficial por Microscopia óptica de polarización .....	65
3.7	Propiedades mecánicas.....	69
3.8	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	77
3.9	Medición de potencial de Hidrógeno (pH).....	78
3.10	Prueba de sorción de crudo .....	80
3.11	Propiedades físicas: Contenido de agua, Masa soluble y Grado de hinchamiento.....	81
3.12	Cámara de Intemperismo Acelerado (QUV).....	84
3.13	Análisis Estadístico .....	94
4.	Conclusiones y Recomendaciones .....	109
	Anexo A .....	112
	Anexo B .....	115
	Anexo C .....	117
	Referencias.....	119

## Índice de Tablas

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1.1	Clasificación de los tipos de petróleo crudo de acuerdo con su Densidad, Gravedad API y Viscosidad [34, 35]	18
2.1	Reactivos utilizados en la síntesis de las películas de quitosano-almidón con extracto de hoja de <i>Melicoccus bijugatus</i>	27
2.2	Nomenclatura de las películas en el Diseño de Experimentos	30
2.3	Características Crudo Ébano [35]	33
2.4	Condiciones de operación para la realización de la prueba de intemperismo acelerado de acuerdo con la norma ASTM G154	41
3.1	Espesor promedio de las películas	59
3.2	Determinación de la coloración de las películas	60
3.3	Valores de Transparencia y Opacidad de las películas	63
3.4	Medición de pH de las películas	79
3.5	Capacidad de sorción de las películas	81
3.6	Propiedades físicas % Contenido de Agua, % Masa Soluble y % Grado de hinchamiento	83
3.7	Determinación de la coloración de las películas después de la prueba de Intemperismo Acelerado	85
3.8	Capacidad de sorción de las películas después de la prueba de intemperismo acelerado	93
3.9	ANOVA de los factores que influyen en el pH de las películas	94
3.10	Comparaciones por parejas de Tukey: Ácido (confianza de 95%) en su influencia en el pH	96
3.11	Comparaciones por parejas de Tukey: Hoja (confianza de 95%) en su influencia en el pH	96

3.12	Comparaciones por parejas de Tukey: Concentración (confianza de 95%) en su influencia en el pH	96
3.13	ANOVA de los factores que intervienen en la sorción de crudo de las películas	98
3.14	Comparaciones por parejas de Tukey: Ácido (confianza de 95%) en la capacidad de sorción de crudo	99
3.15	Comparaciones por parejas de Tukey: Concentración (confianza de 95%) en la capacidad de sorción de crudo	100
3.16	Comparaciones por parejas de Tukey: Hoja (confianza de 95%) en la capacidad de sorción de crudo	100
3.17	ANOVA de los factores que afectan el % de contenido de agua de las películas	102
3.18	Comparaciones por parejas de Tukey: Ácido <sup>2</sup> (confianza de 95%) en el % de contenido de agua	103
3.19	Comparaciones por parejas de Tukey: Concentración <sup>2</sup> (confianza de 95%) en el % de contenido de agua	103
3.20	Comparaciones por parejas de Tukey: Ácido <sup>2</sup> *Hoja <sup>2</sup> (confianza de 95%) en el % de contenido de agua	103
3.21	ANOVA de los factores que afectan el % de hinchamiento de las películas	104
3.22	Comparaciones por parejas de Tukey: Ácido <sup>2</sup> (confianza de 95%) en el % de hinchamiento	105
3.23	Comparaciones por parejas de Tukey: Concentración <sup>2</sup> (confianza de 95%) en el % de hinchamiento	106
3.24	Comparaciones por parejas de Tukey: Ácido <sup>2</sup> *Hoja <sup>2</sup> (confianza de 95%) en el % de hinchamiento	106
3.25	ANOVA de los factores que afectan el % de masa soluble	107
3.26	Comparaciones por parejas de Tukey: Ácido <sup>2</sup> (confianza de 95%) en el % de masa soluble	108
3.27	Comparaciones por parejas de Tukey: Concentración <sup>2</sup> (confianza de 95%) en el % de masa soluble	108

3.28	Comparaciones por parejas de Tukey: $\text{Ácido2}^* \text{Hoja2}$ (confianza de 95%) en el % de masa soluble	108
------	---	-----

## Índice de Figuras

Figura	Descripción	Página
1.1	Estructura de la quitina	7
1.2	Estructura del quitosano	7
1.3	Estructura de la Amilosa [19]	9
1.4	Estructura de la Amilopectina [19]	9
1.5	Principales regiones donde se cultiva el <i>Melicoccus bijugatus</i> [21]	10
1.6	<i>Melicoccus bijugatus</i> (fruto y hoja)	11
1.7	Estructura del ácido acético	14
1.8	Estructura del ácido fórmico	15
1.9	Estructura del glicerol	17
1.10	Diagrama de flujo del análisis SARA [adaptado de 38]	21
2.1	Dispositivo de extracción Soxhlet	28
2.2	Preparación de las mezclas de quitosano y almidón	29
2.3	Formación de las películas de quitosano – almidón	29
2.4	Localización de la zona de producción Tampico – Misantla [47]	32
2.5	Ubicación campo de producción Ébano en la zona Tampico – Misantla	32
2.6	Procedimiento para la determinación de las Propiedades físicas	34
2.7	Técnicas y Métodos de Caracterización para el análisis del extracto, las mezclas precursoras, las películas, el crudo y las películas con crudo	35

2.8	Deformación localizada durante el ensayo de tensión de un material dúctil produciendo una región de encuellamiento [51]	38
2.9	Ejemplo de la realización de la prueba de tensión a una de las películas	38
3.1	Espectro UV-vis de hoja nueva-I de <i>Melicoccus bijugatus</i>	45
3.2	Espectro UV-vis de hoja seca-II y hoja nueva-III de <i>Melicoccus bijugatus</i>	45
3.3	Espectro $^1\text{H}$ RMN de extracto de hoja nueva-I de <i>Melicoccus bijugatus</i>	46
3.4	Espectro $^1\text{H}$ RMN de extracto de hoja nueva-III de <i>Melicoccus bijugatus</i>	47
3.5	Espectro $^1\text{H}$ RMN de extracto de hoja seca de <i>Melicoccus bijugatus</i>	48
3.6	Espectro $^1\text{H}$ RMN de Crudo Ébano	49
3.7	Espectro $^{13}\text{C}$ RMN de Crudo Ébano	49
3.8	Espectro $^1\text{H}$ RMN de Crudo Ébano tomado de la película CSFE5-II después de la prueba de sorción	50
3.9	Tipos de Fluidos: (A) Newtoniano; (B) Newtoniano Bingham; (C) Pseudoplástico; y (D) Dilatante [49]	51
3.10	Representación gráfica de esfuerzo cortante ( $\tau$ ) contra velocidad de corte ( $\gamma$ ) para la mezcla precursora de ácido acético (A) y ácido fórmico (B)	52
3.11	Representación gráfica de esfuerzo cortante ( $\tau$ ) contra velocidad de corte ( $\gamma$ ) para la mezcla precursora de ácido acético con 0.5 (A), 5 (B) y 10% (C) de extracto de hoja nueva	53
3.12	Representación gráfica de esfuerzo cortante ( $\tau$ ) contra velocidad de corte ( $\gamma$ ) para la mezcla precursora de ácido fórmico con 0.5 (A), 5 (B) y 10% (C) de extracto de hoja nueva	54
3.13	Representación gráfica viscosidad ( $\mu$ ) contra temperatura (T) de las mezclas precursoras con ácido acético y fórmico a una velocidad de corte ( $\gamma$ ) de 50/s	55
3.14	Representación gráfica viscosidad ( $\mu$ ) contra temperatura (T) de las mezclas precursoras con ácido acético (A) y fórmico (B) a una velocidad de corte ( $\gamma$ ) de 50/s con 0.5, 5 y 10% de extracto de hoja nueva	56
3.15	Representación gráfica de esfuerzo cortante ( $\tau$ ) contra velocidad de corte ( $\gamma$ ) a diferentes temperaturas	57

3.16	Representación gráfica viscosidad ( $\mu$ ) contra temperatura (T) del crudo a una velocidad de corte ( $\gamma$ ) de 50/s	58
3.17	Aspecto y coloración de las películas elaboradas con ácido acético; a) CSA, b) CSAE0.5-I, c) CSAE5-I, d) CSAE10-I, e) CSAE0.5-II, f) CSAE5-II, g) CSAE10-II, h) CSAE0.5-III, i) CSAE5-III y j) CSAE10-III	61
3.18	Aspecto y coloración de las películas elaboradas con ácido fórmico; a) CSF, b) CSFE0.5-I, c) CSFE5-I, d) CSFE10-I, e) CSFE0.5-II, f) CSFE5-II, g) CSFE10-II, h) CSFE0.5-III, i) CSFE5-III y j) CSFE10-III	61
3.19	Micrografías de las películas elaboradas con ácido acético	66
3.20	Micrografías de las películas elaboradas con ácido fórmico	68
3.21	Gráfico de la Deformación total de las películas del lote I comparando los valores con las películas de control	69
3.22	Gráfico del Módulo de elasticidad de las películas del lote I comparando los valores con las películas de control	70
3.23	Gráfico del Esfuerzo normal de las películas del lote I comparando los valores con las películas de control	71
3.24	Gráfico de la Deformación total de las películas del lote II comparando los valores con las películas de control	72
3.25	Gráfico del Módulo de elasticidad de las películas del lote II comparando los valores con las películas de control	73
3.26	Gráfico del Esfuerzo normal de las películas del lote II comparando los valores con las películas de control	74
3.27	Gráfico de la Deformación total de las películas del lote III comparando los valores con las películas de control	74
3.28	Gráfico del Módulo de elasticidad de las películas del lote III comparando los valores con las películas de control	75
3.29	Gráfico del Esfuerzo normal de las películas del lote III comparando los valores con las películas de control	76
3.30	Espectros FTIR de las películas de quitosano-almidón-ácido acético (CSA), con 10% de extracto de hoja nueva (CSAE10-I) y 0.5% de extracto de hoja	78

	seca (CSAE0.5-II); películas de quitosano-almidón-ácido fórmico (CSF) y con 10% de extracto de hoja nueva (CSFE10-I)	
3.31	Aspecto y coloración de las películas elaboradas con ácido acético después de la prueba de intemperismo; a) CSA, b) CSAE0.5-I, c) CSAE5-I, d) CSAE10-I, e) CSAE0.5-II, f) CSAE5-II, g) CSAE10-II, h) CSAE0.5-III, i) CSAE5-III y j) CSAE10-III	86
3.32	Aspecto y coloración de las películas elaboradas con ácido fórmico después de la prueba de intemperismo; a) CSF, b) CSFE0.5-I, c) CSFE5-I, d) CSFE10-I, e) CSFE0.5-II, f) CSFE5-II, g) CSFE10-II, h) CSFE0.5-III, i) CSFE5-III y j) CSFE10-III	86
3.33	Comparación de las micrografías de las películas elaboradas con ácido acético antes y después de la prueba de intemperismo	89
3.34	Comparación de las micrografías de las películas elaboradas con ácido fórmico antes y después de la prueba de intemperismo	92
3.35	Diagrama de Pareto de la influencia de ácido, concentración de extracto y tipo de hoja en el pH de las películas	95
3.36	Gráfica de efectos principales en el pH de las películas	97
3.37	Diagrama de Pareto de la influencia de ácido, concentración de extracto y tipo de hoja en la capacidad de sorción de crudo de las películas	99
3.38	Gráfica de efectos principales en la capacidad de sorción de crudo de las películas	101
3.39	Diagrama de Pareto de los factores que afectan el % de contenido de agua de las películas	102
3.40	Diagrama de Pareto de los factores que afectan el % hinchamiento de las películas	105
3.41	Diagrama de Pareto de los factores que afectan el % masa soluble de las películas	107

## Introducción

El petróleo es una de las fuentes de energía más importantes para los seres humanos que viven en la sociedad moderna [1], así como como una importante fuente de materias primas para polímeros sintéticos y productos químicos en todo el mundo [2]. Sin embargo, los accidentes por derrames de petróleo a menudo ocurren durante el proceso de utilización del petróleo lo que resulta en pérdidas de energía y amenazas al medio ambiente [1] debido a la toxicidad de muchos compuestos del petróleo para los organismos acuáticos, las aves y los seres humanos [3]. Los derrames de petróleo pueden ser causados por errores humanos y descuido, actos deliberados (como vandalismo, guerra y vertidos ilegales) o desastres naturales (como huracanes o terremotos) [1, 4]. Por lo tanto, se requieren enfoques ecológicos y sostenibles para eliminar la contaminación por petróleo del agua para evitar la amenaza ambiental y los peligros asociados a ella. [5]

Las tecnologías existentes para la limpieza de hidrocarburos incluyen la quema in situ, el uso de dispersantes químicos, absorbentes y métodos físicos. Entre estos, los procesos de sorción y el uso de sorbentes proporcionan el costo económico más bajo, procedimientos operativos simples y una alta eficiencia de remoción de aceite para las limpiezas de derrames de petróleo. [6]

Hoy en día, se ha prestado gran atención a la investigación sobre el uso de sorbentes naturales para derrames de petróleo crudo y sus productos y oportunidades de respuesta. Estos sorbentes son biodegradables y, a menudo, se producen como desechos, por lo que sus recursos son renovables [7].

La sorción es el procedimiento más favorecido para limpiar derrames de petróleo debido a su bajo costo. Además, es muy eficiente y más respetuoso con el medio ambiente. [2]

El quitosano ha demostrado ser uno de los biopolímeros más eficientes para la eliminación de gotas de aceite del agua. El polímero, además de su capacidad de sorción de aceite, exhibe una estructura única que es muy propensa a la funcionalización química, lo que permite una gran versatilidad en la producción de nuevos materiales absorbentes con capacidad y selectividad mejorada en aceite. El quitosano se ha empleado en gran medida en el tratamiento

de aguas residuales, la eliminación de coloides a través de procesos de coagulación-floculación. Se han producido y probado diferentes materiales a base de quitosano en la eliminación de contaminantes inorgánicos tales como metales tóxicos y metaloides, nutrientes, colorantes, micro contaminantes e hidrocarburos [5]. Este material es una excelente barrera contra el oxígeno y es relativamente más hidrófobo que el almidón, lo que puede favorecer la formación de películas menos permeables al vapor de agua. Además, el quitosano es biodegradable, biocompatible y un antimicrobiano no tóxico, que son características útiles para varias aplicaciones. [8]

Para este trabajo se sintetizaron películas de quitosano – almidón con ácido acético y ácido fórmico, agregando como innovación extracto de hoja nueva y seca de *Melicoccus bijugatus* (guaya) para evaluar la capacidad de sorción de crudo. La guaya ha sido estudiada para conocer sus propiedades y aplicarlas como tratamiento para enfermedades gastrointestinales, para los resfriados, es decir, aplicaciones más enfocadas en usos terapéuticos y también alimenticios. Hasta el momento no se ha encontrado información que relacione extractos obtenidos de este fruto para la remoción de crudo u otro contaminante.

Para el desarrollo del proyecto se caracterizaron los extractos por Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectroscopia Ultravioleta – Visible (UV - Vis). También se analizaron las mezclas precursoras de cada una de las películas por medio de un Análisis reológico.

Para la caracterización física de las películas se emplearon mediante medición de espesor, medición de potencial de hidrógeno (pH), determinación de resistencia a la tensión, determinación de color mediante Software, Microscopia óptica de polarización y Cámara de Intemperismo Acelerado; y por otra parte la caracterización fisicoquímica se realizó a través de Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopía Ultravioleta – Visible (UV - Vis).

Para el análisis del crudo se empleó la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y así como también un Análisis reológico.

Las características de las películas con crudo se estudiaron por Gravimetría.

En este trabajo, en el capítulo 1 se describe el marco teórico, en donde se explica las características de los componentes utilizados en las películas, por ejemplo, el quitosano, almidón, etc. En el capítulo 2 se describe la metodología empleada para la síntesis y caracterización de las películas de quitosano-almidón, y la obtención de los extractos utilizados, así como también se habla de los métodos y técnicas de caracterización contemplados en el análisis de las películas, los extractos, mezclas precursoras y crudo. El capítulo 3 consiste en la descripción y discusión de los resultados obtenidos de los diferentes métodos, técnicas y pruebas aplicadas. Por último, en el capítulo 4 se muestran las conclusiones y recomendaciones obtenidas en base a los resultados que se observaron en los diferentes análisis.

## **Objetivos**

### **Objetivo general**

Elaborar películas biodegradables con base quitosano-almidón adicionadas con extracto de *Melicoccus bijugatus*, evaluando la influencia del origen de la planta (zona geográfica), sus características (edad y parte útil), concentración del extracto y tipo de disolvente empleado en la sorción de crudo mediano en agua.

### **Objetivos específicos**

- Obtener el extracto de *Melicoccus Bijugatus* con el Método de extracción Soxhlet.
- Analizar el extracto con Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectroscopia Ultravioleta – Visible (UV-Vis).
- Sintetizar películas de quitosano almidón, agregando extractos de *Melicoccus Bijugatus* en cantidades de 0.5, 5 y 10% (v/v), caracterizando previamente las mezclas precursoras por Análisis reológico.

- Realizar pruebas físicas a las películas mediante medición de espesor, medición de potencial de hidrógeno (pH), determinación de resistencia a la tensión, determinación de color mediante Software, análisis superficial y envejecimiento.
- Caracterización de las películas usando Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopía Ultravioleta – Visible (UV - Vis)
- Realizar un Análisis Reológico del crudo y analizarlo con Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).
- Llevar a cabo pruebas de remoción de crudo y analizar las películas con crudo mediante Gravimetría

## **Hipótesis**

La adición de extracto de hoja de *Melicoccus bijugatus* a las películas de quitosano – almidón, a bajas concentraciones, permitirá favorecer el efecto de sorción del crudo en la película.

# 1. Marco Teórico

## 1.1 Generalidades de los materiales para la producción de biopelículas

Las mezclas de polímeros se definen generalmente como mezclas de al menos dos polímeros o copolímeros que pueden ser homogéneos o heterogéneos a nivel molecular.

El término compatible se usa generalmente para describir los resultados beneficiosos obtenidos al mezclar polímeros con propiedades mecánicas mejoradas.

Las mezclas de polímeros presentan buenas propiedades mecánicas que están directamente relacionadas con la adhesión entre los polímeros constituyentes, su interacción y su miscibilidad.

Las fuertes interacciones en mezclas de polímeros miscibles proporcionan un interés atractivo en la ciencia de los polímeros debido a los fuertes incentivos tecnológicos que surgen de sus posibles aplicaciones.

El proceso de mezcla de diferentes polímeros proporciona la capacidad de adaptar nuevos tipos de polímeros que varían con el fin de obtener productos con propiedades físicas y químicas de diversas características esenciales y óptimas para su uso en las aplicaciones requeridas [9]

El almidón y el quitosano son hidrocoloides con capacidades de formación de película bien conocidas. Ambos han sido reportados como materiales potenciales para el envasado de alimentos, especialmente como películas y recubrimientos comestibles. Sin embargo, una desventaja importante de la película de quitosano-almidón es su fragilidad y sensibilidad al agua. Con la adición de plastificantes, la fragilidad de las películas se puede reducir y la flexibilidad, la extensibilidad se puede mejorar. [10]

Debido a la compatibilidad y disponibilidad de glicerol, este compuesto es uno de los plastificantes más utilizados. Sin embargo, los plastificantes tienen algunas desventajas, como la permeabilidad al oxígeno y la hidrofilia, que conducen a una baja resistencia de la película a la humedad. La combinación de quitosano con almidón en las películas se ha utilizado en gran medida, principalmente para mejorar las características de barrera de la película. [8]

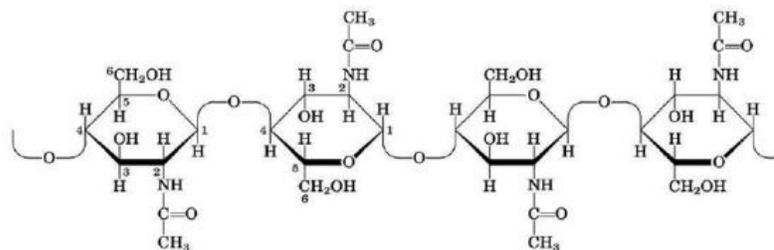
Las películas de quitosano y almidón se usan no solo en aplicaciones antimicrobianas [11] y de envasado, sino también en la extracción de petróleo crudo. En los últimos años, la investigación del quitosano modificado como material de eliminación de aceite se ha desarrollado con éxito. [12]

## 1.2 Quitosano

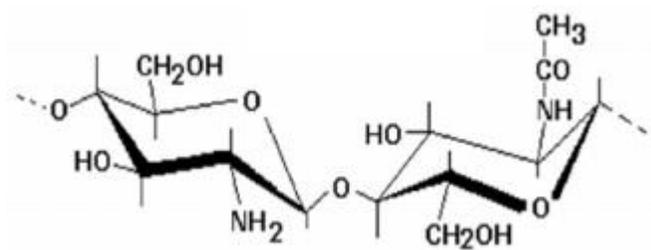
La quitina (Figura 1.1), un polímero de N-acetilglucosamina ( $\beta$ -1,4 glucosa ligada a 2-acetamido-D-glucosa), es un biopolímero similar a la celulosa presente en el exoesqueleto de los cangrejo, camarones y langostinos, crustáceos y en las paredes celulares de hongos, insectos y levaduras. En un papel similar al de la celulosa en las plantas, el biopolímero actúa como un material de apoyo y protección para los sistemas biológicos. Se dice que la quitina se produce en aproximadamente  $1 \times 10^9$  toneladas métricas al año y es el segundo biopolímero natural más abundante en el mundo [13].

El quitosano es la forma N-desacetilada de la quitina (Figura 1.2), es una modificación de la quitina y posee mejores propiedades de reactividad y solubilidad. Se obtiene al sustituir los grupos acetamido de esta por grupos amino, al tratar la quitina con álcalis fuertes. Se ha descrito como un polímero catiónico lineal, biodegradable, de alto peso molecular, de fácil aplicación y ambientalmente amigable [14]. Los principales parámetros que influyen en las características y propiedades del quitosano son la masa molar, el grado de desacetilación (DD) y la cristalinidad. [15] El quitosano se comercializa como un compuesto de bajo, medio y alto peso molecular, con valores medios de 120, 400 y 600 kDa, respectivamente. [16]

El quitosano consta de una gran cantidad de grupos amino y grupos hidroxilo. Estos dos grupos funcionales ofrecen varias posibilidades para el injerto de grupos bioactivos deseables. Como el quitosano no es tóxico y es biocompatible con el sistema fisiológico humano, se ha investigado como biomateriales en campos como biomedicina, farmacología y biotecnología. La quitina y el quitosano ya se han utilizado en campos agrícolas, alimenticios, industriales y médicos. [10]



**Figura 1.1.** Estructura de la quitina



**Figura 1.2.** Estructura del quitosano

El quitosano no es soluble en agua pura ni en disolventes orgánicos, pero es soluble en soluciones acuosas de ácidos orgánicos o minerales en condiciones específicas. La solubilidad del quitosano se atribuye a la presencia de grupos amina en su estructura, que se protonan en medios ácidos, lo que genera cargas positivas distribuidas a lo largo de sus cadenas ( $-\text{NH}^3+$ ). Hasta el momento el ácido acético es el ácido más común utilizado para la solubilización del quitosano.

Otros parámetros que pueden influir en la solubilidad del quitosano son el grado de desacetilaciones, concentración de iones, pH, enlaces de hidrógeno intracadena que involucran a los grupos hidroxilo. Por lo tanto, las propiedades de las películas de quitosano pueden modificarse cambiando el tipo de disolvente y la concentración de las soluciones ácidas utilizadas para la solubilización del quitosano.

Además, la concentración de polímero, la temperatura, el pH y la concentración de la solución ácida también influyen y deben tenerse en cuenta para el desarrollo de la película

La versatilidad química del quitosano también está relacionada con la presencia de estos grupos amino libres en su estructura, lo que le confiere su carácter catiónico cuando se solubiliza en un medio ácido. Esta protonación de grupos amino es responsable de la actividad antimicrobiana del quitosano, una propiedad importante para el desarrollo de envases activos, también influenciada por el tipo de ácido utilizado [17].

Generalmente, el quitosano es soluble en soluciones ácidas como el ácido clorhídrico y varios ácidos orgánicos, incluidos los ácidos fórmico, acético, butírico, málico, cítrico, láctico, oxálico, propiónico y succínico.

Dado que la influencia de los disolventes sobre el quitosano se atribuye a los diferentes patrones de interacción entre el quitosano y los ácidos, la información sobre estas interacciones es fundamental para comprender la relación entre la estructura y las propiedades de las películas de quitosano. Es razonable suponer que la fuerza de estas interacciones está estrechamente relacionada con la estructura de los ácidos. Aunque el efecto del tipo ácido sobre las películas de quitosano se ha estudiado ampliamente, se sabe poco acerca de cómo estas interacciones afectan la estructura y propiedades de las películas de quitosano. [18]

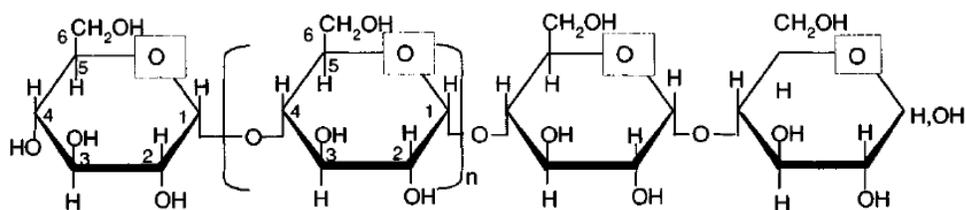
### **1.3 Almidón**

El almidón es el polisacárido de reserva más abundante en las plantas y, como tal, es un recurso renovable con muchos usos prácticos. El almidón es biodegradable, producido en abundancia a bajo costo y puede exhibir un comportamiento termoplástico. Las fuentes botánicas del almidón son semillas, raíces y tubérculos, en los cuales el almidón se presenta como una estructura organizada llamada gránulos. Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría. Las principales fuentes comerciales de almidón son el maíz, la papa y la tapioca; sin embargo, hay un número significativo de especies que tienen un alto contenido de almidón, incluidas las legumbres, el grano (por ejemplo, amaranto) y varios frutos secos. Las propiedades del almidón dependen de la fuente, la distribución del tamaño de los gránulos y la morfología, el genotipo, la relación amilosa / amilopeptina y otros factores como la composición, el pH y cualquier modificación química. En productos a base de almidón, el comportamiento de gelatinización y reorganización controla la textura y la estabilidad del producto final. [13]

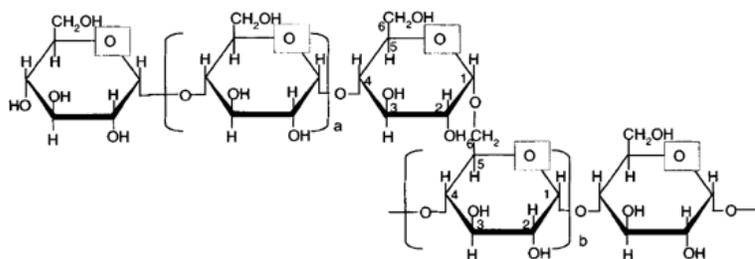
El almidón es un polímero polidisperso que se presenta como polímero lineal en el caso de la amilosa (Figura 1.3) y como polímero de alta ramificación en el caso de la amilodextrina. Los almidones se encuentran habitualmente en forma de gránulos o agregados de polímeros unidos intramolecularmente mediante enlaces de hidrógeno.

El almidón comercial se obtiene a partir de maíz, patatas blancas, trigo, arroz, cebada, mijo, mandioca, tapioca, arrurruz y sorgo. El aparato digestivo humano contiene enzimas capaces de romper los enlaces  $\alpha$ -acetálicos del almidón, dando lugar a productos de hidrólisis tales como las dextrinas, la maltosa y la D-glucosa.

La amilopectina (Figura 1.4), llama en ocasiones “fracción B”, es el tipo principal de almidón que habitualmente se encuentra en los granos. Sin embargo, la amilasa, que a veces se denomina fracción A, se halla exclusivamente en una variedad recesiva del guisante arrugado. Puesto que la amilopectina sirve de coloide protector, el almidón nativo, que consta de una mezcla de amilosa y amilopectina, puede formar una suspensión en agua fría. En ausencia de amilopectina, la disolución de amilosa produce un gel rígido irreversible si se deja reposar en un proceso llamado de retrogradación. [19]



**Figura 1.3.** Estructura de la Amilosa [19]



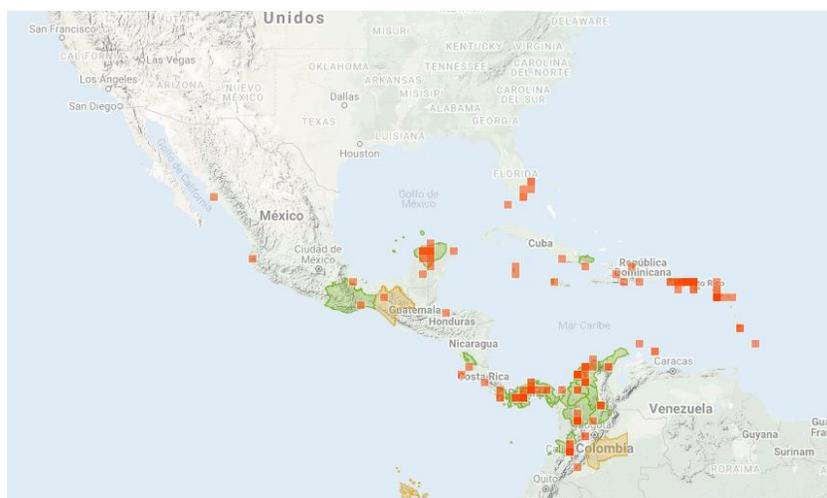
**Figura 1.4.** Estructura de la Amilopectina [19]

## 1.4 *Melicoccus bijugatus*

*Melicoccus bijugatus* Jacq., conocido también como quenepa, mamón (en español), genip (en inglés), quenette (en francés) y por otros muchos nombres comunes, es nativo al norte de América del Sur y se ha cultivado y naturalizado extensamente a través de los trópicos. [20]

Es importante mencionar que en México se le conoce como huaya o guaya.

La especie de fruta comestible *Melicoccus bijugatus* es un miembro menor de la familia Sapindaceae, también conocida como la familia Soapberry. *M. bijugatus* es un árbol leñoso de crecimiento lento que se cree que se originó en el norte de América del Sur o más específicamente en las regiones de Colombia, Venezuela, la Guayana Francesa, Guyana, Surinam y la isla de Margarita. Se cultiva y consume principalmente en estas regiones, así como en Costa Rica, Nicaragua, El Salvador, Panamá y el Caribe; especialmente en Puerto Rico, Haití, República Dominicana, Cuba y Jamaica. En los Estados Unidos continentales, las frutas crecen mejor en Florida, principalmente en Key West. A continuación, en la figura 1.5 [21], se presenta un mapa donde se identifican las zonas donde se puede encontrar este fruto.



**Figura 1.5.** Principales regiones donde se cultiva el *Melicoccus bijugatus* [21]

Las frutas de *M. bijugatus* tienen pieles verdes y coriáceas que cubren una pulpa carnosa de color salmón (sarcotesta) (figura 1.6) [22] que se adhiere a una cubierta de semillas crustáceas que contiene el embrión.



**Figura 1.6.** *Melicoccus bijugatus* (fruto y hoja)

Los frutos de *M. bijugatus* están relacionados con varias especies con más reconocimiento internacional: longan (*Dimocarpus longan Lam.*), Lichi (*Litchi chinensis L.*) y rambután (*Nephelium lappaceum L.*). A diferencia de sus parientes asiáticos, los frutos de *M. bijugatus* han tenido poco interés hortícola a lo largo de los años y tienen una importancia económica marginal. Esto puede deberse a que las frutas son principalmente populares en las regiones de frutas nativas donde tienen poco valor monetario. Además, las características físicas de estas frutas pueden contribuir a su limitado éxito comercial en el mercado internacional; la pulpa es a menudo difícil de separar de la semilla y generalmente solo se obtienen pequeñas cantidades de pulpa comestible después de un esfuerzo intensivo en mano de obra.

La pulpa de fruta de *M. bijugatus* se consume principalmente como alimento o bebida. El jugo de la pulpa de la fruta generalmente se absorbe hasta que todo lo que queda es el material fibroso unido a la semilla. El relleno del pastel, la mermelada o la gelatina están hechos de la pulpa. Las frutas peladas también se hierven para hacer jugo para bebidas frías y el jugo de fruta se ha utilizado como un tinte experimental. En Colombia, el jugo se ha enlatado comercialmente, y en la isla de Vieques, Puerto Rico, una bebida alcohólica conocida como "bili" se elabora al envejecer el ron con las frutas. La pulpa de la fruta también se usa para el tratamiento de la hipertensión, el asma, la diarrea y el estreñimiento. También se informó que la pulpa de la fruta irrita la garganta cuando se consume en grandes cantidades. Sin embargo, macerar las semillas con los dientes y luego chupar el jugo de semillas se informó que alivia esta condición [23].

En las regiones tropicales, existe una gran diversidad de frutas que son consumidas por la población local, y el consumo generalmente aumenta tanto en los mercados nacionales como internacionales debido al creciente reconocimiento de su valor nutricional y terapéutico. [24]

Por ejemplo, en la Península de Yucatán, ubicada en el sureste de México, es un área importante para el cultivo de una gran diversidad de frutas tropicales con características sensoriales peculiares, alto contenido de compuestos con actividad antioxidante y potencial económico. El cultivo de frutas es una importante fuente de empleo e ingresos para las poblaciones rurales de la región, un elemento de la dieta y la salud de las poblaciones urbanas y rurales y un factor de sostenibilidad ambiental regional [25]. Los frutos de *Annona squamosa* L., *Annona reticulata* L., *Chrysophyllum cainito* L. y *Melicoccus bijugatus* Jacq. se consideran nativos de las regiones tropicales de América, y se pueden encontrar sembrados en los patios de las casas. [24]

Los estudios biológicos han confirmado la presencia de capacidades antioxidantes, así como otras importantes propiedades farmacológicas en varias de estas plantas tropicales.

Además, los estudios fitoquímicos de los extractos de pulpa, hoja, semilla, corteza y raíz de estas especies también han confirmado la presencia de diferentes grupos químicos como alcaloides, azúcares, taninos, terpenoides, saponinas, flavonoides y compuestos fenólicos [24]

Los antioxidantes se pueden extraer de diferentes partes de la planta, como hojas, raíces, tallos, frutos, semillas y cáscaras. Se pueden clasificar en tres clases principales: compuestos fenólicos, vitaminas y carotenoides. Algunos compuestos fenólicos, además de ser los principales compuestos vegetales con actividad antioxidante, también presentan actividades antimicrobianas y antifúngicas, y tienen efectos importantes sobre los sabores y texturas de los productos alimenticios. Los compuestos fenólicos muestran una gran diversidad de estructuras, desde moléculas simples (por ejemplo, ácido ferúlico, vainillina, ácido gálico y ácido cafeico) hasta polifenoles como taninos y flavonoides. [26]

Los compuestos fenólicos también tienen un gran potencial para ser utilizados en aplicaciones comerciales relacionadas con colorantes alimentarios, envases bioactivos, productos cosméticos, producción de pinturas, fertilizantes, tensioactivos, textiles, caucho, y plásticos. [27]

## 1.5 Ácido acético

El ácido acético (también conocido como ácido metanocarboxílico y ácido etanoico) (Figura 1.7) es un líquido incoloro, que tiene un olor fuerte y agrio. Dado que tiene un átomo de carbono en su fórmula química, es un compuesto orgánico. Además, es el componente principal del vinagre y le da su olor característico. Cuando este no está diluido se llama ácido acético glacial. Aunque es un ácido débil, su forma concentrada es corrosiva y puede dañar la piel.

Este ácido es el principal componente característico del vinagre. Su concentración determina la fuerza del vinagre, un valor denominado «fuerza de grano», que es igual a 10 veces la concentración de ácido acético.

El ácido etanoico no tiene color, pero tiene un olor fuerte y agrio, muy parecido al vinagre. Ten en cuenta que este es un producto químico inflamable, con un punto de inflamación de 39 °C o 104 °F. Su punto de ebullición es de 118 °C. El ácido acético se designa como un compuesto orgánico volátil.

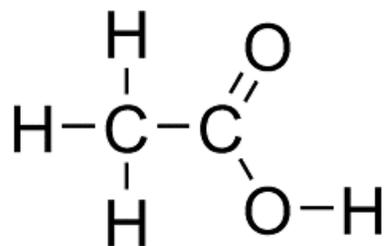
Existen numerosos usos en múltiples áreas. En la industria, hay amplios usos para el ácido etanoico o acético. Comúnmente sirve como reactivo químico en laboratorios, pero también a una escala industrial más grande. En las empresas químicas, se utiliza para hacer otros productos químicos.

Se utiliza en la fabricación de artículos de plástico como botellas y otros materiales sintéticos. El ácido etanoico se usa en la fabricación de tintes, pigmentos y aditivos para pinturas y recubrimientos. Se utiliza en la impresión sobre tela. Es un componente del pegamento para madera y otros selladores.

En la industria alimentaria, y en concentraciones más bajas se utiliza como aditivo alimentario, saborizante y conservante. El regula la acidez de los alimentos.

En el hogar, los usos alimentarios incluyen el decapado y la presencia del ácido en el vinagre. Conservar los vegetales y las frutas con vinagre los conserva porque el ácido acético previene el crecimiento de bacterias. En su forma diluido prevalece en algunos aerosoles de limpieza de

ventanas y otros productos de limpieza para el hogar. Los detergentes para lavar ropa y lavaplatos también suelen llevar este ácido. [28]



**Figura 1.7.** Estructura del ácido acético

Como se mencionó anteriormente, el quitosano no se puede disolver en agua directamente y solo es soluble en varias soluciones acuosas ácidas como los ácidos acético, cítrico, ascórbico, fórmico, láctico, málico, oxálico, succínico, adípico y propiónico [75, 83]. El ácido acético es el que se utiliza con mayor frecuencia para solubilizar el quitosano.

