



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

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



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

Tesis

**EVALUACIÓN DE LA PERMEABILIDAD DE O₂ Y N₂ EN MEMBRANAS DE
QUITOSANO-ALMIDÓN CONTENIENDO EXTRACTO DE *MELICOCOCUS BIJUGATUS***

Que para obtener el grado de
Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta
Ing. Jema Jocabed Nolasco Yesca
G15071797
CVU 1185792

Director de Tesis
Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala
CVU 40426

Co-director de Tesis:
Dr. Jesús Vega Moreno

Ciudad Madero, Tamaulipas, 24/mayo/2024

OFICIO No.: U.069/2024
ASUNTO: Autorización de impresión de tesis

C. JEMA JOCABED NOLASCO YESCA
No. DE CONTROL G15071797
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:

**"EVALUACIÓN DE LA PERMEABILIDAD DE O₂ Y N₂ EN MEMBRANAS DE QUITOSANO-ALMIDÓN
CONTENIENDO EXTRACTO DE MELICOCOCCUS BIJUGATUS"**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

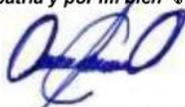
PRESIDENTA:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SECRETARIO:	DR. JESÚS VEGA MORENO
VOCAL:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SUPLENTE:	DRA. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ
DIRECTORA DE TESIS:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
CO-DIRECTOR:	DR. JESÚS VEGA MORENO

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/NPDZ



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



Dedicatoria

A Dios Todopoderoso, fuente de toda sabiduría y fortaleza. Sin Su guía y bendición, este logro no habría sido posible. Agradezco Su infinita bondad y amor, que han sido mi sustento en cada paso de este camino.

"Mas gracias sean dadas a Dios, que nos da la victoria por medio de nuestro Señor Jesucristo." Salmo 107:1 A Él sea toda la gloria y honor, ahora y siempre.

A mis padres y a mi hermana por su apoyo incondicional en cada paso; por cada consejo y oración aun a la distancia. Por escucharme aun cuando el camino se tornaba difícil.

Agradecimientos

Al Tecnológico Nacional de México por el proyecto 15624.23-P.

El Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT), por el apoyo brindado a través del número de beca 812566 para poder realizar mis estudios de Maestría.

Quiero agradecer especialmente a mi directora de tesis y tutora, la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, por todo su apoyo desde el inicio, su paciencia, su experiencia en el tema al asesorarme y capacitarme, así como su completa disposición ante cualquier situación a lo largo de la realización de este proyecto. Gracias por la confianza y motivación para terminar este arduo camino.

A mi co-director de tesis, el Dr. Jesús Vega Moreno, por su apoyo en las estancias realizadas en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria (CICATA unidad Legaria del IPN). Por ayuda en las evaluaciones y caracterizaciones, así como el conocimiento compartido y disposición en asesorarme.

Al Dr. José Luis Rivera Armenta por ser parte de mi comité tutorial y jurado de examen. Por su apoyo en la realización de las pruebas mecánicas de los materiales, así como en sus observaciones y revisiones en avances y escrito de tesis.

A la Dra. Beatriz Adriana Salazar Cruz, quien también forma parte de mi comité tutorial y jurado de examen, por sus comentarios y correcciones con respecto a este proyecto.

Al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía (LNCAE), por facilitar sus equipos e instalaciones para poder llevar a cabo las evaluaciones de permeabilidad y caracterización de los materiales. Al Dr. Benjamín Portales Martínez por su apoyo en la realización de los Análisis Termogravimétricos y capacitación, así como a los alumnos de este centro que me apoyaron durante las estancias realizadas.

A mis compañeros de generación Salma, Ninfa, Rivaldo e Irwin, por su amistad y compañía a lo largo de este trayecto. Gracias por siempre sacarme una sonrisa.

Resumen

El presente proyecto consistió en la síntesis y caracterización de membranas de quitosano – almidón evaluando el tipo de solvente (ácido fórmico y ácido acético) así como la concentración del extracto agregado al 0.5, 5 y 10%, el cual se obtuvo por el método soxhlet utilizando hoja nueva de la planta. Estas membranas se compararon con respecto a los blancos testigo y se observó su influencia en los análisis realizados. En las membranas testigo se pudo observar una apariencia traslúcida pero amarillenta la cual se intensificó al realizarse el tratamiento térmico, así como el aumento de la rigidez, sin hacerlas del todo quebradizas, pero si perceptibles al tacto. Al aumentar la concentración de extracto, se observó un incremento en la coloración verde de las membranas, siendo mucho más notoria en la que contenía un 10%, conservando su apariencia traslúcida, pero mostrando una mayor flexibilidad al tacto, la cual disminuyó de igual forma al realizarse el tratamiento térmico, notándose mucho más en las sintetizadas con ácido fórmico. El análisis estadístico mostró que, para las pruebas de permeabilidad, el contenido de extracto fue el factor que influye de forma significativa en los resultados, siendo **QAFE-10 y QAAE-10** las membranas con mayor selectividad frente a los gases de O₂ y N₂.

Se analizaron sus propiedades físicas y pH, así como Análisis Dinámico Mecánico (DMA), Análisis termogravimétrico (TGA), Espectroscopía por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía UV-Visible y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Abstract

The present project consisted of the synthesis and characterization of chitosan-starch membranes evaluating the type of solvent (formic and acetic acid) along with the concentration of the added extract at 0.5, 5 and 10% which was obtained by the Soxhlet method by using a new leaf of the plant. These membranes were compared regarding of the control targets and their influence was observed on the analysis performed. On the control membranes, it could be observed a translucent but yellowish appearance which intensified by the process of the thermic treatment as well as an increased stiffness without making them totally brittle but enough to be perceptible when touched. By increasing the concentration of the extract, it could be seen an exacerbation on the green coloration of the membranes, being more noticeable on the one containing 10% of concentration, preserving its translucent appearance but demonstrating a higher flexibility by touch which decreased in the same manner with thermic treatment being more evident in those synthesized with formic acid. The statistical analysis showed that for the permeability tests, the extracted content was the factor that has a significant influence on the results, becoming **QAFE-10 y QAAE-10** the membranes with highest selectivity against O₂ y N₂ gasses.

Their physical properties and pH were analyze, and characterized by Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Thermogravimetric analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), UV-Vis Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM).

Índice

Introducción.....	1
Capítulo 1. Marco teórico.....	3
1.1 Quitosano.....	3
1.2 Almidón.....	4
1.3 Ácido acético.....	6
1.3 Ácido fórmico.....	6
1.5 Glicerol.....	8
1.6 <i>Melicoccus bijugatus</i>	8
1.7 Tecnología de membranas.....	10
1.7.1 Definición de membrana.....	10
1.7.2 Clasificación de membranas.....	10
1.7.3 Aplicaciones de membranas poliméricas.....	12
1.8 Transporte de gases en membranas.....	13
1.8.2 Permeación.....	13
1.8.3 Influencia de la presión.....	14
1.8.4 Influencia de la temperatura.....	16
1.8.5 Selectividad.....	17
1.9 Antecedentes.....	17
Capítulo 2. Metodología experimental.....	20
2.1 Reactivos.....	20
2.2 Metodología.....	20
2.2.1 Obtención del extracto de <i>Melicoccus Bijugatus</i> por el método Soxhlet.....	21
2.4 Preparación de membranas compuestas quitosano-almidón.....	22
2.5 Preparación de membranas Quitosano-Almidón/Extracto de <i>Melicoccus Bijugatus</i>	24
2.6 Análisis de Contenido de Agua, Masa soluble y Grado de hinchamiento.....	25
2.7 Técnicas de caracterización.....	26
2.7.1 Medición de potencial de Hidrógeno.....	26
2.7.2 Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	26
2.7.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	26
2.7.4 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).....	27
2.7.5 Espectroscopia Ultravioleta - Visible.....	27

2.7.6 Difracción de rayos X.....	28
2.8 Evaluación de membranas. Método: Desplazamiento volumétrico.....	28
2.8.1 Procedimiento.....	29
2.8.2 Cálculos.....	30
Capítulo 3. Resultados.....	33
3.1 Análisis Termogravimétrico.....	33
3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	34
3.3 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).....	37
3.4 Difracción de Rayos X.....	40
3.5 Espectroscopía UV – Visible.....	41
3.4 Análisis Dinámico Mecánico.....	46
3.8 Análisis de propiedades físicas: Contenido de agua, Masa soluble y Grado de hinchamiento.....	50
3.5 Evaluación de membranas. Método: Desplazamiento volumétrico.....	52
3.6 Análisis estadístico.....	56
Conclusiones y recomendaciones.....	70
Referencias.....	73

Índice de tablas

Tabla 1.1 Aplicaciones de las membranas poliméricas	12
Tabla 2.1 Nomenclaturas de las membranas compuestas.....	25
Tabla 3.1 Valores de temperaturas obtenidos en el Análisis Dinámico Mecánico	49
Tabla 3.2 Resultado del análisis del potencial de Hidrogeno	50
Tabla 3.3 Propiedades físicas de las membranas: Contenido de agua, Masa soluble y Grado de hinchamiento.....	50
Tabla 3.4 Coeficientes de Permeabilidad obtenidos en las mediciones.	56
Tabla 3.5 ANOVA de los factores que influyen en el %contenido de agua	57
Tabla 3.6 Comparaciones por parejas de Tukey en el % Contenido de agua (confianza de 95%): Concentración	59
Tabla 3.7 Comparaciones por parejas de Tukey en el % Contenido de agua (confianza de 95%): Ácido.....	59
Tabla 3.8 ANOVA de los factores que influyen en el %Masa Soluble.....	59
Tabla 3.9 Comparaciones por parejas de Tukey en el % Masa Soluble (confianza de 95%): Concentración.....	60
Tabla 3.10 Comparaciones por parejas de Tukey en el % Masa Soluble (confianza de 95%): Ácido	61
Tabla 3.11 ANOVA de los factores que influyen en el % de hinchamiento	61
Tabla 3.12 Comparaciones por parejas de Tukey en el % de hinchamiento (confianza de 95%): Concentración	62
Tabla 3.13 Comparaciones por parejas de Tukey en el % de hinchamiento (confianza de 95%): Ácido.....	63
Tabla 3.14 ANOVA de los factores que influyen en el potencial de Hidrogeno	63
Tabla 3.14 Comparaciones por parejas de Tukey en el potencial de Hidrógeno (confianza de 95%): Concentración	64
Tabla 3.15 Comparaciones por parejas de Tukey en el potencial de Hidrógeno (confianza de 95%): Ácido.....	65
Tabla 3.15 ANOVA de los factores que influyen en el Coeficiente de Permeabilidad para el Oxígeno	65
Tabla 3.16 Comparaciones por parejas de Tukey en el Coeficiente de Permeabilidad (confianza de 95%): Concentración	66
Tabla 3.17 Comparaciones por parejas de Tukey en el Coeficiente de Permeabilidad (confianza de 95%): Ácido	66

Tabla 3.18 Comparaciones por parejas de Tukey en el Coeficiente de Permeabilidad (confianza de 95%): Ácido	66
Tabla 3.19 ANOVA de los factores que influyen en el Coeficiente de Permeabilidad para el Oxígeno	67
Tabla 3.20 Comparaciones por parejas de Tukey en el Coeficiente de Permeabilidad (confianza de 95%): Concentración	68
Tabla 3.21 Comparaciones por parejas de Tukey en el Coeficiente de Permeabilidad (confianza de 95%): Ácido	68
Tabla 3.22 Comparaciones por parejas de Tukey en el Coeficiente de Permeabilidad (confianza de 95%): Ácido	69

Índice de figuras

Figura 1.1 Estructura de la quitina	3
Figura 1.2 Estructura repetitiva del quitosano.....	3
Figura 1.3 Estructura de la amilosa	5
Figura 1.4 Estructura de la amilopectina.....	5
Figura 1.5 Estructura del ácido acético	6
Figura 1.6 Estructura del ácido fórmico	7
Figura 1.7 Estructura del glicerol	8
Figura 1.8 Área de distribución original del <i>Melicoccus bijugatus</i>	9
Figura 1.9 Representación de los principales tipos de membranas	11
Figura 1.10 Permeación a través de una membrana polimérica.....	13
Figura 2.1 Metodología para la preparación y caracterización de las membranas.....	20
Figura 2.2 Dispositivo de extracción Soxhlet.....	21
Figura 2.3 Rotavapor	21
Figura 2.4 Solución precursora de quitosano	22
Figura 2.5 Solución precursora de almidón.....	23
Figura 2.6 Preparación de las membranas de quitosano – almidón.	23
Figura 2.6 Preparación de las membranas de quitosano – almidón – extracto de <i>Melicoccus Bijugatus</i>	24
Figura 2.7 Termobalanza TA Instruments (TGA 8000).....	27
Figura 2.8 Espectrómetro FT–IR Frontier	27
Figura 2.9 Espectrofotómetro UV – Vis marca Perkin Elmer modelo LAMBDA 950	28
Figura 2.10 Esquema de la microplanta piloto para la evaluación de la permeabilidad de gases.	29
Figura 2.11 Microplanta piloto de evaluación de membranas.	30
Figura 2.12 Ejemplo de gráfico del tiempo transcurrido contra la altura.....	31
Figura 3.1 Termograma del Quitosano y de las membranas QAFB y QAFE-10.....	34
Figura 3.2 Termograma de las membranas QAAB y QAAE-10.....	34
Figura 3.2 a) Micrografías de las membranas a) QAFB a 1000x, b) QAFB a 2000x, c) QAFE-0.5 a 1000x y d) QAFE-0.5 a 2000x.....	35
Figura 3.3 a) Micrografías de las membranas a) QAFE-5 a 1000x, b) QAFE-5 a 2000x, c) QAFE-10 a 1000x y d) QAFE-10 a 2000x.....	36

Figura 3.4 a) Micrografías de las membranas a) QAAB a 1000x, b) QAAB a 2000x, c) QAAE-10 a 1000x y d) QAAE-10 a 2000x.	37
Figura 3.5 Espectros FTIR de Quitosano, Ácido acético, membrana Quitosano-Almidón-Ácido acético Blanco (QAFB), Extracto de <i>Melicoccus Bijugatus</i> (Extracto MB) y membrana Quitosano-Almidón-Ácido acético- Extracto MB al 10% (QAAE-10).	39
Figura 3.6 Espectros FTIR de Quitosano, Ácido acético, membrana Quitosano-Almidón-Ácido acético Blanco (QAFB), Extracto de <i>Melicoccus Bijugatus</i> (Extracto MB) y membrana Quitosano-Almidón-Ácido acético- Extracto MB al 10% (QAFE-10)	40
Figura 3.7 Difractograma Rayos X de las membranas QAFB, QAAB, QAFE-10 y QAAE-10	41
Figura 3.8 a) Espectro Uv-vis de quitosano, extracto MB y membranas QAFB, QAAB QAFE-10, QAAE-10 b) Amplificación de los espectros UV-vis de las membranas QAFE-10, QAAE-10 y extracto MB.....	42
Figura 3.9 Espectros UV-Vis y valores de band gap calculados para el Quitosano y el Extracto de <i>Melicoccus Bijugatus</i>	43
Figura 3.10 Espectro UV - Vis y valor de band gap calculado para membrana Quitosano-Almidón-Ácido fórmico-Blanco.....	44
Figura 3.11 Espectro UV - Vis y valor de band gap calculado para membrana Quitosano-Almidón-Ácido fórmico-Extracto MB al 10%	44
Figura 3.12 Espectro y valor de band gap calculado para membrana Quitosano-Almidón-Ácido acético-Blanco	45
Figura 3.13 Espectro y valor de band gap calculado para membrana Quitosano-Almidón-Ácido acético-Extracto MB al 10%.....	45
Figura 3.14 Módulo de almacenamiento de las membranas sintetizadas con ácido fórmico (QAFB, QAFE-0.5, QAFE-5, QAFE-10)	46
Figura 3.15 Módulo de pérdida de las membranas sintetizadas con ácido fórmico (QAFB, QAFE-0.5, QAFE-5, QAFE-10).....	47
Figura 3.16 Módulo de almacenamiento de las membranas sintetizadas con ácido acético (QAAB – QAAE-10).....	48
Figura 3.17 Módulo de pérdida de las membranas sintetizadas con ácido acético (QAAB – QAAE-10)	48
Figura 3.18 Puntos obtenidos en las mediciones para el oxígeno en las membranas QAFB, QAFE-10, QAAB y QAAE-10.....	53
Figura 3.19 Pendientes obtenidas en las mediciones para el oxígeno en las membranas QAFB, QAFE-10, QAAB y QAAE-10.....	54
Figura 3.20 Puntos obtenidos en las mediciones para el nitrógeno en las membranas QAFB, QAFE-10, QAAB y QAAE-10.....	55

Figura 3.21 Pendientes obtenidas en las mediciones para el oxígeno en las membranas QAFB, QAFE-10, QAAB y QAAE-10.....	55
Figura 3.25 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de los factores que influyen en el % de contenido de agua.....	58
Figura 3.26 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de los factores que influyen en el % de Masa soluble.....	60
Figura 3.27 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de los factores que influyen en el % de hinchamiento	62
Figura 3.28 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de los factores que influyen en el potencial de Hidrógeno.....	64
Figura 3.29 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de los factores que influyen en el Coeficiente de Permeabilidad.....	66
Figura 3.29 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de los factores que influyen en el Coeficiente de Permeabilidad.....	68

Introducción

Las membranas poliméricas compuestas han sido investigadas para diversas aplicaciones, tales como el tratamiento de aguas residuales [1], en el ámbito farmacéutico para purificación de compuestos [2], en la industria alimentaria[3], así como generación de energía a través de la tecnología de celdas de combustible[4]. Entre estas posibles aplicaciones también se encuentra la separación selectiva de gases orientado al ámbito industrial, automotriz y alimentario.

Actualmente, los productos que se consumen diariamente generan una gran cantidad de plástico que son desechados en todo el mundo. Hoy en día, el mercado de plástico más importante es el embalaje de alimentos y este comprende un 42 % de todo el plástico a nivel mundial [5] y de este porcentaje el 51 % se enfoca en comida según el International Journal of Industrial Chemistry, aumentando así la cantidad de desechos generada por año en las vías fluviales, océanos, vida silvestre, etc. [6]. Esta situación ha sido objetivo de investigación durante varios años, sin embargo, en la actualidad han surgido contribuciones importantes ante el desarrollo de ciertas alternativas, como el desarrollo de membranas biopoliméricas de quitosano – almidón, estudiando la mejora de sus propiedades físicas, mecánicas y actividad antimicrobiana [7]. Estas membranas también han demostrado ser útiles en la permeación de gases que influyen en la descomposición de los alimentos (O_2 , N_2 presentes en el aire y CO_2) obteniendo un amplio rango de permselectividad utilizando biopolímeros[8].

La importancia del quitosano en películas creadas para aplicación en alimentos radica en el peso molecular, el cual representa la medida del tamaño de sus cadenas presentes, generando distintos efectos en su funcionalidad. Las propiedades que más varían suelen ser la bioactividad, viscosidad, solubilidad, grado de hinchamiento y las propiedades estructurales. El quitosano se comercializa como un compuesto de bajo, medio, y alto peso molecular, que en conjunto con el grado de acetilación tienen dependencia en su preparación y aplicaciones [9], [10].

La amilosa y amilopectina son los compuestos principales del almidón las cuales otorgan el comportamiento químico que éste tendrá y la proporción de amilosa-amilopectina presente en los mismos confiere la cristalinidad y el porcentaje de cristalinidad de los gránulos de

almidón. En la elaboración de bioplásticos, el almidón brinda distintas ventajas, tales como buenas propiedades mecánicas, es soluble en el agua y tiene características semejantes al Tereftalato de Polietileno (PET) y al nylon funcionando de barrera a gases como el CO₂ y O₂, así como de aromas [11], [12].

Para reforzar estas propiedades en las membranas poliméricas, se han estudiado la adición de extractos de frutas y plantas por sus componentes antioxidantes naturales. Entre ellos de frutos tales como arándanos, betabel, pitaya, uva, granada y el *Melicoccus bijugatus*, este último demostrando una importante actividad antimicrobiana de bacterias tales como *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* y *Candida albican* debido a sus compuestos fenólicos [7]. La adición de estos refuerzos se ha estudiado también para la permeabilidad de gases, tales como vapor de agua, CO₂ y O₂, pero en extractos de plantas como cáscara de piñón, cáscara de cacahuete y hoja de jujube. En donde se demostraron resultados positivos frente a las membranas de referencia [13].

En esta investigación se buscó evaluar la permeación y selectividad de las membranas compuestas (quitosano-almidón-extracto *Melicoccus Bijugatus*) a gases tales como O₂ y N₂ por el método de desplazamiento volumétrico referente a la norma *ASTM- D1434 – 82 “Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting”*, con el fin de observar el comportamiento de las diferentes concentraciones de extracto agregadas a las membranas frente a estos gases. Se evaluaron las propiedades físicas y mecánicas tales como porcentajes de contenido de agua, masa soluble, grado de hinchamiento, medición del potencial de Hidrógeno, así como un Análisis Dinámico Mecánico. Se caracterizaron por medio de Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopía UV-Vis y Difracción de rayos X (DRX).

Capítulo 1. Marco teórico

1.1 Quitosano

La quitina (N-acetilglucosamina) (Figura 1.1) es un biopolímero el cual es sintetizado por un gran número de crustáceos como camarones y cangrejos, debido a esto, es considerado el polímero más abundante en el mundo después de la celulosa [14].

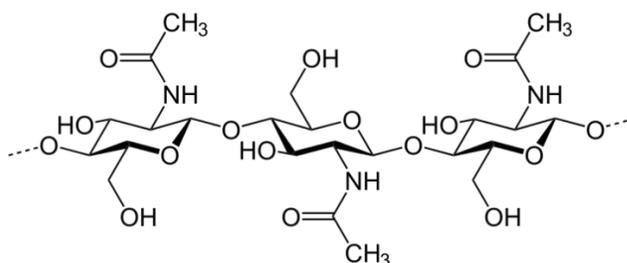


Figura 1.1 Estructura de la quitina

A diferencia de la quitina se encuentra en grandes cantidades a través de distintas fuentes, el quitosano solo se encuentra en la naturaleza en cantidades limitadas, como en algunos hongos, por lo tanto, al ser utilizado en aplicaciones industriales o de investigación normalmente se deriva de la quitina mediante tratamientos químicos o enzimáticos [15].