Debido a las interacciones entre el quitosano y diferentes ácidos, las propiedades de la solución de quitosano y la película de quitosano se ven afectadas por el tipo de ácido [75]

## 1.6 Ácido fórmico

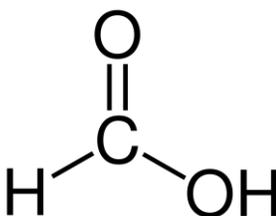
El ácido fórmico (Figura 1.8), que a su vez se le conoce como ácido metanoico; es un ácido de origen biológico que está compuesto por un átomo de carbono unido a dos moléculas de oxígeno, y dos de hidrógeno, lo que lo convierte en uno de los más simples entre los ácidos. Su fórmula es: H-COOH (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y pertenece al grupo carboxílico.

Posee una densidad de 1218.3 kg/m<sup>3</sup> y una masa molar de 46.03g/mol; lo que muestra que a pesar de su origen orgánico es un ácido fuerte.

Este ácido se encuentra fácilmente en algunos insectos o plantas como las hormigas, abejas y las ortigas. Estas lo producen de forma natural y lo emplean como autodefensa ya que dependiendo de las cantidades que expulsan, pueden anular completamente, o solo dañar a sus rivales. Además, lo encontraremos como parte del componente natural de la miel. [29]

Propiedades físicas y químicas del ácido fórmico:

- El ácido fórmico es naturalmente un líquido incoloro con cierta semejanza al vinagre. Este líquido consigue su punto de congelación a los 8.3°C (46.9°F) y de ebullición a los 100.7°C (213.3°F).
- Es completamente soluble con el alcohol o el agua, disociándose y comportándose con este último de la siguiente manera:  $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  debido a la corta medida de su cadena de carbonos.
- Aunque es un ácido orgánico fuerte o relativamente fuerte, se corroe sencillamente ante la acción de oxidantes suaves. También puede reaccionar agresivamente cuando se vincula con ácidos fuertes o bases, generando monóxido de carbono y posibles explosiones.
- Tiene la capacidad de destruir algunos plásticos y metales.
- Sus ésteres y sales reciben el nombre de formiatos.



**Figura 1.8.** Estructura del ácido fórmico

El ácido fórmico es el primero y más fuerte de la serie de ácidos carboxílicos no sustituidos ( $\text{pK}_a = 3.75$ ) [84]. Los ácidos carboxílicos forman enlaces por puente de hidrógeno con el agua y los ácidos de masas moleculares más pequeñas (hasta cuatro átomos de carbono) son miscibles en agua. A medida que la longitud de la cadena de hidrocarburos aumenta, la solubilidad en agua disminuye hasta los ácidos con más de 10 átomos de carbono que son casi insolubles en agua.

Un ácido carboxílico puede disociarse en agua para formar un protón y un ion carboxilato. La constante de equilibrio  $K_a$  para esta reacción se llama constante de disociación del ácido. El

pKa de un ácido es el logaritmo negativo de la Ka, y usamos por lo regular el pKa como una indicación de la acidez relativa de diferentes ácidos (valor pKa del ácido acético: 4.74). [85]

Es importante no confundir el pH con el pKa, ya que la escala de pH se usa para describir la acidez de una disolución, mientras que el valor de pKa es característico de un compuesto en particular. [86]

El ácido fórmico en concentraciones bajas tiene un efecto bactericida y fungicida, y se utiliza en muchas formulaciones antimicrobianas.

La presencia natural de ácido fórmico en plantas y frutos podría proporcionarles un mecanismo adicional de defensa frente a enfermedades o alteraciones producidas por bacterias y hongos. [84]

Las propiedades de las películas de quitosano se pueden modificar cambiando el tipo de disolvente, atribuyéndose a los diferentes patrones de interacción entre el quitosano y los ácidos. [87].

Por lo general, se asume que la interacción del quitosano con los ácidos carboxílicos es la que existe entre el ácido y la base débiles, y a concentraciones fijas de ácido y quitosano, el proceso de protonación del quitosano depende solo de la fuerza del ácido carboxílico, en otras palabras, de su valor de pKa. [88]

## **1.7 Glicerol**

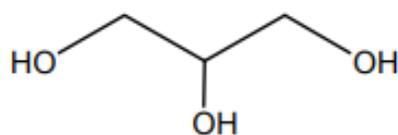
El glicerol ( $C_3H_8O_3$ ), denominado también, 1,2,3-trihidroxipropano o 1,2,3- propanotriol, es un polialcohol, un alcohol que posee tres grupos hidroxilos (-OH) y que es conocido comercialmente como glicerina.

Se trata de un compuesto líquido a temperatura ambiente, viscoso (1.5 Pa), incoloro, inodoro y ligeramente dulce. La presencia de los tres grupos hidroxilo le hace ser higroscópico, fácilmente soluble en agua y alcoholes, ligeramente soluble en disolventes orgánicos como éteres y dioxanos, e insoluble en hidrocarburos.

En estado anhidro y puro, el glicerol tiene una densidad de 1,261 g.cm<sup>-3</sup>, un punto de fusión de 18,2 °C y un punto de ebullición de 290 °C, temperatura ésta a la que se descompone generando acroleína que es un compuesto de elevada toxicidad.

El glicerol es una molécula altamente flexible, capaz de formar enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares.

De acuerdo con la Figura 1.9, el glicerol no tiene ningún carbono asimétrico, no presenta estereoisomería, pero es una molécula proquiral, ya que si se esterifican los grupos –OH de los C-1 y C-3 con sustituyentes diferentes, el C-2 pasa a ser un carbono asimétrico. Esto ocurre por ejemplo en los acilgliceroles o acilglicéridos, obtenidos por condensación de ácidos grasos y glicerol. [30]



**Figura 1.9.** Estructura del glicerol

Aunque la adición de quitosano mejora las propiedades mecánicas, las películas de almidón-quitosano son generalmente frágiles debido a las altas fuerzas intermoleculares. Para resolver este problema, se deben agregar plastificantes [31], los cuales son generalmente moléculas pequeñas como polioles como sorbitol, glicerol y polietilenglicol (PEG) que se intercalan entre las cadenas de polímeros, interrumpiendo los enlaces de hidrógeno y separando las cadenas para mejorar la flexibilidad de las películas. [32]

La eficacia del glicerol en las películas de mezcla biodegradables de almidón de arroz-quitosano se debe probablemente a su pequeño tamaño, que permite que se inserte más fácilmente entre las cadenas de polímero y, en consecuencia, ejerza más influencia sobre las propiedades mecánicas que la molécula de polietilenglicol más grande. [32]

## 1.8 Generalidades del crudo

El petróleo crudo es la fuente indispensable de energía más utilizada. Es una mezcla de varios tipos de compuestos de hidrocarburos y no hidrocarburos con pesos moleculares cambiables. Dado que el consumo de petróleo ha aumentado rápidamente en las últimas décadas debido al aumento de las necesidades de energía en el transporte y en casi todos los demás sectores industriales, los recursos petroleros convencionales se están agotando gradualmente. Se proyecta que la demanda de petróleo crudo aumentará a alrededor del 25% para 2040. Por lo tanto, la exploración y el uso de recursos alternativos de petróleo no convencionales como petróleo pesado, arenas petrolíferas, betunes y depósitos de esquisto bituminoso se han vuelto esenciales. La gran cantidad de reservas de petróleo crudo pesado, extrapesado y bituminoso está disponible en Canadá, Venezuela y China [33]. La tabla 1.1 muestra la clasificación de los tipos de petróleo crudo considerando su Densidad, Gravedad API y Viscosidad. [34, 35]

Los aceites no convencionales, principalmente aceites pesados, extrapesados y betunes, representan una parte significativa de las reservas mundiales de petróleo. Las compañías petroleras han expresado interés en el petróleo no convencional como recursos alternativos para el suministro de energía. Estos recursos se componen generalmente de aceites viscosos y, por esta razón, su uso requiere esfuerzos adicionales para garantizar la viabilidad de la recuperación de petróleo del yacimiento y su posterior transporte a los pozos de producción y a los puertos y refinerías. [28]

**Tabla 1.1 Clasificación de los tipos de petróleo crudo de acuerdo con su Densidad, Gravedad API y Viscosidad [34, 35]**

Petróleo crudo	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Gravedad API	Viscosidad (mPa·s)
<b>Extrapesado</b>	≥ 1.0	≤ 10.0	10,000 – 100,000
<b>Pesado</b>	0.966 – 1.0	10 – 15	1,000 – 10,000
<b>Mediano</b>	0.934 – 0.966	15 – 20	100 – 1000
<b>Ligero</b>	0.884 – 0.934	20 – 35	10 – 100

<b>Súper ligero</b>	$\leq 0.884$	$\geq 35$	$\leq 10$
---------------------	--------------	-----------	-----------

### 1.8.1 Gravedad API

Actualmente, los nuevos descubrimientos de petróleo convencional son escasos e insuficientes para satisfacer el aumento de la demanda de energía. El resultado es una gran brecha en el suministro mundial de energía con impactos económicos globales. Llenar esta brecha depende de la capacidad de la industria petrolera para transformar los recursos potenciales en reservas comerciales explotables. En este contexto, el desarrollo de nuevas tecnologías se vuelve crucial para la producción económica de recursos no convencionales como los aceites pesados y extrapesados. El término recurso no convencional se refiere a los crudos que tienen una gravedad API inferior a 22 grados. [36]

La clasificación general del petróleo está relacionada con la facilidad de flujo del crudo y, en consecuencia, denota características técnicas específicas de su producción, transporte y refinación. Las compañías petroleras y las agencias gubernamentales generalmente adoptan criterios de definición de petróleo que tienen en cuenta los aspectos financieros y el grado de mejora tecnológica.

Debido a que muestran variaciones especiales y temporales, estos criterios tienen aplicaciones limitadas. En las refinerías y los campos petroleros, los criterios adoptados generalmente están relacionados con las propiedades del petróleo crudo, como la densidad y la viscosidad.

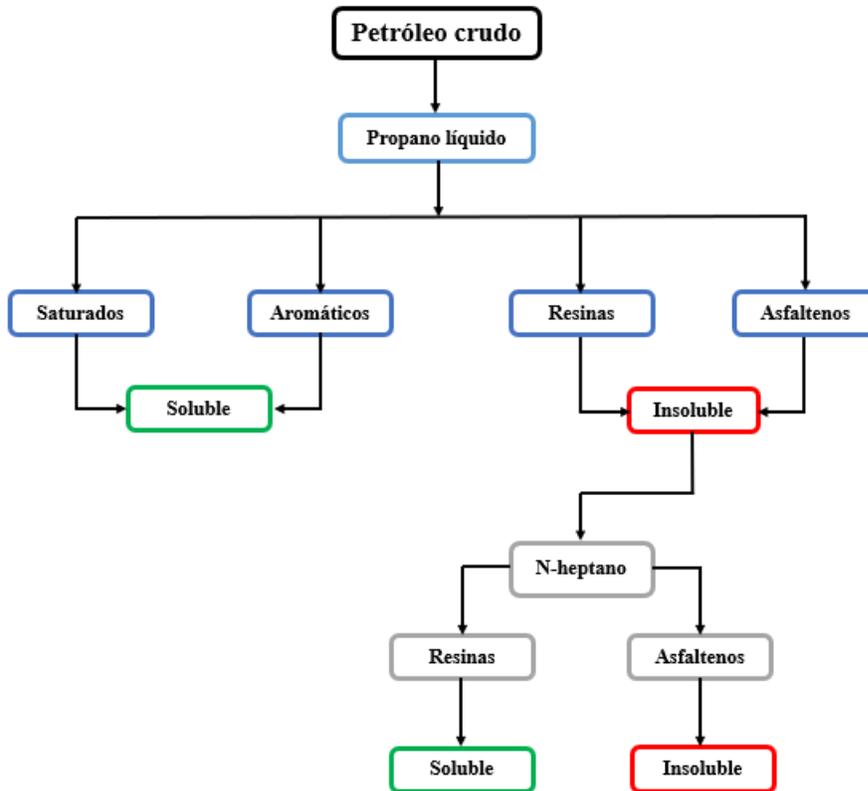
La definición más utilizada para los aceites pesados se basa en la gravedad API (desarrollada por el American Petroleum Institute), que utiliza la escala API (índice que se basa en la densidad relativa del petróleo) como criterio para la clasificación del petróleo, es un parámetro ampliamente utilizado en lugar de la gravedad específica. La gravedad específica es la relación de la densidad de un aceite combustible a la densidad del agua a una temperatura específica. [37].

El rango de grado API elegido para definir y clasificar aceites no se ha estandarizado. Por ejemplo, la Conferencia Mundial del Petróleo clasifica el petróleo pesado como aquellos que tienen menos de 22.3 grados API. Para el Instituto Americano del Petróleo, el petróleo pesado se define como aquellos que tienen un índice API igual o inferior a 20 grados. [36]

### **1.8.2 Análisis SARA**

Debido a la imposibilidad de una caracterización elemental del petróleo debido a su naturaleza compleja, se ha obtenido satisfactoriamente una caracterización completa por fraccionamiento, basado en la polaridad y la solubilidad de la fracción. El análisis SARA es el método más utilizado para describir fracciones de petróleo. SARA clasifica los aceites crudos en función de su polaridad de fracción a través de una técnica cromatográfica que divide el petróleo en cuatro fracciones principales. Estas fracciones proporcionan el nombre para el análisis: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. El fraccionamiento de aceite por SARA se realiza con respecto a la polaridad de estas fracciones utilizando diferentes solventes y adsorbentes. El método SARA es reproducible y aplicable a una amplia variedad de aceites y residuos de betún, lutita y petróleo. [36]

El análisis SARA se realiza en base al método de prueba estándar para la separación de asfalto en cuatro fracciones, que fue creado por la Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (ASTM) (D-4124-97-ASTM). El objetivo principal del análisis SARA es diferenciar y cuantificar los cuatro componentes principales del petróleo crudo. La Figura 1.10 proporciona un diagrama de flujo del procedimiento de análisis SARA para diferenciar entre los diferentes componentes del petróleo crudo. Si se agrega una muestra de petróleo crudo al propano líquido, los compuestos aromáticos y saturados se solubilizarán, mientras que las resinas y el asfaltenos precipitarán. Esto ayudará a aislar las resinas y los asfaltenos. Se pueden aplicar varios métodos para diferenciar entre los aromáticos y los saturados, incluida la cromatografía de gases. [38]



**Figura 1.10.** Diagrama de flujo del análisis SARA [adaptado de 38]

## 1.9 Antecedentes

Lozano y col. (2018). Analizaron las propiedades de una serie de películas compuestas de polisacáridos, como la densidad aparente, el color, la presencia de grupos funcionales, la morfología y la estabilidad térmica, así como la correlación entre ellas y sus propiedades antimicrobianas y ópticas. Agregaron a las películas antioxidantes naturales como las antocianinas (arándano rojo, arándano morado y granada); betalaínas (betabel y pitaya); resveratrol (de uva); y timol y carvacrol (de orégano). Los antioxidantes los extrajeron e identificaron por análisis espectroscópico; y los cuantificaron utilizando el método Folin-Denis que les confirmó la presencia de antioxidantes naturales en las películas. Según el análisis SEM que realizaron, la presencia de antioxidantes naturales no influye en la morfología de la película porque las estrías y los puntos blancos que se observaron estaban relacionados con la presencia de almidón. Por otro lado, el análisis de TGA les mostró que el tipo de extracto influye en la pérdida de peso total. De acuerdo con la interpretación general de sus resultados, la adición de extractos naturales proporcionó a las películas de quitosano-almidón mejores propiedades térmicas y físicas, haciéndolas adecuadas para aplicaciones de envasado de alimentos, ya que demostraron ser no tóxicas, baratas y eficaces contra los microorganismos y la luz. [39]

Lozano y col. (2019). Aplicaron las películas de quitosano-almidón modificadas con extractos naturales para remover crudo pesado de agua de pozo, agua desionizada y agua de mar. Observaron que la capacidad de sorción tiene una correlación con la cantidad y tipo de extracto, y el pH del agua donde se encontraba el crudo. Para comprender las propiedades físicas y químicas de las películas, las analizaron considerando su densidad aparente, contenido de agua, solubilidad y grado de hinchamiento mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA), cromatografía de gases-espectroscopía de masas (GC – MS), y la determinación del área de superficie usando el método Brunauer Emmett Teller (BET). De acuerdo con los resultados que obtuvieron del SEM, TGA y método BET, indicaron que las películas de quitosano-almidón modificadas con extractos naturales se pueden aplicar en problemas ambientales como remediación de derrames de crudo. [12]

Juárez-Méndez (2019). Sintetizó y caracterizó películas de quitosano – almidón incorporando extracto de hoja y fruto de *Melicoccus Bijugatus* obtenido de la zona de Ciudad

Valles, San Luis Potosí empleando dos ácidos orgánicos como disolvente. En las pruebas previas y antimicrobianas concluyó que las películas elaboradas con ácido fórmico y ácido acético - extracto de hoja dieron mejores resultados que las películas con extracto de fruto, por lo que sugiere que pueden ser utilizadas como embalajes de alimentos, debido a que inhibieron el crecimiento de los microorganismos. [40]

Lima y col. (2019). Investigaron el rendimiento del polvo de quitosano como biosorbente de aceite de las emulsiones de petróleo crudo en agua salina utilizando sistemas discontinuos. Se estudiaron sucesivamente los efectos de la dosificación de quitosano, la concentración inicial de aceite ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) y el tiempo de contacto sobre la eficiencia de eliminación de aceite. Los experimentos los llevaron a cabo utilizando concentraciones iniciales de aceite crudo extremadamente bajas ( $20$  y  $40 \text{ mg L}^{-1}$ ) en emulsiones frescas. El quitosano que utilizaron, lo obtuvieron de la empresa brasileña Polymar y calcularon su grado de desacetilación que fue igual al 93%. [41]

Mohammad y col. (2012). Prepararon películas de mezclas de quitosano y almidón de diferente composición y estudiaron sus propiedades mecánicas. Para mejorar las propiedades de las películas de quitosano-almidón (usaron quitosano con un peso molecular entre 190-310 kDa con un grado de desacetilación 75–85%), utilizaron glicerol y aceite de mostaza de diferentes composiciones. Las películas las modificaron adicionalmente con monómero HEMA (2-hidroxietil metacrilato) usando radiación gamma. Las propiedades térmicas de las películas las caracterizaron por análisis termogravimétrico (TGA) y análisis mecánico dinámico (DMA). Observaron que la estabilidad térmica de la película de quitosano mejoró después de la modificación. La microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró una distribución uniforme de los componentes en la matriz para la película modificada, que es un indicador de la integridad estructural de la película. Los resultados que obtuvieron con el TGA y DMA sugieren que las películas modificadas podrían ser adecuadas para la aplicación de envases en alimentos o en campos biomédicos. [10]

Sokker y col. (2011). Investigaron la adsorción de petróleo crudo a una alta concentración inicial de aceite de  $0.5\text{--}30 \text{ g/L}$  de una solución acuosa usando hidrogel de poliacrilamida (PAM) a base de quitosano (grado de acetilación del 14%, peso molecular promedio de 70,000 kDa) preparado por polimerización por injerto inducida por radiación. Observaron que el hidrogel

preparado a una concentración de acrilamida al 40% a una dosis de radiación de 5 kG y tenía una alta eficiencia de eliminación de petróleo crudo, es decir, 2.3 g / g a pH 3. Por lo tanto, el hidrogel de PAM a base de quitosano ha mostrado una aplicación potencial en la adsorción de residuos oleosos del petróleo crudo, presente tanto en agua de mar como en agua pura. [42]

Bystrom y col. (2009). Utilizaron *Melicoccus bijugatus* de Punta Cana (República Dominicana) y Montgomery (Florida), los analizaron para determinar la actividad fenólica total y la eliminación de radicales libres mediante espectroscopía UV-vis, azúcares mediante cromatografía de gases y actividad antimicrobiana mediante ensayo de difusión de disco. Los fenólicos y azúcares los confirmaron con cromatografía en capa fina y Resonancia Magnética Nuclear. Pudieron observar que las actividades antimicrobianas aumentaron con el aumento de las concentraciones de extractos de pulpa, también que los fenólicos totales fueron consistentemente más altos en tejidos de semillas que en tejidos de pulpa, lo que les permitió darse cuenta de que se presentaba una mayor actividad de eliminación de radicales libres en los tejidos de las semillas en comparación con los tejidos pulpares; encontraron la presencia de azúcares como sacarosa, glucosa y fructosa, y se percataron que había una concentración mayor de sacarosa que de glucosa y fructosa, tanto en los tejidos de embriones como de pulpa. Concluyeron que las frutas de *M. bijugatus* contienen fenólicos, azúcares y otros compuestos solubles en H<sub>2</sub>O compatibles con usos terapéuticos. [43]

Bystrom y col. (2008). Analizaron los tejidos de *Melicoccus bijugatus* del cultivar Montgomery en Florida, evaluando los azúcares, usando cromatografía de gases, y para fenoles totales, usando espectroscopía UV. Obtuvieron huellas dactilares de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) de fase inversa de pulpa metanólica cruda, embriones y extractos de semillas a 280 nm. Los fenólicos se caracterizaron tanto por análisis HPLC-UV / Vis como por espectrometría de masas en tándem de ionización por electropulverización HPLC. Los principales azúcares que detectaron en los extractos de pulpa y embriones fueron sacarosa, seguidos de glucosa y fructosa. Los ácidos fenólicos se encontraron principalmente en los tejidos pulpares. Se identificaron ácidos fenólicos, flavonoides, procianidinas y catequinas en los tejidos embrionarios, y se identificaron procianidinas de mayor peso molecular en los tejidos de la cubierta de la semilla. Este estudio permitió obtener nueva información sobre la

fitoquímica y el valor potencial para la salud de los tejidos de la fruta de *M. bijugatus* de la variedad Montgomery. [44]

Bourtoom y Chinnan. (2008). Desarrollaron una película compuesta de quitosano (aproximadamente 85% de desacetilación, con un peso molecular promedio de aproximadamente 75 kDa) y almidón de arroz evaluando y optimizando los efectos combinados del nivel de mezcla de quitosano con almidón de yuca y maíz, y plastificante (glicerol, sorbitol y polietilenglicol) y las concentraciones en las propiedades de la película. Esta película compuesta tenía muy buenas propiedades mecánicas y físicas, pero propiedades de barrera al vapor de agua relativamente pobres. La resistencia al agua es una propiedad importante de las películas biodegradables o comestibles para aplicaciones como protección de alimentos donde la actividad del agua es alta, o cuando la película debe estar en contacto con el agua durante el procesamiento de los alimentos recubiertos. [45]

Bangyekan y col. (2006). Estudiaron la influencia de las concentraciones de quitosano (aproximadamente 85% de grado de desacetilación, con un peso molecular aproximado de 106 kDa, grado comercial) y glicerol en las películas de almidón de yuca producidas por moldeo y observaron que el WVP (permeabilidad al vapor de agua) disminuyó con un aumento en la concentración de quitosano y aumentó con un aumento en la concentración de glicerol. De acuerdo con los autores, este comportamiento se debió a la hidrofobicidad del quitosano. [46]

## 2. Metodología experimental

Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Síntesis I del Centro de Investigación en Petroquímica, pertenecientes al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero - Tecnológico Nacional de México, y en el Centro de Investigación de la Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo perteneciente a la Universidad Autónoma de Tamaulipas.

A continuación, se indican los materiales que se emplearon durante la síntesis y cómo se realizó la prueba de remoción de crudo utilizando las películas, así como la metodología que se siguió en las técnicas y métodos de caracterización que se llevaron a cabo.

### 2.1 Diseño experimental

La parte experimental constó de la siguiente manera:

1. Obtención del extracto de hoja de *Melicoccus Bijugatus*.
2. Síntesis de las películas de quitosano – almidón con extracto de hoja nueva y seca de *Melicoccus bijugatus* a una concentración de 0.5, 5 y 10 (% v/v).
3. Caracterización del extracto por Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectroscopia Ultravioleta - Visible (UV-Vis)
4. Estudio de las propiedades reológicas de las mezclas precursoras de quitosano – almidón.
5. Caracterización física de las películas mediante medición de espesor, medición de potencial de hidrógeno (pH), determinación de resistencia a la tensión, determinación de color mediante Software, Microscopia óptica de polarización y Cámara de Intemperismo Acelerado.
6. Caracterización fisicoquímica de las películas usando Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopía Ultravioleta – Visible (UV – Vis)
7. Realización de pruebas de remoción de crudo en agua.
8. Realización de un Análisis Reológico del crudo, así como también caracterización por Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

9. Caracterización de las películas con crudo por Gravimetría.

## 2.2 Materiales

En la tabla 2.1 se presentan los reactivos empleados en la síntesis de las películas de quitosano - almidón con extracto de *Melicoccus Bijugatus*

**Tabla 2.1. Reactivos utilizados en la síntesis de las películas de quitosano-almidón con extracto de hoja de *Melicoccus bijugatus***

Reactivo	Pureza	Marca
Quitosano 85% desacetilado peso molecular		Sigma-Aldrich
Almidón de arroz		Sigma-Aldrich
Ácido acético glacial	100%	Fermont.
Ácido fórmico	95%	Fermont.
Glicerol grado reactivo	99.7%	Fermont.
Etanol	mínima 99.7 %	Fermont
Agua destilada		Fermont
Extracto de hoja nueva y seca de <i>Melicoccus bijugatus</i>		

## 2.3 Obtención del extracto por el Método Soxhlet

Para la obtención del extracto, las hojas de *Melicoccus Bijugatus* se lavaron con agua destilada, posteriormente se colocaron en la estufa a 150°C durante una hora para secarlas, posteriormente se pulverizaron en una licuadora; una vez triturada la hoja, se pasó por un tamiz

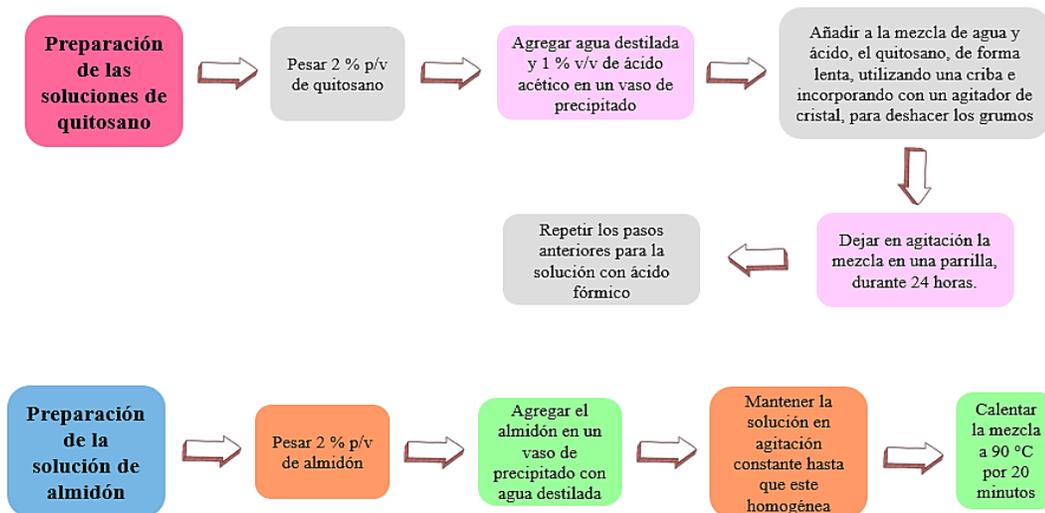
para conseguir un polvo más fino. Una vez terminando de tamizar el polvo de las hojas, se colocó en un cartucho de algodón de celulosa, dentro de la cámara del extractor soxhlet (Figura 2.1 ), se utilizó etanol como disolvente para la extracción sin rebasar las dos terceras partes del matraz, para el proceso de extracción, se consideró 10 ciclos de lavado; terminada la extracción, se filtró el extracto para eliminar las impurezas que pudiera tener, enseguida se llevó el extracto a un rotavapor para separar el etanol y que en el matraz permaneciera el extracto seco y se colocó la cantidad necesaria de etanol para que se disolviera y así poder agregarlo a las películas.



**Figura 2.1.** Dispositivo de extracción Soxhlet

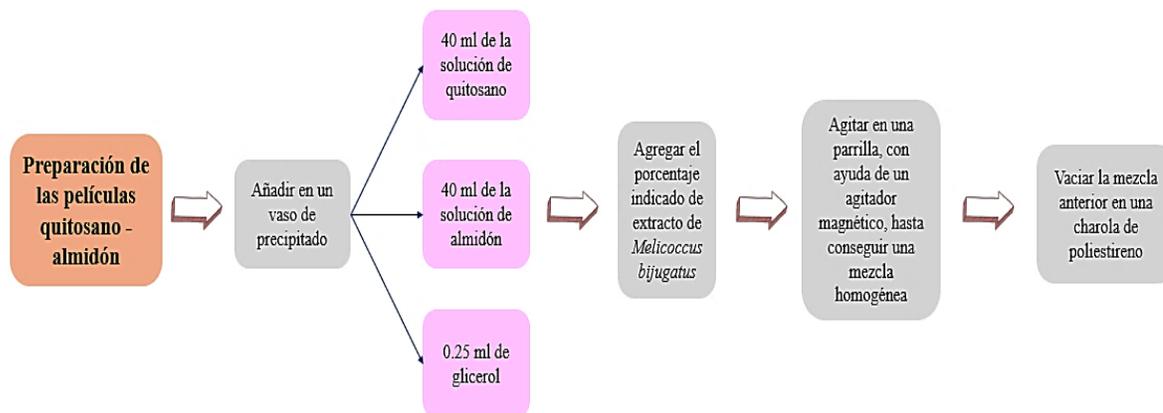
#### **2.4 Procedimiento de preparación películas quitosano – almidón**

Para la síntesis de las películas, primeramente, fue necesario preparar las soluciones de almidón y quitosano (Figura 2.2).



**Figura 2.2.** Preparación de las mezclas de quitosano y almidón

La figura 2.3 muestra el proceso de preparación que se llevará a cabo para la formación de las películas de quitosano – almidón.



**Figura 2.3.** Formación de las películas de quitosano – almidón

El procedimiento se hizo por cuádruple para tres porcentajes de extracto, 0.5, 5 y 10%, en total se realizarán 27 películas con ácido fórmico y 27 con ácido acético. Para hacer el blanco se utilizarán 40 ml de quitosano, 40 ml de almidón de arroz y 0.25 ml de glicerol. La charola de poliestireno expandible termo espumado en donde se colocará la mezcla de las películas cuenta con las siguientes medidas: 22 cm x 9.7 cm x 2 cm.

Las mezclas en las charolas se dejaron en reposo en una superficie plana y se mantuvieron en un ambiente seco y a una temperatura de 22 °C, hasta que secaron por completo y se apreció la formación de películas uniformes.

En la Tabla 2.2 se muestra la nomenclatura de las películas de quitosano – almidón con extracto de *Melicoccus bijugatus*.

**Tabla 2.2. Nomenclatura de las películas en el Diseño de Experimentos**

<b>Diseño de Experimentos</b>									
<b>Contenido (%v/v)</b>									
<b>Nombre</b>	<b>C</b>	<b>S</b>	<b>G</b>	<b>E</b>	<b>Nombre</b>	<b>C</b>	<b>S</b>	<b>G</b>	<b>E</b>
<b>CSA</b>	49.9	49.9	0.2	0	<b>CSF</b>	49.9	49.9	0.2	0
<b>CSAE</b>	49.65	49.65	0.2	0.5	<b>CSFE</b>	49.65	49.65	0.2	0.5
<b>CSAE</b>	47.4	47.4	0.2	5	<b>CSFE</b>	47.4	47.4	0.2	5
<b>CSAE</b>	44.9	44.9	0.2	10	<b>CSFE</b>	44.9	44.9	0.2	10

C = Quitosano, S = Almidón, G = Glicerol, E = Extracto, CSA = Blanco de quitosano – almidón – ácido acético, CSAE = quitosano – almidón – ácido acético con extracto, CSF = Blanco de quitosano – almidón – ácido fórmico, CSFE = quitosano – almidón – ácido fórmico con extracto.

Para cada lote de películas elaboradas se identificó con I, II y III para señalar las películas realizadas con extracto de hoja seca y nueva. Los números I y III corresponden a extractos de hoja nueva, donde la diferencia entre uno y otro radica que para el extracto I las hojas no fueron limpiadas previamente y tampoco fueron molidas y tamizadas previo al proceso de Extracción Soxhlet. El extracto II corresponde a la hoja seca. Además, que durante el proceso de secado para las películas del lote I, los platos que contenían la mezcla de cada una de ellas, se envolvieron con papel aluminio, lo que provocó un retraso con el secado, ya que, al estar tapados completamente, no contaron con la adecuada ventilación, esto sugiere que al interferir con el

correcto secado se vio afectado su aspecto. Para las películas del lote II y III se les colocó papel estraza.

## 2.5 Prueba de remoción de crudo

El experimento de eliminación se llevó a cabo utilizando una cantidad de agua conocida (80 ml) y petróleo crudo (0.125 g aproximadamente). Después, se colocaron muestras de película cuadrangular con una medida de 2 x 2 cm sobre la superficie de la mezcla de aceite / agua. El tiempo de contacto entre las muestras de película y la mezcla de agua / aceite será de 15 min. Las muestras de película se pesaron antes y después del proceso de eliminación de crudo. Esta operación se repitió tres veces para cada película. Para calcular la capacidad de sorción para cada caso, se usará la Ecuación (2.1). [12]

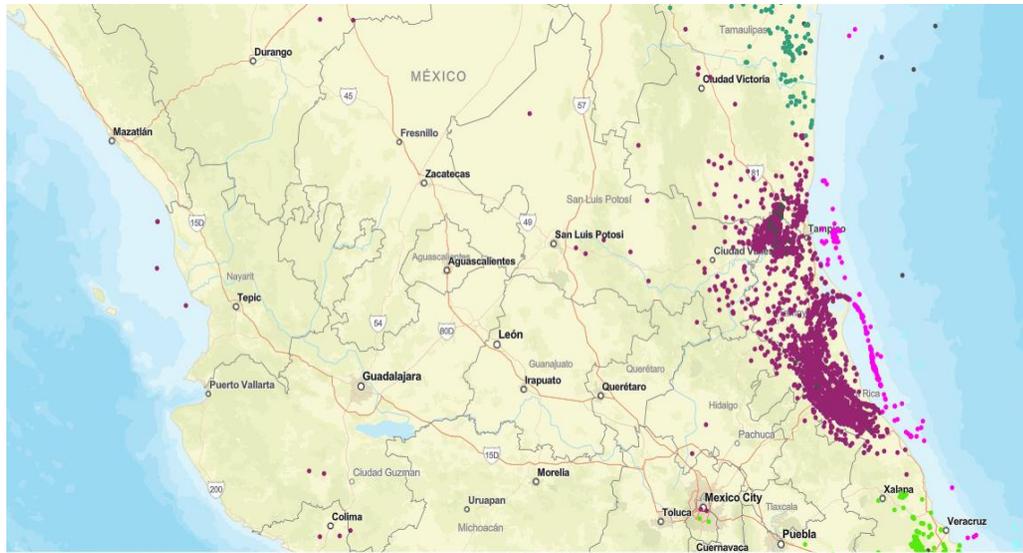
$$q_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde:  $q_t$  = Capacidad de sorción en un momento dado, g / g

$m_t$  = Masa del material impregnado (peso de la película y el hidrocarburo), g

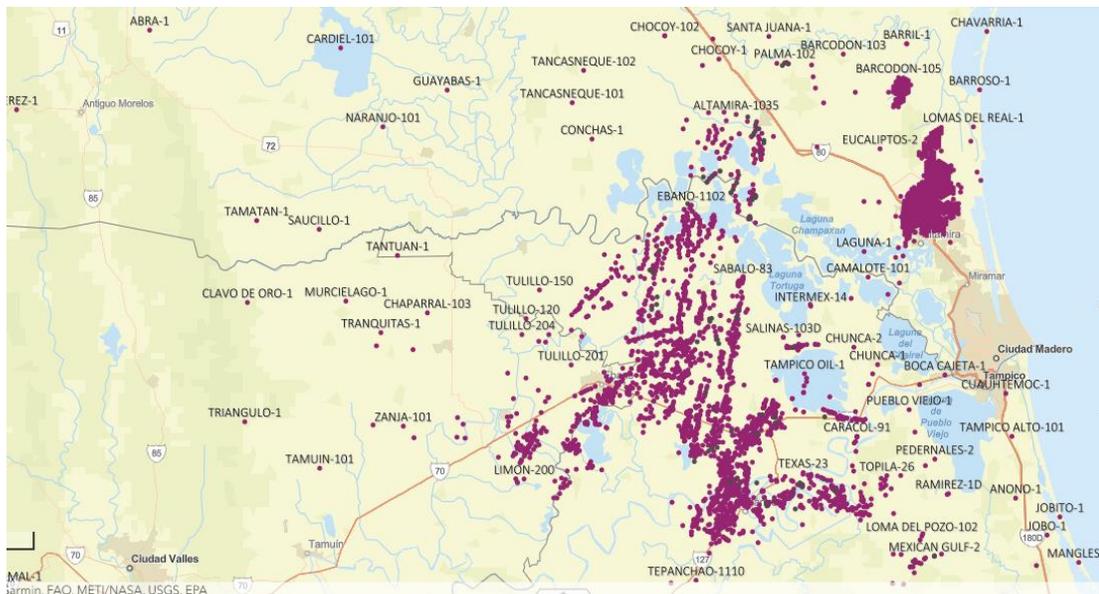
$m_0$  = Masa del material (peso de la película), g

Para la realización de esta prueba se utilizó Crudo Ébano, proveniente de los principales campos de producción de la zona Tampico-Misantla, en la figura 2.4 se puede apreciar la ubicación de la zona donde se encuentra localizada.