Cuando el grado de desacetilación de la quitina alcanza cerca de un 50-60% este se vuelve soluble en un medio ácido acuoso llamado quitosano. Esto sucede debido a la protonación de los grupos aminos en la posición C-2 del anillo (D-glucosamina). El quitosano consiste en un largo número de grupos amino e hidroxilo, los cuales proporcionan varias posibilidades de que grupos bioactivos puedan ser injertados (Figura 1.2) [16].

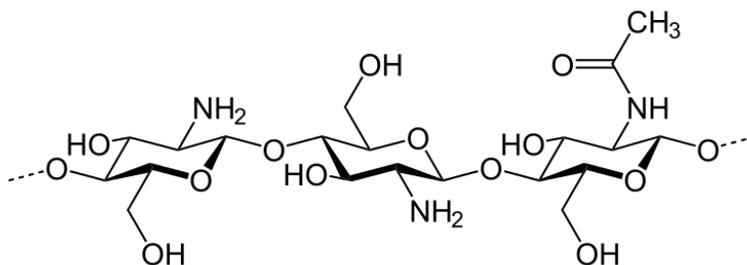


Figura 1.2 Estructura repetitiva del quitosano

El quitosano se ha conocido por ser un polímero que no solo es compatible, sino también biodegradable y de baja toxicidad. Es muy útil en la formación de películas a partir de disoluciones las cuales se han utilizado en recubrimientos comestibles de frutas y vegetales para aumentar su tiempo de almacenamiento [17].

Se ha reportado en algunas investigaciones del quitosano, que las propiedades y sus derivadas aplicaciones tienen dependencia en su preparación con variados pesos moleculares y grados de acetilación a partir de la quitina, esto debido a que es muy difícil conseguir eliminar totalmente los grupos N-acetilo, por lo tanto, y como se mencionó anteriormente, en un tratamiento básico solo se alcanza un 75-85 % de desacetilación, de esta forma el quitosano resultante debe ser caracterizado con respecto a estos [10]

El peso molecular de una molécula de quitosano representa la medida del tamaño de sus cadenas presentes y tiene distintos efectos en su funcionalidad. Las propiedades que más varían suelen ser la bioactividad, viscosidad, solubilidad, grado de hinchamiento y las propiedades estructurales. Debido a su importancia y el uso a nivel industrial y de investigación, el quitosano se comercializa como un compuesto de bajo (120 kDa), medio (400 kDa) y alto peso molecular (600 kDa) [14].

1.2 Almidón

El almidón es un importante producto alimenticio y biomaterial utilizado en todo el mundo para diferentes propósitos. Es uno de los polisacáridos más abundantes en la naturaleza y de bajo costo. El almidón es relativamente fácil de extraer y no requiere procesos de purificación complicados. Se considera que está disponible en grandes cantidades en las principales fuentes vegetales, como semillas (maíz, trigo arroz), raíces o tubérculos. Estas fuentes generalmente se consideran económicas y asequibles y sirven como materia prima para la producción comercial.

El almidón en forma de gránulos, son insolubles en agua fría, esto es gracias a los enlaces de hidrógeno que unen a las cadenas. Para que las moléculas que constituyen al almidón se solubilizan, se debe someter a calentamiento de manera que se rompan los enlaces, y si llega a temperaturas de entre 65 y 100°C se pueden gelatinizar irreversiblemente [18].

El comportamiento químico del almidón depende de la naturaleza de sus compuestos constituyentes. Está conformado principalmente por amilosa y amilopectina.

La amilosa es un polímero lineal de unidades de α -D-glucosa unidas por enlaces glucosídicos α -1,4 (Figura 1.3). La naturaleza lineal de la cadena de amilosa y su contenido porcentual en el almidón, así como la disposición molecular relativa con la amilopectina afectan la funcionalidad general del almidón. Por lo tanto, el almidón varía mucho dentro de las especies botánicas e incluso del mismo cultivo de planta si este fue realizado en diferentes condiciones. Esta variabilidad proporciona almidones de diferentes propiedades, lo que puede crear algunas inconsistencias de las materias primas durante el procesamiento.

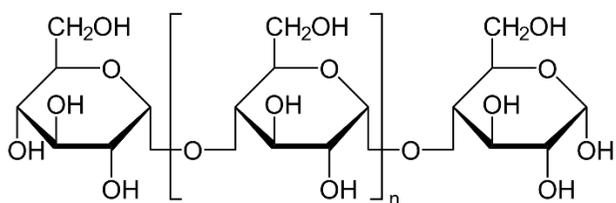


Figura 1.3 Estructura de la amilosa

La amilopectina es una molécula ramificada de cadenas cortas de α -1,4 unidas por enlaces glucosídicos α -1,6 (Figura 1.4). En comparación con la amilosa, es una molécula mucho más grande con un peso molecular más alto y una estructura muy ramificada construida a partir de aproximadamente un 95 % (α -1,4) y un 5 % (α -1,6) de enlaces [11]. La amilopectina confiere la cristalinidad al almidón y el porcentaje de cristalinidad de los gránulos de almidón se relaciona a la proporción de amilosa-amilopectina presente en los mismos [12].

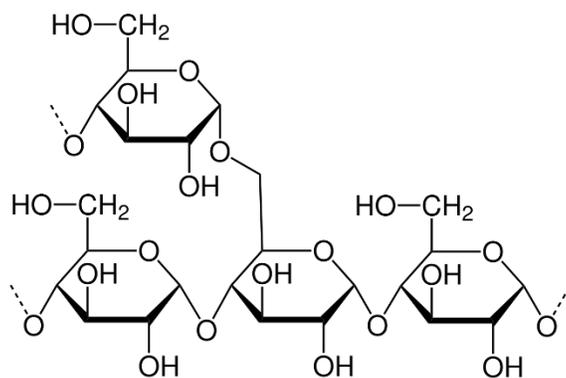


Figura 1.4 Estructura de la amilopectina

1.3 Ácido acético

El ácido acético (también conocido como ácido metanocarbonofílico, ácido etanoico y ácido etílico) es un líquido incoloro con un olor característico (vinagre) (Figura 1.5). Es miscible al agua. El ácido acético puro (100%) se llama ácido acético glacial porque se congela a un sólido similar al hielo a 16.6 ° C.

Dentro de sus usos principales se encuentra la fabricación del monómero de acetato de vinilo el cual es utilizado para fabricar emulsiones como resina de base de pinturas, adhesivos, revestimientos de papel y acabados textiles.

También es utilizado como solvente en el proceso de fabricación del ácido tereftálico, el cual es utilizado para fabricar botellas de tereftalato de polietileno (PET) y fibra de poliéster.

El ácido acético se utiliza además como aditivo para alimentos, como conservante de encurtidos, como coagulante del látex natural, y en el teñido y la impresión textil. Las soluciones diluidas (0,25% - 5%) se utilizan para tratar infecciones de varios tipos de microorganismos [19].

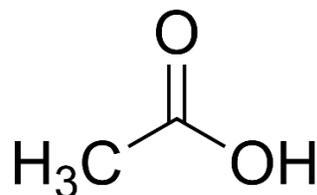


Figura 1.5 Estructura del ácido acético

1.3 Ácido fórmico

El ácido fórmico o también conocido como ácido etanoico, es de origen biológico que está compuesto por un solo átomo de carbono lo que lo convierte en el ácido orgánico más simple de todos (Figura 1.6). Entre sus principales propiedades físicas y químicas se encuentran las siguientes [20]:

- Consigue su punto de congelación a los 8.3 °C y de ebullición a los 100.7 °C.

- Es soluble en agua o alcohol en su totalidad. Con respecto al agua, presenta el siguiente comportamiento debido a la corta medida de su cadena de carbonos

$$HCOOH + H_2O \rightarrow HCOO^- + H_3O^+$$
- Tiene la capacidad de destruir algunos plásticos y metales.
- Sus ésteres y sales reciben el nombre de formiatos.

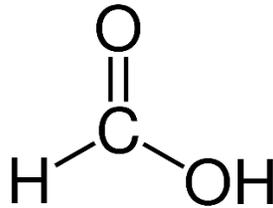


Figura 1.6 Estructura del ácido fórmico

Este ácido puede conseguirse de forma orgánica como sintética, lo cual hace que se pueda conseguir en el mercado a un precio accesible para los distintos usos en los que se emplea, tales como [21]:

- Industria farmacéutica
- Industria química
- Industria textil
- Industria de goma

Generalmente el quitosano es soluble en soluciones ácidas, principalmente los ácidos orgánicos tales como el fórmico, acético, butírico, málico, cítrico, láctico, oxálico y propanoico. Hasta ahora, el ácido acético es de los solventes más utilizados.

En una solución de quitosano la conformación de la cadena depende de la acidez del catión $-NH_3$. De esta manera el tipo de solvente a utilizar tiene una importante influencia en las propiedades reológicas de las soluciones del quitosano, así como de la estructura de las películas poliméricas. De igual forma las propiedades mecánicas, la permeabilidad de vapores de agua, así como la actividad antimicrobiana y la estabilidad térmica, son también afectadas por el tipo de ácido utilizado [22].

1.5 Glicerol

El glicerol, o mejor conocido como glicerina, se trata de un compuesto alcohólico que contiene tres grupos hidroxilo (Figura 1.7). Entre sus propiedades físicas se encuentra que es un compuesto líquido, incoloro, inodoro y de sabor dulce.

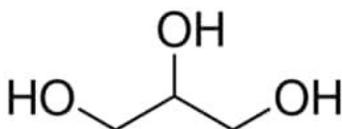


Figura 1.7 Estructura del glicerol

Su punto de ebullición es bastante alto y es resistente a la congelación, pero se puede cristalizar a baja temperatura. Tiene alta solubilidad en agua y en alcohol, pero es insoluble en éter y muchos otros disolventes orgánicos. Entre las distintas aplicaciones del glicerol, se encuentra su uso como plastificante en películas poliméricas [23].

El tipo y contenido de los plastificantes son generalmente pequeñas moléculas como polioles que interceptan e intercalan entre las cadenas de polímeros, interrumpiendo los enlaces de hidrógenos separando las cadenas, lo que no solo aumenta la flexibilidad, sino también la permeabilidad al vapor de agua y de gases.

Entre los distintos plastificantes, el glicerol es de los más utilizados en películas de almidón debido a su compatibilidad con la amilosa la cual proporciona mejores propiedades mecánicas al interferir con las moléculas de esta, por lo que disminuye las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de almidón.

En el caso de las películas de quitosano, al incrementar las concentraciones de plastificantes se obtiene un beneficio en el radio de las películas, así como, el aumento de la permeabilidad al vapor de agua y la solubilidad [24].

1.6 *Melicoccus bijugatus*

Se trata de un árbol leñoso de crecimiento lento que es conocido por varios nombres en diferentes países y culturas por todo el mundo. Los nombres más populares incluyen guinep (Jamaica), mamoncillo o mamón (España), quenep (francés), entre otros.

El área de distribución natural original de esta planta se encuentra aparentemente en Colombia, pero se ha naturalizado por medio del cultivo a través de las Indias Occidentales, México, América Central, gran parte de América del Sur tropical y las Islas Galápagos (Figura 8).

El *Melicoccus bijugatus* no es muy particular en cuanto a la calidad del suelo, pero su crecimiento se da mejor en sitios húmedos y fértiles, preferentemente en suelos con pH elevados de 8.0 y bajos de 5.5.

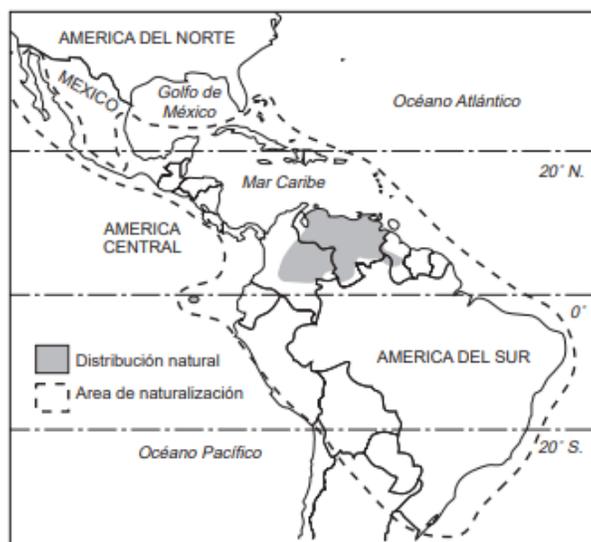


Figura 1.8 Área de distribución original del *Melicoccus bijugatus*

En México es una fruta que nace en los estados de Yucatán, Quintana Roo y Campeche, su cosecha comienza en junio y se extiende hasta finales de agosto [25].

Los frutos maduros, son agridulces, pequeños y babosos; contienen 85% de agua y son una fuente rica en carbohidratos, vitaminas A, C, B1, B3, B6 y B12. Además, minerales, aminoácidos, potasio, hierro y ácidos grasos insaturados como oleico y linoleico.

Los extractos obtenidos de las semillas y hojas han mostrado actividad antimicrobiana contra distintos tipos de bacterias debido a sus componentes fenólicos [26].

1.7 Tecnología de membranas

Una vez sintetizadas las membranas de quitosano – almidón con extracto de *Melicoccus bijugatus*, se procederá a evaluar su permeación y selectividad. A continuación, se definen los conceptos básicos a tener en cuenta para el correcto estudio de estos materiales.

1.7.1 Definición de membrana

Una membrana polimérica se define como una barrera delgada y semipermeable entre dos fases gaseosas. Los gases serán permeados si existe una diferencia en su potencial químico entre estas dos fases, lo cual puede ser el resultado de un diferencial de presión a través de la membrana. [27] Una membrana es una película densa donde el permeado se difunde por la presión, la concentración o el gradiente de potencial eléctrico. El material polimérico puede afectar la permeabilidad y selectividad de la membrana. El grado de selectividad se basa en gran medida en la carga y la porosidad de la membrana y la separación se basa en el tamaño de las partículas. Para lograr una alta selectividad, los poros de la membrana deben ser relativamente más pequeños que las partículas de la mezcla. La estabilidad química y térmica también son factores importantes a considerar cuando se seleccionan materiales porosos debido a que la temperatura y la concentración afectan la selectividad y el flujo de la membrana. Las membranas no porosas son mayormente utilizadas para procesos de osmosis inversa, nanofiltración o separación molecular de gases [28].

1.7.2 Clasificación de membranas

Existen dos tipos de membranas, éstas son las que contienen una estructura biológica o no biológica que pueden categorizarse como "naturales", así como las membranas sintéticas.

Los principales tipos de membranas sintéticas son los siguientes:

1.7.2.1 Membranas Simétricas.

Estas membranas se dividen en isotrópicas (microporosas y no porosas o membranas densas) y anisotrópicas, como se observa en la Figura 1.9.

Una membrana microporosa es muy similar en estructura y función a un filtro convencional, sin embargo, se diferencian por tener poros extremadamente pequeños, de 0.01 a 10 μm de

diámetro. La separación de solutos por este tipo de membranas es principalmente en función al tamaño molecular y la distribución de tamaño de poros.

Las membranas densas no porosas consisten en una película densa a través de la cual los permeantes son transportados por difusión bajo la fuerza impulsora de una presión, concentración o gradiente de potencial eléctrico. Esta fuerza impulsora está determinada por su difusividad y solubilidad en el material de la membrana.

1.7.2.2 Membranas anisotrópicas

Las membranas anisotrópicas consisten en una capa superficial extremadamente delgada sostenida por una subestructura porosa mucho más gruesa. La capa superficial y su subestructura se pueden formar en una sola membrana o por separado. En las membranas compuestas, las capas suelen estar hechas de diferentes polímeros. Las propiedades de separación y las tasas de permeación de la membrana están determinadas exclusivamente por la capa superficial; la subestructura funciona como un soporte mecánico [29].

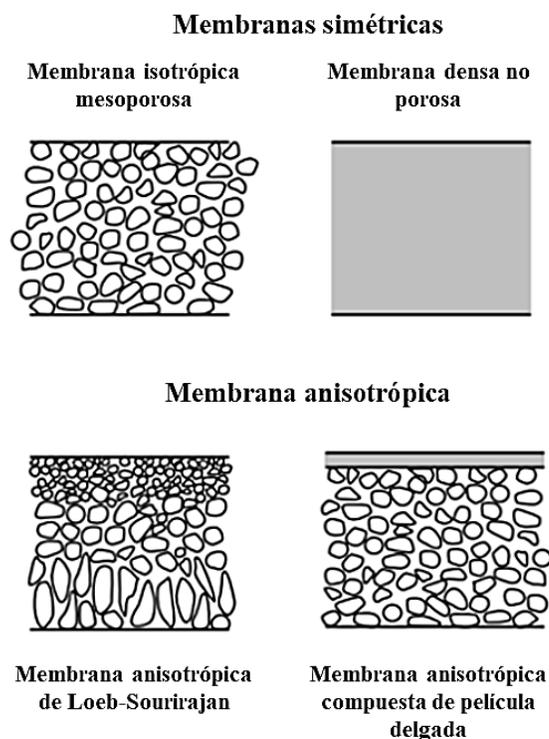


Figura 1.9 Representación de los principales tipos de membranas

1.7.3 Aplicaciones de membranas poliméricas

Las distintas aplicaciones de las membranas poliméricas demandan que estas tengan una mayor capacidad controlar el transporte de pequeñas moléculas (como gas y agua) o iones [30].

La forma más común de membrana empleada para varias aplicaciones de empaque y barrera es la densa o no porosa. Una de las principales aplicaciones de las membranas poliméricas es la protección como barrera de varios sustratos en sus entornos típicos. Sin embargo, para los procesos de separación por membrana, el espesor de las películas densas convencionales es demasiado alto para permitir un flujo adecuado que pueda atravesarla. Para la separación de gases, comúnmente se emplean películas que comprenden una capa densa muy delgada (< 100 nm) sobre un soporte poroso. Para aplicaciones de ósmosis inversa, la membrana más común es una capa densa muy delgada (también en el rango de 100 nm) de una poliamida polimerizada interfacialmente sobre un soporte poroso [31]. En la tabla 1.1 se presentan las distintas aplicaciones de las membranas poliméricas a nivel industrial.

Tabla 1.1 Aplicaciones de las membranas poliméricas [29]

Categoría	Proceso
Tecnología industrial de separación por membrana	Microfiltración
	Ultrafiltración
	Ósmosis inversa
	Electrodialisis
	Separación de gases
Tecnologías de separación de membranas industriales por desarrollar	Transporte facilitado por Carrier
	Piezodialisis
Aplicaciones médicas de membranas	Riñones artificiales
	Pulmones artificiales
	Administración controlada de fármacos

1.8 Transporte de gases en membranas

Las membranas a utilizar para la separación de gases son aquellas conocidas como “no porosas”. El transporte que ocurre a través de estas se basa en un concepto formulado y fundamentado por K. Mitchell, y col. quienes demostraron que no era necesaria la presencia de poros microscópicos para que fuera posible la penetración de los gases a través de las películas poliméricas siendo esto relacionado con la solubilidad y difusión de gases.

1.8.2 Permeación

El proceso de permeación consiste en dos etapas: la sorción del gas el cual va a depender de la afinidad química y la difusión de moléculas de gas absorbidas. Esto consiste en que el gas absorbido se evapora y reaparece de igual forma como gas al otro lado de las membranas. Una base fundamental para la permeación se puede considerar como una película con cierto espesor que separa dos regiones llenas de un solo gas como se puede observar en la Figura 1.10, donde P_2 corresponde a la presión del gas aguas arriba y P_1 a la presión del gas aguas abajo.

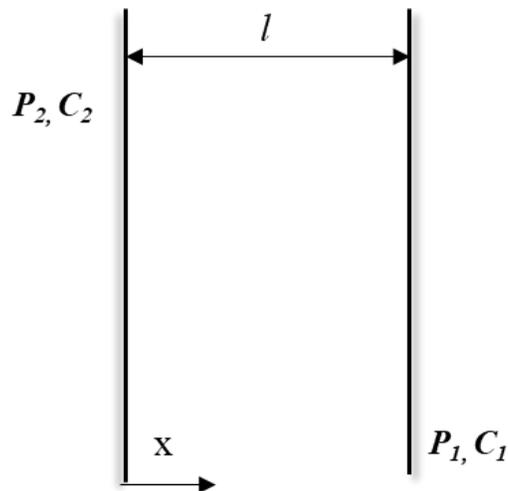


Figura 1.10 Permeación a través de una membrana polimérica

La permeabilidad de un gas puro se obtiene mediante la relación entre estas presiones y las concentraciones de gas en el polímero de igual forma caras aguas arriba y aguas abajo (C_1 y

C₂) en conjunto con el flujo de gas relativo a coordenadas fijas “N” y el coeficiente de difusión promedio “D” dada de la siguiente manera:

$$P = \frac{Nl}{p_2 - p_1} = \left(\frac{C_2 - C_1}{p_2 - p_1} \right) \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Para obtener este parámetro en una mezcla de gases, las presiones p_1 y p_2 deben reemplazarse por las presiones parciales correspondientes del componente de interés en los lados aguas arriba y aguas abajo de la membrana, respectivamente.

Cuando la presión y la concentración aguas arriba (p_2 y C_2 , respectivamente) son mucho mayores que sus análogos aguas abajo, este resultado se simplifica de la siguiente manera:

$$P = \frac{C_2}{p_2} D = DS \quad \text{Ecuación 1.2}$$

donde S es el coeficiente de solubilidad evaluado en el lado de aguas arriba (es decir, $S = C_2/p_2$). En el Sistema Internacional, el coeficiente de permeabilidad es expresado en unidades de mol · (m²s Pa), sin embargo, la unidad más usada y aceptada para P es 1 barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm / (cm²scmHg).

Tomando en cuenta estas ecuaciones, se puede decir que P depende de dos factores: S, un término termodinámico que caracteriza el número de moléculas de gas adsorbidas y D, un término cinético que define la movilidad de las moléculas de gas difundidas a través de la membrana. Algunos gases de alta permeabilidad muestran un coeficiente de difusión elevados como el He o H₂ y otros como el CO₂ coeficientes de solubilidad altos. El agua por su parte, presenta ambos [32].

1.8.3 Influencia de la presión

Los parámetros de transporte de gases a través de membranas se tratan de solubilidad, difusión y permeabilidad, en los cuales la presión tiene efectos importantes para cada uno de estos.

Solubilidad

En el caso de una membrana polimérica densa, la selectividad a menudo se rige por diferencias en la solubilidad del permeado. La concentración de gases y vapores escasamente

solubles en estas generalmente exhibe una dependencia lineal de la presión del permeado. Esta llamada isoterma de sorción de la ley de Henry está dada por:

$$C = k_D P \quad \text{Ecuación (1.3)}$$

donde C (en unidades de cm^3 (STP) del permeado sorbido por cm^3 del polímero) es la concentración de equilibrio del permeado en el polímero a la presión p del gas en contacto con el polímero (atm), y k_D [cm^3 (STP)/(cm^3 atm)] es el parámetro de la ley de Henry [33].