**Figura 2.4.** Localización de la zona de producción Tampico – Misantla [47]

En la figura 2.5 se puede apreciar la ubicación de Campo Ébano dentro de la zona Tampico– Misantla [48].



**Figura 2.5.** Ubicación campo de producción Ébano en la zona Tampico – Misantla

Este crudo fue caracterizado previamente en el trabajo de Pérez-Sánchez (2021) [35], sus características están presentadas en la Tabla 2.3. De acuerdo con los resultados el crudo se clasificó de tipo mediano.

**Tabla 2.3. Características Crudo Ébano [35]**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
<b>Composición SARA (%)</b>	<i>Saturados:</i> 11.54
	<i>Aromáticos:</i> 50.20
	<i>Resinas:</i> 21.57
	<i>Asfaltenos:</i> 16.68
<b>Densidad</b>	0.9573
<b>°API</b>	16.16
<b>Metales detectados</b>	S, Al

## 2.6 Propiedades físicas: Contenido de agua, Masa soluble y Grado de hinchamiento

Para la evaluación de las propiedades físicas, se siguió el procedimiento mostrado en la figura 2.6 en donde se realizó por triplicado para cada película. Los porcentajes de Contenido de agua, Masa soluble y Grado de hinchamiento se calcularon con las Ecuaciones 2.2 a la 2.4.

$$\% \textit{Contenido de agua} = \left( \frac{M_1 - M_2}{M_1} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde:

**M<sub>1</sub>** = Masa inicial [g]

**M<sub>2</sub>** = Masa seca inicial [g]

$$\% \textit{Masa soluble} = \left( \frac{M_2 - M_4}{M_2} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde:

$M_2$  = Masa seca inicial [g]

$M_4$  = Masa seca final [g]

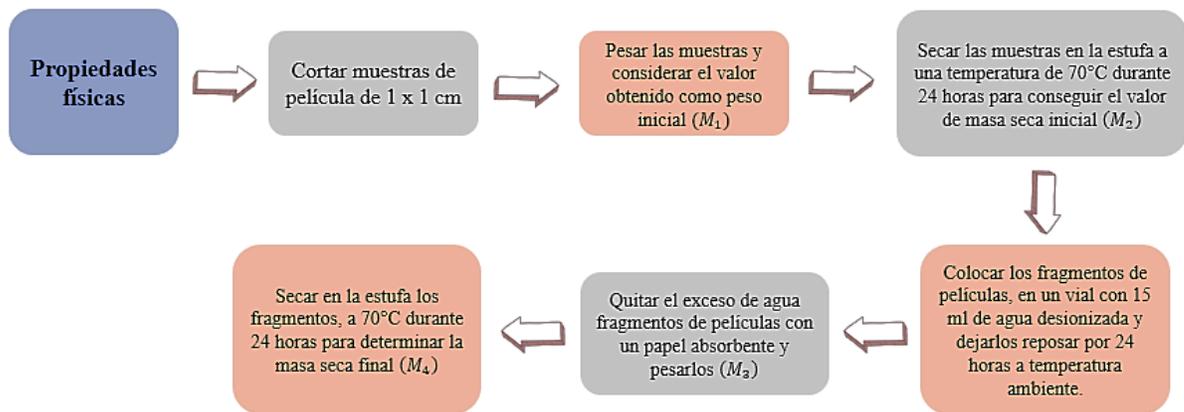
$$\% \text{ Grado de hinchamiento} = \left( \frac{M_3 - M_2}{M_2} \right) \times 100$$

Ecuación 2.4

Donde:

$M_3$  = Masa de las muestras después del secado con un papel absorbente [g]

$M_2$  = Masa seca inicial [g]

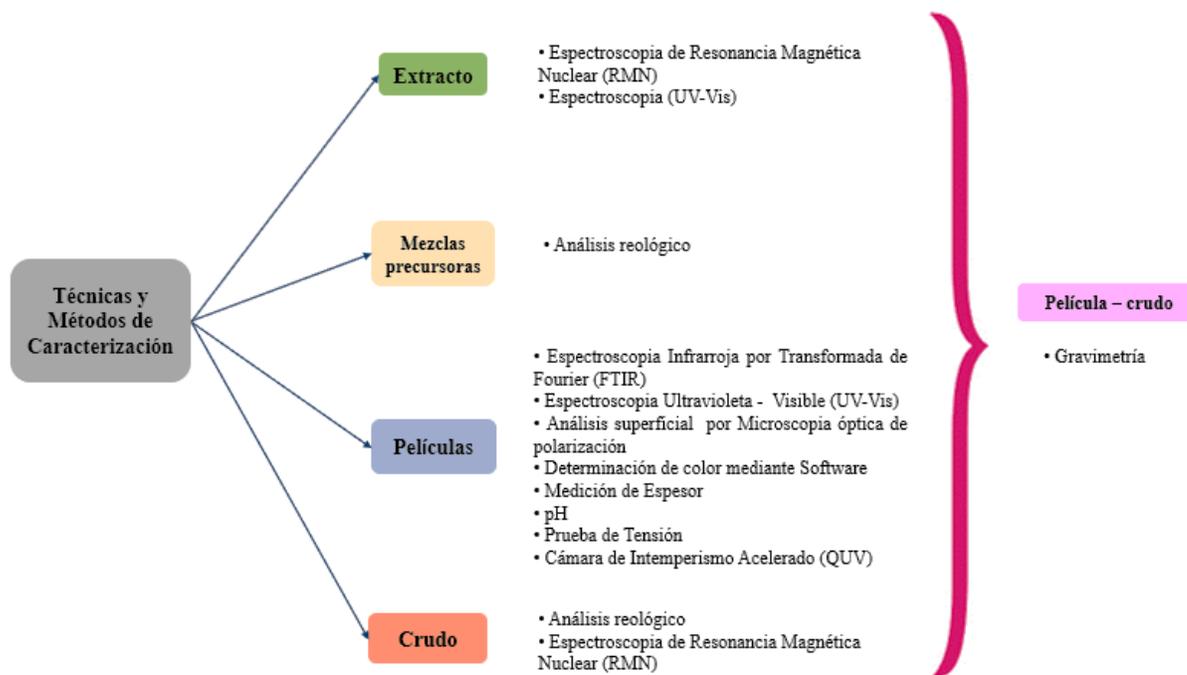


**Figura 2.6.** Procedimiento para la determinación de las Propiedades físicas

## 2.7 Métodos de Caracterización

El análisis de las propiedades y características de las películas quitosano – almidón con extracto de hoja de *Melicoccus Bijugatus* se llevará a cabo mediante el uso de los métodos de caracterización tales como: medición de espesor, potencial de hidrógeno (pH), prueba de tensión, Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Ultravioleta – Visible (UV - Vis), (GC/MS), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Cámara de Intemperización Acelerado (QUV), Análisis superficial por Microscopia óptica de polarización, y Análisis Reológico.

En la figura 2.7 se muestran las Técnicas y Métodos de caracterización que se emplearán para el análisis del extracto de *Melicoccus bijugatus*, las mezclas precursoras, las películas, el crudo y las películas con crudo.



**Figura 2.7.** Técnicas y Métodos de Caracterización para el análisis del extracto, las mezclas precursoras, las películas, el crudo y las películas con crudo

El Análisis reológico, la evaluación de las Propiedades mecánicas, el Análisis superficial por Microscopia óptica de polarización y el uso de la Cámara de Intemperismo Acelerado (QUV) se llevaron a cabo en el Centro de Investigación de la Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo perteneciente a la Universidad Autónoma de Tamaulipas; el resto se realizaron en el Centro de Investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

### 2.7.1 Análisis Reológico

La ciencia de la deformación y el flujo se llama reología y es de fundamental importancia en las aplicaciones industriales. En el sentido tradicional, la reología interesa más al ingeniero o al físico. Después de todo, es el ingeniero quien diseña el equipo que convierte los polímeros, generalmente en estado fundido, en objetos útiles. Sin embargo, es el químico quien diseña las moléculas de las necesidades del ingeniero.

Hacer que un polímero se deforme o fluya requiere la aplicación de una fuerza. Si se aplica una fuerza, la retira rápidamente, las moléculas de polímero tienden a volver a su configuración anterior, sin perturbaciones, un proceso llamado relajación. En otras palabras, el líquido amorfo presenta una cierta calidad elástica. Esta elasticidad se debe a que las moléculas se rompieron de lo que era una disposición termodinámicamente favorable. Si la fuerza se aplica de manera gradual y constante, las moléculas comienzan a fluir de manera irreversible. Esta combinación de propiedades (elasticidad y flujo viscoso) es la razón por la que los polímeros se denominan materiales viscoelásticos.

El comportamiento newtoniano es común en el flujo de polímeros. Un tipo se produce cuando se debe superar una resistencia inicial al flujo, pero una vez que comienza el flujo, sigue el comportamiento newtoniano. Dicho líquido se denomina fluido newtoniano de Bingham (llamado así por Eugene Cook Bingham, quien desarrolló gran parte de la teoría moderna de la reología) y se define por donde  $T_c$  es el esfuerzo cortante crítico, o esfuerzo umbral, necesario para iniciar el flujo.

Otras desviaciones, que no son newtonianas, ocurren cuando el esfuerzo cortante no aumenta en proporción directa a la velocidad de corte. La desviación puede ser en la dirección de adelgazamiento (también llamado pseudoplástico) o engrosamiento (dilatante). [49]

Las propiedades reológicas de los sistemas poliméricos son de fundamental importancia tanto para los estudios científicos como para las aplicaciones industriales, ya que están estrechamente relacionadas con la viscoelasticidad, la evolución de la morfología, las reacciones químicas y las propiedades de procesamiento de los sistemas poliméricos, incluidos los polímeros puros, las soluciones de polímeros o las mezclas de polímeros. [9]

La viscosidad se define como la resistencia al flujo de un material y su determinación en el caso de soluciones poliméricas empleadas en la obtención de películas delgadas, es útil para establecer su comportamiento al momento de formar la película, así como su efecto en las propiedades finales del material, dado que la homogeneidad de la mezcla y su fluidez repercuten en propiedades como el espesor y características superficiales, entre otros [50].

Para este trabajo, la viscosidad de las mezclas precursoras se analizó con un Reómetro rotacional a una velocidad de corte ( $\gamma$ ) de 50 1/s, recomendado para este tipo de mezclas. El intervalo de temperaturas que se implementó fue de 20, 30, 35, 40 y 45 °C.

### **2.7.2 Medición de espesor**

Para llevar a cabo la medición de espesor de las películas se utilizó un micrómetro manual modelo 264105 marca OBI con un rango de medición de 0 – 25 mm. En cada muestra se medirá el espesor en 5 diferentes puntos: central, superior, inferior y extremos laterales, el valor promedio de estos cinco puntos se consideró como el espesor de las películas.

### **2.7.3 Propiedades mecánicas**

El ensayo de tensión mide la resistencia de un material a una fuerza estática o gradualmente aplicada.

En muchos materiales dúctiles, la deformación no se mantiene uniforme. En cierto momento, la región se deforma más que otras y ocurre una reducción local de importancia en la sección recta (Figura 2.8). Esta región localmente deformada se conoce como zona de estricción o encuellamiento. La resistencia a la tensión (esfuerzo normal) es el esfuerzo al cual se inicia este encuellamiento o estricción en materiales dúctiles [51]. En la figura 2.9 se muestra la manera en que se colocó la película para la realización de la prueba.



**Figura 2.8.** Deformación localizada durante el ensayo de tensión de un material dúctil produciendo una región de encuellamiento [51]



**Figura 2.9.** Ejemplo de la realización de la prueba de tensión a una de las películas

Por otro lado, el módulo de elasticidad o módulo de Young, es una medida de la rigidez del material, permite calcular la deformación de un material al aplicársele una fuerza. [51]

El análisis mecánico consistió en aplicar una carga axial sobre el eje longitudinal de cada una de las películas con lo que se obtendrá información del esfuerzo unitario representado como esfuerzo máximo hasta la fractura de las películas. Esta prueba permitió estudiar la rigidez/fragilidad de los especímenes. El procedimiento consistió en obtener probetas de sección transversal rectangular de entre 5 y 6 cm por 1 y 3 cm aproximadamente, de acuerdo con la cantidad disponible de las películas. La prueba se realizó en donde los puntos de sujeción se aseguraron con resina y la medición de la carga aplicada se determinó con un dinamómetro digital.

Para esta técnica se calcularon la Deformación total (Ecuación 2.5), el Módulo de elasticidad (Ecuación 2.6) y el Esfuerzo normal (Ecuación 2.7) que presentaron las películas.

$$\text{Deformación total } (\delta) = L_f - L_i \quad \text{Ecuación (2.5)}$$

Donde:  $L_f$  = Longitud final de la película [m]  
 $L_i$  = Longitud inicial de la película [m]

$$\text{Módulo de elasticidad } (E) = \frac{P \cdot L}{A \cdot \delta} \quad \left[ \frac{N}{m^2} \right] \quad \text{Ecuación (2.6)}$$

Donde: P = Carga aplicada [N]  
L = Longitud inicial del elemento [m]  
A = Área de la sección transversal = (espesor · ancho) [m<sup>2</sup>]

$$\text{Esfuerzo normal } (\sigma) = \frac{P}{A} \quad \left[ \frac{N}{m^2} \right] \quad \text{Ecuación (2.7)}$$

#### **2.7.4 Medición de potencial de Hidrógeno (pH)**

Para conocer el pH de las películas una vez que se encontraron secas, se utilizó el potenciómetro modelo 2 Star pH Bench Top marca Thermo Scientific.

Para realizar la medición, se cortó una pequeña muestra (aproximadamente de 1 x 1 cm) de cada película, adicionando 5 mL de agua destilada a temperatura ambiente previamente hervida, sumergiendo el electrodo en la muestra [40].

#### **2.7.5 Determinación de color mediante Software**

Para evaluar la coloración de las películas se utilizó el software analizador Image Color Summarizer. Se obtendrán valores RGB de cada película con fotos tomadas cuando éstas se encuentren secas, para ello será necesario colocarlas sobre un fondo blanco a una distancia aproximada de 20 cm entre la película y la cámara. Posteriormente las imágenes obtenidas serán guardadas en una computadora para poder realizar el análisis correspondiente. [40]

#### **2.7.6 Análisis superficial por Microscopia óptica de polarización**

Con este análisis se pudo observar con mayor detalle la superficie de las películas empleando el microscopio de polarización, y el software Motic Images Plus. Las muestras fueron analizadas directamente y para cada película se llevará a cabo un barrido superficial en 4x o 10x, modificando las condiciones de iluminación.

#### **2.7.7 Cámara de Intemperismo Acelerado (QUV)**

Las pruebas de intemperismo acelerado se llevan a cabo en cámaras de intemperismo que imitan las condiciones ambientales naturales y los efectos duros de la exposición prolongada al aire libre. El método se llevó a cabo exponiendo muestras compuestas a radiación UV, y

humedad y temperatura controladas. La prueba de intemperismo acelerado es un método alternativo mucho más rápido y conveniente a los procesos de intemperismo natural y, además, es un método reproducible. [52]

En este trabajo se utilizó una cámara de envejecimiento marca QLab modelo QUV Spray que cuenta con lámparas de fluorescencia UVA-340, en la que el número 340 se refiere a la longitud de onda de la emisión ultravioleta y que corresponde a parte de la radiación solar que mayormente se recibe en la superficie terrestre como luz de día. En este instrumento, la humedad relativa (HR) se alcanza por medio del esparcido de agua y su condensación, llevando la prueba al 100% de HR. En la tabla 2.4 se muestran las condiciones de operación empleadas de la norma ASTM G154 para este estudio.

**Tabla 2.4. Condiciones de operación para la realización de la prueba de intemperismo acelerado de acuerdo con la norma ASTM G154**

Ciclo	Lámpara	Irradiancia (W/m <sup>2</sup> /nm)	Longitud de onda (nm)	Ciclo de exposición
1	UVA-340	0.89	340	8 h UV a 60 °C
				4 h Condensación a 50 °C

### 2.7.8 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La técnica espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) representa una de las técnicas analíticas más importantes en la determinación estructural de compuestos químicos.

Se fundamenta en las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos, en base a la interacción del momento magnético nuclear con un campo magnético externo, que conduce a la generación de diferentes niveles energéticos. La respuesta a la transición entre estos niveles por la absorción de energía de radiofrecuencia por parte de los núcleos atómicos puede ser detectada, amplificada y registrada en lo que sería una línea espectral o señal de resonancia. De esta forma

se generan los espectros de RMN para compuestos con núcleos de momento magnético distinto de cero, entre los que se encuentran el protón ( $^1\text{H}$ ), y otros como  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ , etc. Para un mismo tipo de núcleo, las frecuencias de resonancia son distintas ya que los entornos químicos son diferentes, de aquí se define el desplazamiento químico ( $\delta$ ). La información molecular se obtiene de una variedad de espectros obtenidos de los diferentes tipos de experimentos de RMN. [53]

Se utilizó el  $^1\text{H}$  RMN para el extracto de hoja de *Melicoccus Bijugatus* se llevó a cabo a 25 °C utilizando un spinner de plástico en el equipo RMN Bruker AVANCE III HD de 400 MHz. Se colocaron 15 mg de muestra disuelta en 0.55 mL de cloroformo deuterado ( $\text{CCl}_3\text{D}$ ) como disolvente, en un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro y 7 pulgadas de longitud.

### **2.7.9 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

La composición química y las interacciones entre los grupos funcionales en una mezcla de polímeros se pueden obtener directamente mediante el uso de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La técnica se ha hecho más versátil como herramienta de caracterización combinándola con microscopía para proporcionar un análisis más profundo de la estructura local y la dinámica de las mezclas en diferentes condiciones ambientales. La medición de los espectros FTIR a partir de muestras poliméricas es relativamente rápida y directa; de hecho, la técnica proporciona mediciones de alta precisión, precisas y reproducibles que son aceptadas para la mayoría de los propósitos industriales y de investigación. [9]

Para identificar los grupos funcionales presentes en las películas se utilizó un Espectrofotómetro FTIR modelo Spectrum One marca Perkin Elmer. El método que será usado es el de reflectancia total atenuada (ATR), con celda de diamante y una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  en un intervalo de  $4000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  en escaneos de 12 puntos.

### 2.7.10 Espectroscopía Ultravioleta – Visible (UV-vis)

La espectroscopia ultravioleta visible estudia la absorción de radiación ultravioleta–visible por una molécula. Al hacer incidir radiación UV Visible de energía adecuada, las moléculas pasan del estado fundamental a un estado de mayor energía (excitado). Si la energía de la radiación coincide con la diferencia de energía entre el último estado ocupado y el primer estado vacío se produce la transición de un electrón a un estado de energía superior. [54]

Se cortó una muestra en forma rectangular de 7 x 40 mm aproximadamente, se introducirá en la celda de cuarzo del espectrofotómetro UV-Vis marca GBC modelo Cintra 303. Se utilizará la celda con aire como referencia. Los espectros de cada película se obtuvieron en un rango de longitud de onda de 200 – 800 nm, se consideraron los valores de 280 nm que es la absorción de luz UV y a 400 nm la absorción de luz visible, debido a que es la longitud de onda donde la luz UV tiene su máxima absorción. Los resultados se obtuvieron en porcentaje de transmitancia (%T). Las pruebas se realizaron por triplicado para cada muestra considerando el valor promedio para los resultados [40].

Los valores de transparencia a 600 nm ( $T_{600}$ ) se obtendrán utilizando la ecuación 2.8.

$$T_{600} = \frac{-\log \%T}{b} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Dónde:

%T = Porcentaje de transmitancia.

b= Espesor de la película, mm.

Los valores de opacidad (O) se obtendrán utilizando el valor promedio de la absorbancia a 500 nm y el espesor promedio con la ecuación 2.9.

$$O = A_{500} \times b \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Dónde:

$A_{500}$ = Absorbancia a 500 nm

b= Espesor de la película, mm.

### 3. Resultados y discusión

Para la elaboración de las películas de quitosano-almidón con extracto de hoja de *Melicoccus bijugatus*, una vez que se obtuvieron los extractos con el equipo de extracción Soxhlet, se caracterizaron mediante Espectroscopía Ultravioleta – Visible (UV-vis) y Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

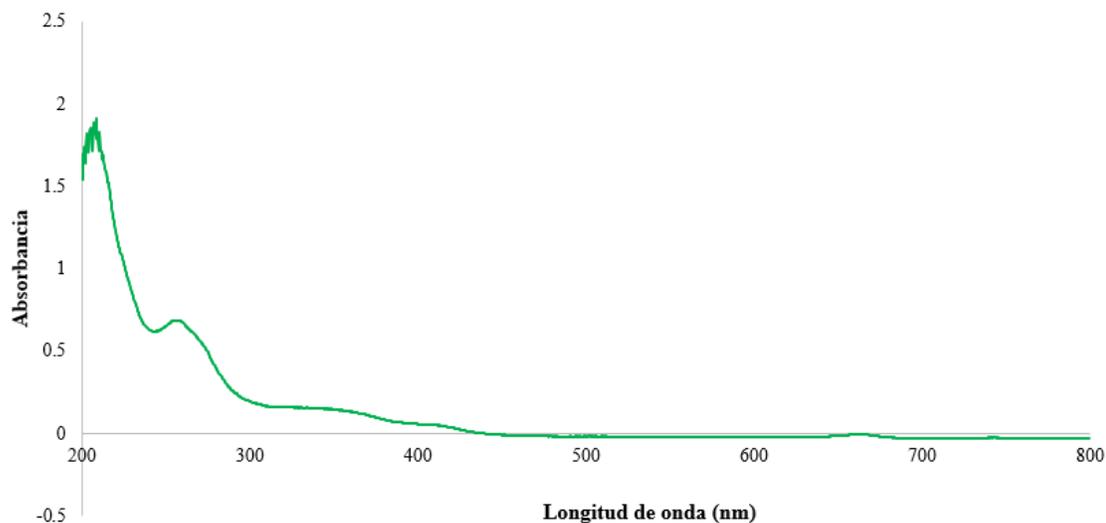
#### 3.1 Espectroscopía Ultravioleta – Visible (UV-vis)

En las figuras 3.1 y 3.2 muestran los espectros de hoja nueva-I, y hoja seca-II y hoja nueva-III de *Melicoccus bijugatus*, respectivamente, que fueron obtenidos. Para dar una explicación de los espectros se consideró el trabajo de Vejar y col. (2016) donde a través de la extracción de cáscara de *Melicoccus bijugatus* con etanol, obtuvieron un colorante para telas, el cual posteriormente analizaron con un espectrofotómetro UV. Ellos explican que los metabolitos presentes en el extracto alcohólico fueron glicósidos cardiotónicos, glicósidos saponínicos, glicósidos flavonoides, taninos y sesquiterpenlactonas. Observaron que los rangos de absorbancia de los metabolitos van desde 205 hasta 550 nm, los glicósidos cardiotónicos absorben entre 215-220 nm, los glicósidos flavonoides entre 240-284 nm, los glicósidos saponínicos en 231 nm, los taninos entre 270-290 nm y las sesquiterpenlactonas entre 205-230 nm.

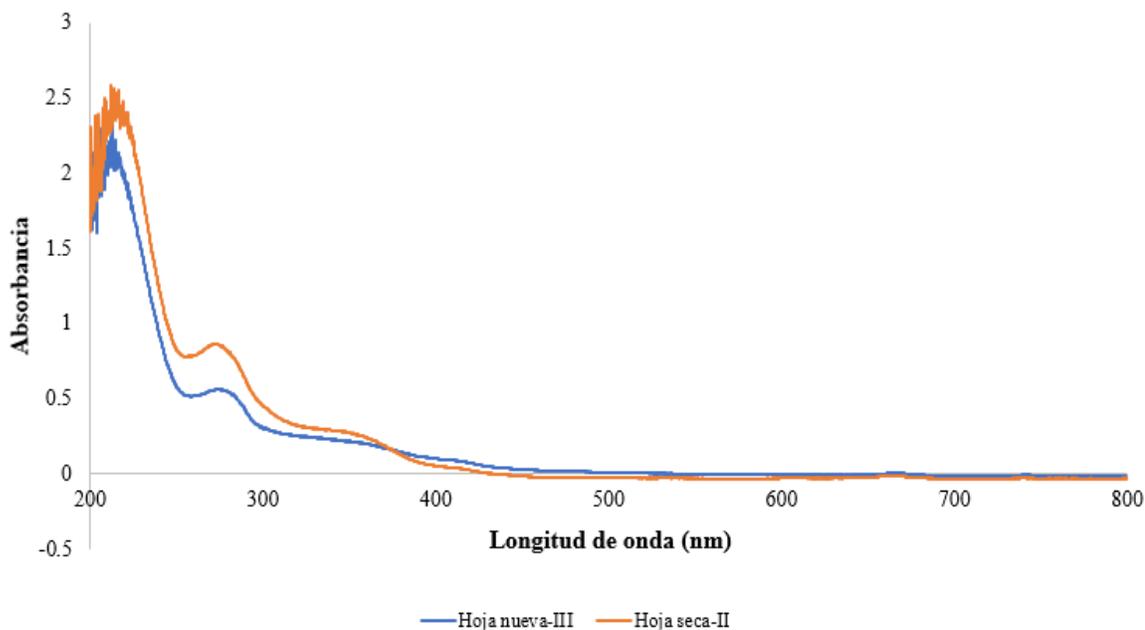
Los glicósidos flavonoides son compuestos fenólicos que contribuyen a la pigmentación de muchas partes de la planta, por ejemplo, en el caso de las antocianinas son las responsables del color rojo, naranja, azul, púrpura o violeta presente en las cáscaras de las frutas y hortalizas. Por otro lado, cuando los fenoles son oxidados, dan lugar a las quinonas responsables de una coloración pardo. [55]

Mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficacia o HPLC, se han identificado la presencia de flavonoides y mediante UV-Vis se han localizado en un rango de 230, 285 nm [44]. También se ha reportado la presencia de ácido cítrico a 220 nm aproximadamente [89] y se ha determinado al éster de azúcar del ácido p-cumárico a 314 nm [44]

La absorbancia UV-Vis de extractos de material vegetal permite la identificación de flavonoides y otros compuestos polifenólicos en extractos preparados utilizando diferentes medios. Los flavonoides tienen un máximo de absorción alrededor de 240–290 nm, que se ve afectado por la conjugación de la estructura del anillo y su patrón de sustitución. [90]



**Figura 3.1.** Espectro UV-vis de hoja nueva-I de *Melicoccus bijugatus*

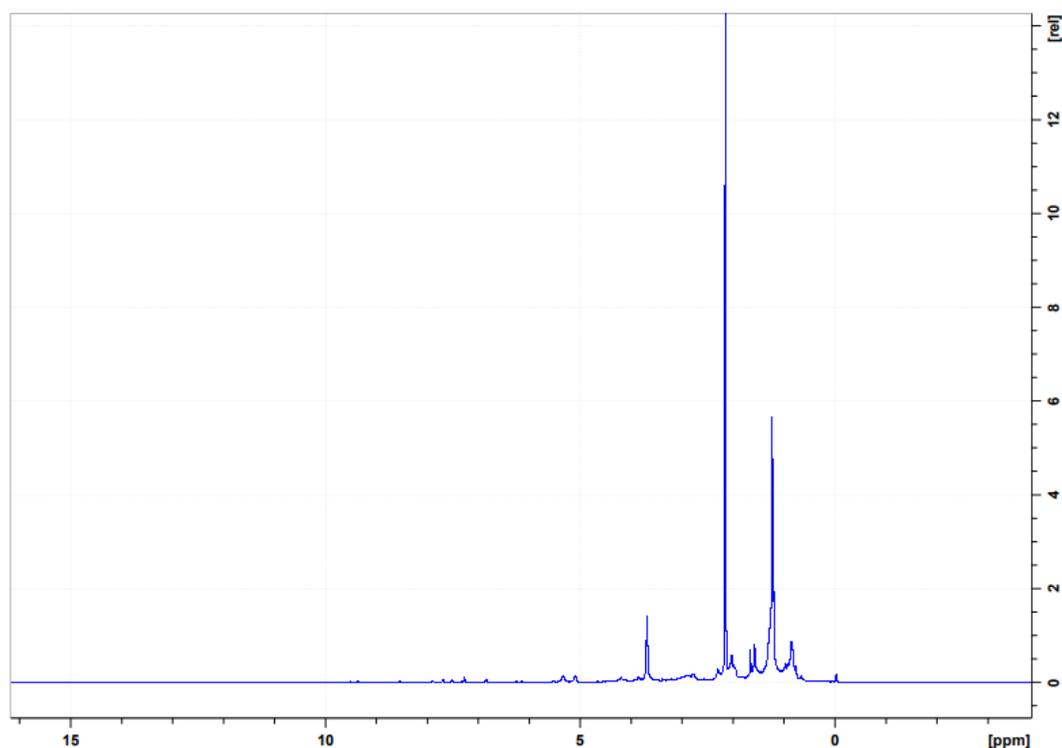


**Figura 3.2.** Espectro UV-vis de hoja seca-II y hoja nueva-III de *Melicoccus bijugatus*

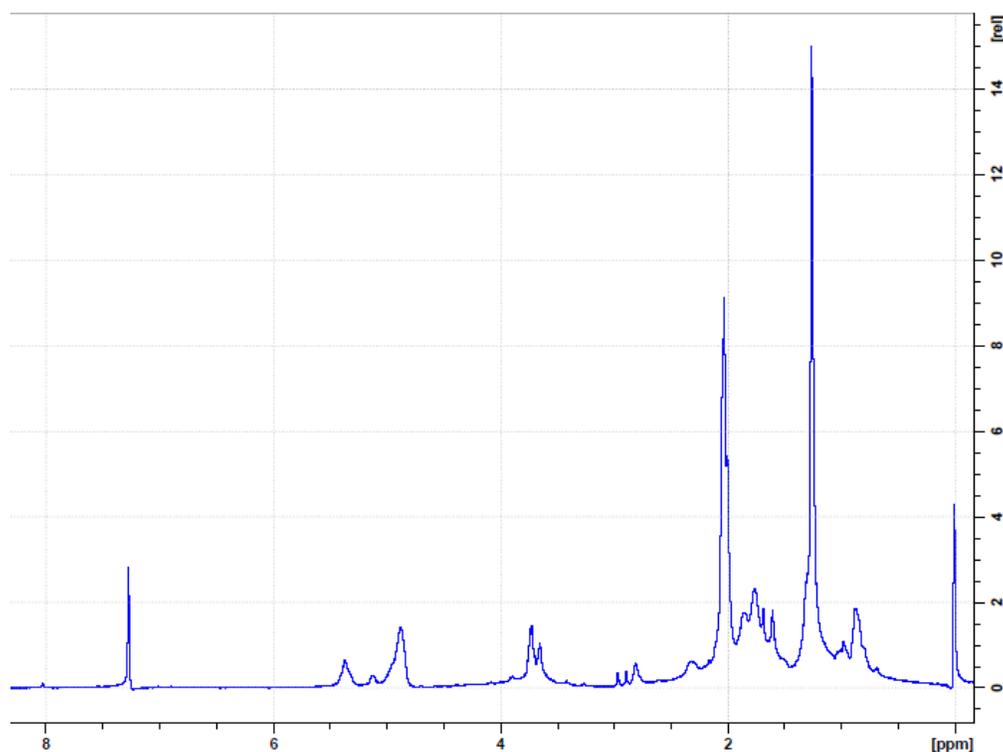
### 3.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Para este método de caracterización, se analizaron los extractos de hoja nueva y hoja seca de *Melicoccus bijugatus*, así como también del crudo utilizado para llevar a cabo las pruebas de remoción de crudo.

En las figuras 3.3 y 3.4 se muestran los espectros obtenidos de hoja nueva-I y hoja nueva-III, respectivamente, donde en el rango de desplazamiento químico de 3.5 a 4.5 ppm, indica la presencia azúcares, y los picos por debajo de 3 ppm, muestran la existencia de ácidos orgánicos y aminoácidos. Por otra parte, los picos alrededor de 6.5 a 8.0 ppm, confirman la presencia de compuestos fenólicos. [43] La señal del cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) se encuentra 7.26 ppm aproximadamente [56]



**Figura 3.3.** Espectro  $^1\text{H}$  RMN de extracto de hoja nueva-I de *Melicoccus bijugatus*



**Figura 3.4.** Espectro  $^1\text{H}$  RMN de extracto de hoja nueva-III de *Melicoccus bijugatus*

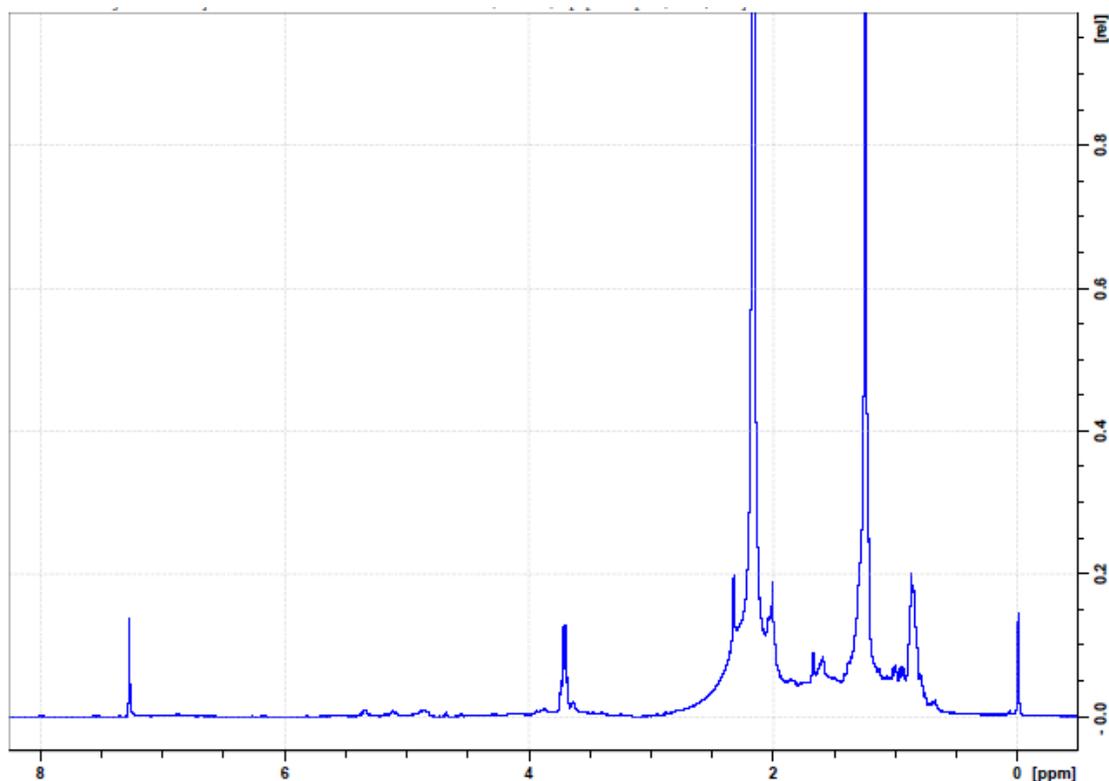
La figura 3.5 muestra el espectro de hoja seca, el cual es muy parecido al espectro de hoja nueva, a excepción de que las señales que más sobresalen son en el rango de 3 ppm, aproximadamente, hacia abajo; y en la región entre 4 y 8 ppm, las señales no son tan pronunciadas.

En base a las investigaciones relacionadas al estudio de extractos obtenidos del *Melicoccus bijugatus* se ha reportado la presencia de un derivado de azúcar p-cumárico, el cual se ha identificado como un compuesto fenólico en los extractos de este fruto [43]; también se han informado la presencia de ácido cítrico [43], y azúcares, como son la sacarosa, glucosa y la fructosa [44]

El ácido cítrico se ha reportado en el rango de 2.74, 2.59 ppm [91], la sacarosa (4.22-4.18 ppm), glucosa (5.24-5.20 ppm) y la fructosa (4.11-4.08 ppm) [92]

Se ha informado de la presencia de los componentes predominantes en la hoja de guaya los cuales fueron el ácido acético, el D-limoneno, 1,1-dietoxi-2-metilpropano, 1,1-dietoxi-3-metilbutano [11]

Se encuentran reportadas algunas señales a 5.39, 4.69, 2.1, 1.97-1.95, 1.72-1.71, 1.64-1.60, 1.58-1.51 y 1.47 ppm indican la presencia de D-limoneno [93].