Estas isotermas se observan para la sorción de gases ligeros (p. ej., He, H₂, N₂, O₂, CH₄) en polímero esencialmente a todas las presiones de interés práctico. Para gases más condensables (por ejemplo, CO₂, vapores e hidrocarburos superiores), a una presión suficientemente alta (típicamente presiones que son significativas en relación con la presión de vapor para penetrantes por debajo de su temperatura crítica), Se observa una fuerte desviación de la ley de Henry y en consecuencia las isotermas no son lineales. Una isoterma de sorción que es convexa al eje de presión es característica de la disolución de vapor en polímeros por encima de sus temperaturas de transición vítrea, esta se describe por medio de la ecuación de Flory-Huggins.

Difusión

En vapores orgánicos, por ejemplo, la difusión suele disminuir al aumentar la concentración C, esto debido a que las moléculas del penetrante aportan volumen libre a una mezcla de polímero/penetrante cuando se absorben en ella y el aumento del volumen libre debido a la sorción del penetrante aumenta la movilidad de la cadena del polímero y los coeficientes de difusión del penetrante. La dependencia de la difusión a la concentración permite distinguir entre los dos posibles mecanismos de isotermas de sorción que son convexas al eje de presión: el comportamiento de Flory-Huggins suele ir acompañado de aumentos en esta, mientras que los fenómenos de clustering conducen a coeficientes de difusión reducidos a mayor actividad de vapor y concentración de soluto.

Permeabilidad

La permeabilidad de los penetrantes de baja absorción muestra poco o ningún cambio con el aumento de la presión. Sin embargo, algunos penetrantes se absorben en los polímeros hasta tal punto que lo plastifican. La plastificación aumenta efectivamente el espaciado de la cadena en el polímero y su movilidad para que los coeficientes de difusión y permeación aumenten con el incremento de la presión del penetrante. Por su parte, los coeficientes de difusión de los vapores orgánicos pueden permanecer aproximadamente constantes (o incluso disminuir ligeramente) hasta concentraciones altas del penetrante, pero si la solubilidad sigue el modelo de Flory-Huggins, entonces la permeabilidad también puede aumentar considerablemente en conjunto con el aumento de la presión del penetrante, al contrario de los polímeros cristalinos en donde la permeabilidad disminuye con el incremento de la presión [34].

1.8.4 Influencia de la temperatura

Para los parámetros de transporte, es decir, de difusión, permeación y solubilidad, la influencia de la temperatura es sumamente importante y su dependencia está descrita por las ecuaciones de Arrhenius-van't Hoff:

$$D = D_0 e^{-E_D/RT} \quad \text{Ecuación (1.4)}$$

$$P = P_0 e^{-E_p/RT} \quad \text{Ecuación (1.5)}$$

$$S = S_0 e^{-H_s/RT} \quad \text{Ecuación (1.6)}$$

Siendo E_D y E_P las energías de activación para la difusión y permeación. En el caso de la ecuación para la solubilidad, ΔH_S es la entalpía de sorción y esta a su vez tiene influencia en la E_P , ya que se obtiene por $E_P = E_D + \Delta H_S$. E_D es siempre positivo, mientras que E_P dependerá de los valores relativos de E_D y ΔH_S .

En procesos de gases como la separación de aire o eliminación de H_2 de mezclas de hidrocarburos, E_D será mayor al valor absoluto de ΔH_S ($E_D > |\Delta H_S|$), dando como resultado que los valores de E_P sean positivos y de esta manera la permeabilidad aumenta a medida que la temperatura también lo hace. Sin embargo, para aplicaciones de separación de vapores como la eliminación de compuestos orgánicos volátiles del aire u otros gases ligeros, el valor

de EP puede ser negativo, ya que los valores de ΔH_S suelen ser grandes; esto de igual forma ocurre cuando se utilizan polímeros con muy baja barrera de energía para la difusión (ED).

Las energías de activación ED y EP también se correlacionan con el volumen libre. Los polímeros con gran volumen libre suelen presentar energías de activación bastante bajas y viceversa [32].

1.8.5 Selectividad

Otra característica clave de las membranas de separación de gases es su selectividad. La selectividad ideal se define de la siguiente manera:

$$\alpha_{AB} = P_A/P_B \quad \text{Ecuación (1.6)}$$

donde P_A y P_B son los coeficientes de permeabilidad de gases A y B, respectivamente. Comúnmente, A se toma como el gas más permeable de modo que $\alpha_{A/B} > 1$. La magnitud de este parámetro depende del par de gases que se estén utilizando. Por ejemplo, para la separación del aire, los valores de α_{O_2/N_2} varían aproximadamente de 2 a 15 en polímeros a diferencia de α_{H_2/CH_4} que presentan un rango de 5 a 1000 o hasta de un mayor número [32].

1.9 Antecedentes

Lozano - Navarro y col. (2019) analizaron películas de quitosano - almidón compuestas por una serie de polisacáridos, evaluando sus propiedades, tales 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. Estas películas estaban adicionadas con antioxidantes naturales como las antocianinas (arándano rojo, arándano morado y granada); betalaínas (betabel y pitaya); resveratrol (de uva); y timol y carvacrol (de orégano). Mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se analizó que la morfología de la película no se ve alterada por los extractos agregados, atribuyéndole a la presencia de almidón los puntos blancos y estrías observadas. Entre las distintas interpretaciones de los resultados correspondientes a pruebas físicas y químicas realizadas, la adición de extractos naturales a las películas mejoró sus propiedades, lo que les permite ser utilizadas en aplicaciones para envasado de alimentos [35].

Juárez - Méndez y col. (2019) sintetizaron y caracterizaron películas de quitosano – almidón adicionando extracto de hoja y fruto de *Melicoccus Bijugatus* obtenido de la zona de Ciudad Valles, San Luis Potosí, utilizando dos tipos de ácidos orgánicos (acético y fórmico) como disolvente. Se mostró que las películas elaboradas con estos dos ácidos – extracto de hoja dieron mejores resultados que las adicionadas con extracto de fruto. Las películas que fueron elaboradas con extracto de hoja y ácido acético presentaron una mejor actividad antibacteriana que aquellas con ácido fórmico y extracto de fruto, las cuales tuvieron efectividad media. Las adicionadas con extracto de fruto y ácido acético debido a los azúcares presentes obtuvieron poca actividad microbiana. La presentación de estas películas modificadas sugiere una potencial aplicación en empaques y recubrimientos para alimentos [7].

Lozano - Navarro y col. (2019) utilizaron películas de quitosano – almidón modificadas con extractos naturales de arándano, mora azul, betabel, granada, orégano, pitaya y uva para remover crudo pesado de agua de pozo, agua desionizada y agua de mar. Evaluaron las propiedades físicas y químicas de las películas 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 superficial usando el método Brunauer Emmett Teller (BET). Los resultados obtenidos indicaron que las películas de quitosano almidón modificadas con extractos naturales pueden ser aplicados en problemas ambientales tales como remediar derrames de crudo [36].

Zhang, X. y col. (2020) estudiaron los efectos de tres extractos de plantas (cáscara de piñón, cáscara de cacahuete y hoja de jujube) sobre las propiedades físicas, antioxidantes y la estructura en películas biodegradables a base de quitosano. Los resultados mostraron que estos extractos mejoraron la capacidad antioxidante de estas. Las películas de quitosano – cáscara de piñón tuvieron mayor permeabilidad al vapor de agua y O₂, mientras que las películas de quitosano – cáscara de cacahuete mostraron un mayor aumento en la permeabilidad del CO₂. La difracción de rayos X y FTIR indicaron que la adición de estos tres extractos cambió los enlaces de hidrógeno de la matriz de la película causaron cambios en la estructura cristalina y química. Esta investigación proporcionó una referencia en la

preparación de películas a base de polisacáridos antioxidantes y con fuerte permeabilidad a los gases [13]

Zargar, V. y col. (2019) estudiaron membranas compuestas de quitosano/APTEOS sintetizadas con 5, 10 y 20 % en peso de este último, utilizando el método casting, para mejorar las características de separación de gases de las membranas. La permeabilidad del CO₂ y N₂ y la selectividad de CO₂/N₂ incrementó con la presión de alimentación (14 bar) y la concentración de APTEOS al 10 % en peso, siendo estas las membranas con el mejor resultado, obteniendo los valores de 79.3 barrers de permeabilidad y 84.38 de selectividad [37].

Prasad, B. y Mandal, B. (2018) Sintetizaron membranas de quitosano adicionando polialilamina para facilitar el transporte de CO₂ y se evaluaron sus propiedades de estabilidad térmica, rigidez, etc. así como análisis de microscopía. Los estudios de separación de CO₂ de la mezcla binaria de gases indicaron una permeación superior del CO₂ y selectividad del CO₂/N₂ de la membrana al 70 % w/w de quitosano y 30 % w/w de polialilamida, 90 °C y una presión absoluta de 2 bar. Se graficaron los parámetros obtenidos en el diagrama de Robeson los cuales resultaron por arriba del límite superior validando la aplicación de la membrana para la separación de CO₂ a nivel industrial [38].

Prasad, B. y col. (2018). Realizaron la adición de polialilamina a membranas de quitosano para facilitar el transporte de CO₂. Las membranas fueron caracterizadas para evaluar su estabilidad térmica, rigidez, así como el análisis microscópico. Estudiaron a su vez la separación de una mezcla binaria de gases (CO₂/N₂) a 90°C y 2 bar, esta última presión beneficiando el balance entre el flujo y la selectividad. Estas membranas se validaron para aplicaciones industriales debido a que superó el límite superior del diagrama de Robeson.

Weiss, S. y col. (2013). Sintetizaron películas de quitosano-almidón de maíz conteniendo extracto hoja de Ugni Molinae para estudiar sus propiedades mecánicas, grosor y color, así como los mecanismos de interacción del extracto con las cadenas poliméricas por medio de FTIR. Se pudo observar que al agregar el extracto estas propiedades incrementaron de manera positiva, concluyendo que se forman interacciones electrostáticas con el chitosano, así como también enlaces de hidrogeno entre estos.

Capítulo 2. Metodología experimental

El presente trabajo se desarrolló en los laboratorios de síntesis del Centro de Investigación en Petroquímica, pertenecientes al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero - Tecnológico Nacional de México. Las técnicas de caracterización, así como la evaluación de la permeabilidad fueron llevadas a cabo en las instalaciones del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria (CICATA unidad Legaria del IPN) y el Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía (LNCAE).

A continuación, se presentan los materiales y reactivos utilizados, así como la síntesis, evaluación de la permeabilidad y la metodología que se siguió para las distintas técnicas de caracterización realizadas.

2.1 Reactivos

Se utilizaron Quitosano (85% desacetilado, peso molecular medio), Almidón de arroz (grado reactivo) ambos adquiridos de la marca Sigma-Aldrich. Como solventes se utilizaron Etanol (99.7% puro), Ácido acético glacial (al 100%), Ácido fórmico (al 95%) y como plastificante Glicerol (grado reactivo al 99.7%), todos adquiridos de la marca Fermont.

2.2 Metodología

La metodología utilizada se llevó a cabo como se muestra en el diagrama representado en la figura 2.1.