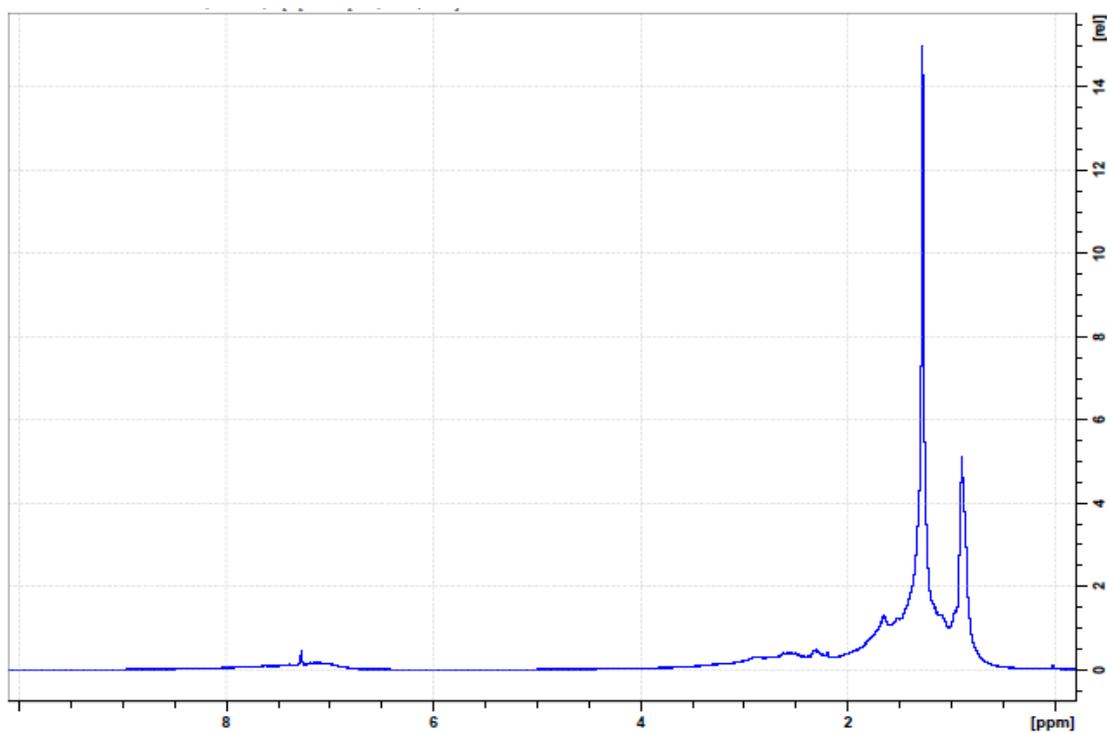


**Figura 3.5.** Espectro  $^1\text{H}$  RMN de extracto de hoja seca de *Melicoccus bijugatus*

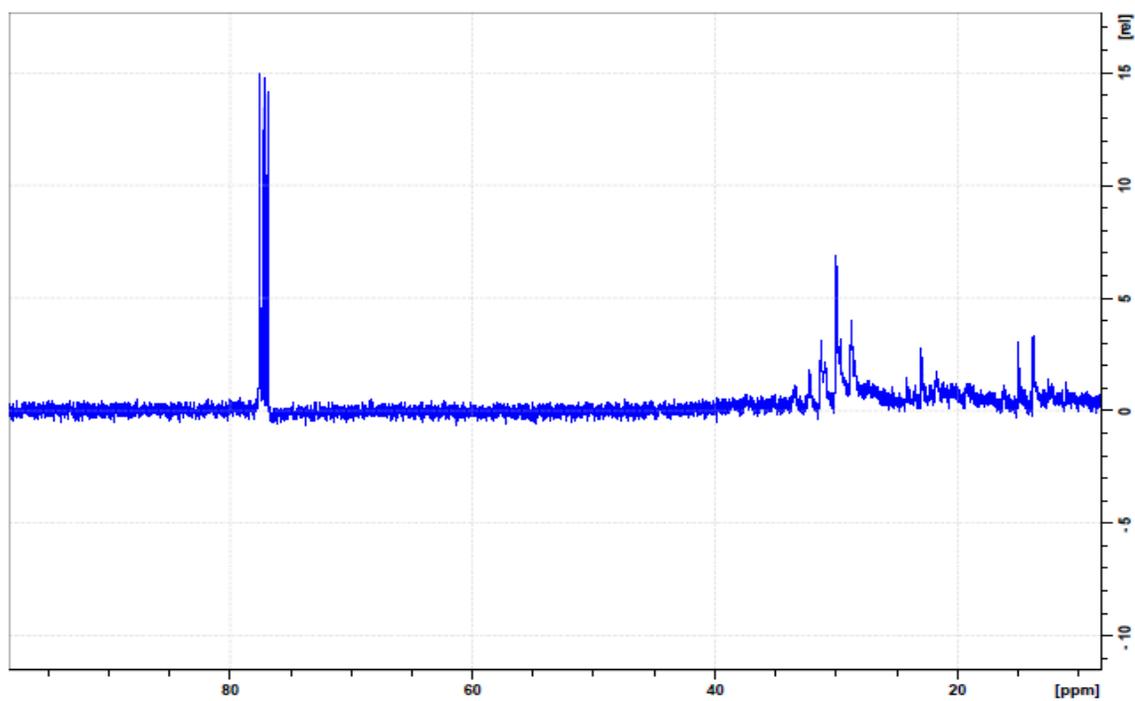
También se obtuvieron espectros de  $^1\text{H}$  (figura 3.6) y  $^{13}\text{C}$  (figura 3.7) del crudo que se utilizó para la realización de las pruebas de remoción.

Sánchez y col. (2012). Caracterizaron cinco tipos de crudo con gravedad API diferentes mediante Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) en donde presentan espectros similares a los obtenidos en este trabajo. [57]

En el espectro de  $^1\text{H}$ , la región aromática se encuentra en el rango de 6 a 9 ppm, mientras que la región alifática está entre de 0,5 a 5 ppm. En el caso del espectro de  $^{13}\text{C}$ , la región alifática corresponde al rango de 10 a 60 ppm, y la parte de 110 a 160 ppm se localiza la región aromática. [57]. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ , la señal a 77.0 ppm corresponde al ( $\text{CDCl}_3$ ). [56]



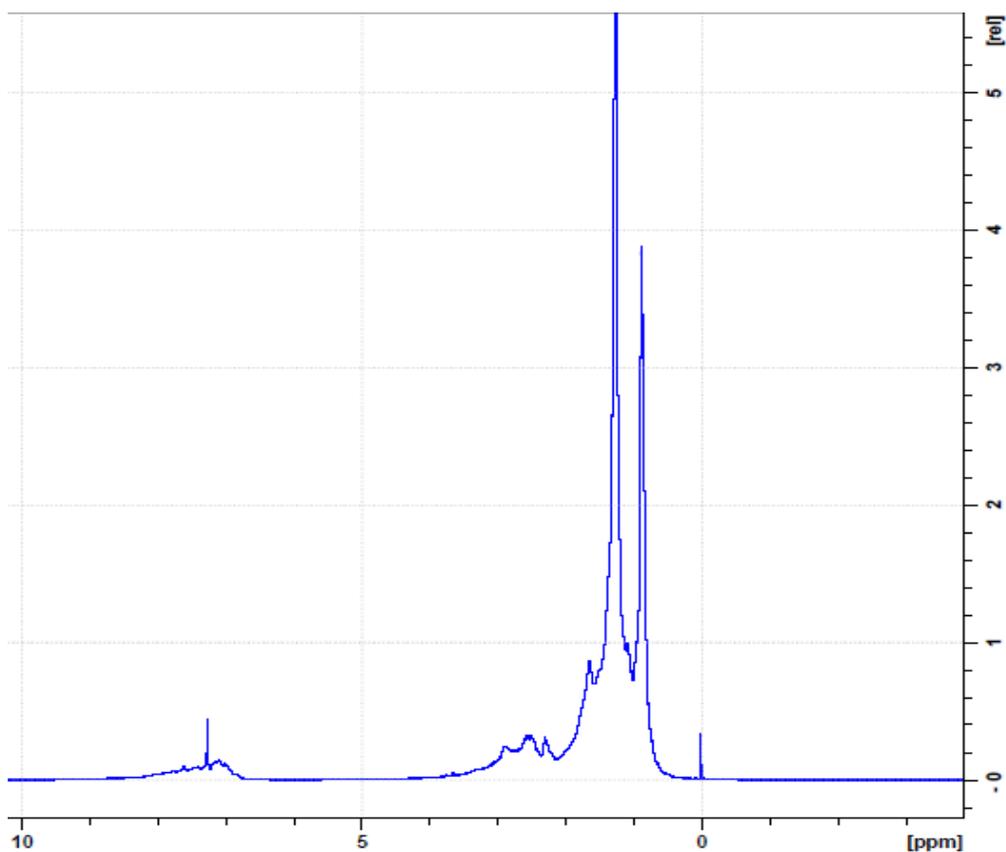
**Figura 3.6.** Espectro  $^1\text{H}$  RMN de Crudo Ébano



**Figura 3.7.** Espectro  $^{13}\text{C}$  RMN de Crudo Ébano

Se encuentra reportado en la literatura que entre 0.5 y 1.0 ppm se localizan grupos  $-CH_3$ ; mientras que algunos grupos  $-CH_3$  (-sustitución en carbonos aromáticos) se encontraron entre 2.4 y 2.6 ppm. También es posible detectar una relación entre los carbonos  $-CH_2$ , 25–40 ppm, y los protones que existen en la región de 2.4–3.5 ppm. Con estos datos, se confirma que existen algunos sustituyentes  $-CH_2$ ,  $-CH_3$  en los aromáticos y también algunos protones  $-CH$  en el rango de 2.4 a 3.5 ppm. En los espectros de  $^{13}C$  NMR, el solapamiento logrado entre 18 y 20 ppm puede deberse a los sustituyentes metilo de los carbonos aromáticos. [58]

En la figura 3.8 se presenta el espectro de  $^1H$  obtenido del crudo de una muestra de película usada para la prueba de sorción, la cual fue la película CSFE5-II, en donde se puede observar ligera diferencia con respecto al espectro del crudo solo, en la región alifática

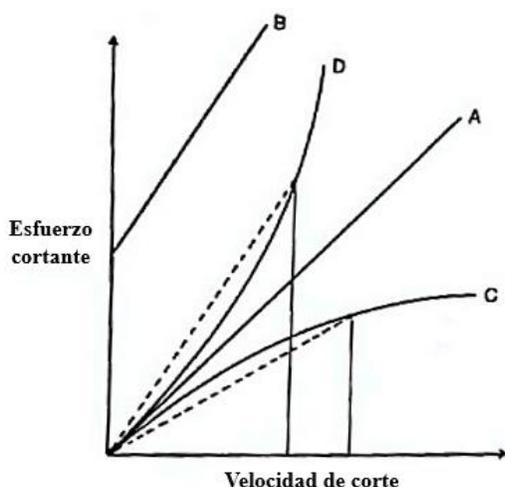


**Figura 3.8.** Espectro  $^1H$  RMN de Crudo Ébano tomado de la película CSFE5-II después de la prueba de sorción

### 3.3 Análisis Reológico

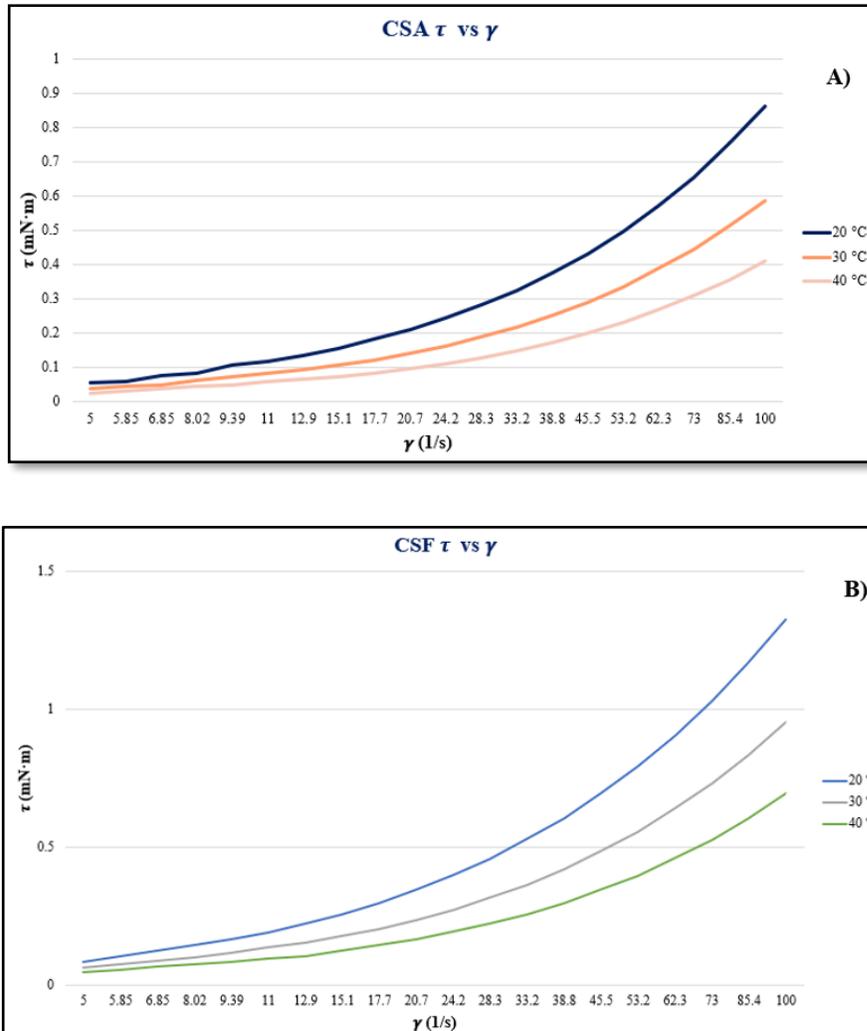
Para la realización de este estudio, se ocupó un reómetro rotacional, en donde se pudieron analizar las mezclas precursoras de las películas, así como también el crudo que se utilizó para la prueba de remoción.

En la Figura 3.9 se representan los tipos de fluidos que se pueden presentar evaluando la velocidad de corte contra el esfuerzo cortante.



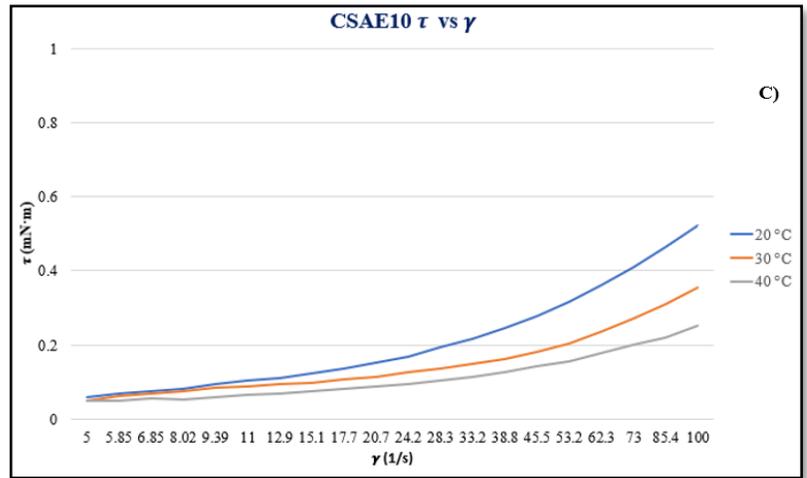
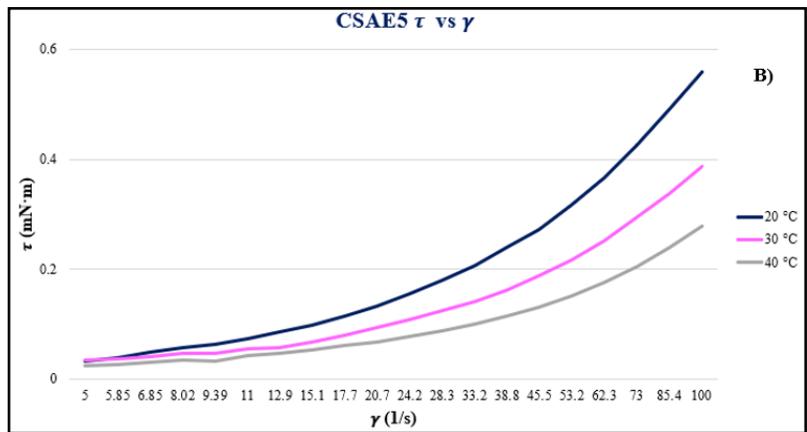
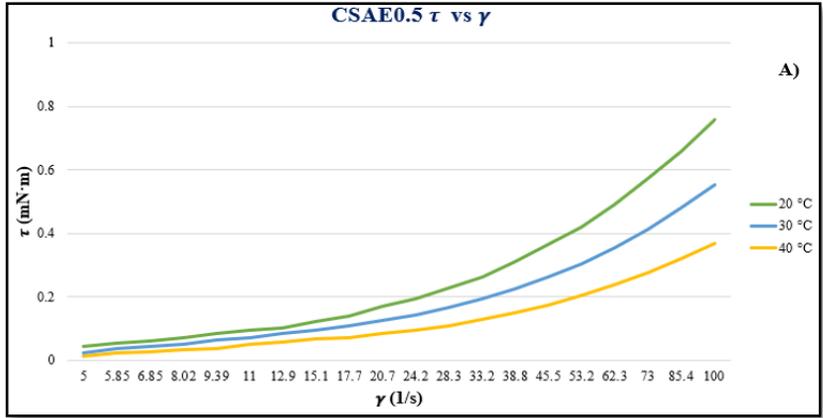
**Figura 3.9.** Tipos de Fluidos: (A) Newtoniano; (B) Newtoniano Bingham; (C) Pseudoplástico; y (D) Dilatante [49]

En la figura 3.10 se presenta el comportamiento que presentaron las mezclas precursoras de quitosano y almidón con ácido acético (CSA) y ácido fórmico (CSF), evaluado a diferentes temperaturas, en donde se puede apreciar de acuerdo con la figura anterior que el comportamiento obtenido es de un fluido No Newtoniano (Dilatante).



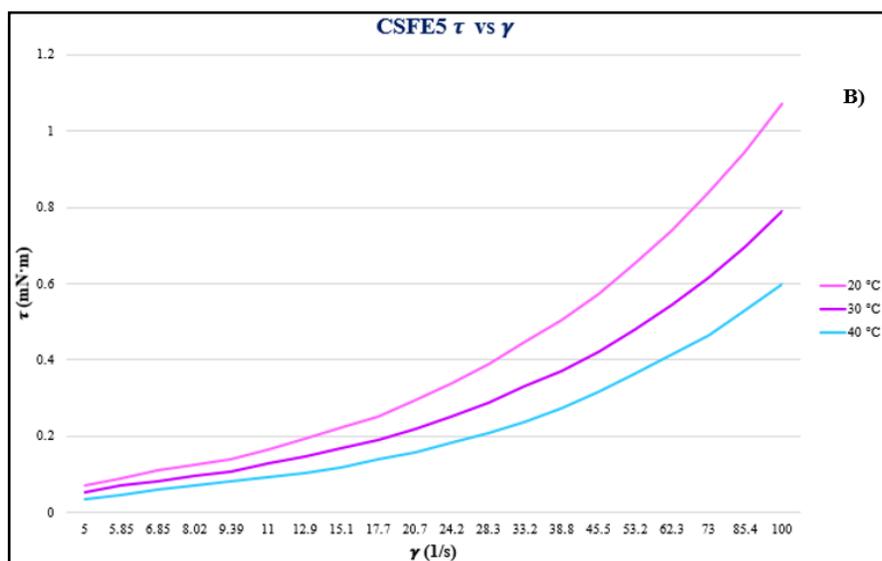
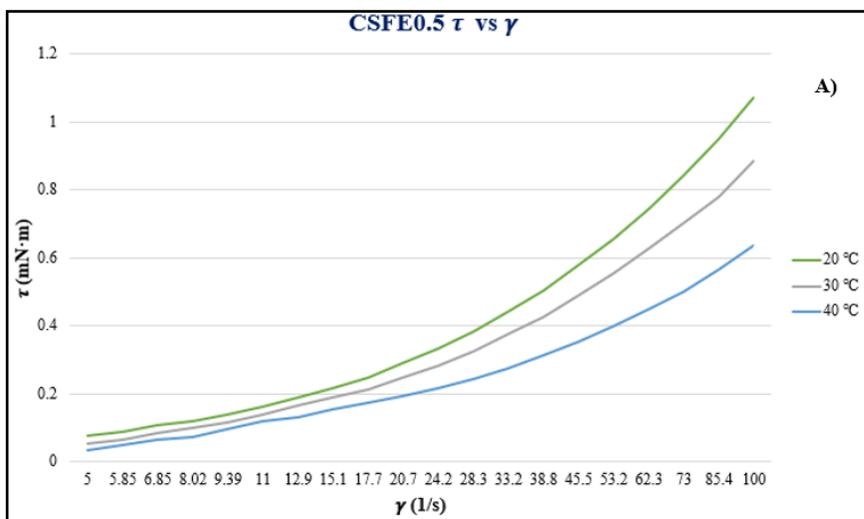
**Figura 3.10.** Representación gráfica de esfuerzo cortante ( $\tau$ ) contra velocidad de corte ( $\gamma$ ) para la mezcla precursora de ácido acético (A) y ácido fórmico (B)

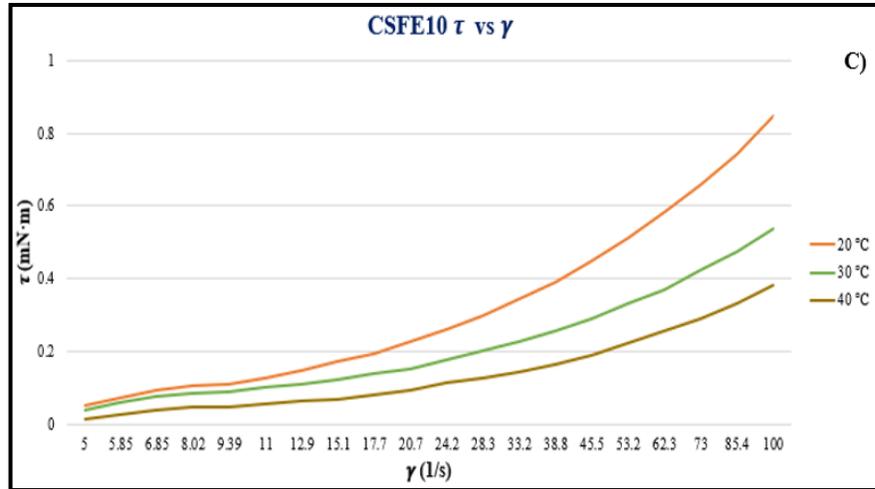
En la figura 3.11 se puede apreciar como el esfuerzo cortante fue cambiando conforme se fue añadiendo el respectivo porcentaje de extracto de hoja nueva a cada una de las mezclas elaboradas con ácido acético, evaluando dicho comportamiento a diferentes temperaturas. Comparando la mezcla de control con las que contenían extracto, se puede observar que conforme se fue incorporando el extracto en las diferentes concentraciones, el esfuerzo cortante fue disminuyendo al ir aumentando la cantidad de extracto y la temperatura, esto se podría explicar que, al incrementar la velocidad de corte y la temperatura, se necesita un esfuerzo cortante menor para generar una deformación. [94]



**Figura 3.11.** Representación gráfica de esfuerzo cortante ( $\tau$ ) contra velocidad de corte ( $\gamma$ ) para la mezcla precursora de ácido acético con 0.5 (A), 5 (B) y 10% (C) de extracto de hoja nueva

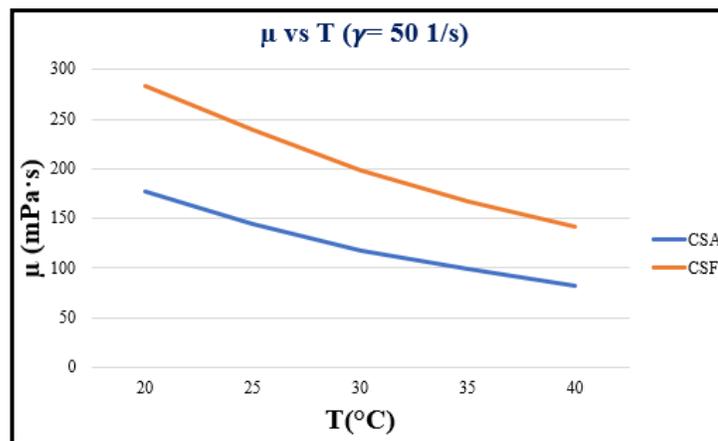
En la figura 3.12 se puede apreciar como el esfuerzo cortante fue cambiando conforme se fue añadiendo el respectivo porcentaje de extracto de hoja nueva a cada una de las mezclas elaboradas con ácido fórmico, en donde de igual manera se puede observar que se presentó la misma tendencia de las mezclas con ácido acético, que conforme se fue añadiendo el correspondiente porcentaje de extracto a las mezclas, fue disminuyendo el esfuerzo cortante al aumentar la velocidad de corte y la temperatura.





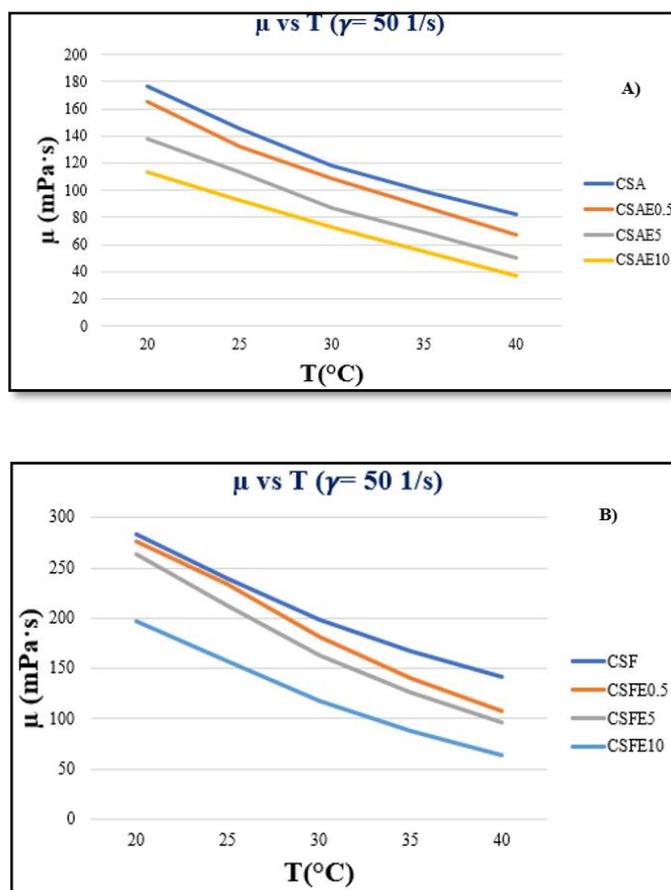
**Figura 3.12.** Representación gráfica de esfuerzo cortante ( $\tau$ ) contra velocidad de corte ( $\gamma$ ) para la mezcla precursora de ácido fórmico con 0.5 (A), 5 (B) y 10% (C) de extracto de hoja nueva

La viscosidad refleja la interacción molecular existente en las soluciones formadoras de película [59]. La figura 3.13 muestra la relación de la viscosidad con respecto a la temperatura de las mezclas precursoras de las películas de control, en donde se observa que al aumentar la temperatura su viscosidad va disminuyendo.



**Figura 3.13.** Representación gráfica viscosidad ( $\mu$ ) contra temperatura (T) de las mezclas precursoras con ácido acético y fórmico a una velocidad de corte ( $\gamma$ ) de 50/s

En la figura 3.14 se representa la viscosidad de las mezclas precursoras de ácido acético y de ácido fórmico con extracto de hoja nueva con los diferentes porcentajes utilizados, donde se observa que al añadir el extracto a la mezcla la viscosidad fue disminuyendo, este comportamiento fue más notorio al incrementar la cantidad de extracto y la temperatura. Esto se puede explicar al gradual incremento de la temperatura, ya que las fuerzas intermoleculares pertenecientes a la estructura de los compuestos se ven afectadas, reduciendo su resistencia a fluir, es decir, la viscosidad [95]. Esta tendencia se encuentra reportada en la literatura [96, 97, 98]



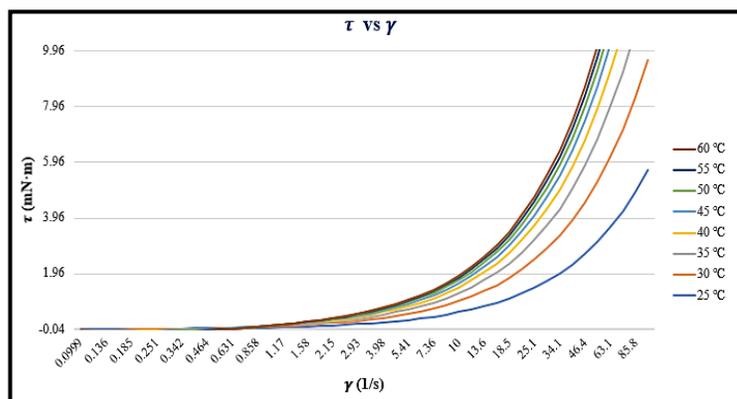
**Figura 3.14.** Representación gráfica viscosidad ( $\mu$ ) contra temperatura (T) de las mezclas precursoras con ácido acético (A) y fórmico (B) a una velocidad de corte ( $\gamma$ ) de 50/s con 0.5, 5 y 10% de extracto de hoja nueva

El análisis de fluidos no newtonianos es actualmente el foco de atención entre la comunidad científica debido a su importante papel en la extrusión y fundición de metales, el procesamiento de alimentos [60], así como también ha recibido una atención considerable debido a su importancia en aplicaciones industriales donde los procesos con fluidos como plásticos fundidos, lechadas, pinturas, sangre, etc., son comunes. [61]

Una de las características peculiares del fluido dilatante es el endurecimiento instantáneo por impacto externo. Se endurece casi inmediatamente después de la aplicación de un impacto externo y permite poca deformación como material rígido. Se ha demostrado que el endurecimiento es tan rápido que el material se puede utilizar para blindaje corporal para detener una bala. [62]

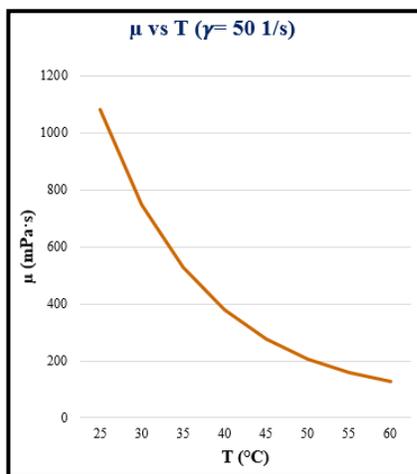
En el Anexo A se pueden encontrar las gráficas de las mezclas con ácido acético y fórmico con 0.5, 5 y 10% de extracto de hoja seca, donde de igual manera se representó el esfuerzo cortante ( $\tau$ ) contra velocidad de corte ( $\gamma$ ), y se observó el mismo comportamiento presentado por las mezclas con extracto de hoja nueva. También se encuentran los gráficos de las mezclas, tanto de ácido acético y fórmico a diferentes temperaturas y la tendencia que siguieron las mezclas al agregar el correspondiente porcentaje de extracto de hoja seca, evaluando sus viscosidades contra el rango de temperatura de 20 a 40 °C.

En la figura 3.15 se muestra el comportamiento que siguió el crudo con respecto a la relación de esfuerzo cortante ( $\tau$ ) contra velocidad de corte ( $\gamma$ ) a diferentes temperaturas.



**Figura 3.15.** Representación gráfica de esfuerzo cortante ( $\tau$ ) contra velocidad de corte ( $\gamma$ ) a diferentes temperaturas

En la figura 3.16 se observa la relación de la viscosidad a diferentes temperaturas que se presentó en el análisis con el crudo, donde se puede apreciar que efectivamente la viscosidad fue disminuyendo respecto al incremento de la temperatura.



**Figura 3.16.** Representación gráfica viscosidad ( $\mu$ ) contra temperatura ( $T$ ) del crudo a una velocidad de corte ( $\gamma$ ) de 50/s

### 3.4 Medición de espesor

Los resultados de espesor obtenidos se muestran en la tabla 3.1 en donde se puede apreciar los espesores de las películas del lote I, tanto las sintetizadas con ácido acético y fórmico, presentaron un incremento en sus valores, lo que se puede atribuir a cada una de las concentraciones de extracto agregado.

En el caso del lote II y III no se aprecia una diferencia tan marcada en los resultados, lo que sugiere que fue debido a los extractos añadidos; también un punto a considerar es que la semejanza en los valores se debe a que las películas se secaron sobre un lugar firme que permitió que los grosores en las películas fueran lo más uniformes posibles.

Un factor para tomar en cuenta es que algunas de las películas presentaron formación como de estrías y también eran notorias algunas marcas del plato en donde se secaron, lo que probablemente es que estos elementos hayan influido de cierta forma en los valores obtenidos.

**Tabla 3.1. Espesor promedio de las películas**

<b>Película</b>	<b>Espesor promedio (mm)</b>	<b>Película</b>	<b>Espesor promedio (mm)</b>
<b>CSA</b>	$0.16 \pm 0.02$	<b>CSF</b>	$0.14 \pm 0.01$
<b>CSAE0.5-I</b>	$0.19 \pm 0.02$	<b>CSFE0.5-I</b>	$0.15 \pm 0.03$
<b>CSAE5-I</b>	$0.16 \pm 0.03$	<b>CSFE5-I</b>	$0.24 \pm 0.05$
<b>CSAE10-I</b>	$0.2 \pm 0.02$	<b>CSFE10-I</b>	$0.26 \pm 0.04$
<b>CSAE0.5-II</b>	$0.16 \pm 0.03$	<b>CSFE0.5-II</b>	$0.11 \pm 0.02$
<b>CSAE5-II</b>	$0.14 \pm 0.02$	<b>CSFE5-II</b>	$0.11 \pm 0.01$
<b>CSAE10-II</b>	$0.11 \pm 0.02$	<b>CSFE10-II</b>	$0.13 \pm 0.02$
<b>CSAE0.5-III</b>	$0.16 \pm 0.03$	<b>CSFE0.5-III</b>	$0.12 \pm 0.01$
<b>CSAE5-III</b>	$0.16 \pm 0.02$	<b>CSFE5-III</b>	$0.13 \pm 0.02$
<b>CSAE10-III</b>	$0.16 \pm 0.03$	<b>CSFE10-III</b>	$0.13 \pm 0.01$

### **3.5 Propiedades ópticas**

Para la evaluación de las propiedades ópticas de cada una de las películas, se determinó la coloración de las películas, así como también se calcularon los valores de transparencia y opacidad.

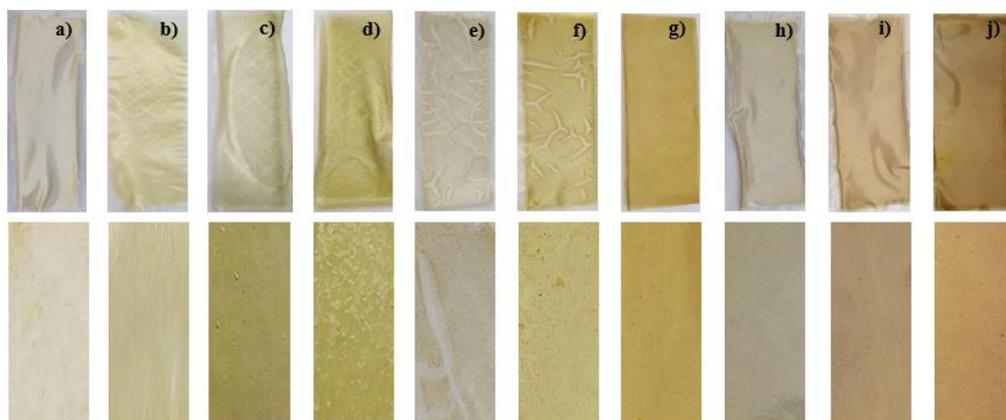
#### **3.5.1 Determinación de color mediante Software**

Para establecer la coloración presente en las películas se utilizó el Software Image Color Summarizer, en la tabla 3.2 se indica la información que se obtuvo de los valores promedio RGB (rojo, verde y azul).

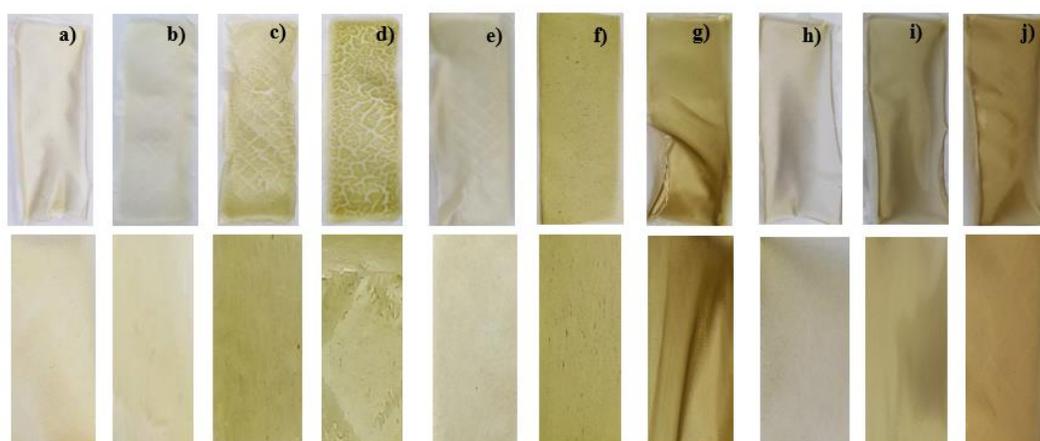
**Tabla 3.2. Determinación de la coloración de las películas**

Película	Coloración	Valor Promedio RGB		
		Rojo	Verde	Azul
<b>CSA</b>	Beige	192 ± 38.657	170 ± 56.560	128 ± 77.887
<b>CSAE0.5-I</b>	Verde limón	195 ± 19.858	188 ± 20.298	153 ± 24.338
<b>CSAE5-I</b>	Verde dorado	157 ± 57.297	147 ± 58.484	80 ± 58.876
<b>CSAE10-I</b>	Dorado	166 ± 33.126	154 ± 35.076	78 ± 42.194
<b>CSAE0.5-II</b>	Oliva gris	163 ± 24.111	155 ± 25.697	129 ± 37.634
<b>CSAE5-II</b>	Ámbar	173 ± 31.786	153 ± 32.316	76 ± 38.004
<b>CSAE10-II</b>	Marrón	184 ± 39.357	160 ± 41.429	91 ± 34.990
<b>CSAE0.5-III</b>	Oliva	153 ± 22.502	145 ± 23.302	118 ± 23.459
<b>CSAE5-III</b>	Dorado	167 ± 22.502	142 ± 20.984	105 ± 19.468
<b>CSAE10-III</b>	Marrón	184 ± 23.580	147 ± 24.786	98 ± 18.148
<b>CSF</b>	Arena	217 ± 35.388	212 ± 36.474	203 ± 48.686
<b>CSFE0.5-I</b>	Comino	197 ± 17.692	192 ± 18.877	168 ± 36.014
<b>CSFE5-I</b>	Verde oliva	179 ± 30.050	172 ± 32.511	123 ± 48.693
<b>CSFE10-I</b>	Verde oscuro	156 ± 42.100	149 ± 42.720	90 ± 56.427
<b>CSFE0.5-II</b>	Verde limón	200 ± 47.878	195 ± 47.085	164 ± 48.686
<b>CSFE5-II</b>	Dorado oscuro	166 ± 32.316	154 ± 36.715	93 ± 35.501
<b>CSFE10-II</b>	Café oscuro	122 ± 50.560	95 ± 51.926	38 ± 19.122
<b>CSFE0.5-III</b>	Verde limón	148 ± 19.698	143 ± 21.939	121 ± 34.487
<b>CSFE5-III</b>	Beige oscuro	160 ± 26.211	146 ± 28.160	96 ± 26.764
<b>CSFE10-III</b>	Bronce	142 ± 29.535	119 ± 28.054	78 ± 29.816

Las películas de quitosano-almidón con extractos de hoja nueva y seca sintetizadas con ácido acético y fórmico, como se puede observar en la tabla anterior, presentaron tonalidades similares. En la figura 3.17 se representa el aspecto de cada una de las películas elaboradas con ácido acético, así como también en la parte de abajo se hizo un acercamiento de cada una para apreciar de mejor manera la coloración que obtuvieron; mientras que en la figura 3.18 se muestran las películas con ácido fórmico, donde de igual manera se observa un acercamiento para la mejorar la apreciación de su coloración.