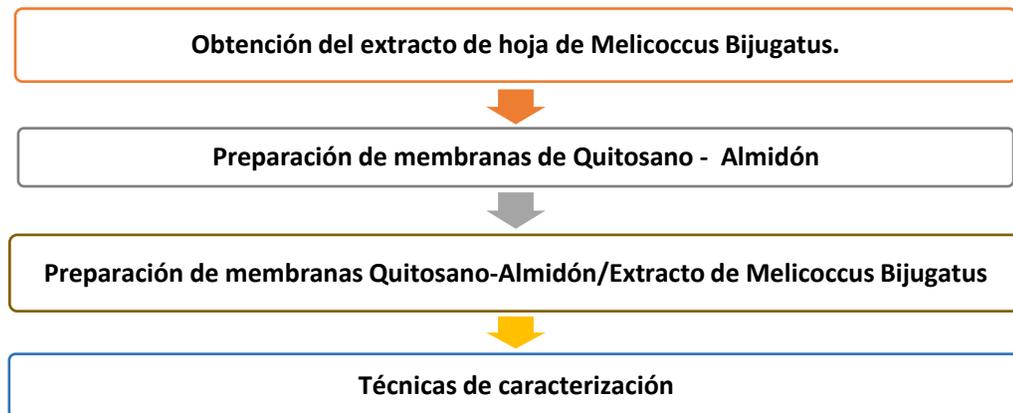


Figura 2.1 Metodología para la preparación y caracterización de las membranas

2.2.1 Obtención del extracto de *Melicoccus Bijugatus* por el método Soxhlet

Primeramente, se lavaron las hojas de *Melicoccus bijugatus* con agua destilada para colocarlas en la estufa a 150 °C durante una hora. Posteriormente se pulverizaron en un procesador, para después tamizarlas y de esta forma conseguir un polvo más fino. Este polvo tamizado se colocó en un cartucho de algodón de celulosa dentro del extractor Soxhlet utilizando 250 ml de etanol como disolvente (figura 2.2) y agregándolo al matraz. Se consideraron 10 ciclos de lavado.



Figura 2.2 Dispositivo de extracción Soxhlet.

Una vez terminada la extracción se filtró el extracto para eliminar las impurezas, posteriormente llevándolo a un rotavapor (figura 2.3) para separar el etanol y dejar el extracto seco en el matraz. Por último, se colocará la cantidad necesaria de etanol para disolverlo y poder agregarlo a las concentraciones requeridas en las membranas.



Figura 2.3 Rotavapor

2.4 Preparación de membranas compuestas quitosano-almidón

Primeramente, se realizó la preparación de la solución precursora de quitosano con ácido acético o ácido fórmico se realizó bajo el siguiente procedimiento.

1. Se pesó en una balanza analítica 2% p/v de quitosano utilizando la ecuación (2.1).

$$\% \frac{p}{v} = \frac{g \text{ soluto}}{ml \text{ de solución}} * 100 \quad \text{Ecuación (2.1)}$$

2. En un vaso de precipitado, se agregó ácido acético / fórmico al 1 % v/v utilizando la ecuación (2.2)

$$\% \frac{v}{v} = \frac{volumen \text{ de soluto}}{volumen \text{ de solución}} * 100 \quad \text{Ecuación (2.2)}$$

3. Se añadió el quitosano previamente pesado, pulverizado y tamizado a la solución de ácido, incorporando con un agitador para deshacer los grumos.
4. Inmediatamente se procedió a poner en agitación la solución y dejar de esta forma durante 24 horas (Figura 2.4)



Figura 2.4 Solución precursora de quitosano

La preparación de la solución precursora de almidón de arroz (Figura 2.5) se realizó de la siguiente manera:

1. En una balanza analítica se pesaron 2 % p/v de almidón.

2. Se agregó agua destilada a un vaso de precipitado y posteriormente se añadió el almidón de arroz previamente pesado.
3. Se procedió a calentar la solución a 90 ± 2 °C (temperatura de gelatinización) durante 20 min con agitación constante.
4. Esta solución se dejó enfriar a temperatura ambiente.



Figura 2.5 Solución precursora de almidón

Para preparar los blancos se llevó a cabo el procedimiento presentado en la Figura 2.6.

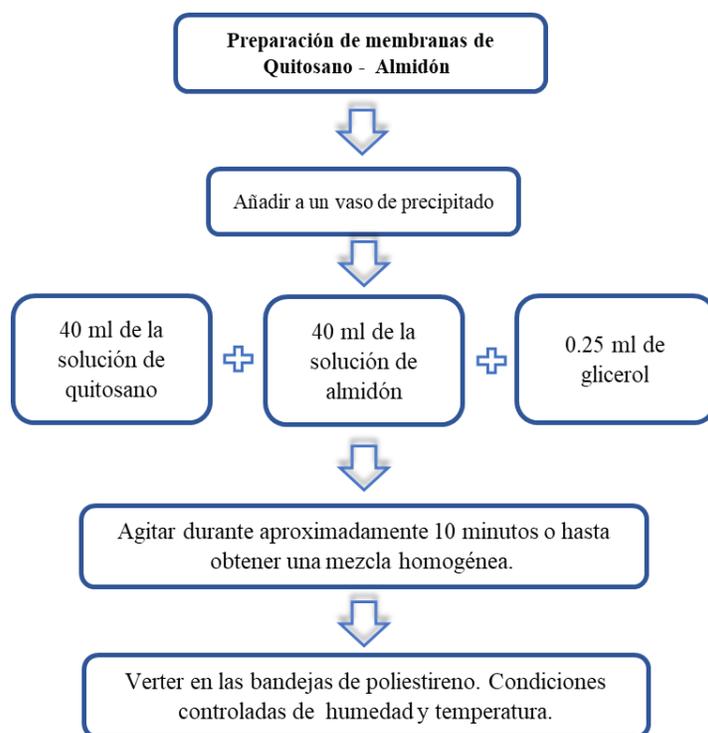


Figura 2.6 Procedimiento para la preparación de las membranas de quitosano – almidón.

Se añadieron en un vaso de precipitado 40 ml de la solución de quitosano y 40 ml de la solución de almidón y 0.25 ml de glicerol y se agitando durante aproximadamente 10 minutos o hasta obtener una mezcla homogénea.

Finalmente, la mezcla se vertió en dos bandejas de poliestireno con medidas de 22 cm x 9.7 cm x 2 cm previamente rotuladas, en una superficie plana a una temperatura controlada de 22 °C y se dejó reposar hasta que se sequen completamente y se puedan observar películas uniformes. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico a las membranas ya retiradas de las bandejas, el cual consistió en ingresarlas a una estufa a temperaturas de 100°C y 120°C (temperaturas de evaporación del ácido fórmico y ácido acético respectivamente) durante aproximadamente 5 horas, para eliminar posibles residuos de solvente.

2.5 Preparación de membranas Quitosano-Almidón/Extracto de *Melicoccus Bijugatus*

El procedimiento para la preparación de las películas modificadas con extracto de *Melicoccus bijugatus* se puede observar en la figura 2.7.

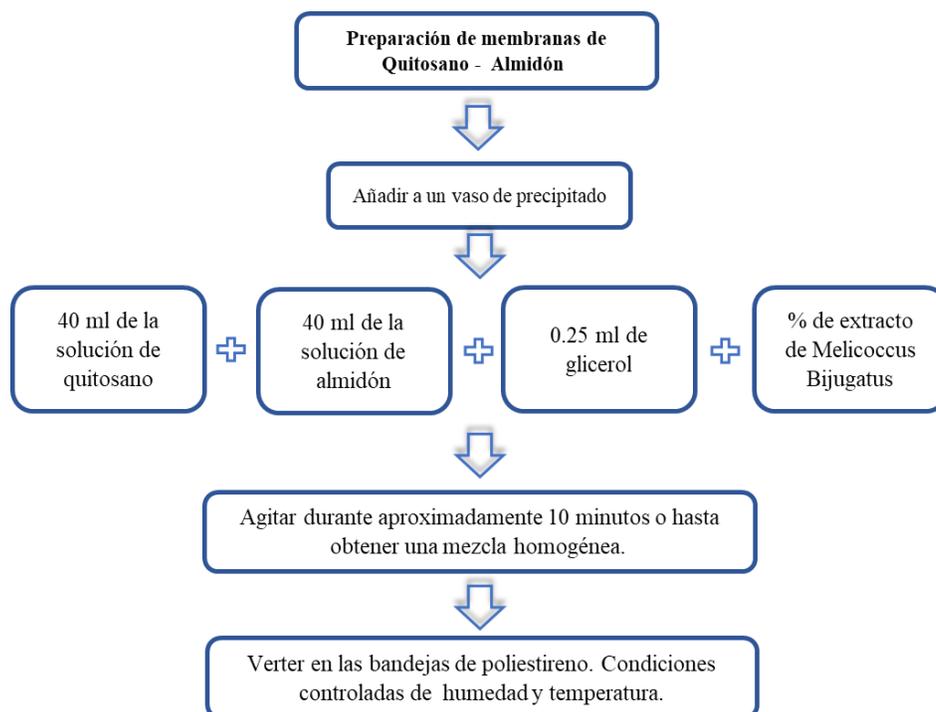


Figura 2.6 Procedimiento para la preparación de las membranas de quitosano – almidón – extracto de *Melicoccus Bijugatus*.

Se realizó el mismo procedimiento que en los blancos, agregando el extracto en conjunto con las soluciones precursoras y el plastificante antes de agitar para homogenizar, en porcentajes de 0.5, 5 y 10 % (v/v), así como el tratamiento térmico correspondiente. La nomenclatura de las membranas sintetizadas, así como los volúmenes utilizados se pueden apreciar en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Nomenclaturas de las membranas compuestas.

	QAFB / QAAB		QAFE-0.5 / QAAE-0.5		QAFE-5 / QAAE-5		QAFE-10 / QAAE-10	
	Volumen (ml)	% (v/v)	Volumen (ml)	% (v/v)	Volumen (ml)	% (v/v)	Volumen (ml)	% (v/v)
Sol. Quitosano	40	49.9	40	49.60	40	47.48	40	45.33
Sol. Almidón	40	49.9	40	49.60	40	47.48	40	45.33
Glicerol	0.25	0.2	0.25	0.31	0.25	0.30	0.25	0.28
Extracto	0	0	0.4	0.50	4	4.75	8	9.07

QAF = Quitosano-almidón de arroz-ácido fórmico, QAA = Quitosano-almidón de arroz-ácido acético; B = Blanco, E = Extracto de *Melicoccus Bijugatus*. La numeración 0.5, 5 y 10 corresponde al porcentaje % v/v de extracto agregado a la membrana.

2.6 Análisis de Contenido de Agua, Masa soluble y Grado de hinchamiento

Con el objetivo de medir las propiedades físicas de las membranas sintetizadas, se cortaron muestras de membrana de 1 x 1 cm, esto por triplicado, y se pesaron las muestras para poder obtener el peso inicial (m_1). La masa seca inicial (m_2) se obtendrá secando las muestras en la estufa a una temperatura de 70°C durante 24 horas. Posteriormente, se colocaron los fragmentos de las membranas en un vial con 15 ml de agua desionizada y se dejó reposar por 24 horas a temperatura ambiente. Una vez quitado el exceso de agua de los fragmentos, se procede a pesarlos para obtener la m_3 . Finalmente, estos fragmentos se secaron a 70°C en una estufa durante 24 horas para así determinar la masa seca final (m_4).