**Figura 3.17.** Aspecto y coloración de las películas elaboradas con ácido acético; a) CSA, b) CSAE0.5-I, c) CSAE5-I, d) CSAE10-I, e) CSAE0.5-II, f) CSAE5-II, g) CSAE10-II, h) CSAE0.5-III, i) CSAE5-III y j) CSAE10-III



**Figura 3.18.** Aspecto y coloración de las películas elaboradas con ácido fórmico; a) CSF, b) CSFE0.5-I, c) CSFE5-I, d) CSFE10-I, e) CSFE0.5-II, f) CSFE5-II, g) CSFE10-II, h) CSFE0.5-III, i) CSFE5-III y j) CSFE10-III

En términos generales, la coloración de las películas sintetizadas con ácido acético y fórmico cambió al agregar los extractos, y como se puede ver en las figuras, la apariencia de algunas de las muestras se vio alterada con la formación de algo parecido a estrías, así como también es notable que adquirieron la forma del fondo del plato en donde se secaron; estos factores se consideraron para la interpretación de los resultados de transparencia y opacidad que se analizaron para cada una de éstas.

### 3.5.2 Transparencia y Opacidad

Para este análisis, también se analizaron las películas una vez que estuvieron secas.

La transparencia es un atributo importante de las películas, especialmente si se va a utilizar como revestimiento [63] tomando en cuenta esto para otra posible aplicación de estos materiales.

Para las películas elaboradas en el lote I con ácido acético, las películas con 0.5 y 10% de extracto presentaron una menor transparencia y una mayor opacidad con respecto a la película de control CSA; y por el contrario la película con 5% de extracto arrojó valores parecidos de transparencia y opacidad a los de la película de control, esto podría deberse a que ambas películas hayan presentado un valor de espesor de 0.16 mm

En las películas del lote II, la elaborada con 0.5% de extracto presentó una transparencia un poco mayor con respecto al valor de CSA, esto pudo ser provocado por la “separación de fases” o formación como de estrías presentada, donde la luz paso a través de las fracturas en su superficie, en el valor de la opacidad también hubo un aumento que se puede atribuir al porcentaje de extracto agregado para ese caso; para CSAE5 y CSAE10-II la transparencia fue aumentando en relación al incremento de la cantidad de extracto añadido y por la disminución en el espesor que presentaron al agregar dicha cantidad de extracto; por otro lado, la opacidad de éstas se redujo, y se puede deber a la coloración presentada por el extracto incorporado.

En el lote III, fueron incrementando los valores de transparencia con respecto a CSA, esto se podría ser consecuencia a las marcas del plato donde se secaron las películas, y por ende la luz pudo haber atravesado de una manera más directa a través de las muestras, lo que pudo haber afectado también la opacidad en las películas con 0.5 y 5% de extracto; en CSAE10 presentó el valor más alto de opacidad de las 3 muestras con extracto.

En el lote I de las películas sintetizadas con ácido fórmico, CSFE0.5 presentó una mayor transparencia con respecto a la película de control CSF, esto se pudo ser causa de que en la película con 0.5%, a pesar de tener un espesor ligeramente mayor, las marcas del plato están presentes en ella, y por lo tanto la luz la atravesó de forma más sencilla y por ende su opacidad también se vio afectada con relación a la película de control. Las películas CSFE5 y CSFE10 presentaron valores de transparencia más bajos y opacidad más altos en cuanto a los resultados

de CSF, a pesar de haber presentado “separación de fases”, un factor que posiblemente influyó en esta situación fue que obtuvieron valores de espesor más altos que la película de control.

Como se puede observar en las películas del lote II, CSFE0.5 y CSFE5 presentaron resultados de transparencia más altos y opacidad más bajos con respecto a CSF, se puede atribuir a que presentaron el mismo espesor; CSFE10 obtuvo un valor de transparencia un poco mayor que CSF, pero aún menor en relación con las películas con 0.5 y 5% de extracto; ésta misma mostró un resultado más elevado de opacidad que las anteriores, debido a la cantidad de extracto incorporado.

La poca diferencia en los valores de transparencia presentes entre CSF y CSFE10-II, puede ser provocado a que ésta última obtuvo un valor de espesor ligeramente menor y en consecuencia su valor de transparencia incrementó en torno a CSF.

Para las películas del lote III, la muestra de CSFE0.5, presentó un valor de transparencia más alto y un resultado de opacidad más bajo, con respecto a CSF, CSFE5 y CSFE10, esto se puede atribuir a que obtuvo un valor de espesor más bajo; en el caso de las películas con 5 y 10% de extracto, el aumento en los resultados de transparencia, en relación a CSF, se podría explicar que fue a causa de las marcas del plato presentes en las películas que pudieran haber causado el paso de la luz de una manera más fácil, y además que mostraron una ligera disminución en su espesor.

En este lote, la película con 10% de extracto, obtuvo un resultado de transparencia menor y uno mayor de opacidad, con respecto a las otras dos películas con extracto, estos valores estarían relacionados con la cantidad de extracto añadido a las mezclas de cada película.

**Tabla 3.3. Valores de Transparencia y Opacidad de las películas**

<b>Película</b>	<b>% T a 280 nm</b>	<b>% T a 400 nm</b>	<b>Transparencia</b>	<b>Opacidad</b>
<b>CSA</b>	0.136 ± 0.04	8.188 ± 0.08	9.312 ± 0.02	0.076 ± 0.001
<b>CSAE0.5-I</b>	0.148 ± 0.011	4.246 ± 0.004	7.44 ± 0.01	0.127 ± 0.001
<b>CSAE5-I</b>	0.35 ± 0.01	14.207 ± 0.03	10.235 ± 0.003	0.063 ± 0.002
<b>CSAE10-I</b>	0.512 ± 0.04	2.768 ± 0.06	6.979 ± 0.02	0.141 ± 0.001
<b>CSAE0.5-II</b>	2.175 ± 0.03	19.37 ± 0.19	9.571 ± 0.03	0.082 ± 0.001
<b>CSAE5-II</b>	2.126 ± 0.02	11.688 ± 0.03	10.477 ± 0.003	0.081 ± 0.0006
<b>CSAE10-II</b>	0.022 ± 0.02	5.227 ± 0.01	14.174 ± 0.01	0.055 ± 0.0001

<b>CSAE0.5-III</b>	11.148 ± 0.04	41.184 ± 0.04	10.855 ± 0.001	0.046 ± 0.0003
<b>CSAE5-III</b>	2.099 ± 0.03	25.391 ± 0.09	10.638 ± 0.01	0.057 ± 0.0002
<b>CSAE10-III</b>	0.141 ± 0.03	10.455 ± 0.03	10.089 ± 0.01	0.083 ± 0.0001
<b>CSF</b>	1.075 ± 0.05	13.414 ± 0.42	8.093 ± 0.08	0.11 ± 0.002
<b>CSFE0.5-I</b>	0.646 ± 0.09	14.011 ± 0.05	8.872 ± 0.003	0.085 ± 0.0005
<b>CSFE5-I</b>	0.302 ± 0.23	4.914 ± 1.90	5.027 ± 0.8	0.208 ± 0.04
<b>CSFE10-I</b>	1.085 ± 0.10	5.654 ± 0.04	4.342 ± 0.01	0.238 ± 0.003
<b>CSFE0.5-II</b>	2.386 ± 0.04	16.384 ± 0.36	13.099 ± 0.1	0.068 ± 0.001
<b>CSFE5-II</b>	0.336 ± 0.01	12.084 ± 0.03	15.048 ± 0.001	0.05 ± 0.0004
<b>CSFE10-II</b>	0.434 ± 0.03	2.148 ± 0.01	8.249 ± 0.08	0.132 ± 0.001
<b>CSFE0.5-III</b>	6.999 ± 0.09	29.528 ± 0.02	13.285 ± 0.006	0.05 ± 0.0004
<b>CSFE5-III</b>	0.537 ± 0.01	14.111 ± 0.02	11.972 ± 0.004	0.064 ± 0.0001
<b>CSFE10-III</b>	0.056 ± 0.02	6.476 ± 0.02	11.803 ± 0.005	0.076 ± 0.0009

De acuerdo con los resultados obtenidos de porcentaje de Transmitancia (% T) a 280 y 400 nm, las películas sintetizadas tanto con ácido acético como las de fórmico, tendrían la potencial aplicación para el envasado de alimentos, ya que a 280 nm corresponde a la transmisión de luz ultravioleta, la cual juega un papel importante en el proceso de oxidación, ya que cataliza las reacciones químicas que aceleran el deterioro de los alimentos, por lo que el material a utilizar como envasado debe tener contar con la característica de bloquear el paso de la luz [64]; con respecto a los valores de %T obtenidos a 400 nm (a excepción de CSAE0.5-III) , se sugiere que los extractos utilizados mejoraron las propiedades de barrera a la luz de las películas [40, 65, 66].

### **3.6 Análisis superficial por Microscopia óptica de polarización**

Este estudio permitió observar con mayor detalle la superficie de las películas, en donde se puede apreciar los distintos tonos de color proporcionados por la cantidad de extracto agregado en cada caso; de igual manera se puede ver que el quitosano y el almidón se pudieron mezclar de buena manera entre ambos, así como también con el extracto. Algo más que se puede notar es el cambio de coloración al agregar el extracto de hoja nueva y hoja seca. En las figuras 3.19 y 3.20 se observan las micrografías de cada película que se obtuvieron antes de someterlas a la prueba de intemperismo acelerado.

Las micrografías de las películas realizadas con ácido acético y extractos de hoja nueva y seca se encuentran en la figura 3.19, donde se puede apreciar una morfología parecida a “coles de Bruselas” [39, 67] y la presencia de gránulos que son atribuidos a la presencia del almidón [68] que es más notoria en la película de control CSA; en las películas con extracto se puede observar la apariencia de formas ovaladas e irregulares [69].

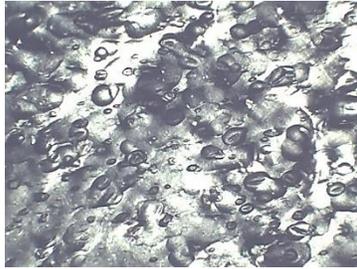
En las micrografías del lote I sintetizadas con ácido acético, se alcanza a observar que cierta cantidad de luz pudo pasar a través de la película, lo cual se podría atribuir a las marcas del plato donde se secaron.

En el caso del lote II, se percibe que los gránulos están estructurados de una forma más compacta en la película con 10% de extracto, a comparación de las de 0.5 y 5% que los gránulos se ven un poco más dispersos.

Para las películas del lote III, aprecia que la manera en que están formados los gránulos se perciben más compactos para las películas de 0.5 y 5% con contenido de extracto.



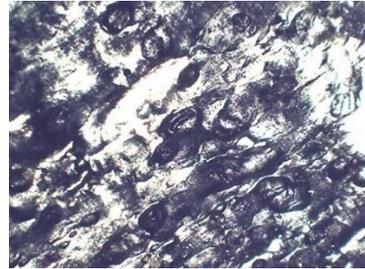
**CSA**



**CSAE0.5-I**



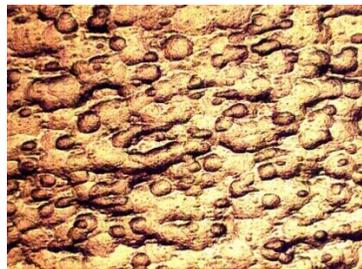
**CSAE5-I**



**CSAE10-I**



**CSAE0.5-II**



**CSAE5-II**



**CSAE10-II**



**CSAE0.5-III**



**CSAE5-III**



**CSAE10-III**

**Figura 3.19.** Micrografías de las películas elaboradas con ácido acético

Para las micrografías de las películas sintetizadas con ácido fórmico (figura 3.20), la película de control CSF también se encuentran presentes los gránulos atribuidos al almidón.

En las micrografías del lote I, se alcanza a observar como el paso de la luz se hizo notar a través de la película, esto puede ser consecuencia a la “separación de fases” que presentaron las películas.

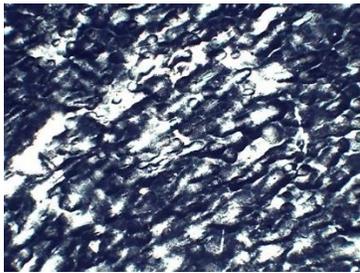
En el caso de las micrografías del lote II, en la correspondiente a CSFE0.5, se alcanzan a percibir la formación de “coles de Bruselas” y los gránulos de almidón, y se observa una estructura como más compacta; en la película con 5% de extracto, se observan que los gránulos se encuentran un poco más dispersos, y en CSFE10, da la impresión como si los gránulos al aglomerarse presentaran una formación como de capas en la superficie de la película.

Respecto a las micrografías del lote III, se puede observar la manera en que los gránulos y las formaciones ovaladas se fueron acomodando de una manera más estrecha conforme se aumentó la cantidad de extracto incorporado.

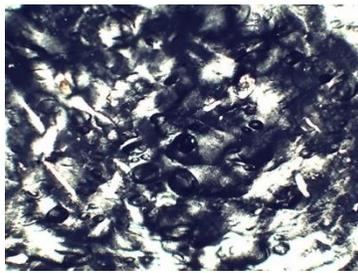
A grandes rangos las micrografías de las películas sintetizadas con ácido acético y ácido fórmico resultaron muy parecidas entre sí, y no se observan diferencias significativas entre ellas, lo que sugeriría que hubo una buena interacción entre las mezclas de quitosano-almidón y los extractos.



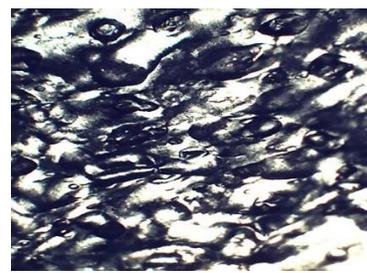
**CSF**



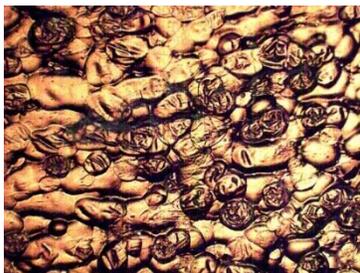
**CSFE0.5-I**



**CSFE5-I**



**CSFE10-I**



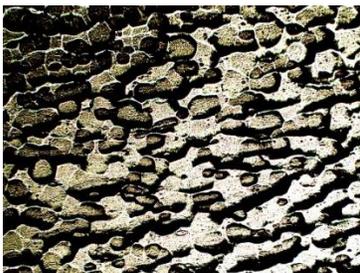
**CSFE0.5-II**



**CSFE5-II**



**CSFE10-II**



**CSFE0.5-III**



**CSFE5-III**



**CSFE10-III**

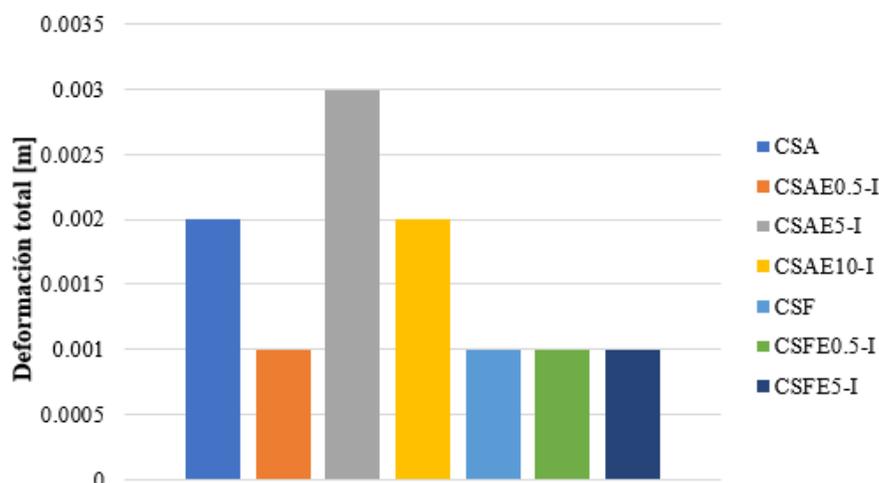
**Figura 3.20.** Micrografías de las películas elaboradas con ácido fórmico

### 3.7 Propiedades mecánicas

Para el estudio de las propiedades mecánicas de las películas sintetizadas con ácido acético y fórmico con extracto de hoja nueva y seca, se calcularon la Deformación total, Módulo de Elasticidad y el Esfuerzo normal.

En las figuras 3.21, 3.22, 3.23, se muestran los gráficos de Deformación total, Módulo de elasticidad y Esfuerzo normal de las películas del lote I, tanto las elaboradas con ácido acético y fórmico.

En la figura 3.21, se puede observar que las películas CSAE5 y CSAE10, presentaron un valor mayor e igual, respectivamente, con respecto a la película de control CSA, mientras que CSAE0.5 presentó un valor menor. En términos generales las películas elaboradas con ácido acético presentaron un valor de deformación más grande con respecto a las de ácido fórmico, las cuales no presentaron variación con respecto a la película de control CSF.



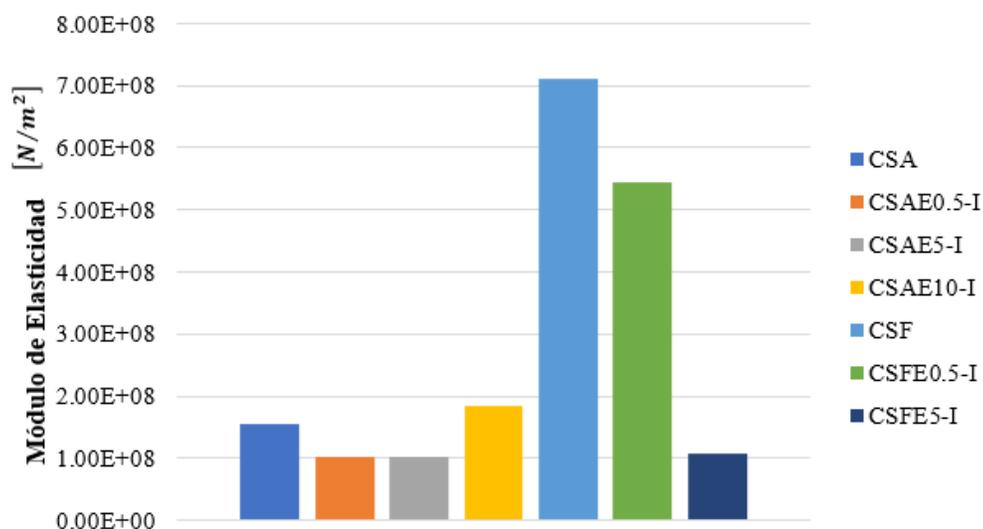
**Figura 3.21.** Gráfico de la Deformación total de las películas del lote I comparando los valores con las películas de control

Para el módulo de elasticidad, en las películas CSAE0.5 y CSAE5 presentaron una menor deformación con respecto a la película de control, en cambio CSAE10 obtuvo un valor mayor. Algo similar ocurrió con los resultados obtenidos de Esfuerzo normal, en donde de igual manera los que presentaron mejores resultados fue la película de control y CSAE10, en donde las hecha

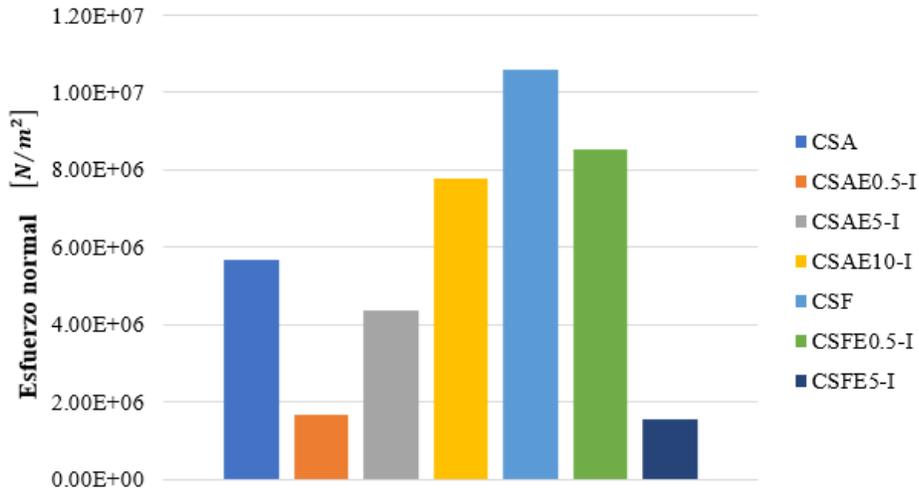
con 0.5% de extracto su valor disminuyó con respecto a CSA, y 5% y 10% fue aumentando el esfuerzo.

En las películas elaboradas con ácido fórmico, la película de control obtuvo un mejor valor que las películas con extracto, ya que conforme fue aumentando la concentración de extracto, su valor fue disminuyendo. En el caso de la película CSFE5, presentó un valor notoriamente más bajo que CSFE0.5, esto se podría atribuir a la separación de fases que presentó, lo que pudo haber provocado aún más la disminución en su resultado. Así como también pudo haber afectado su Esfuerzo normal, ya que, de la misma manera, el valor de la película con 5% de extracto obtuvo un valor notablemente menor que CSF.

Se puede observar que las películas con ácido fórmico presentaron una elasticidad mayor que las realizadas con ácido acético.



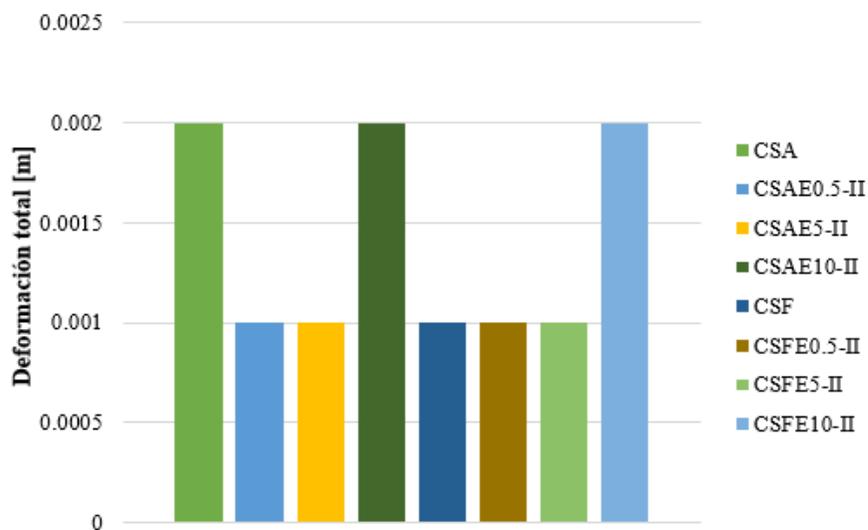
**Figura 3.22.** Gráfico del Módulo de elasticidad de las películas del lote I comparando los valores con las películas de control



**Figura 3.23.** Gráfico del Esfuerzo normal de las películas del lote I comparando los valores con las películas de control

En las figuras 3.24, 3.25 y 3.26 se muestran los gráficos de Deformación total, Modulo de elasticidad y Esfuerzo normal de las películas del lote II, tanto las elaboradas con ácido acético y fórmico.

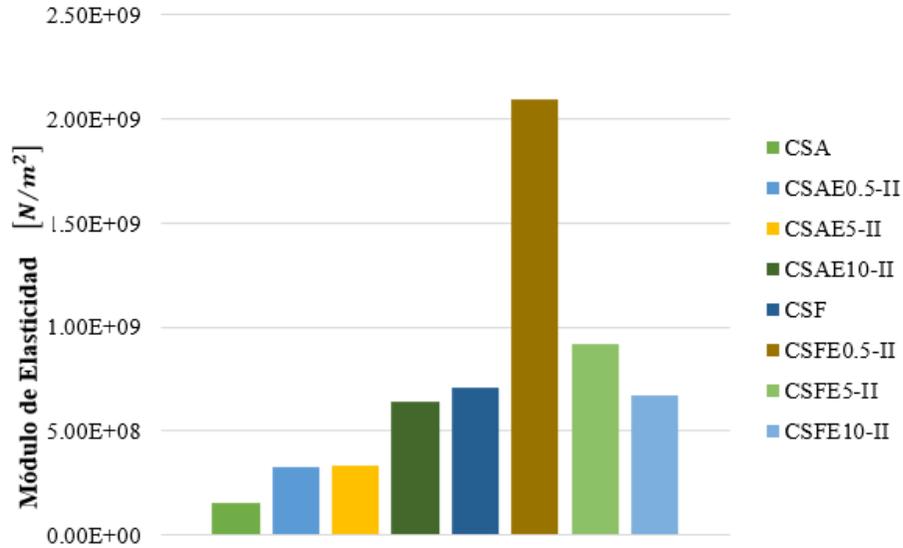
En los valores de Deformación, en las películas elaboradas tanto con ácido acético y fórmico, presentaron valores parecidos, ya que ambas coinciden que en las películas con 10% presentaron un resultado mayor con respecto a las de 0.5 y 5%; en el caso de CSA, el resultado es el mismo que el de CSAE10; en cambio con respecto a CSF aumentó el valor de CSFE10. Esta misma tendencia se presentó en las películas del lote III. (Figura 3.21)



**Figura 3.24.** Gráfico de la Deformación total de las películas del lote II comparando los valores con las películas de control

En la figura 3.25 se presentan los resultados obtenidos para el Módulo de elasticidad, en donde se puede apreciar que los valores para las tres concentraciones de extracto presentaron un incremento con respecto a CSA, en el caso de CSAE0.5 y CSAE5 se notó la diferencia entre éstas y CSAE10, esta tendencia podría ser producida por la formación de “grietas” que presentaron y que de cierta forma afectaron su resultado.

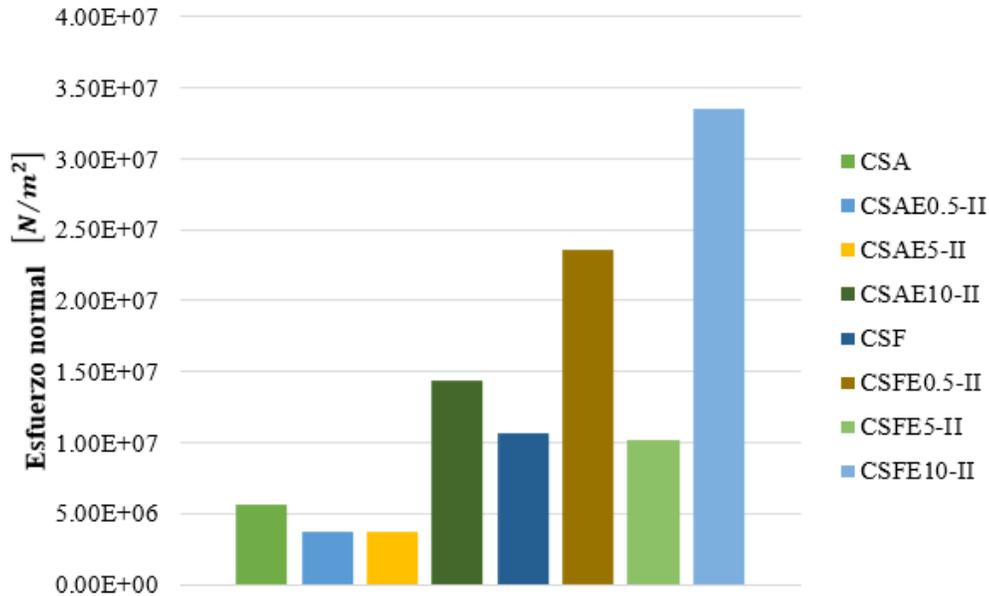
En el caso de las películas con ácido fórmico, hubo un incremento en los valores para las películas con 0.5 y 5% de extracto con respecto a CSF, y, por el contrario, con 10% de extracto se obtuvo el menor resultado



**Figura 3.25.** Gráfico del Módulo de elasticidad de las películas del lote II comparando los valores con las películas de control

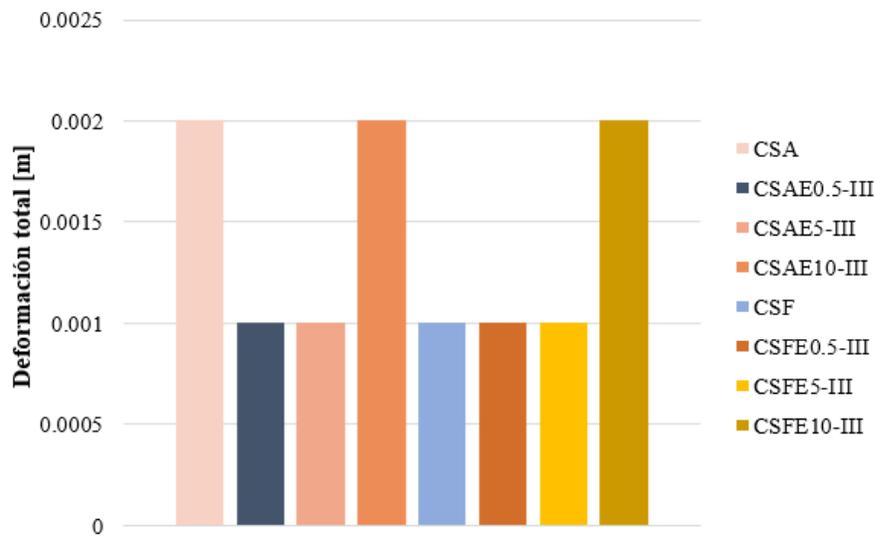
Para los resultados de Esfuerzo normal, se puede observar que las películas realizadas con ácido acético, y 0.5 y 5% de extracto, presentaron una disminución en sus valores con respecto a la película de control y CSAE10, esto podría deberse de igual manera a la formación de grietas que presentaron, y por lo tanto también afectaron sus valores. La película con 10% de extracto fue la que obtuvo mejores resultados.

En el caso de las películas con ácido fórmico, presentaron valores más altos que la película de control, excepto CSFE5 que presentó una pequeña disminución en su valor con respecto a CSF, en cambio, CSFE10 es la que obtuvo el resultado más alto.



**Figura 3.26.** Gráfico del Esfuerzo normal de las películas del lote II comparando los valores con las películas de control

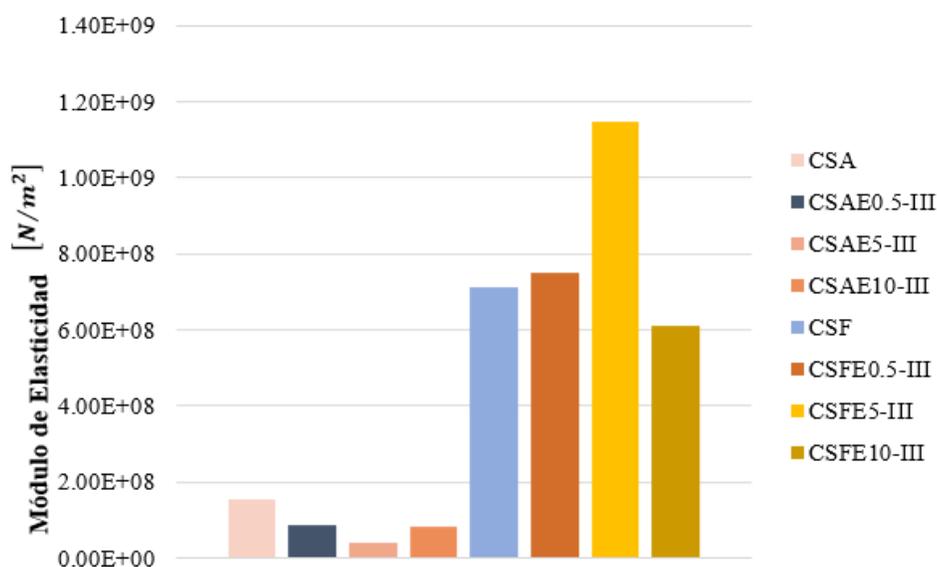
En las figuras 3.27, 3.28 y 3.29 se muestran los gráficos de Deformación total, Modulo de elasticidad y Esfuerzo normal de las películas del lote III, tanto las elaboradas con ácido acético y fórmico.



**Figura 3.27.** Gráfico de la Deformación total de las películas del lote III comparando los valores con las películas de control

De acuerdo con la figura 3.28 de las películas elaboradas con ácido acético, CSAE0.5 presentó un valor mayor a comparación con la de 5 y 10% de extracto, con respecto a la película de control, obtuvo un valor menor.

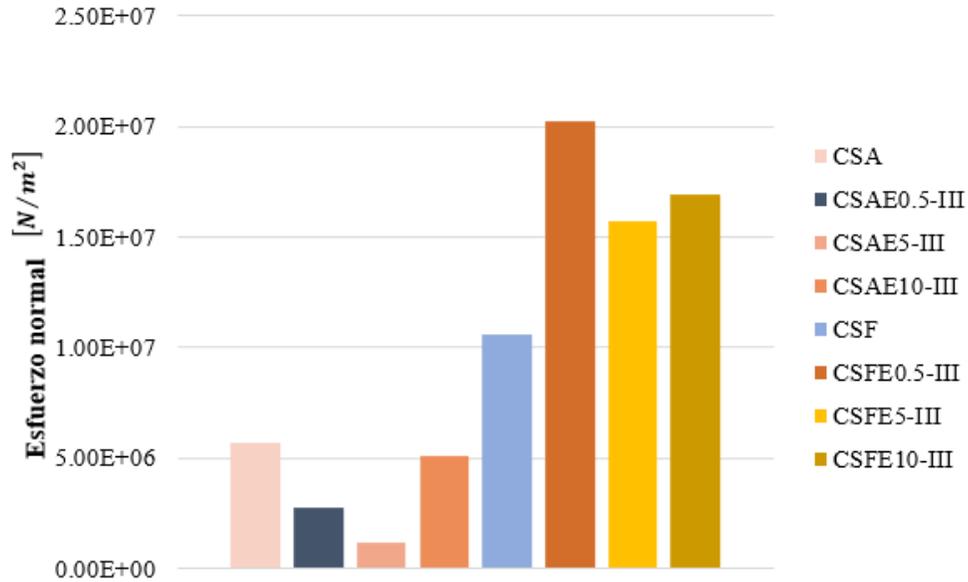
En el caso de las películas con ácido fórmico, CSFE5 presentó el valor más elevado, en cambio la película con 10% de extracto obtuvo un valor menor, en comparación con las películas de 0.5 y 5%, y la película de control.



**Figura 3.28.** Gráfico del Módulo de elasticidad de las películas del lote III comparando los valores con las películas de control

En la figura 3.29 se muestran los resultados obtenidos de Esfuerzo normal, en donde las películas con ácido acético presentaron una disminución en sus valores en comparación con la película de control, CSAE10 es la que presentó un mejor resultado de las que fueron elaboradas con extracto.

Para las realizadas con ácido fórmico, las que contenían el extracto presentaron valores más altos con respecto a la película de control, siendo CSFE0.5 la que obtuvo el mayor resultado.



**Figura 3.29.** Gráfico del Esfuerzo normal de las películas del lote III comparando los valores con las películas de control

En términos generales se pudo observar que las películas elaboradas con ácido fórmico presentaron valores mayores en sus resultados de Módulo de Elasticidad y Esfuerzo normal, y tuvieron resultados muy similares en la parte de Deformación total.

De acuerdo con la literatura, la interacción de puentes de hidrógeno entre el quitosano y el almidón es el factor que determina las propiedades mecánicas y físicas de las películas [50,70]. Dichas propiedades atribuibles a la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre el  $\text{NH}^{3+}$  del esqueleto del quitosano y el  $\text{OH}^-$  del almidón. [71]

También se pueden considerar los cambios que pueden realizar los plastificantes a las propiedades mecánicas, ya que debilitan las fuerzas intermoleculares entre las cadenas de los biopolímeros, aumentando su movilidad y provocando una mayor flexibilidad a la película. [32]

Se encuentra reportado que el glicerol podría considerarse más eficaz en una película de mezcla biodegradable de almidón de arroz que el polietilenglicol, por ejemplo. La eficiencia del glicerol en las películas de mezcla biodegradable de almidón de arroz-quitosano se debe probablemente a su pequeño tamaño, que permite que se inserte más fácilmente entre las

cadena de polímero y, en consecuencia, ejerza más influencia en las propiedades mecánicas que la molécula de polietilenglicol más grande. [32]

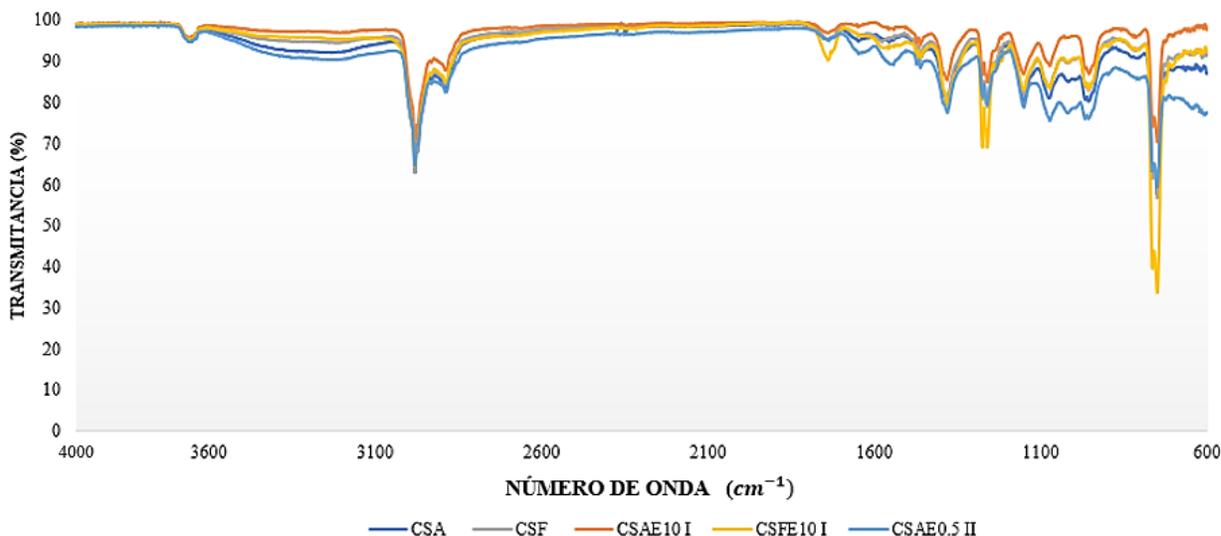
Siripatrawan y Harte (2010), informaron que las propiedades mecánicas de las películas de quitosano con extracto de té verde mejoraron, esta mejora la atribuyen a la interacción entre la matriz de quitosano y los compuestos polifenólicos del extracto. [72]

En el caso de los resultados de Deformación total que presentaron las películas, sobresale el valor de CSAE5-I, esta cantidad podría deberse que el extracto de hoja nueva utilizado actuara como plastificante, lo que explicaría la disminución de su resultado de Módulo de elasticidad con respecto al de la película de control, este comportamiento lo explican Estévez y col. (2019) en su trabajo cuando analizaron las propiedades mecánicas de sus películas de almidón bioactivas con actividad antioxidante, en donde añadieron extracto de romero. [73]

### **3.8 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

En la figura 3.30 se observan los espectros de algunas de las películas que obtuvieron buenos resultados durante la prueba de remoción de crudo. En la región entre  $3700$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  se muestran bandas atribuidas a la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo (O-H) [79] unidos por enlaces de hidrógeno [76]. Alrededor de los picos a  $2925$  y  $2839\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente son vibraciones típicas de estiramiento C – H [59, 67, 80], la aparición de picos cerca de  $1743\text{ cm}^{-1}$ , sugiere la presencia de grupos carbonilo (C = O) en la película [80]. En  $1571\text{ cm}^{-1}$  se presentan la deformación del grupo N-H de las aminas primarias [67]. A  $1381\text{ cm}^{-1}$  se debe al estiramiento C – N, en  $1070\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente se presentó el estiramiento C – O y a  $1030\text{ cm}^{-1}$  flexión O – H, señales características de la estructura de los sacáridos. [42]

Entre  $861$  y  $778\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente se atribuirían a la presencia de H de anillos aromáticos, lo cual refleja la presencia de ácidos fenólicos. [81] De acuerdo con lo reportado en la literatura, las bandas más prominentes e informativas en los espectros de compuestos aromáticos ocurren en el rango de  $900$  a  $675\text{ cm}^{-1}$ . Estas fuertes bandas de absorción son el resultado de la flexión de los enlaces C-H del anillo. [56]



**Figura 3.30.** Espectros FTIR de las películas de quitosano-almidón-ácido acético (CSA), con 10% de extracto de hoja nueva (CSAE10-I) y 0.5% de extracto de hoja seca (CSAE0.5-II); películas de quitosano-almidón-ácido fórmico (CSF) y con 10% de extracto de hoja nueva (CSFE10-I)

### 3.9 Medición de potencial de Hidrógeno (pH)

En la tabla 3.4 se puede apreciar el pH que presentaron las películas elaboradas con ácido acético, fórmico y extracto de hoja nueva y seca.

Como se puede observar, el pH de las películas realizadas con ácido acético en el lote I, sus valores disminuyeron con respecto al de la película de control CSA, lo que indica una mayor acidez; por el contrario, en el lote II se presentaron valores mayores, lo que se podría atribuir este comportamiento debido al extracto de hoja seca. En el caso del lote III, los valores que se obtuvieron es más notoria la diferencia de resultados con respecto a CSA, ya que al añadir el extracto de hoja nueva se aprecia que al ir agregando el porcentaje de extracto correspondiente a cada una de las películas, el pH fue presentando una disminución en sus valores.

Para las películas sintetizadas con ácido fórmico, en el lote I, las películas con extracto presentaron un ligero incremento en sus valores a pesar de estar elaboradas con extracto de hoja nueva, esto podría ser consecuencia de que

En el caso de las películas del lote II los valores obtenidos sugieren que fue producto del extracto de hoja seca que se presentara un incremento con respecto a CSF. En el lote III, las películas que contenían extracto de hoja nueva presentaron valores menores en comparación a CSF.

Saruchi, Kumar, V. (2019), sintetizaron un hidrogel a base de quitosano y acrilamida, donde uno de los parámetros que tomaron en cuenta para la remoción de petróleo crudo fue el pH, el cual consideraron cuatro rangos diferentes 2, 5, 7 y 9. Y de acuerdo con sus resultados obtenidos se reveló que la máxima remoción se produjo a pH ácido (2) seguido de pH 5 y 9. Explicaron que la condición ácida se comportó como un catalizador entre las moléculas de aceite y el hidrogel. [78]

En términos generales, las películas sintetizadas con ácido fórmico presentaron valores de pH menores que las realizadas con ácido acético; esto podría sugerir que a un valor de pH más ácido mejora la capacidad de sorción de crudo de las películas.

**Tabla 3.4. Medición de pH de las películas**

<b>Película</b>	<b>ph Potenciómetro</b>	<b>Película</b>	<b>ph Potenciómetro</b>
<b>CSA</b>	5.64 ± 0.31	<b>CSF</b>	5.10 ± 0.39
<b>CSAE0.5-I</b>	5.6 ± 0.01	<b>CSFE0.5-I</b>	5.31 ± 0.13
<b>CSAE5-I</b>	5.36 ± 0.13	<b>CSFE5-I</b>	5.2 ± 0.03
<b>CSAE10-I</b>	5.49 ± 0.01	<b>CSFE10-I</b>	5.24 ± 0.02
<b>CSAE0.5-II</b>	6.07 ± 0.03	<b>CSFE0.5-II</b>	5.6 ± 0.05
<b>CSAE5-II</b>	5.91 ± 0.02	<b>CSFE5-II</b>	5.61 ± 0.02
<b>CSAE10-II</b>	5.89 ± 0.01	<b>CSFE10-II</b>	5.6 ± 0.04
<b>CSAE0.5-III</b>	5.18 ± 0.06	<b>CSFE0.5-III</b>	4.51 ± 0.04
<b>CSAE5-III</b>	4.76 ± 0.03	<b>CSFE5-III</b>	4.21 ± 0.01
<b>CSAE10-III</b>	4.75 ± 0.03	<b>CSFE10-III</b>	4.15 ± 0.02

### **3.10 Prueba de sorción de crudo**

Para las cada una de las películas se realizó esta prueba para evaluar su capacidad de remoción de crudo.

En el caso de las películas con ácido acético, en el lote I, la película con 10% de extracto presentó un incremento en su resultado con respecto a la película de control CSA; por otro lado, en el lote II, la muestra que presentó una mayor cantidad fue la que contenía 0.5 % de extracto; en cambio en el lote III, se pudo observar que la capacidad de remoción se vio favorecida al añadir los diferentes porcentajes de extracto, en este caso el de hoja nueva.

Las películas sintetizadas con ácido fórmico, en el caso del lote I, presentaron un comportamiento similar a las películas de ácido acético del mismo lote, ya que las películas con 0.5 y 5% de extracto agregado, presentaron valores menores con respecto a su película de control y posteriormente hubo un incremento en su resultado con 10% de extracto; para el lote II, la tendencia que siguieron fue que las películas con 0.5 y 5% de extracto, obtuvieron un incremento en sus resultados, en donde la muestra con 5% presentó una cifra más alta con respecto a las otras dos con extracto y a CSF; por su parte en el lote III, las películas con 0.5 y 5% de extracto, presentaron valores más altos respecto a la película de control, en donde la muestra con 0.5% presentó un resultado mayor en relación a las otras dos muestras con extracto, mientras que la película con 10% fue la que obtuvo el menor resultado, inclusive uno más bajo que su película de control.

En la tabla 3.5 se muestran los resultados obtenidos de la capacidad de remoción de crudo de cada película, en donde se puede observar que los resultados más altos fueron obtenidos por las películas elaboradas con ácido fórmico. Con esto se sugiere que la cantidad de extracto que se añade a las mezclas de las películas influye en la eficacia del proceso de sorción y por ende el pH de las muestras sería otro factor para considerar.

**Tabla 3.5. Capacidad de sorción de las películas**

<b>Película</b>	<b>q<sub>t</sub> (g/g)</b>	<b>Película</b>	<b>q<sub>t</sub> (g/g)</b>
<b>CSA</b>	1.42 ± 0.06	<b>CSF</b>	5.733 ± 1.94
<b>CSAE0.5-I</b>	1.02 ± 0.06	<b>CSFE0.5-I</b>	2.45 ± 0.57
<b>CSAE5-I</b>	1.16 ± 0.03	<b>CSFE5-I</b>	1.14 ± 0.48
<b>CSAE10-I</b>	<b>1.81 ± 0.52</b>	<b>CSFE10-I</b>	<b>8.66 ± 4.13</b>
<b>CSAE0.5-II</b>	<b>1.94 ± 0.39</b>	<b>CSFE0.5-II</b>	<b>6.318 ± 0.90</b>
<b>CSAE5-II</b>	1.25 ± 0.35	<b>CSFE5-II</b>	<b>7.025 ± 1.51</b>
<b>CSAE10-II</b>	1.11 ± 0.30	<b>CSFE10-II</b>	2.370 ± 1.14
<b>CSAE0.5-III</b>	<b>2.41 ± 0.67</b>	<b>CSFE0.5-III</b>	<b>8.319 ± 1.69</b>
<b>CSAE5-III</b>	<b>2.00 ± 0.67</b>	<b>CSFE5-III</b>	<b>6.738 ± 2.00</b>
<b>CSAE10-III</b>	<b>1.73 ± 0.71</b>	<b>CSFE10-III</b>	3.850 ± 1.15

Se puede observar que, por ejemplo, las películas sintetizadas con ácido acético en el lote II y III, de las tres concentraciones de extracto, las elaboradas con 0.5% presentaron valores de remoción superiores a las películas con 5 y 10% de extracto, y también respecto a su película de control, lo que demuestra que la hipótesis de este trabajo se cumplió, ya que, con la menor concentración de extracto, se obtuvieron buenos resultados en la prueba de sorción.

Es importante destacar que la presencia y concentración de los extractos en las películas contribuyó en la mejora de la capacidad de sorción de las muestras, así como también influyeron el tipo de ácido y hoja empleadas. Con esto se comprueba el potencial que tienen estos materiales para combatir la problemática de contaminación por derrames de crudo en cuerpos de agua, que en los últimos años se ha presentado con mayor frecuencia.

### **3.11 Propiedades físicas: Contenido de agua, Masa soluble y Grado de hinchamiento**

Para la evaluación de las propiedades físicas, se tomaron muestras de algunas películas de cada lote elaborado (I, II y III), que presentaron un resultado alto en su capacidad de sorción, considerando las elaboradas tanto de ácido acético como de fórmico. Los resultados obtenidos para cada uno de los parámetros que se evaluaron se presentan en la tabla 3.6.

Se puede apreciar que para el % de Contenido de agua, las películas **CSA**, **CSFE10-I**, **CSFE5-II**, **CSAE0.5-III** y **CSFE0.5-III** mostraron valores más altos, donde éstos podrían indicar que las películas estudiadas tienen una alta afinidad por el agua, resultado de la presencia de grupos hidroxilo libres en el almidón y el quitosano, moléculas responsables de que las películas adquirieran la propiedad de ser hidrófilas [74]; y la reducción de su capacidad para contener el agua, podría explicarse que fue debido a la presencia de quitosano, que al formar un enlace con el hidrógeno del almidón, hubo un aumento en la estabilidad de la película, evitando así la penetración de moléculas de agua[74]; también la adición de los extractos a las películas puede influir en la mejora de sus propiedades debido a la presencia de compuestos fenólicos en los extractos, que al interactuar con el quitosano y el almidón pueden provocar que haya un incremento en la mejora de las propiedades de la películas.

En el caso de % de Masa soluble, una alta solubilidad puede ser una ventaja para algunas aplicaciones, como preparar material de embalaje para frutas, verduras, carne, pan, condimentos en polvo (bolsas de condimentos solubles), etc. [75]. Otra característica para considerar es que, la solubilidad de una película se puede adaptar controlando la concentración del plastificante, lo que permite una amplia gama de posibles aplicaciones. Por ejemplo, en algunas aplicaciones de envasado de alimentos, se requiere que las películas sean insolubles para mejorar la integridad del producto y la resistencia al agua. [76]. En este caso, las muestras **CSA**, **CSAE10-I**, **CSFE10-I**, **CSFE5-II** y **CSAE0.5-III** presentaron los resultados más altos, esto se puede atribuir a los distintos extractos que se añadieron para cada caso en cada tipo de películas, en donde las que tienen mayor porcentaje del extracto se obtuvieron los mayores resultados, en especial las muestras elaboradas con hoja nueva, esto se podría deber a los compuestos presentes en los extractos.

El % Grado de hinchamiento, se refiere a la capacidad de retención de agua de la película; las películas de mezcla están dominadas por grupos hidrófilos libres y volumen libre. En consecuencia, la capacidad de hinchamiento de las películas de mezcla es una función de su enlace de hidrógeno y cristalinidad [63]. Los resultados que sobresalen son los valores obtenidos de las películas elaboradas con ácido fórmico.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede apreciar que tanto el tipo de ácido y hoja empleados, influyeron en los valores conseguidos. Para tener una mejor visión del impacto

generado por el tipo de ácido, concentración del extracto y la clase de hoja utilizados, sería necesario evaluar estas propiedades en todas las muestras, y de este modo obtener una idea más clara del efecto que ejercen estos parámetros en las películas.

**Tabla 3.6 Propiedades físicas % Contenido de Agua, % Masa Soluble y % Grado de hinchamiento**

<b>Película</b>	<b>Contenido de Agua (%)</b>	<b>Masa Soluble (%)</b>	<b>Grado de hinchamiento (%)</b>
<b>CSA</b>	13.39 ± 0.33	25.54 ± 13.26	36.16 ± 16.59
<b>CSAE10-I</b>	11.52 ± 0.51	15.97 ± 1.83	24.04 ± 0.98
<b>CSAE0.5-II</b>	9.96 ± 0.71	13.37 ± 1.11	39.29 ± 4.67
<b>CSAE0.5-III</b>	14.31 ± 0.19	20.97 ± 2.80	58.01 ± 10.66
<b>CSF</b>	11.78 ± 0.57	13.19 ± 0.77	474.13 ± 51.33
<b>CSFE10-I</b>	15.84 ± 7.59	22.75 ± 3.16	1978.93 ± 29.56
<b>CSFE5-II</b>	12.26 ± 0.21	17.55 ± 0.49	195.77 ± 8.56
<b>CSFE0.5-III</b>	12.09 ± 0.50	15.84 ± 4.07	585.62 ± 41.43
<b>CSFE5-III</b>	11.57 ± 0.88	14.28 ± 1.03	526.78 ± 34.90

Wang y col. (2013) observaron que, al añadir té rico en polifenoles a sus películas de quitosano, presentaron un incremento en su solubilidad [77]. Esta tendencia se presentó en las películas elaboradas con ácido fórmico, ya que la película de control CSF presentó valores menores de solubilidad, los cuales incrementaron con la adición de cada uno de los extractos agregados.

Meng y col. (2020) realizaron películas de quitosano- almidón de papa con extractos de cáscara y piel de maní, en donde evaluaron el porcentaje de contenido de agua, grado de hinchamiento y solubilidad, observaron que el extractos de la cáscara aumentaban el contenido de agua, mientras que el de la piel lo disminuía; por otra parte el grado de hinchamiento se redujo con la integración de los extractos tanto de la cáscara como el de la piel, y por último la solubilidad en agua de las muestras varió con las concentraciones de extracto, a una baja mejoró la solubilidad y a una alta disminuyó. [59]

Pérez & François. (2020), realizaron mezclas poliméricas elaboradas de quitosano y almidón que aplicaron para la generación de sistemas poliméricos reticulados iónicos que podrían actuar como un fertilizante de liberación controlada (CRF por sus siglas en inglés) para no solo reducir las necesidades de agua para la producción de cultivos, sino también para disminuir el impacto ambiental asociado con el empleo de fertilización excesiva. Utilizaron tripolifosfato de sodio (STPP) como agente reticulante iónico no tóxico apropiado para aplicaciones agroindustriales. Ellos explican que el uso de hidrogeles basados en biopolímeros como quitosano, almidón, alginato, entre otros, han sido probados para la gestión del agua en medios áridos y desérticos porque pueden disminuir las necesidades de riego, ya que los hidrogeles son una clase prometedora de materiales poliméricos que pueden absorber grandes cantidades de agua y se han empleado para la elaboración de CRFs, ya que estos podrían mejorar la nutrición de las plantas, así como también reducir el impacto ambiental [99].

Con esto se puede observar que las propiedades de hinchamiento de los biopolímeros como el quitosano y almidón se les puede dar otra aplicación para aprovechar esta característica y de este modo darle otro uso para combatir una problemática muy preocupante, como es lo relacionado al empleo de fertilizantes y los problemas derivados de las sequías.

### **3.12 Cámara de Intemperismo Acelerado (QUV)**

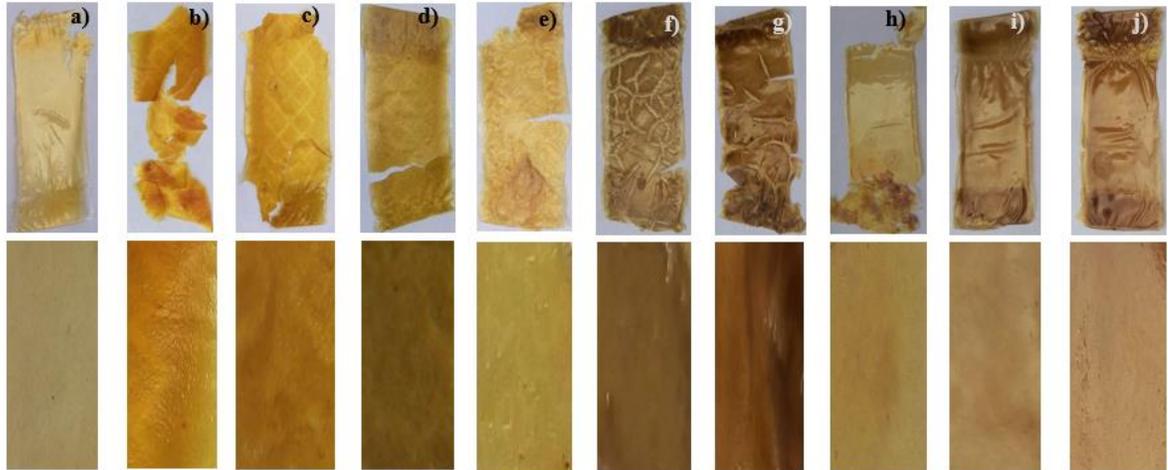
Con esta prueba se buscó observar la resistencia de los materiales a las condiciones medioambientales simuladas, ya que los polímeros al tener sus propiedades bien definidas, éstas se pueden ver afectadas si están expuestos a condiciones exteriores como son la luz, el calor y el agua; por ejemplo, la radiación ultravioleta es responsable de casi toda la fotodegradación en los materiales durables expuestos a la intemperie [82]. En este caso, el tipo de lámpara usada por el equipo fue UVA-340, la cual es una lámpara fluorescente que simula la luz ultravioleta de onda corta crítica y reproducen el daño a las propiedades físicas causadas por la luz solar. Las lámparas UVA-340 producen una excelente simulación de la luz solar en la región de luz solar de onda corta crítica desde 365 nm hasta el límite solar de 295 nm. [82]

Para este estudio, una vez que las películas cumplieron con las condiciones a las que fueron expuestas, se analizaron nuevamente con el Software para determinar la coloración que obtuvieron, los resultados se muestran en la tabla 3.7.

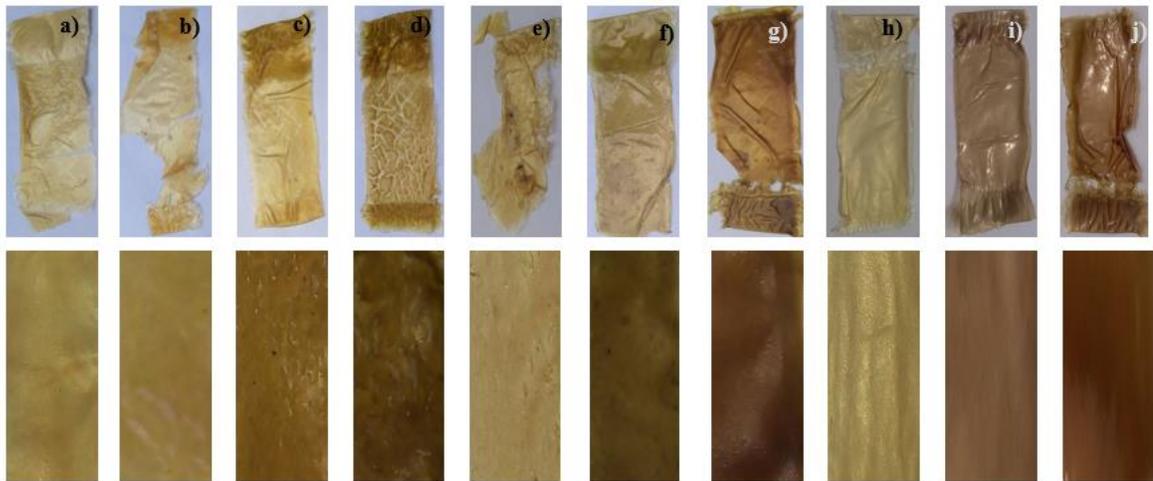
**Tabla 3.7. Determinación de la coloración de las películas después de la prueba de Intemperismo Acelerado**

Película	Coloración	Valor Promedio RGB		
		Rojo	Verde	Azul
<b>CSA</b>	Beige oscuro	158 ± 35.529	141 ± 38.371	92 ± 31.390
<b>CSAE0.5-I</b>	Caramelo	181 ± 46.361	119 ± 68.790	21 ± 15.044
<b>CSAE5-I</b>	Café dorado	151 ± 27.875	102 ± 33.126	28 ± 27.185
<b>CSAE10-I</b>	Bronce	111 ± 15.044	79 ± 23.544	20 ± 15.100
<b>CSAE0.5-II</b>	Oro	165 ± 53.575	133 ± 61.879	63 ± 57.518
<b>CSAE5-II</b>	Marrón	110 ± 52.374	77 ± 52.548	71 ± 50.659
<b>CSAE10-II</b>	Chocolate	89 ± 52	51 ± 42.579	22 ± 39.716
<b>CSAE0.5-III</b>	Arena oscuro	160 ± 22.898	135 ± 25.865	78 ± 27.682
<b>CSAE5-III</b>	Café	163 ± 22.723	130 ± 25.166	79 ± 25.166
<b>CSAE10-III</b>	Dorado oscuro	174 ± 30.105	137 ± 38.553	92 ± 34.990
<b>CSF</b>	Dorado	151 ± 45.622	132 ± 44.456	73 ± 43.247
<b>CSFE0.5-I</b>	Dorado	130 ± 44.509	108 ± 44.015	68 ± 45.611
<b>CSFE5-I</b>	Beige oscuro	162 ± 35.171	146 ± 38.018	95 ± 43.016
<b>CSFE10-I</b>	Marrón oscuro	82 ± 44.636	57 ± 43.432	12 ± 35.726
<b>CSFE0.5-II</b>	Beige oscuro	163 ± 32.655	143 ± 38.109	93 ± 36.510
<b>CSFE5-II</b>	Bronce	70 ± 33.045	49 ± 32.563	27 ± 23.896
<b>CSFE10-II</b>	Marrón oscuro	99 ± 45.829	66 ± 44.844	35 ± 33.151
<b>CSFE0.5-III</b>	Beige oscuro	163 ± 48.014	144 ± 45.391	89 ± 38.301
<b>CSFE5-III</b>	Cacao	127 ± 24	93 ± 21.502	64 ± 18.556
<b>CSFE10-III</b>	Chocolate oscuro	103 ± 52.431	61 ± 50.935	33 ± 50.063

Como se puede apreciar, las películas se tornaron más oscuras, esto se puede deber al efecto de degradación y oxidación de los compuestos pertenecientes a los extractos. Se puede observar en las figuras 3.31 y 3.32 el aspecto y la coloración de las películas realizadas con ácido acético y fórmico, respectivamente, en donde se puede apreciar con mayor facilidad la formación de las marcas pertenecientes a los platos donde se secaron. En la parte inferior de cada película, se hizo un acercamiento para contemplar de mejor manera el color obtenido después de la prueba.



**Figura 3.31.** Aspecto y coloración de las películas elaboradas con ácido acético después de la prueba de intemperismo; a) CSA, b) CSAE0.5-I, c) CSAE5-I, d) CSAE10-I, e) CSAE0.5-II, f) CSAE5-II, g) CSAE10-II, h) CSAE0.5-III, i) CSAE5-III y j) CSAE10-III



**Figura 3.32.** Aspecto y coloración de las películas elaboradas con ácido fórmico después de la prueba de intemperismo; a) CSF, b) CSFE0.5-I, c) CSFE5-I, d) CSFE10-I, e) CSFE0.5-II, f) CSFE5-II, g) CSFE10-II, h) CSFE0.5-III, i) CSFE5-III y j) CSFE10-III

Es importante destacar que las películas después de haber sufrido cambios al estar expuestas a condiciones medioambientales simuladas que podrían favorecer la descomposición de sus componentes, de acuerdo con lo observado en las figuras anteriores, se puede considerar que en

términos generales presentaron una buena resistencia a estos escenarios, lo que es punto a favor para estos materiales, tomando en cuenta las posibles aplicaciones que se les pudieran dar.

Las películas realizadas con ácido acético y fórmico, antes de la prueba, eran flexibles, las de fórmico se sentían un poco más rígidas al tacto; pero después del análisis, todas las muestras presentaron una mayor flexibilidad, y al tocarlas presentaron una consistencia más pegajosa.

En las figuras 3.33 y 3.34 se muestran las micrografías de las películas elaboradas con ácido acético y ácido fórmico, respectivamente, mostrando el antes y después de la prueba, para tener una mejor apreciación del cambio que sufrieron.

Se puede observar que la coloración de las películas se tornó más oscuras, esto se podría explicar al proceso de oxidación que presentaron.

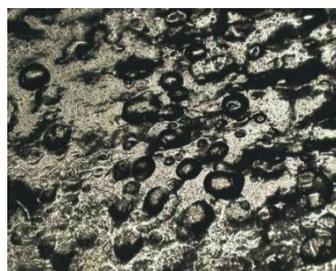
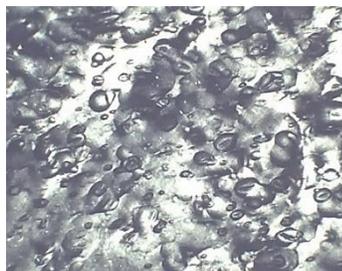
**Antes**



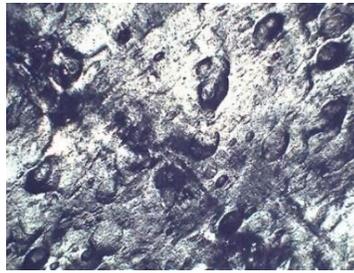
**Después**



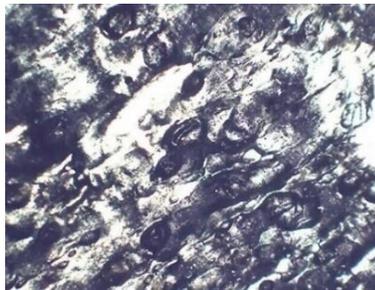
**CSA**



**CSAE0.5-I**



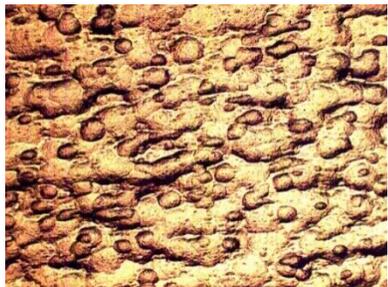
**CSAE5-I**



**CSAE10-II**

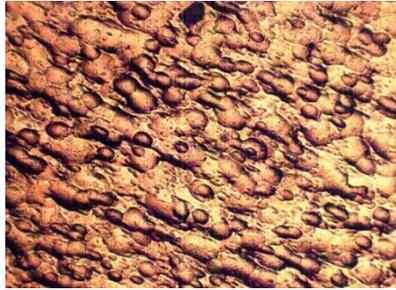


**CSAE0.5-II**



**CSAE5-II**





**CSAE10-II**



**CSAE0.5-III**



**CSAE5-III**

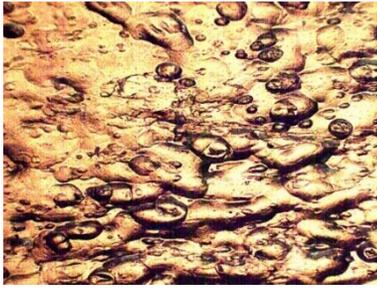


**CSAE10-III**



**Figura 3.33.** Comparación de las microfotografías de las películas elaboradas con ácido acético antes y después de la prueba de intemperismo

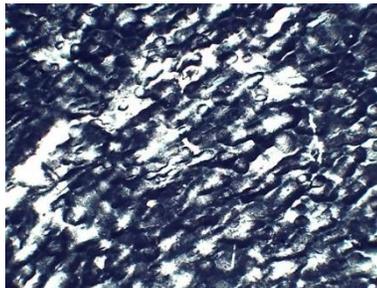
**ANTES**



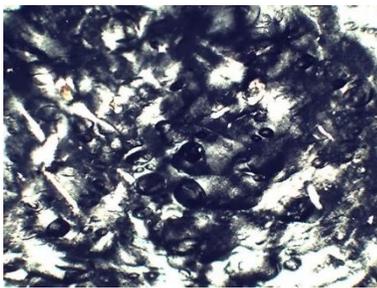
**DESPUÉS**



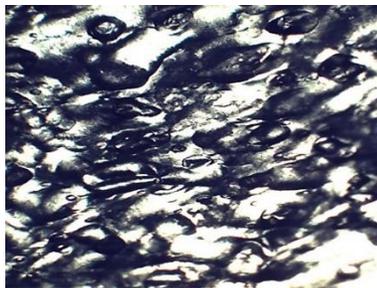
**CSF**



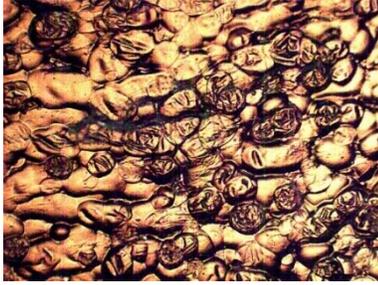
**CSFE0.5-I**



**CSFE5-I**



**CSFE10-I**



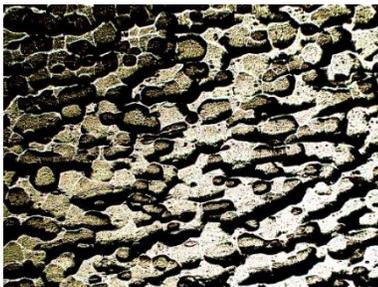
**CSFE0.5-II**



**CSFE5-II**



**CSFE10-II**



**CSFE0.5-III**



**CSFE5-III**



**CSFE10-III**

**Figura 3.34.** Comparación de las micrografías de las películas elaboradas con ácido fórmico antes y después de la prueba de intemperismo

Una vez que se determinó la nueva coloración de las películas y se obtuvieron las nuevas micrografías, se procedió a realizar la prueba con el crudo para observar la capacidad de sorción con la que contaban una vez que fueron sometidas al proceso de degradación.

La tabla 3.8 muestra los valores obtenidos, en donde se puede apreciar que efectivamente la capacidad de sorción de los materiales disminuyó. Esto podría sugerir que los extractos al pasar por el proceso de degradación provocaron que las películas sufrieran una reducción en su capacidad de remoción de crudo.

**Tabla 3.8. Capacidad de sorción de las películas después de la prueba de intemperismo acelerado**

<b>Película</b>	<b>qt (g/g)</b>	<b>Película</b>	<b>qt (g/g)</b>
<b>CSA</b>	$1.31 \pm 0.05$	<b>CSF</b>	$1.31 \pm 0.46$
<b>CSAE0.5-I</b>	$0.93 \pm 0.07$	<b>CSFE0.5-I</b>	$0.73 \pm 0.28$
<b>CSAE5-I</b>	$0.76 \pm 0.21$	<b>CSFE5-I</b>	$0.82 \pm 0.11$
<b>CSAE10-I</b>	$0.83 \pm 0.11$	<b>CSFE10-I</b>	$0.89 \pm 0.22$
<b>CSAE0.5-II</b>	$1.28 \pm 0.39$	<b>CSFE0.5-II</b>	$1.10 \pm 0.05$
<b>CSAE5-II</b>	$1.00 \pm 0.09$	<b>CSFE5-II</b>	$1.62 \pm 0.37$
<b>CSAE10-II</b>	$1.06 \pm 0.15$	<b>CSFE10-II</b>	$1.01 \pm 0.03$
<b>CSAE0.5-III</b>	$1.26 \pm 0.20$	<b>CSFE0.5-III</b>	$1.26 \pm 0.39$
<b>CSAE5-III</b>	$1.47 \pm 0.75$	<b>CSFE5-III</b>	$1.35 \pm 0.22$
<b>CSAE10-III</b>	$1.58 \pm 0.49$	<b>CSFE10-III</b>	$1.07 \pm 0.15$

### 3.13 Análisis Estadístico

Para la realización de este estudio se tomaron en cuenta el Análisis de Varianza (ANOVA) multifactorial, el Diagrama de Pareto de efectos estandarizados y el Método de Tukey, para la obtención de información que brindara evidencia estadística de la influencia del ácido, concentración de extracto y tipo de hoja, en el pH, la capacidad de sorción y las propiedades físicas de las películas.

En el análisis de varianza (ANOVA) multifactorial, si el valor p calculado de un factor en específico, es igual o menor al valor de significancia ( $\alpha = 0.05$ ), entonces el factor provoca cambios estadísticamente significativos en la variable estudiada.

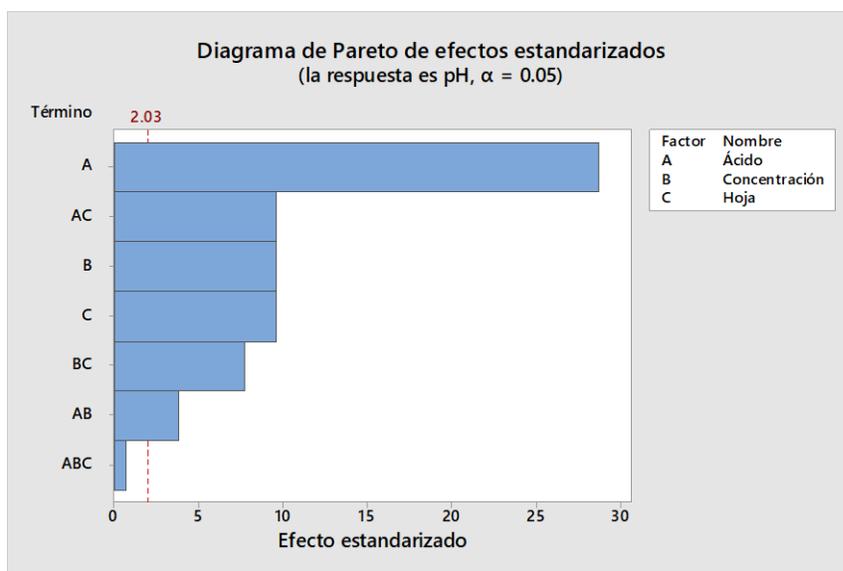
En la tabla 3.9 se pudo observar que en base al ANOVA realizado de los tres factores considerados fueron: el tipo de ácido, la concentración del extracto y el tipo de hoja, los cuales desempeñan un efecto estadísticamente significativo en el pH de las películas. Por otra parte, las interacciones de dos términos también influyeron en el pH de las películas, es decir, las combinaciones específicas de ácido-concentración, ácido-hoja y concentración-hoja, son importantes para determinar los valores de pH. La única interacción que no ocasionó un efecto significativo en el pH es la de los tres factores simultáneamente.