Para obtener los porcentajes de contenido de agua (%CA), masa soluble (%MS) y grado de hinchamiento (%GH) se utilizaron las ecuaciones:

$$\%CA = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación (2.3)}$$

$$\%MS = \left(\frac{m_2 - m_4}{m_2} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación (2.4)}$$

$$\%GH = \left(\frac{m_3 - m_2}{m_2} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación (2.5)}$$

Donde:

m₁: Masa inicial [g]

m₂: Masa seca inicial [g]

m₃: Masa de las muestras húmedas después de secar el exceso [g]

m₄: Masa seca final [g]

2.7 Técnicas de caracterización

2.7.1 Medición de potencial de Hidrógeno

Para analizar el potencial de Hidrógeno pH de las membranas, se utilizó el potenciómetro modelo 2 Star pH Bench Top marca Thermo Scientific.

Una vez que las membranas estuvieron secas, se recortaron en pequeñas muestras de aproximadamente 1 x 1 cm adicionando 5 ml de agua destilada previamente hervida y enfriada a temperatura ambiente en la cual se sumerge el electrodo correspondiente al potenciómetro. Todas las mediciones se realizaron por triplicado.

2.7.2 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

Para determinar las propiedades termomecánicas, así como la estructura de las membranas influenciada por la adición de los extractos. Primeramente, se recortaron muestras de aproximadamente 3 cm de largo x 0.5 cm de ancho de cada membrana, para posteriormente ser analizadas en un equipo TA – Instruments modelo Q800, en un rango de temperatura de -50 a 200 °C con una rampa de 10 °C por minuto.

2.7.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se realizaron los análisis termogravimétricos tanto al quitosano como a las membranas para observar su estabilidad térmica. Los termogramas se recolectaron en un intervalo de

temperatura de 30–800 °C bajo atmosfera de N₂ (25 ml/min) utilizando una termobalanza TA Instruments (TGA 8000) a una rampa de calentamiento de 10 °C/min (Figura 2.7).



Figura 2.7 Termobalanza TA Instruments (TGA 8000)

2.7.4 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

Se determinarán los grupos funcionales presentes en las películas realizadas por medio de un espectrómetro FT-IR Frontier que cuenta con un accesorio ATR acoplado con placa de diamante (de la firma Perkin Elmer) observado en la Figura 2.8. El rango espectral es de 4000–400 cm⁻¹ con resolución de 4 cm⁻¹. Cuenta con un detector MIRTGS (15000-370 cm⁻¹).



Figura 2.8 Espectrómetro FT-IR Frontier

2.7.5 Espectroscopia Ultravioleta - Visible

Para observar los espectros correspondientes a las membranas, se cortaron muestras de aproximadamente 15 x 15 mm para ser montadas en placas de cuarzo del espectrofotómetro UV – Vis marca Perkin Elmer modelo LAMBDA 950 (Figura 2.9). Debido a que se

analizaron muestras sólidas, la configuración del equipo se realizó para obtener el porcentaje de reflexión a una longitud de onda de 200 a 800 nm.

En el caso del extracto, se preparó la muestra con etanol como solvente y se midió en una celda del cuarzo correspondiente al espectrofotómetro anteriormente mencionado.



Figura 2.9 Espectrofotómetro UV – Vis marca Perkin Elmer modelo LAMBDA 950

2.7.6 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción fueron recolectados en un difractómetro de la marca Bruker® D8 ADVANCE en modo de reflexión, utilizando una fuente de radiación de cobre, Cu K1 de 1.5406 Å y un detector LynxEye en el haz secundario. Para la caracterización de películas delgadas (membranas) es conveniente utilizar la técnica de difracción de rayos X con ángulo rasante (GIXRD por sus siglas en inglés) para eliminar la contribución de información relacionada al soporte o portamuestra.

2.8 Evaluación de membranas. Método: Desplazamiento volumétrico

La evaluación de gases en las membranas (prístinas y compuestas) se llevó a cabo usando una micro planta piloto de permeación de gases en membranas planas bajo la norma ASTM-D1434 – 82 [39]. De acuerdo a esta normal, el método de desplazamiento volumétrico se empleó para determinar el caudal masico y posteriormente el coeficiente de permeación en condiciones de 35 °C y 3 bar de presión.

En la Figura 2.10 se puede observar un esquema del funcionamiento de la micro planta piloto utilizada para esta evaluación, en donde se presenta la alimentación de dos gases (O_2 y N_2) y así como las partes que la conforman.

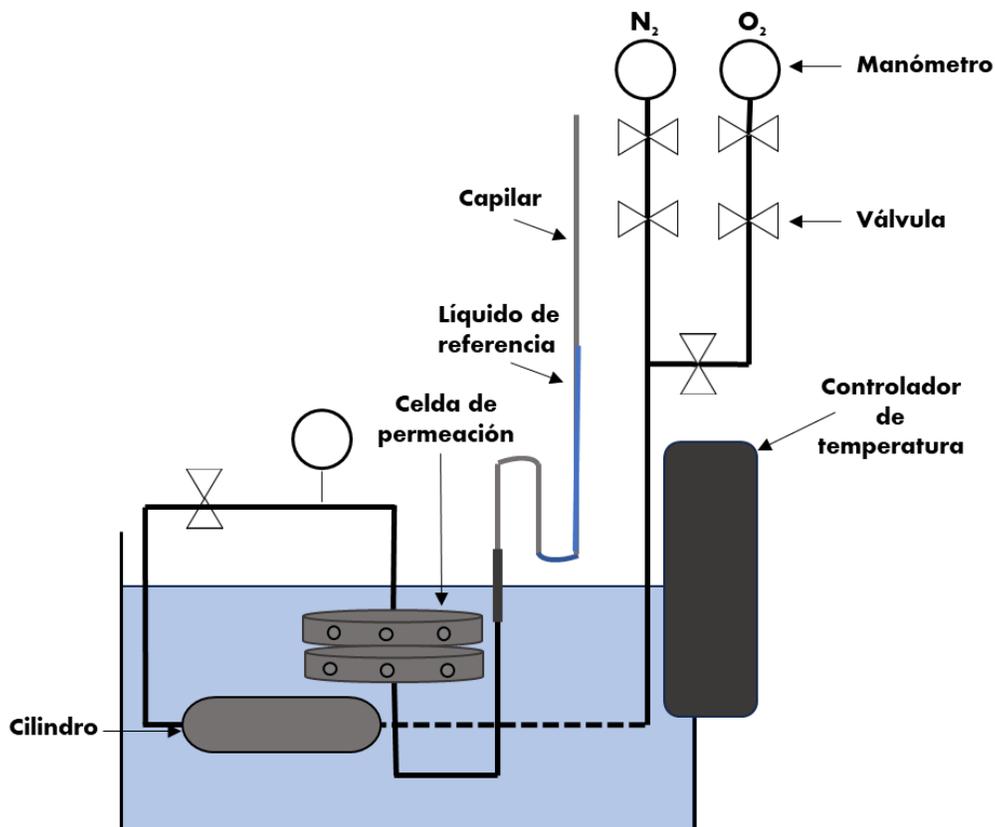


Figura 2.10 Esquema de la microplanta piloto para la evaluación de la permeabilidad de gases.

2.8.1 Procedimiento

1. Realizar enmascarado de la membrana en el centro de la parte inferior de la celda volumétrica abierta. Se debe verificar que este se realice correctamente para evitar fugas.
2. Colocar la mitad superior de la celda en la base y ajustarla firmemente para lograr que selle herméticamente.
3. Una vez montada la celda se debe encontrar dentro de un baño de agua a la temperatura de $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ la cual estará monitoreada por un controlador automático.

4. Se deberá ajustar la presión a 3 bar y verificar que no exista ningún tipo de fuga tanto en la celda como dentro de la membrana.
5. Una vez controladas las condiciones de operación, se procede a montar el capilar que contiene la cantidad suficiente de líquido de referencia para realizar las mediciones correspondientes.
6. Se dejará permear de 24 a 48 horas o hasta que el incremento de altura se mantenga constante, esto con el fin de eliminar cualquier posible residuo de solvente en la membrana.
7. Se comenzarán las mediciones a 35°C y 3 bar, tomando puntos cada 30 min por alrededor de 8 a 10 horas.

En la Figura 2.11 se encuentra la micro planta piloto diseñada en LNCAE.

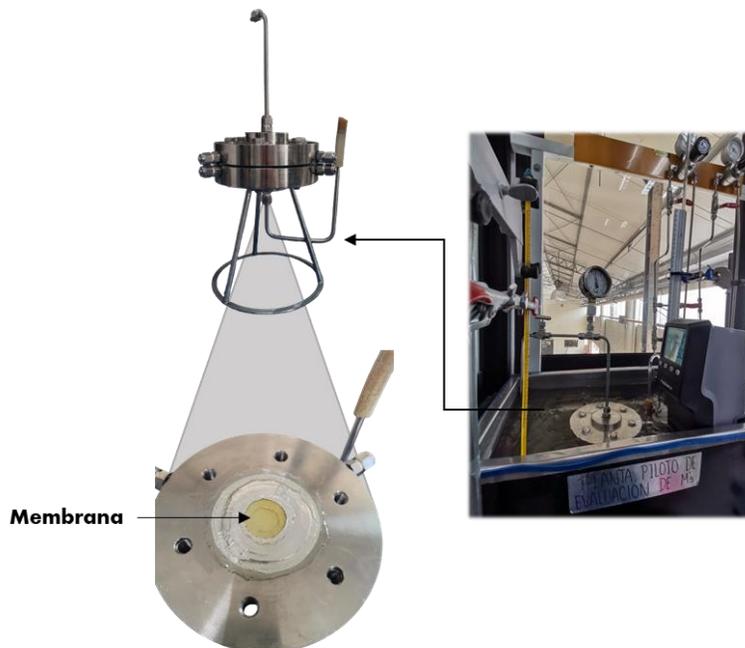


Figura 2.11 Microplanta piloto de evaluación de membranas.

2.8.2 Cálculos

1. Graficar la altura del líquido en el capilar contra el tiempo transcurrido y obtener la pendiente de la línea recta que pase a través de los puntos obtenidos como se observa en la Figura 2.12.

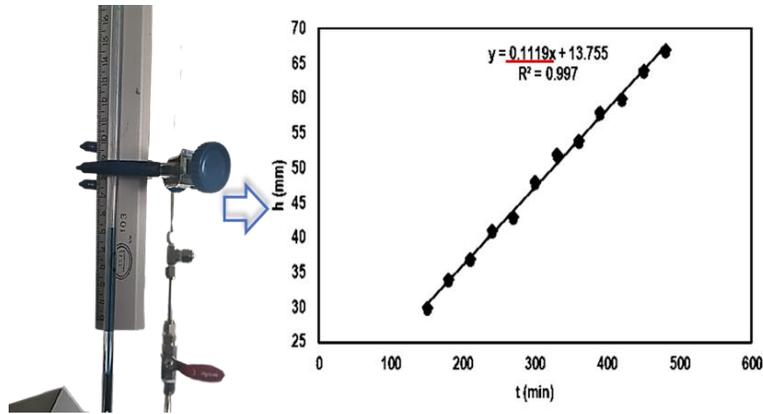


Figura 2.12 Ejemplo de gráfico del tiempo transcurrido contra la altura.