**Tabla 3.9. ANOVA de los factores que influyen en el pH de las películas**

<b>Fuente</b>	<b>GL</b>	<b>SC Ajust.</b>	<b>MC Ajust.</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor p</b>
Ácido	1	2.1520	2.15201	825.93	0.0000
Concentración	2	0.4693	0.23465	90.06	0.0000
Hoja	2	13.0387	6.51934	2502.09	0.0000
Interacciones de 2 términos	8	0.6073	0.07591	29.13	0.0000
Ácido*Concentración	2	0.0494	0.02472	9.49	0.0005
Ácido*Hoja	2	0.3328	0.16639	63.86	0.0000
Concentración*Hoja	4	0.2251	0.05626	21.59	0.0000
Interacciones de 3 términos	4	0.0093	0.00233	0.90	0.4769
Ácido*Concentración*Hoja	4	0.0093	0.00233	0.90	0.4769
Error	36	0.0938	0.00261		
Total	53	16.3704			

En la figura 3.35 se muestra el diagrama de Pareto de efectos estandarizados, en donde se graficó el valor absoluto de los efectos estandarizados de cada factor en la variable de respuesta. Aquellos factores cuyo efecto fue estadísticamente significativo en la variable dependiente, sobrepasan el valor de referencia 2.03 indicado en la gráfica como una línea entrecortada.

Este análisis sirvió de confirmación para lo reflejado en el ANOVA, de igual manera se consideraron los tres factores: el tipo de ácido, concentración del extracto y el tipo de hoja, así como las interacciones de segundo orden, las cuales presentaron efectos importantes en el pH de las películas. Con este gráfico se pudo observar que el factor que generó un mayor impacto en el pH fue el tipo de ácido utilizado. Por otra parte, la concentración del extracto, el tipo de hoja y la relación de ácido-hoja, tuvieron una menor influencia, mientras que la relación ácido-concentración-hoja, tuvo el menor efecto.



**Figura 3.35.** Diagrama de Pareto de la influencia de ácido, concentración de extracto y tipo de hoja en el pH de las películas

El método de Tukey se realizó a través de la comparación por parejas para la identificación de los factores responsables de los cambios más pronunciados en el pH de las películas. Con este estudio se observó que los dos ácidos (tabla 3.10) causaron un pH medio estadísticamente diferente, por lo que este resultado es significativo, así como también los tres tipos de tipos de hoja (tabla 3.11), ya que cada uno involucra un pH medio distinto. Es importante mencionar que, aunque la concentración como factor global causó cambios importantes en el pH medio de

las películas (tabla 3.12), no se presentó una diferencia estadísticamente considerable entre 5 o 10% de extracto. Por otra parte, el uso de la concentración de extracto más baja (0.5%) sí fue considerable, ya que arrojó un cambio en el pH medio de las muestras, el cual fue mayor a comparación de las concentraciones de 5 o 10% de extracto.

**Tabla 3.10. Comparaciones por parejas de Tukey: Ácido (confianza de 95%) en su influencia en el pH**

<u>Ácido</u>	<u>N</u>	<u>Media</u>	<u>Agrupación</u>
Acético	27	5.44630	A
Fórmico	27	5.04704	B

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

**Tabla 3.11. Comparaciones por parejas de Tukey: Hoja (confianza de 95%) en su influencia en el pH**

<u>Hoja</u>	<u>N</u>	<u>Media</u>	<u>Agrupación</u>
II	18	5.77944	A
I	18	5.36667	B
III	18	4.59389	C

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

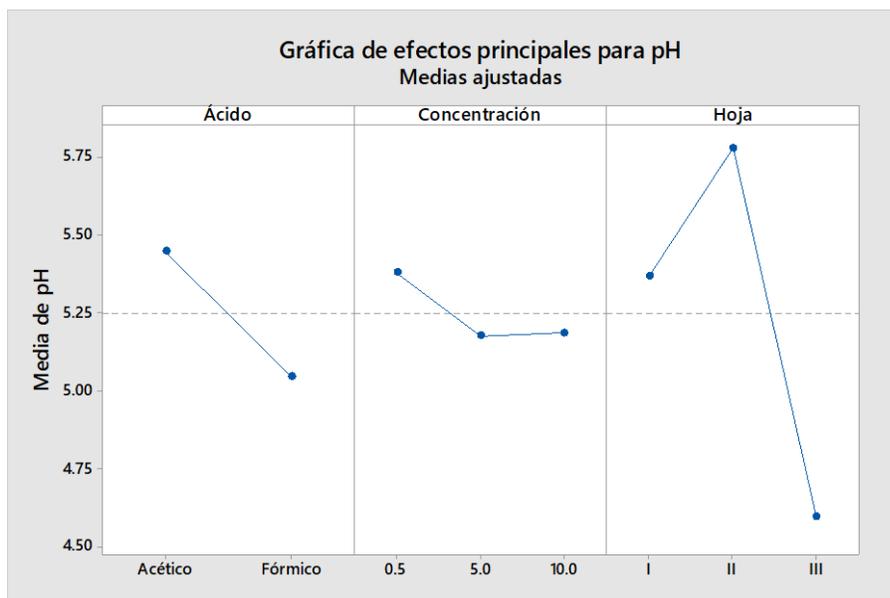
**Tabla 3.12. Comparaciones por parejas de Tukey: Concentración (confianza de 95%) en su influencia en el pH**

<u>Concentración</u>	<u>N</u>	<u>Media</u>	<u>Agrupación</u>
0.5	18	5.37833	A
10.0	18	5.18667	B
5.0	18	5.17500	B

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

En la figura 3.36 se muestra la gráfica de efectos principales en el pH de las películas para observar el comportamiento de cada factor de manera individual. Se pudo apreciar que el uso de ácido fórmico arrojó valores de pH promedio menores que el ácido acético. También se puede observar lo visto en el análisis de Tukey, donde se mostró que la concentración más baja de extracto causó un pH promedio más elevado que los valores 5 y 10% de concentración, de igual

manera se puede apreciar que no existen diferencias tan marcadas en el pH medio debido al uso de 5 o 10% de extracto. Por otra parte, el tipo de hoja generó un efecto notorio en el pH medio de las muestras, al observar que la hoja nueva (III) originó películas considerablemente más ácidas que los otros dos tipos de hojas.



**Figura 3.36.** Gráfica de efectos principales en el pH de las películas

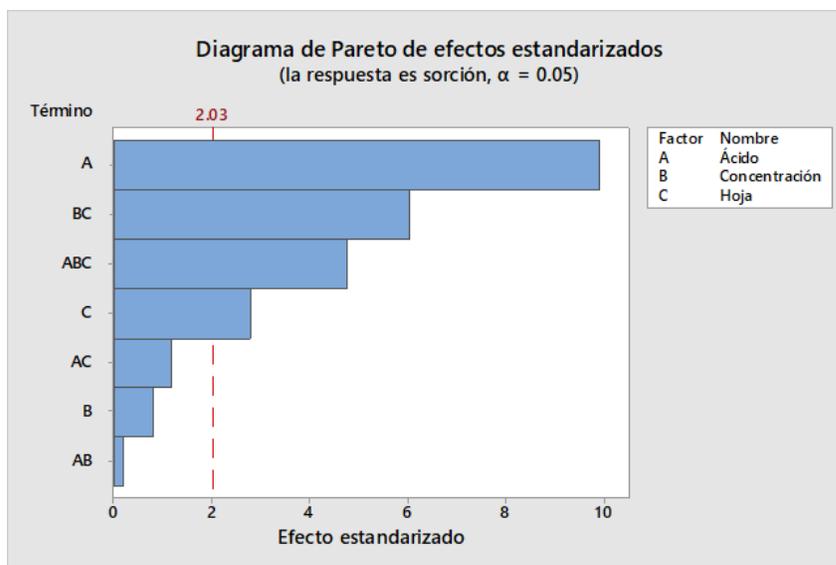
De igual forma, para conocer la influencia de ácido, concentración de extracto y tipo de hoja en la sorción de crudo, también se realizó un ANOVA, se utilizó el diagrama de Pareto y el método de Tukey.

En la tabla 3.13 de análisis de varianza se observa que los factores e interacciones que cumplen con la condición de  $p \leq \alpha$  para la capacidad de sorción, son los tipos de ácido y hoja, así como la interacción de segundo orden concentración- hoja y la de tercer orden ácido- concentración- hoja. Considerando esto, la concentración de extracto en las películas no provocó un impacto significativo en su capacidad de sorción de crudo, así como tampoco afectó ninguna combinación específica en base al tipo de ácido y concentraciones de extracto o el tipo de ácido y clase de hoja utilizada.

**Tabla 3.13. ANOVA de los factores que intervienen en la sorción de crudo de las películas**

<b>Fuente</b>	<b>GL</b>	<b>SC Ajust.</b>	<b>MC Ajust.</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor p</b>
Modelo	17	368.597	21.682	12.11	0.000
Lineal	5	198.102	39.620	22.14	0.000
Ácido	1	175.469	175.469	98.03	0.000
Concentración	2	3.107	1.553	0.87	0.428
Hoja	2	19.526	9.763	5.45	0.009
Interacciones de 2 términos	8	104.582	13.073	7.30	0.000
Ácido*Concentración	2	0.628	0.314	0.18	0.840
Ácido*Hoja	2	5.328	2.664	1.49	0.239
Concentración*Hoja	4	98.626	24.656	13.78	0.000
Interacciones de 3 términos	4	65.913	16.478	9.21	0.000
Ácido*Concentración*Hoja	4	65.913	16.478	9.21	0.000
Error	36	64.437	1.790		
Total	53	433.034			

En la figura 3.37 se muestra el diagrama de Pareto de efectos estandarizados, en donde se puede observar los efectos de cada uno de los parámetros estadísticamente significativos ordenados de forma decreciente, se aprecia que el ácido es el que más sobresalió de todos los factores estudiados. Es importante destacar que tanto el pH como la capacidad de sorción se vieron influenciados en mayor proporción por la clase de ácido integrado en la preparación, lo que proporcionó la certeza, estadísticamente hablando, que una de las variables más importantes del estudio es el tipo de ácido utilizado en la elaboración de las películas.



**Figura 3.37.** Diagrama de Pareto de la influencia de ácido, concentración de extracto y tipo de hoja en la capacidad de sorción de crudo de las películas

En el caso del método de comparaciones de Tukey, se observó que el empleo de ácido (tabla 3.14) generó cambios significativos en la capacidad de sorción de las películas, mientras que los tres porcentajes de extracto (tabla 3.15) alteraron en gran medida esta propiedad. Para el caso del tipo de hoja empleada (tabla 3.16) para la obtención de los extractos, este método permitió apreciar una diferencia considerable solo entre las dos clases de hoja nueva, a comparación de la hoja seca que no produjo un cambio estadísticamente notable.

**Tabla 3.14. Comparaciones por parejas de Tukey: Ácido (confianza de 95%) en la capacidad de sorción de crudo**

Ácido	N	Media	Agrupación
Fórmico	27	5.20807	A
Acético	27	1.60283	B

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

**Tabla 3.15. Comparaciones por parejas de Tukey: Concentración (confianza de 95%) en la capacidad de sorción de crudo**

<b>Concentración</b>	<b>N</b>	<b>Media</b>	<b>Agrupación</b>
0.5	18	3.74397	A
10.0	18	3.25511	A
5.0	18	3.21726	A

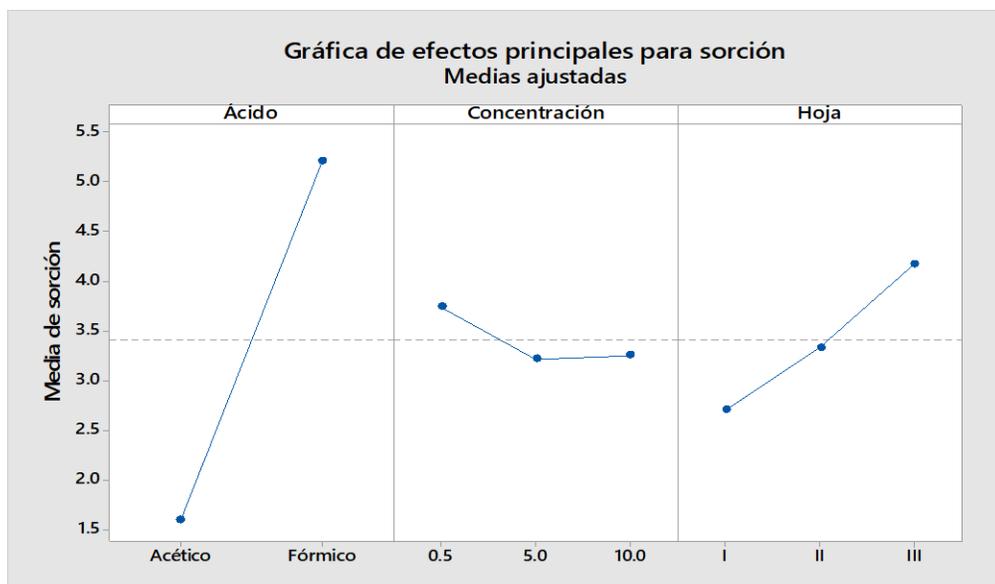
*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

**Tabla 3.16. Comparaciones por parejas de Tukey: Hoja (confianza de 95%) en la capacidad de sorción de crudo**

<b>Hoja</b>	<b>N</b>	<b>Media</b>	<b>Agrupación</b>
III	18	4.17390	A
II	18	3.33665	A B
I	18	2.70579	B

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

En la figura 3.38 se representa el gráfico de efectos principales para la sorción, en donde se puede observar que en promedio el ácido fórmico generó la mayor capacidad de sorción de crudo en las películas, cuyo resultado es notablemente superior al obtenido con las películas que contenían ácido acético. Por otra parte, en el factor de concentración de extracto, no se apreció una diferencia tan marcada en los valores de capacidad de sorción de las películas; caso contrario en la variable de tipo de hoja, en donde existe una diferencia considerable en los valores promedios de remoción de crudo obtenidos, siendo la hoja nueva III la que genera los valores medios más altos de sorción.



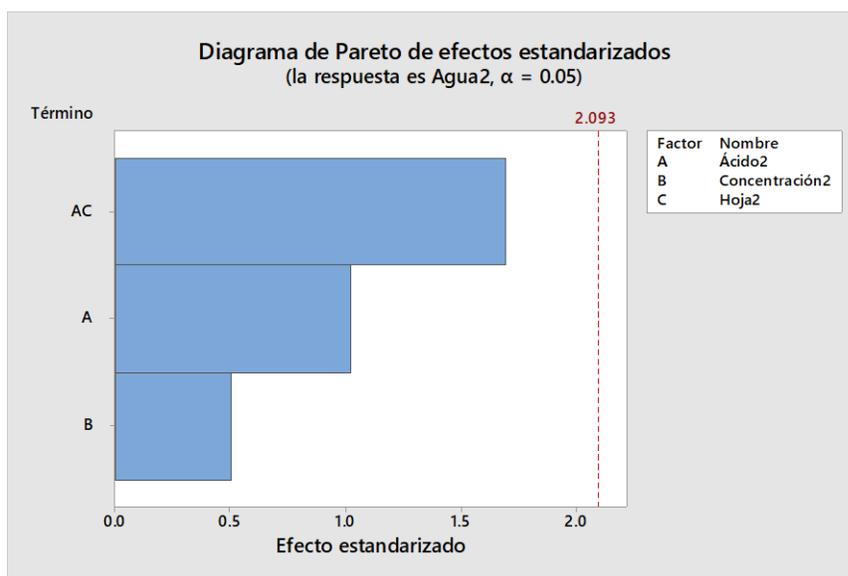
**Figura 3.38.** Gráfica de efectos principales en la capacidad de sorción de crudo de las películas

De igual forma, se realizó un análisis para la evaluación de los factores que intervienen en las propiedades físicas de las películas, primeramente, se encuentra el estudio para el % de Contenido de agua, seguido por el % Grado de hinchamiento y por último el % de Masa soluble.

En la tabla 3.17 de ANOVA, se puede observar que el ácido ni la concentración del extracto afectaron de forma considerable el contenido de agua de las películas. Para este caso no se pudo realizar la evaluación del tipo de hoja. En la figura 3.39 se muestra el diagrama de Pareto, donde se aprecia que ninguno de los factores presentó efectos estadísticamente considerables, pero se puede notar que la combinación entre el ácido y tipo de hoja generó un resultado mayor a comparación que solo el ácido o la concentración, a pesar de que todos se encuentran por debajo del valor de significancia.

**Tabla 3.17. ANOVA de los factores que afectan el % de contenido de agua de las películas**

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Ácido2	1	7.175	7.175	1.05	0.318
Concentración2	3	12.389	4.130	0.60	0.620
Ácido2*Concentración2	3	47.869	15.956	2.34	0.106
Error	52	129.836	6.833		
Falta de ajuste	1	10.041	10.041	1.51	0.235
Error puro	18	119.795	6.655		
Total	26	192.587			



**Figura 3.39.** Diagrama de Pareto de los factores que afectan el % de contenido de agua de las películas

En el método de comparación de medias de Tukey favorece los resultados anteriores. En la tabla 3.18 se aprecia que los distintos niveles de factor comparten la letra A. Esto indica que el contenido de agua de las películas fue en promedio igual para las elaboradas con ácido fórmico o ácido acético. Para el factor de concentración (tabla 3.19), tampoco se observó una diferencia notable en la presencia o ausencia de extracto, así como también no se percibió algún cambio

con su concentración. Por último, no se apreció alguna variación significativa entre el factor ácido y el factor tipo de hoja (tabla 3.20), ya que todas las probables combinaciones de estas dos variables originaron contenidos de agua medios estadísticamente equivalentes.

**Tabla 3.18. Comparaciones por parejas de Tukey: Ácido2 (confianza de 95%) en el % de contenido de agua**

<u>Ácido2</u>	<u>N</u>	<u>Media</u>	<u>Agrupación</u>
Fórmico	15	13.2203	A
Acético	12	11.9380	A

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

**Tabla 3.19. Comparaciones por parejas de Tukey: Concentración2 (confianza de 95%) en el % de contenido de agua**

<u>Concentración2</u>	<u>N</u>	<u>Media</u>	<u>Agrupación</u>
10.0	6	13.6792	A
0.5	9	12.7435	A
0.0	6	12.5875	A
5.0	6	11.3062	A

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

**Tabla 3.20. Comparaciones por parejas de Tukey: Ácido2\*Hoja2 (confianza de 95%) en el % de contenido de agua**

<u>Ácido2*Hoja2</u>	<u>N</u>	<u>Media</u>	<u>Agrupación</u>
Fórmico I	3	14.7409	A
Fórmico II	3	14.4443	A
Acético NA	3	13.3865	A
Acético III	3	13.2341	A
Fórmico III	6	11.9241	A
Fórmico NA	3	11.7717	A
Acético II	3	10.7139	A
Acético I	3	10.4173	A

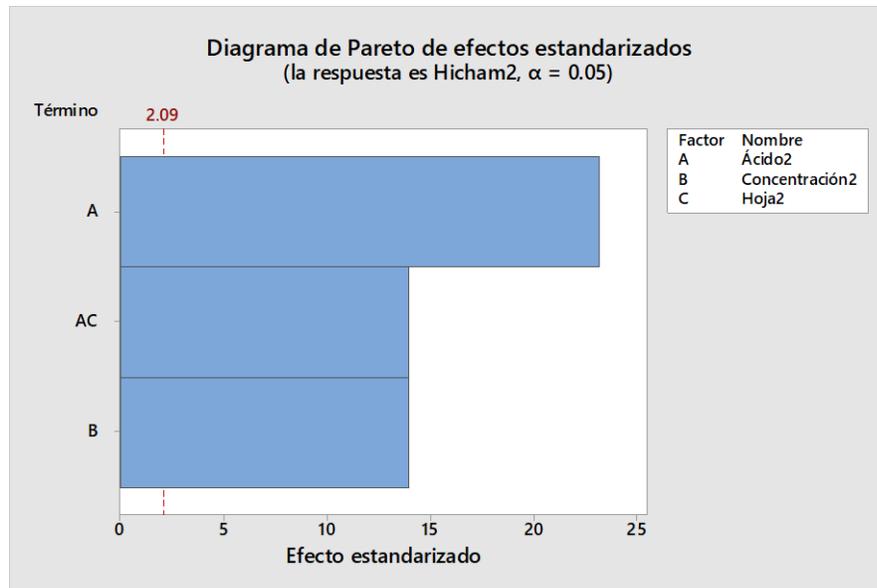
*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

Para el % Grado de hinchamiento, en la tabla 3.21 se produjo un resultado notable tanto en el tipo de ácido como en la concentración del extracto, y la interacción de segundo orden entre los tipos de ácido y hoja.

**Tabla 3.21. ANOVA de los factores que afectan el % de hinchamiento de las películas**

<b>Fuente</b>	<b>GL</b>	<b>SC Ajust.</b>	<b>MC Ajust.</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor p</b>
Modelo	7	9209075	1315582	236.72	0.000
Lineal	4	6356851	1589213	285.96	0.000
Ácido2	1	2989202	2989202	537.86	0.000
Concentración2	3	2754366	918122	165.20	0.000
Interacciones de 2 términos	3	2320798	773599	139.20	0.000
Ácido2*Hoja2	3	2320798	773599	139.20	0.000
Error	19	105593	5558		
Falta de ajuste	1	91736	91736	119.16	0.000
Error puro	18	13857	770		
Total	26	9314669			

En la figura 3.40 del diagrama de Pareto, se confirmó lo observado en el ANOVA, donde se apreció que el ácido fue el factor que causó un mayor impacto, posteriormente se encuentra la combinación de ácido-hoja y la concentración de extractos, en el que se observa que éstos intervienen de la misma forma.



**Figura 3.40.** Diagrama de Pareto de los factores que afectan el % hinchamiento de las películas

En cuanto a las comparaciones por el método de Tukey, existió una diferencia considerable entre la media del % de hinchamiento de las películas con ácido fórmico en relación con las de ácido acético (tabla 3.22). Para la concentración del extracto (tabla 3.23), no se presentaron distinciones entre los porcentajes bajos o no emplear extracto, únicamente se vio un resultado sobresaliente cuando se utilizó la concentración más alta (10%). Este método permitió apreciar las variaciones importantes entre algunas combinaciones específicas de ácido y tipo de hoja, las cuales en la tabla 3.24 no coincidieron con una letra.

**Tabla 3.22. Comparaciones por parejas de Tukey: Ácido2 (confianza de 95%) en el % de hinchamiento**

Ácido2	N	Media	Agrupación
Fórmico	15	830.471	A
Acético	12	2.808	B

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

**Tabla 3.23. Comparaciones por parejas de Tukey: Concentración2 (confianza de 95%) en el % de hinchamiento**

<u>Concentración2</u>	<u>N</u>	<u>Media</u>	<u>Agrupación</u>
10.0	6	1001.49	A
0.5	9	278.10	B
0.0	6	255.14	B
5.0	6	131.83	B

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

**Tabla 3.24. Comparaciones por parejas de Tukey: Ácido2\*Hoja2 (confianza de 95%) en el % de hinchamiento**

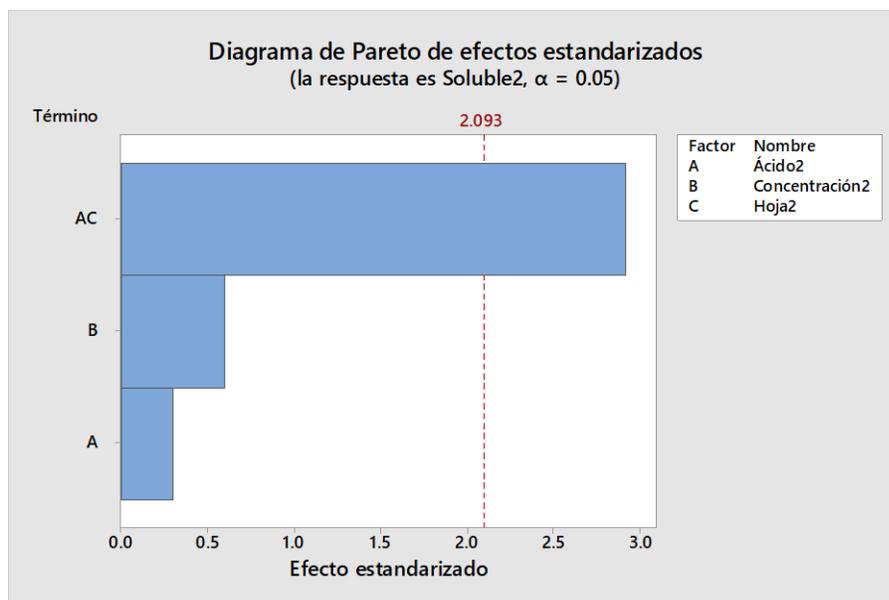
<u>Ácido2*Hoja2</u>	<u>N</u>	<u>Media</u>	<u>Agrupación</u>
Fórmico I	3	1394.08	A
Fórmico III	6	724.16	B
Fórmico NA	3	635.62	B C
Fórmico II	3	568.02	C
Acético II	3	265.26	D
Acético NA	3	197.66	D E
Acético III	3	109.12	E
Acético I	3	-560.81	F

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

En la tabla 3.25, solamente el factor que influyó de manera significativa en el % de Masa soluble fue la combinación de los tipos de ácido y hoja. Esto se pudo reafirmar en la figura 3.41 con el diagrama de Pareto, donde se observó que la concentración, considerándola como factor independiente, no generó un cambio importante en el % de masa soluble, y por último se encuentra el ácido, el cual fue el factor que causó un menor impacto.

**Tabla 3.25. ANOVA de los factores que afectan el % de Masa soluble**

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	450.683	64.383	2.73	0.038
Lineal	4	72.417	18.104	0.77	0.559
Ácido2	1	2.116	2.116	0.09	0.768
Concentración2	3	50.638	16.879	0.72	0.554
Interacciones de 2 términos	3	365.565	121.855	5.17	0.009
Ácido2*Hoja2	3	365.565	121.855	5.17	0.009
Error	19	447.560	23.556		
Falta de ajuste	1	14.049	14.049	0.58	0.455
Error puro	18	433.512	24.084		
Total	26	898.243			



**Figura 3.41.** Diagrama de Pareto de los factores que afectan el % masa soluble de las películas

Con el método de Tukey se puede observar que en la masa promedio, el tipo de ácido ni la presencia del extracto (en cualquiera de sus porcentajes de concentración) o su ausencia, provocaron una diferencia en sus resultados promedio. Caso contrario en el factor ácido-hoja,

ya que algunas de sus combinaciones en particular sí generaron un cambio estadísticamente importante.

**Tabla 3.26. Comparaciones por parejas de Tukey: Ácido2 (confianza de 95%) en el % de masa soluble**

Ácido2	N	Media	Agrupación
Acético	12	18.3006	A
Fórmico	15	17.6043	A

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

**Tabla 3.27. Comparaciones por parejas de Tukey: Concentración2 (confianza de 95%) en el % de masa soluble**

Concentración2	N	Media	Agrupación
0.0	6	19.3646	A
10.0	6	19.3632	A
0.5	9	17.8657	A
5.0	6	15.2165	A

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

**Tabla 3.28. Comparaciones por parejas de Tukey: Ácido2\*Hoja2 (confianza de 95%) en el % de masa soluble**

Ácido2*Hoja2	N	Media	Agrupación
Acético NA	3	24.1261	A B
Fórmico II	6	21.3658	A B C D
Fórmico I	3	21.3424	A C
Acético III	3	19.9746	A B C D
Fórmico III	3	15.9303	A B C D
Acético I	3	14.5626	C D
Acético II	3	14.5392	A B C D
Fórmico NA	3	11.7788	B D

*Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.*

## 4. Conclusiones y Recomendaciones

En los espectros obtenidos por UV-vis y RMN se indicaron la presencia de compuestos polifenólicos como los flavonoides; también se obtuvieron señales atribuidas a azúcares, ácidos orgánicos y aminoácidos.

Se caracterizó por RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  el crudo Ébano utilizado para las pruebas de sorción, donde mostraron señales propias de los crudos; además se analizó a través de RMN  $^1\text{H}$  una muestra de crudo obtenida de la película CSFE5-II después de la prueba de sorción, en donde se pudo observar una ligera diferencia con respecto al espectro del crudo solo.

Se realizó un análisis reológico de las mezclas precursoras de las películas de quitosano-almidón con ácido acético y ácido fórmico con extractos de hoja seca y nueva, en donde se determinó el comportamiento de las mezclas con y sin extracto, evaluando el esfuerzo cortante ( $\tau$ ) contra velocidad de corte ( $\dot{\gamma}$ ) a diferentes temperaturas, en el cual se obtuvo un comportamiento de un fluido No Newtoniano (dilatante), posteriormente se graficó el comportamiento de la viscosidad de las mezclas a diferentes temperaturas, encontrando que al aumentar la temperatura, la viscosidad de las mezclas fue disminuyendo. De igual manera se analizó el crudo, observando un comportamiento de tipo dilatante.

Se determinó el color de las películas a través del Software Image Color Summarizer, se obtuvieron los valores promedio RGB y las distintas coloraciones para cada una de las películas. Se apreció que la coloración de las películas sintetizadas con ácido acético y fórmico cambió al agregar los extractos.

Para el análisis de las propiedades ópticas en base a los resultados obtenidos de porcentaje de Transmitancia (% T) a 280 y 400 nm, las películas sintetizadas con ácido acético y ácido fórmico tendrían la potencial aplicación para el envasado de alimentos. Se observó que los extractos influyen en la transparencia y opacidad de las películas.

Se encontró que los extractos no influyeron de manera significativa en el espesor promedio de las películas, en el caso del lote II y III.

Se analizó por Microscopia Óptica de Polarización la superficie de las películas, en donde se pudo apreciar la morfología parecida a “coles de Bruselas”, y la presencia de gránulos que fueron atribuidos a la presencia del almidón; en las películas con extracto se observó la aparición de formas ovaladas e irregulares.

Para la evaluación de las propiedades mecánicas, se pudo observar que las películas elaboradas con ácido fórmico presentaron valores mayores en sus resultados de Módulo de Elasticidad y Esfuerzo normal, y tuvieron resultados muy similares en la parte de Deformación total.

Con Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se analizaron algunas de las películas que presentaron una buena capacidad de sorción de crudo. En la región entre 3700 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  se muestran bandas atribuidas a la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo (O-H) unidos por enlaces de hidrógeno, la aparición de picos cerca de 1743  $\text{cm}^{-1}$ , lo que sugirió la presencia de grupos carbonilo (C = O) en las películas. A 1381  $\text{cm}^{-1}$  se presentó el estiramiento C – N, en 1070  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente, se apreció el estiramiento C – O y a 1030  $\text{cm}^{-1}$  flexión O – H, señales características de la estructura de los sacáridos. En las señales entre 861 y 778  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente, se debió a la presencia de H de anillos aromáticos, lo cual reflejó la presencia de ácidos fenólicos.

En la medición del pH, las películas sintetizadas con ácido fórmico presentaron valores de pH menores que las realizadas con ácido acético, donde sobresalen las elaboradas en el lote III con extracto de hoja nueva, con esto se pudo indicar que el tipo de ácido y el tipo de hoja influyeron en la acidez de las películas. Con el Análisis estadístico se pudo confirmar que las variables que causaron una mayor influencia en los valores de pH fueron los tipos de ácido y hoja, concentración del extracto, así como la interacción de segundo orden ácido-hoja; siendo el tipo de ácido el que generó el mayor impacto.

En la prueba de sorción de crudo, de acuerdo con los valores obtenidos, se observó que los mejores resultados fueron producidos con las películas elaboradas con ácido fórmico, la película CSFE10-I presentó el mayor resultado de remoción de todas las películas probadas, las películas CSFE0.5-III y CSFE5-II también presentaron resultados elevados. Las películas sintetizadas con ácido acético a pesar de haber presentado una capacidad menor de remoción, sus resultados

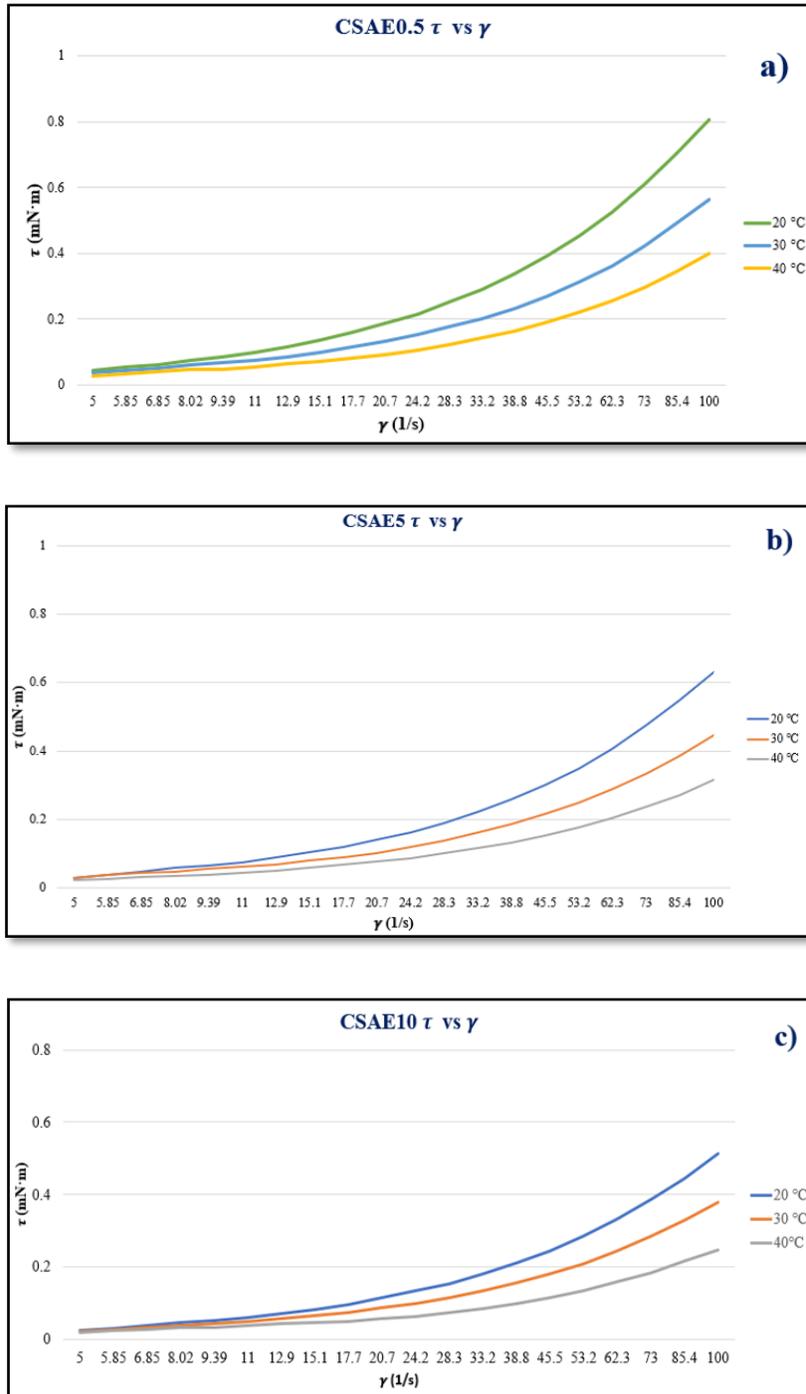
mejoraron notablemente al añadir los extractos; los resultados que sobresalen son los obtenidos con hoja nueva en el lote III; se sugirió que los factores que contribuyeron son el tipo de ácido, y de hoja, así como también la cantidad de extracto empleados. Por su parte, con el empleo del Análisis estadístico se pudo identificar que las variables que provocaron una mayor repercusión en la capacidad de sorción fueron: el tipo de ácido, la interacción de segundo orden concentración-hoja y la interacción ácido-concentración-hoja.

Para la evaluación de las propiedades físicas de Contenido de agua, Masa soluble y Grado de hinchamiento, se observó que el tipo de ácido y de hoja, influyeron en los resultados obtenidos de las películas; y a través del Análisis estadístico, se reafirmó que la interacción ácido-hoja fue el factor que causó un mayor efecto en el estudio de estas propiedades.

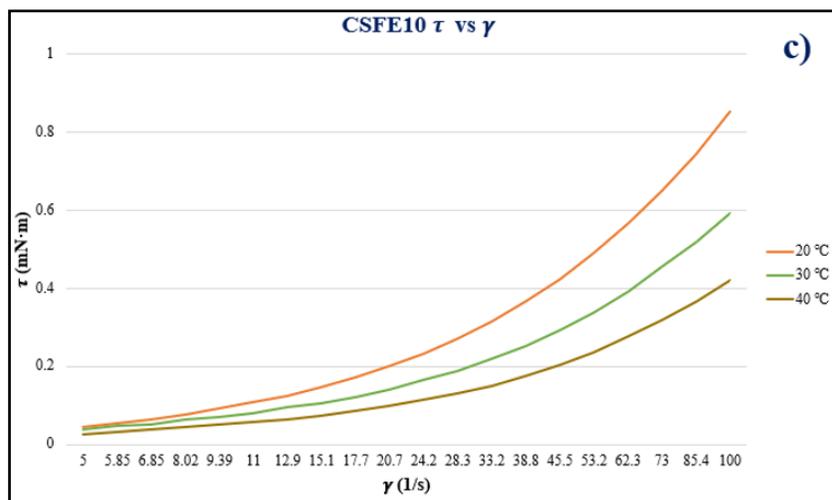
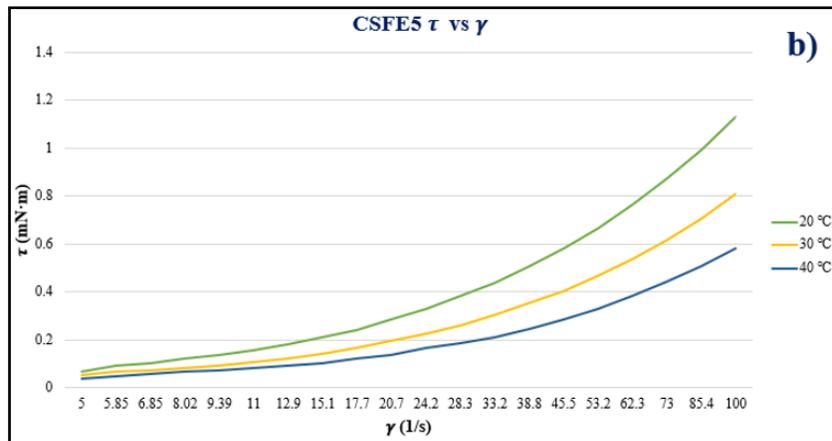
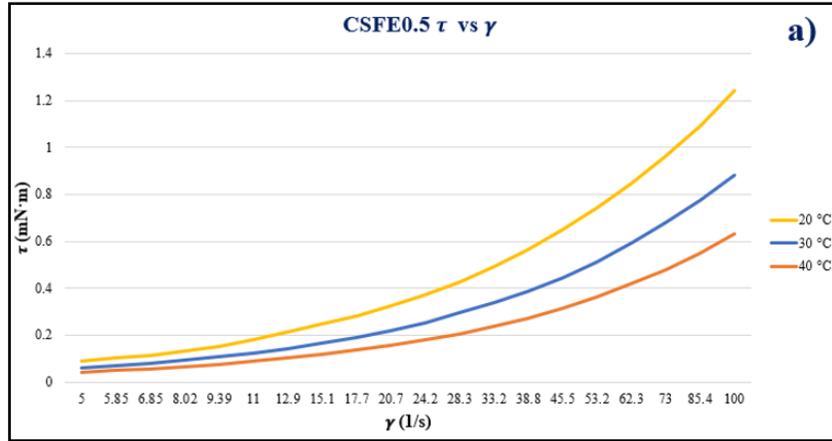
Con el uso de la Cámara de Intemperismo Acelerado, se buscó estudiar la resistencia de las películas a condiciones medioambientales simuladas; se apreció que la coloración de las películas se tornó en tonos más oscuros, debido al proceso de degradación a la que fueron expuestas; y por consecuencia su capacidad de sorción de crudo disminuyó.

Considerando los resultados conseguidos de las películas sería muy interesante ver el comportamiento que tendrían si se aplicaran para la remoción de otros contaminantes en el agua, por ejemplo, metales pesados; y también considerarlas como recubrimiento para alimentos.

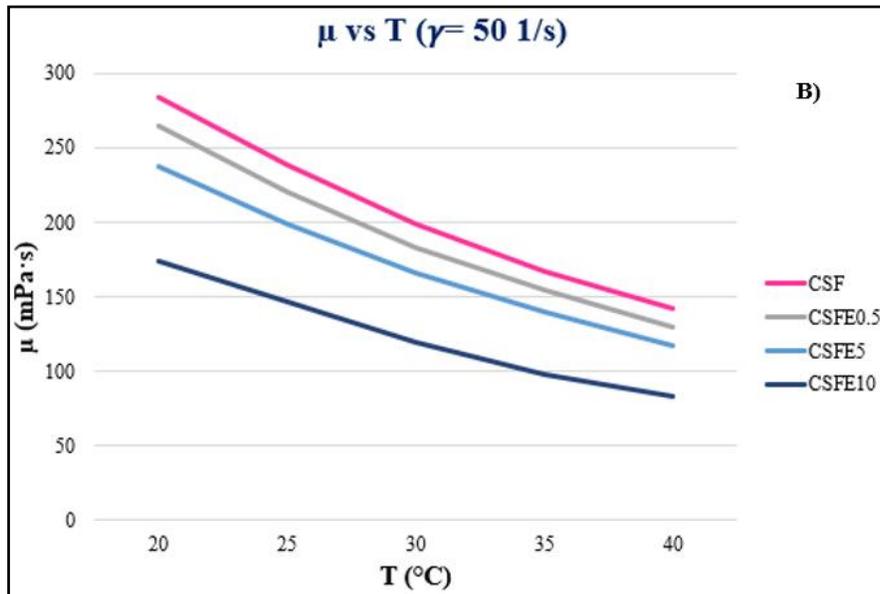
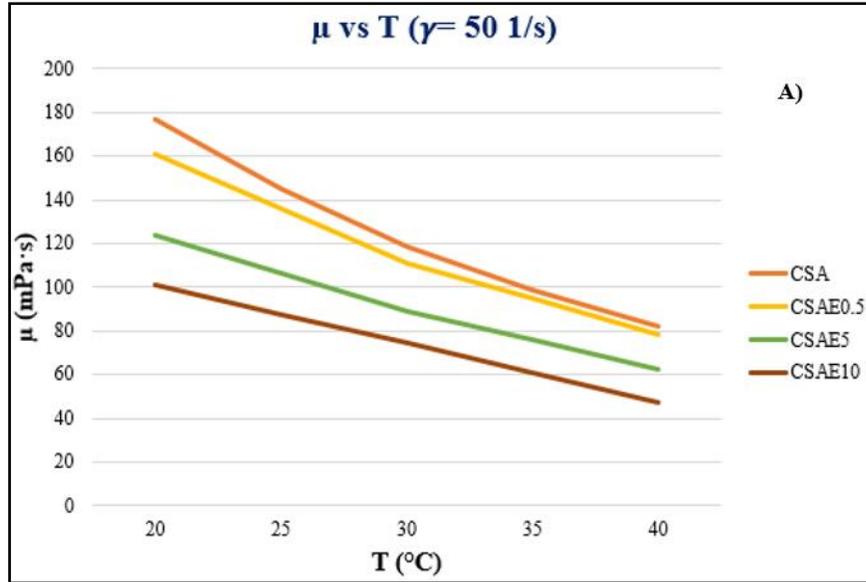
## Anexo A



**Figura A.1.** Representación gráfica de esfuerzo cortante ( $\tau$ ) contra velocidad de corte ( $\gamma$ ) para las mezclas precursoras elaboradas con ácido acético, con 0.5% (A), 5% (B) y 10% (C) de extracto de hoja seca



**Figura A.2.** Representación gráfica de esfuerzo cortante ( $\tau$ ) contra velocidad de corte ( $\gamma$ ) para las mezclas precursoras elaboradas con ácido fórmico, con 0.5% (A), 5% (B) y 10% (C) de extracto de hoja seca

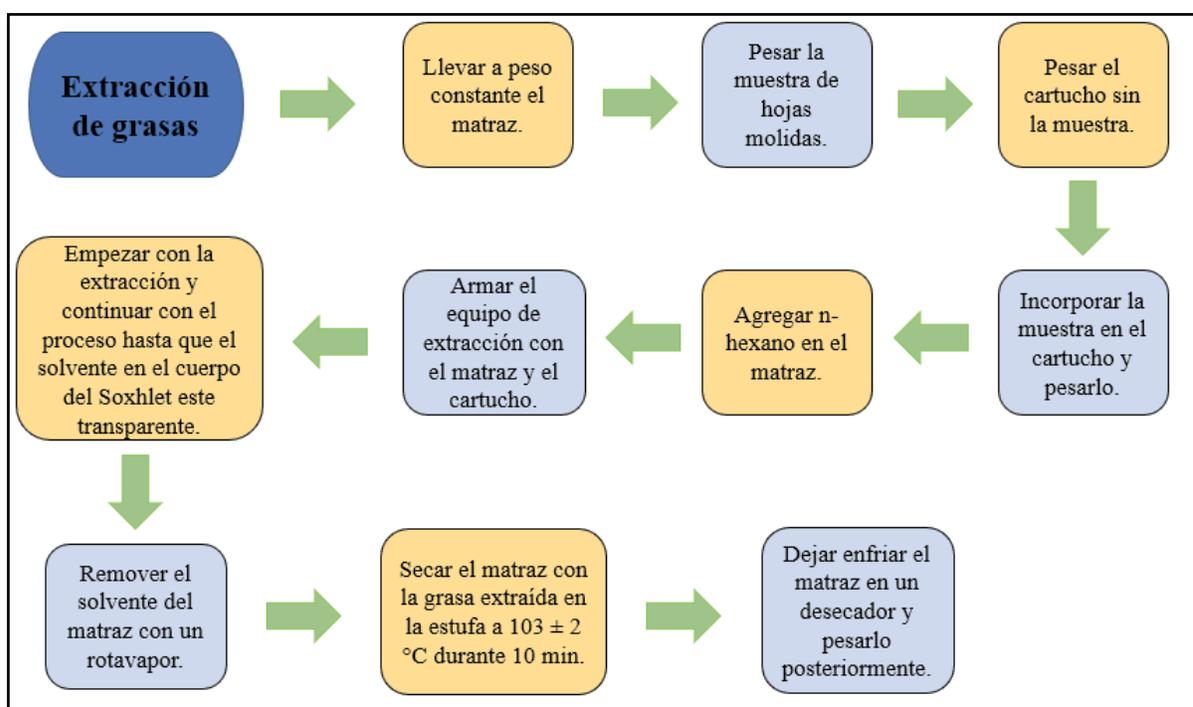


**Figura A.3.** Representación gráfica viscosidad ( $\mu$ ) contra temperatura (T) de las mezclas precursoras con ácido acético (A) y fórmico (B) a una velocidad de corte ( $\gamma$ ) de 50/s, con 0.5% (A), 5% (B) y 10% (C) de extracto de hoja seca

## Anexo B

Para complementar este trabajo, y aprovechar la cantidad de hoja seca molida de *Melicoccus bijugatus* que quedó sin utilizar, después de la obtención del extracto para las películas, se empleó el equipo de Extracción Soxhlet para conocer el % de grasas que podría estar presente en las hojas.

En la figura B.1 se muestra el diagrama de flujo del proceso llevado a cabo para la extracción de grasas [100, 101,102].



**Figura B.1.** Procedimiento de Extracción de grasas para hojas de *Melicoccus bijugatus*

Para realizar el cálculo del % de Grasas (% G), se utilizó la siguiente fórmula [103].

$$\%G = \frac{m_2 - m_1}{M} \times 100$$

Donde:

$m_1$  = Peso del matraz vacío, en g

$m_2$  = Peso del matraz con la grasa extraída, en g

$M$  = Peso de la muestra de hoja molida, en g.

\*Sustituyendo los valores de cada una de las variables, se obtuvo el %G de la hoja seca de *Melicoccus bijugatus*.

$$\%G = \frac{(112.0435 - 111.1591)g}{5.7089 g} \times 100$$

$$\%G = 15.4916$$

## Anexo C

### Reconocimiento de participación 12vo Congreso Internacional de la Academia Mexicana Multidisciplinaria

19, 20 y 21 de agosto, 2020

**ACADEMIA MEXICANA MULTIDISCIPLINARIA A.C.**

Otorga el presente

*Reconocimiento*

a:  
Ivonne Elisa Del Ángel Moxica, Nancy Patricia Díaz Zavala, Josué Francisco Pérez Sánchez,  
Rebeca Silva Rodrigo y Patricia Mendoza Guzmán

Por su brillante participación con el tema **"Biopolímero con extracto de Melicoccus bijugatus para su evaluación en contaminantes"** en el formato de ponencia en cartel.

Dra. Fabiola Erika Lugo del Ángel  
Secretaria de la Academia Mexicana  
Multidisciplinaria A.C.

**Congreso Internacional**  
**"La Investigación Científica y Tecnológica impulsando la creatividad para innovar"**  
**12°**  
19, 20 y 21 de agosto, 2020

Transmisión en línea Sede Tampico, Tamaulipas, México.

## PORTADA ARTÍCULO

# Effect of the *Melicoccus bijugatus* leaf and fruit extracts and acidic solvents on the antimicrobial properties of chitosan–starch films

DOI: 10.1111/jam.15025

Journal of  
Applied Microbiology



Journal of Applied Microbiology ISSN 1364-5072

ORIGINAL ARTICLE

## Effect of the *Melicoccus bijugatus* leaf and fruit extracts and acidic solvents on the antimicrobial properties of chitosan–starch films

M.E. Juárez-Méndez<sup>1</sup>, J.I. Lozano-Navarro<sup>1,2</sup> , C. Velasco-Santos<sup>3</sup> , J.F. Pérez-Sánchez<sup>4</sup> , S. Zapién-Castillo<sup>1</sup> , I.E. Del Angel-Moxica<sup>1</sup>, J.A. Melo-Banda<sup>1</sup> , B.I. Tijerina-Ramos<sup>1</sup> and N.P. Díaz-Zavala<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prolongación Bahía de Aldair, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, Altamira, Mexico

<sup>2</sup> Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, Mexico

<sup>3</sup> División de Estudios de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Querétaro, Querétaro, Mexico

<sup>4</sup> Unidad de Posgrado y Educación Continua, Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo, Universidad Autónoma de Tamaulipas Campus Sur, Domicilio conocido, Centro Universitario s/n, Universidad Sur, Tampico, Mexico

### Keywords

antimicrobial activity, chitosan–starch, GC-MS analysis, *Melicoccus bijugatus*, measurement of pH.

### Correspondence

Nancy Patricia Díaz-Zavala, Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prolongación Bahía de Aldair, Ave. de las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, Altamira 89600, Mexico. E-mail: nancy.dz@cdmadero.tecnm.mx

2021/2309: received 25 October 2020, revised 30 January 2021 and accepted 2 February 2021

doi:10.1111/jam.15025

### Abstract

**Aim:** Analysing the antimicrobial activity—against food-borne micro-organisms—of modified chitosan–starch films using formic and acetic acid as chitosan solvents and *Melicoccus bijugatus* leaves and fruit extracts.

**Methods and Results:** The films' antimicrobial activity against mesophilic aerobic bacteria, total coliform and fungi were also analysed, in accordance with the Mexican Official Norms (NOM-092-SSA1-1994, NOM-111-SSA1-1994 and NOM-113-SSA1-1994). The pH values of the films and extracts were measured, and the volatile compounds of the extracts and two films were determined by Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC-MS) considering the relationship among the type of compounds, extracts concentration, films' pH and the antimicrobial activity against bacteria and fungi. The best results are obtained by films with formic acid and 10% (v/v) of leaf and fruit extracts, in comparison with untreated chitosan–starch films.

**Conclusions:** The extracts' compounds improved the films' antimicrobial capacity and inhibited the growth of micro-organisms with no previous sterilization required. It is correlated to the pH of the media, the combination of solvent/extract used and its concentration.

**Significance and Impact of the study:** This is one of the few researches where the antimicrobial activity of *M. bijugatus* extracts is studied. It was found that the presence of these extracts is capable of improving the antimicrobial activities of chitosan–starch films. The performance of the modified films suggests their potential application as novel food packaging materials and encourages further research.

## Referencias

- [1] Li, D.; Zhu, F. Z.; Li, J. Y.; Na, P.; Wang, P. Preparation and characterization of cellulose fibers from corn straw as natural oil sorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 516–524.
- [2] Senda Ben Jmaa, Amjad Kallel, "Assessment of Performance of *Posidona oceanica* (L.) as Biosorbent for Crude Oil-Spill Cleanup in Seawater", *BioMed Research International*, vol. 2019, Article ID 6029654, 9 pages, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/6029654>
- [3] K. Kenes, O. Yerdos, M. Zulkhair, D. Yerlan, Study on the effectiveness of thermally treated rice husks for petroleum adsorption, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 2964–2969.
- [4] S.M. Sidik, A.A. Jalilb, S. Triwahyono, S.H. Adam, M.A.H. Satar, B.H. Hameed, Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal, *Chem. Eng. J.* 203 (2012) 9–18.
- [5] Escudero-Onate. C., A Review of chitosan-based materials for the removal of organic pollution from water and bioaugmentation, Chapter 4., 2018, *Chitin-chitosan-myriad functionalities in science and technology*.
- [6] Kumar, P.; Raman, Y.; Jain, A.; Ramkumar, S. Oil absorption and desorption by polypropylene fibers. *Tappi Journal*. 2017. Vol.16 No. 9.
- [7] Paulauskiene, T. Ecologically friendly ways to clean up oil spills in harbor water areas: crude oil and diesel sorption behavior of natural sorbents. *Environ Sci Pollut Res* 25, 9981–9991 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1316-8>
- [8] Pelissari FM, Grossmann MVE, Yamashita F, Pineda EAG. 2009. Antimicrobial, mechanical, and barrier properties of cassava starch-chitosan films incorporated with oregano essential oil. *J Agric Food Chem* 57:7499–7504.
- [9] S. Thomas, Y. Grohens, & P. Jyotishkumar. (2014), *Characterization of Polymer Blends*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, PONER LAS PÁGINAS CONSULTADAS
- [10] Tuhin MO, Rahman N, Haque ME, Khan RA, Dafader NC, Islam R, Nurnabi M, Tonny W. 2012. Modification of mechanical and thermal property of chitosan-starch blend films. *Radiat Phys Chem* 81:1659–68.

- [11] Juárez-Méndez M.E., Lozano-Navarro J.I., Velasco-Santos C., Pérez-Sánchez J.F., Zapién-Castillo S., Del Angel-Moxica I.E., Melo-Banda J.A., Tijerina-Ramos B.I & Díaz-Zavala N.P. (2021), Effect of the *Melicoccus bijugatus* leaf and fruit extracts and acidic solvents on the antimicrobial properties of chitosan–starch films. *Journal of Applied Microbiology*,131, 1162-1176.
- [12] Lozano-Navarro, J.I.; Díaz-Zavala, N.P.; Melo-Banda, J.A.; Velasco-Santos, C.; Paraguay-Delgado, F.; Pérez-Sánchez, J.F.; Domínguez-Esquivel, J.M.; Suárez-Domínguez, E.J.; Sosa-Sevilla, J.E. Chitosan–Starch Films Modified with Natural Extracts to Remove Heavy Oil from Water. *Water* 2020, 12, 17. <https://doi.org/10.3390/w12010017>
- [13] Plackett David (2011), *Biopolymers – New Materials for Sustainable Films and Coatings*, John Wiley & Sons, Ltd, Primera edición, 15, 16, 87.
- [14] Khamehchiyan M., Hossein-Charkhabi A. & Tajik M. (2007), Effects of crude oil contamination on geotechnical properties of clayey and sandy soils, *Engineering Geology* 89, 220–229.
- [15] Lima-Vidal, R. R., Desbrières J., Borsali R. & Guibal E. (2019), Oil removal from crude oil-in-saline water emulsions using chitosan as biosorbent, *Separation Science and Technology*.
- [16] Saborit-Pino K.Z, Tesis de maestría, “Micropartículas Porosas Nanoestructuradas de Quitosano Acarreadoras de Moléculas Bioactivas”, 2015.
- [17] J.M.F. Pavoni, C.L. Luchese, I.C. Tessaro, Impact of acid type for chitosan dissolution on the characteristics and biodegradability of cornstarch/chitosan based films, *Int. J. Biol. Macromol.* 138 (2019) 693–703, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.089>
- [18] Q. Congde, M. Xianguang, W. Xujie, L. Libin, Structure and properties of chitosan films: effect of the type of solvent acid (2021), *LWT Food Sci. Technol.* 135, 109984.
- [19] Raimond B. Seymour, Charles E. Carraher, Jr (2002), *Introducción a la química de los polímeros*, Editorial Reverté S.A., Tercera edición, 191,192.
- [20] Francis, J. K. (1992). *Melicoccus bijugatus* Jacq. Quenepa. Sapindaceae. Soapberry family. New Orleans, LA: USDA Forest Service, Southern Forest Experiment Station, Institute of Tropical Forestry; 4 p. (SO-ITF-SM; 48).
- [21] <https://www.naturalista.mx/taxa/165239-Melicoccus-bijugatus>

- [22] Wilson J., Goldson-Barnaby A. & Bailey D. (2019), *Melicoccus Bijugatus* (guinep): Phytochemical Properties, Associated Health Benefits and Commercial Applications, *International Journal of Fruit Science*.
- [23] Bystrom L. M. (2012), The potential health effects of *Melicoccus bijugatus* Jacq. fruits: Phytochemical, chemotaxonomic and ethnobotanical investigations, *Fitoterapia* 83, 266–271.
- [24] Lilian Dolores Chel-Guerrero, Enrique Sauri-Duch, Mabel Clara Fragoso-Serrano, Laura Josefina Pérez-Flores, José Luis Gómez-Olivares, Noé Salinas-Arreortua, Edgar del Carmen Sierra-Palacios, and José Alberto Mendoza-Espinoza. *Journal of Medicinal Food*. Jul 2018. 734-743. <http://doi.org/10.1089/jmf.2017.0124>
- [25] Can-Cauich, C. A., Sauri-Duch, E., Betancur-Ancona, D., Chel-Guerrero, L., González- Aguilar, G. A., Cuevas-Glory, L. F., et al. (2017). Tropical fruit peel powders as functional ingredients: Evaluation of their bioactive compounds and antioxidant activity. *Journal of Functional Foods*, 37, 501–506.
- [26] Lourenço, S.C.; Moldão-Martins, M.; Alves, V.D. Antioxidants of Natural Plant Origins: From Sources to Food Industry Applications. *Molecules* 2019, 24, 4132. <https://doi.org/10.3390/molecules24224132>
- [27] F.F. de Araújo, D. de Paulo Farias, I.A. Neri-Numa, G.M. Pastore, Polyphenols and their applications: an approach in food chemistry and innovation potential. *Food Chem.* 338, 127535 (2021)
- [28] <https://www.acidoacetico.org/>
- [29] <https://www.acidoformico.com/>
- [30] [http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Glafuente/Lafuente\\_Aranda\\_Gustavo\\_TFM.pdf](http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Glafuente/Lafuente_Aranda_Gustavo_TFM.pdf)
- [31] M. Hasan, D.A. Gopakumar, N.G. Olaiya, F. Zarlaida, A. Alfian, C. Aprinasari, T. Alfatah, S. Rizal, H.P.S.A. Khalil, Evaluation of the thermomechanical properties and biodegradation of brown rice starch-based chitosan biodegradable composite films, *Int. J. Biol. Macromol.* 156 (2020) 896–905, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.039>.
- [32] Bourtoom T (2008) Plasticizer effect on the properties of biodegradable blend film from rice starch-chitosan. *Songklanakarinn. J Sci Technol* 30(1):149–165.

- [33] Negi, H.; Faujdar, E.; Saleheen, R.; Singh, R. K. Viscosity Modification of Heavy Crude Oil by Using a Chitosan-Based Cationic Surfactant. *Energy Fuels* 2020, 34, 4474–4483. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c00296.
- [34] Speight, J. G. (2014) *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Ed. CRC Press Taylor and Francis Group, Estados Unidos, 39, 40.
- [35] Pérez-Sánchez J. F, Tesis doctoral, “Síntesis de un tensoactivo a partir de ácido gálico y su efecto en emulsiones agua-crudo extrapesado de la cuenca Tampico-Misantla”, 2021
- [36] Santos, R.G., Loh, W., Bannwart, A.C., Trevisan, O.V., 2014. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. *Braz. J. Chem. Eng.* 31, 571–590.
- [37] Demirbas, A.; Taylan, O. Removing of resins from crude oils. *Pet. Sci. Technol.* 2016, 34, 771–777.
- [38] Fakher, S., Ahdaya, M., Elturki, M. et al. Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil. *J Petrol Explor Prod Technol* 10, 1183–1200 (2020). <https://doi.org/10.1007/s13202-019-00811-5>
- [39] Lozano-Navarro, J.I.; Díaz-Zavala, N.P.; Velasco-Santos, C.; Melo-Banda, J.A.; Páramo-García, U.; Paraguay-Delgado, F.; García-Alamilla, R.; Martínez-Hernández, A.L.; Zapién-Castillo, S. Chitosan-Starch Films with Natural Extracts: Physical, Chemical, Morphological and Thermal Properties. *Materials* 2018, 11, 120. <https://doi.org/10.3390/ma11010120>
- [40] Juárez-Méndez M. E, Tesis de maestría, “Influencia del tipo de solvente y la concentración del extracto de *Melicoccus Bijugatus* sobre películas antimicrobianas de Quitosano – Almidón”, 2019.
- [41] Vidal, R.R.L., Desbrières, J., Borsali, R., Guibal, E., 2020. Oil removal from crude oil-insaline water emulsions using chitosan as biosorbent. *Sep. Sci. Technol.* 55 (5), 835–847. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1575879>.
- [42] H.H. Sokker, N.M. El-Sawy, M.A. Hassan, B.E. El-Anadouli, Adsorption of crude oil from aqueous solution by hydrogel of chitosan based polyacrylamide prepared by radiation induced graft polymerization, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 359–365.
- [43] Bystrom L.M., Lewis B.A., Brown D. L., Rodríguez E. Obendorf R. L. (2009), Phenolics, Sugars, Antimicrobial and Free-Radical-Scavenging Activities of *Melicoccus bijugatus* Jacq. Fruits from the Dominican Republic and Florida, *Plant Foods for Human Nutrition*, 64, 160–166.



- [53] <http://www.scai.uma.es/areas/aqcm/rmn/rmn.html>
- [54] [https://www.uv.es/qflab/2019\\_20/descargas/cuadernillos/qf1/castellano/Teoria/Absorbancia.pdf](https://www.uv.es/qflab/2019_20/descargas/cuadernillos/qf1/castellano/Teoria/Absorbancia.pdf)
- [55] G. Vejar, Ana; Tolosa, Brenda; W. Parra, John; C. Rodríguez -Ordoñez, Dora Uso de la cáscara de mamón (*Melicoccus bijugatus*) para el teñido de telas. Avances en Química, vol. 11, núm. 3, septiembre-diciembre, 2016, pp. 123-128
- [56] Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David J. Kiemle, David L. Bryce, Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley, Eighth edition, 85, 131, 197.
- [57] Minero FS, Ancheyta J, Oliver GS, Valle SF. Predicting SARA composition of crude oil by means of NMR. Fuel 2013; 110:318–21.
- [58] Silva A, Silva A, Ribeiro J, Martins F, Da Silva F, Silva C. Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: a review. Anal Chim Acta 2011; 707:18–37.
- [59] Meng, W., Shi, J., Zhang, X., Lian, H., Wang, Q., & Peng, Y. (2020). Effects of peanut shell and skin extracts on the antioxidant ability, physical and structure properties of starch-chitosan active packaging films. International Journal of Biological Macromolecules, 152, 137–146.
- [60] Naganthran, K.; Basir, M.F.M.; Kasihmuddin, M.S.M.; Ahmed, S.E.; Olumide, F.B.; Nazar, R. Exploration of dilatant nanofluid effects conveying microorganism utilizing scaling group analysis: FDM Blottner. Physica A 2020, 549, 124040.
- [61] Capobianchi, M., and Aziz, A. (October 5, 2012). "Laminar Natural Convection From an Isothermal Vertical Surface to Pseudoplastic and Dilatant Fluids." ASME. J. Heat Transfer. December 2012; 134(12): 122502. <https://doi.org/10.1115/1.4007406>
- [62] Nakanishi, H., S. Nagahiro, and N. Mitarai, "Fluid dynamics of dilatant fluids," Phys. Rev. E 85, 011401 (2012).
- [63] Suriyatem, R., Auras, R. A., & Rachtanapun, P. (2018). Improvement of mechanical properties and thermal stability of biodegradable rice starch-based films blended with carboxymethyl chitosan. Industrial Crops and Products, 122, 37–48.

- [64] Souza, V. G. L., Fernando, A. L., Pires, J. R. A., Rodrigues, P. F., Lopes, A. A. S., Fernandes, F. M. B. (2017). Physical properties of chitosan films incorporated with natural antioxidants. *Industrial Crops & Products* 107, 565-572.
- [65] Lozano-Navarro J. I, Tesis doctoral, “Síntesis y caracterización de películas de quitosano-almidón con antioxidantes naturales”, 2017
- [66] Lozano-Navarro, J.I., Díaz-Zavala, N.P., Velasco-Santos, C., Martínez-Hernández, A.L., Tijerina-Ramos, B.I., García-Hernández, M., Rivera-Armenta, J.L., Páramo-García, U., Reyes-de la Torre, A.I. Antimicrobial, Optical and Mechanical Properties of Chitosan–Starch Films with Natural Extracts. *Int. J. Mol. Sci.* 2017, 18, 997. <https://doi.org/10.3390/ijms18050997>
- [67] Lozano-Navarro J. I, Tesis de maestría, “Evaluación del efecto biocida en películas de quitosano-almidón con antioxidantes naturales”, 2012
- [68] Mathew, S., Brahmakumar, M., & Abraham, T. E. (2006). Microstructural imaging and characterization of the mechanical, chemical, thermal and swelling properties of starch–chitosan blend films. *Biopolymers*, 82, 176–187.
- [69] Silva-Pereira, M. C., Teixeira, J. A., Pereira-Júnior, V. A., & Stefani, R. (2015). Chitosan/corn starch blend films with extract from *Brassica oleraceae* (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. *LWT - Food Science and Technology*, 61(1), 258-262.
- [70] Shen XL, Wu JM, Chen Y, Zhao G (2010) Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. *Food Hydrocoll* 24:285–290. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.10.003>
- [71] Xu, X.Y., Kim, K.M., Hanna, M.A. and Nag, D. 2005. Chitosan-starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products an International Journal* 21:185-192.
- [72] Siripatrawan, U., Harte, B.R., 2010. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. *Food Hydrocolloids* 24 (8), 770–775.
- [73] Estévez-Areco, S., Guz, L., Famá, L., Candal, R., & Goyanes, S. (2019). Bioactive starch nanocomposite films with antioxidant activity and enhanced mechanical properties obtained by extrusion followed by thermo-compression. *Food Hydrocolloids*, 96, 518–528. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.05.054>

- [74] M. Hasan, D.A. Gopakumar, N.G. Olaiya, F. Zarlaida, A. Alfian, C. Aprinasari, T. Alfatah, S. Rizal, H.P.S.A. Khalil, Evaluation of the thermomechanical properties and biodegradation of brown rice starch-based chitosan biodegradable composite films, *Int. J. Biol. Macromol.* 156 (2020) 896–905, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.039>.
- [75] Zhong, Y., Song, X., & Li, Y. (2011). Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch-chitosan composite films as a function of acid solvent types. *Carbohydrate Polymers*, 84, 335–342.
- [76] Rodríguez-Núñez, J.R., Madera-Santana, T.J., Sánchez-Machado, D.I. et al. Chitosan/Hydrophilic Plasticizer-Based Films: Preparation, Physicochemical and Antimicrobial Properties. *J Polym Environ* 22, 41–51 (2014). <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0621-z>
- [77] Wang, L., Dong, Y., Men, H., Tong, J., Zhou, J., 2013. Preparation and characterization of active films based on chitosan incorporated tea polyphenols. *Food Hydrocoll.* 32, 35–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.11.034>.
- [78] Saruchi, Kumar, V. Separation of crude oil from water using chitosan based hydrogel. *Cellulose* 26, 6229–6239 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02539-1>
- [79] M. Hasan, R. Rusman, I. Khaldun, L. Ardana, M. Mudatsir, H. Fansuri, Active edible sugar palm starch-chitosan films carrying extra virgin olive oil: barrier, thermomechanical, antioxidant, and antimicrobial properties, *Int. J. Biol. Macromol.* 163 (2020) 766–775, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.076>.
- [80] Mathew, S., & Abraham, T. E. (2008). Characterisation of ferulic acid incorporated starch–chitosan blend films. *Food Hydrocolloids*, 22(5), 826–835.
- [81] Silva-Weiss, A., Bifani, V., Ihl, M., Sobral, P. J. A., & Gómez-Guillén, M. C. (2013). Structural properties of films and rheology of film-forming solutions based on chitosan and chitosan-starch blend enriched with murta leaf extract. *Food Hydrocolloids*, 31, 458–466.
- [82] <https://www.q-lab.com/documents/public/3ff69d8a-fa32-4039-b78c-4bb6d059082e.pdf>
- [83] Nadarajah, K., Prinyawiwatkul, W., No, H. K., Sathivel, S., & Xu, Z. (2006). Sorption behavior of crawfish chitosan films as affected by chitosan extraction processes and solvent types. *Journal of Food Science*, 71, 33–39.

- [84] Berregi, I., del Campo, G., Caracena, R., & Miranda, J. I. (2007). Quantitative determination of formic acid in apple juices by  $^1\text{H}$  NMR spectrometry. *Talanta*, 72(3), 1049–1053.
- [85] Wade, Leroy (2012), *Química Orgánica, Volumen 2*, Pearson Educación de México, S.A. de C.V, Séptima Edición, 942,943,944.
- [86] Yurkanis Bruice, Paula (2008), *Química orgánica*, Pearson Educación de México, S.A. de C.V, Quinta edición, 46.
- [87] Qiao, C., Ma, X., Wang, X., & Liu, L. (2020). Structure and properties of chitosan films: Effect of the type of solvent acid. *LWT- Food Science and Technology*, 135, 109984.
- [88] Shamov, M. V., Bratskaya, S. Y., & Avramenko, V. A. (2002). Interaction of carboxylic acids with chitosan: Effect of pK and hydrocarbon chain length. *Journal of Colloid and Interface Science*, 249, 316-321.
- [89] Nwokocha CR, Warren I, Palacios J, Simirgiotis M, Nwokocha M, Harrison S, Thompson R, Paredes A, Bórquez J, Lavado A, Cifuentes F. Modulatory Effect of Guinep (*Melicoccus bijugatus* Jacq) Fruit Pulp Extract on Isoproterenol-Induced Myocardial Damage in Rats. Identification of Major Metabolites Using High Resolution UHPLC Q-Orbitrap Mass Spectrometry. *Molecules*. 2019; 24(2):235. <https://doi.org/10.3390/molecules24020235>.
- [90] S. Thiruchenduran, K. U. Maheshwari, TNVKV Prasad, B Rajeswari and WJ Suneetha. (2017). UV-Vis scanning coupled with PCA as an alternative method for phytochemical screening of natural products- *Costus igneus* leaf metabolites. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*; 6(1): 411-416.
- [91] Le Gall, G., Colquhoun, I. J., Davis, A. L., Collins, G. J., & Verhoeven, M. E. (2003). Metabolite profiling of tomato (*Lycopersicon esculentum*) using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy as a tool to detect potential unintended effects following a genetic modification. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 51, 2447-2456.
- [92] Monakhova, Y.B., Schütz, B., Schäfer, H. et al. Validation studies for multicomponent quantitative NMR analysis: the example of apple fruit juice. *Accred Qual Assur* 19, 17–29 (2014). <https://doi.org/10.1007/s00769-013-1026-3>
- [93] Reyes-Gómez S. E, Tesis de maestría, “Estudio de la metátesis cruzada del látex y hule natural con aceites esenciales usando nuevos catalizadores vinilidenos de rutenio”, 2013.

- [94] Pacheco, N., Naal-Ek, M. G., Ayora-Talavera, T., Shirai, K., Roman-Guerrero, A., Fabela-Moron, M. F., & Cuevas-Bernardino, J. C. (2019). Effect of bio-chemical chitosan and gallic acid into rheology and physicochemical properties of ternary edible films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 125, 149-158.
- [95] Che, L. M., Li, D., Wang, L. J., Ozkan, N., Chen, X. D., & Mao, Z. H. (2008). Rheological properties of dilute aqueous solutions of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 74, 385–389.
- [96] Z. Liu, M. Du, H. Liu, K. Zhang, X. Xu, K. Liu, J. Tu, Q. Liu. (2021). Chitosan films incorporating litchi peel extract and titanium dioxide nanoparticles and their application as coatings on watercored apples, *Progress in Organic Coatings*, 151, 106103.
- [97] M.R.V. Bertolo, V.C.A. Martins, M.M. Horn, L.B. Brenelli, A.M.G. Plepis. (2020). Rheological and antioxidant properties of chitosan/gelatin-based materials functionalized by pomegranate peel extract, *Carbohydrate Polymers*, 228, 115386.
- [98] Peng, Y., & Li, Y. (2014). Combined effects of two kinds of essential oils on physical, mechanical and structural properties of chitosan films. *Food Hydrocolloids*, 36, 287–293.
- [99] Perez Bravo, J.J., François, N.J. Chitosan/Starch Matrices Prepared by Iontropic Gelation: Rheological Characterization, Swelling Behavior and Potassium Nitrate Release Kinetics. *J Polym Environ* 28, 2681–2690 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01798-5>.
- [100] Arias-Luna P. A, Tesis de licenciatura, “Extracción de grasas por micro Soxhlet frente a la técnica convencional macro Soxhlet en productos alimenticios de mayor consumo en la ciudad de Quito”, 2011. Link:<http://repositorio.puce.edu.ec/bitstream/handle/22000/3290/T-PUCE-3309.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [101] <http://www.fagro.edu.uy/~nutrical/ensenanza/AVI%20WEB/cursoema/MGTecnicas.pdf>
- [102] [https://www.fbioyf.unr.edu.ar/evirtual/pluginfile.php/169571/mod\\_resource/content/1/2019-BIOQUIMICA-METODOS%20GENERALES.pdf](https://www.fbioyf.unr.edu.ar/evirtual/pluginfile.php/169571/mod_resource/content/1/2019-BIOQUIMICA-METODOS%20GENERALES.pdf)
- [103] [https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/TAQ/curso0405/TAQP5\\_0405.pdf](https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/TAQ/curso0405/TAQP5_0405.pdf)