2. Calcular la velocidad de flujo volumen V_r , en microlitros por segundo de gas transmitido de la pendiente de la línea recta obtenida en la gráfica.

$$V_r = m \times a_c \quad \text{Ecuación (2.6)}$$

Donde:

m = Velocidad de ascenso del líquido capilar en mm/s

a_c = Área de la sección transversal del capilar, mm^2 .

3. Calcular la tasa de transmisión de gas (GTR) en unidades de SI mediante la siguiente ecuación:

$$GTR = 10^{-6} \times p_o \times V_r / (ART) \quad \text{Ecuación (2.7)}$$

Donde:

A = Área de transmisión de la muestra, mm^2

p_o = Presión ambiental, Pa.

R = Constante universal de los gases ($R = 8.3143 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa} / (\text{mol} \cdot \text{K})$)

T = Temperatura ambiente, K.

4. Calcular la permeanza, P , en unidades del SI de la siguiente manera:

$$P = GTR (p - p_o) \quad \text{Ecuación (2.8)}$$

Donde p es la presión aguas arriba en pascales.

5. Calcular el coeficiente de permeabilidad multiplicando la permeanza y el espesor de la membrana medida.

Una vez calculado el coeficiente de permeabilidad del O₂ y N₂ se procede a obtener la selectividad, la cual se encuentra dada por la siguiente formula.

$$\alpha_{AB} = P_A/P_B \quad \text{Ecuación (2.9)}$$

Donde A y B corresponden al gas con mayor y menor coeficiente de permeabilidad respectivamente.

Capítulo 3. Resultados

3.1 Análisis Termogravimétrico

Se evaluó la estabilidad térmica y pérdidas de peso en las membranas elaboradas QAFB, QAAB, QAFE-10 Y QAAE-10. En la figura 3.1 se muestran las curvas del termograma TGA del quitosano, las membranas testigo y con 10% de extracto elaboradas con ácido fórmico. Para el termograma del Quitosano se registraron tres áreas de pérdida de peso: Etapa 1: esta etapa de 35 a 150°C presenta una pérdida de peso de 10% atribuida a las moléculas de agua y solvente remanente en la membrana; Etapa 2: esta se muestra de 150 a 220°C en donde se registra un plato o meseta relacionada con la estabilidad térmica de esta membrana; Etapa 3: en esta comienza el proceso de desacetilación a partir de 220°C y continua su descomposición completa observándose hasta 800°C (condición final en el análisis [36]).

Para la primera etapa en la membrana QAFB, de 35 a 220°C se presenta un 9.6 % de pérdida de peso. En la segunda de 220 a 400°C se registró un 57%, observándose una mayor pérdida que indica la descomposición de las unidades amino tanto del quitosano como del almidón. Para la tercera etapa sucede la degradación total de la membrana a partir de los 400°C.

En el caso de la membrana QAFE-10, en la etapa 1 de 35 a 220°C se registra un ligero aumento de pérdida de peso (13%) en comparación a la membrana testigo. La etapa 2 hasta 400°C presenta la mayor pérdida de peso similar a el termograma de la membrana QAFB. De igual forma la etapa 3 corresponde a la descomposición total de la membrana.

En la Figura 3.2 se presentan las membranas elaboradas con ácido acético, en estas se observa un comportamiento similar al de las anteriormente mencionadas, registrándose las pérdidas de peso en las mismas etapas y temperaturas, únicamente con la diferencia del termograma de la membrana QAFE-10 que en la tercera etapa presenta un ligero incremento de pérdida de peso con respecto al de la membrana testigo.

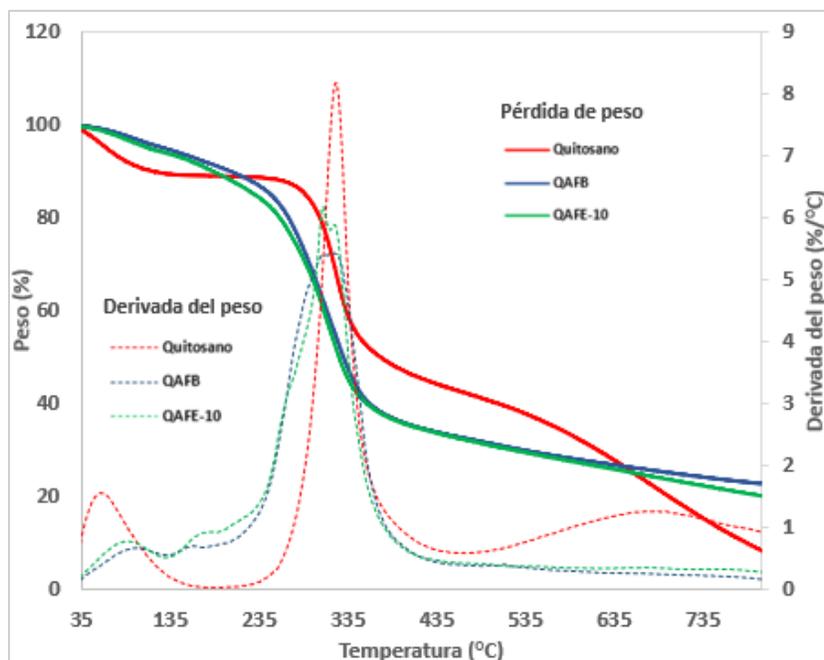


Figura 3.1 Termograma TGA del Qitosano y de las membranas QAFB y QAFE-10.

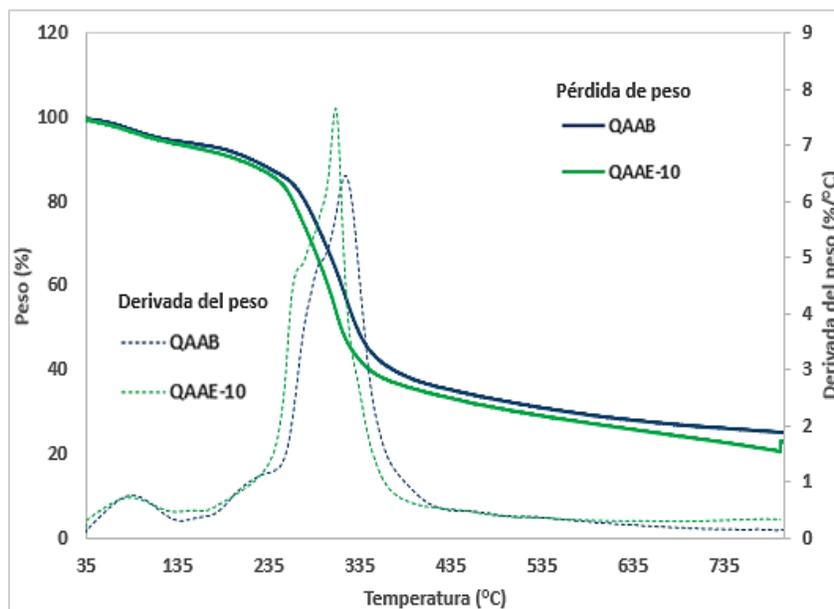


Figura 3.2 Termograma TGA de las membranas QAAB y QAAE-10.

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se evaluaron las membranas sintetizadas por SEM a magnificaciones de 1000x y 2000x. En los resultados de las membranas QAFB (figura 3.2a y 3.2b) se presenta una superficie

homogénea lo que indica una mediana dispersión de sus componentes ya que se observan algunos puntos blancos que se pueden asociar a la presencia de almidón que probablemente no fue del todo disuelto en la solución. Se En las figuras 3.2c y 3.2d que corresponden a las membranas QAFE-0.5 se muestra una superficie igualmente homogénea, sin embargo, se presentan ciertos dobleces, así como una mayor aglomeración de puntos blancos indicando el almidón presente.

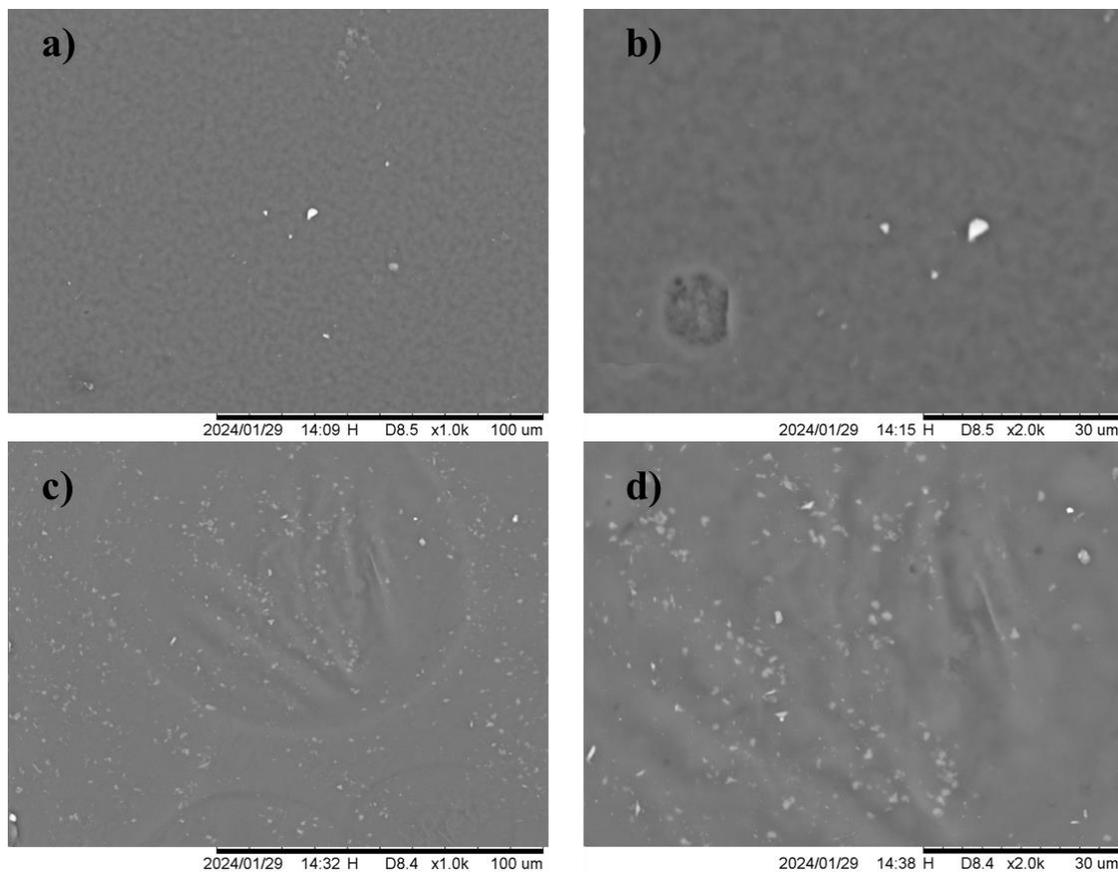


Figura 3.2 a) Micrografías de las membranas a) QAFB a 1000x, b) QAFB a 2000x, c) QAFE-0.5 a 1000x y d) QAFE-0.5 a 2000x.

En las membranas con mayor porcentaje de concentración de extracto (QAFE-5 y QAFE-10) presentadas en la Figura 3.3a-d se puede observar en ambas una apariencia lista y casi homogénea, aunque se aprecia una mayor cantidad de estrías u ondulaciones, así como puntos blancos de mayor tamaño, aunque algunos otros muy pequeños dispersados en algunas zonas de la membrana asociados a la presencia de almidón.

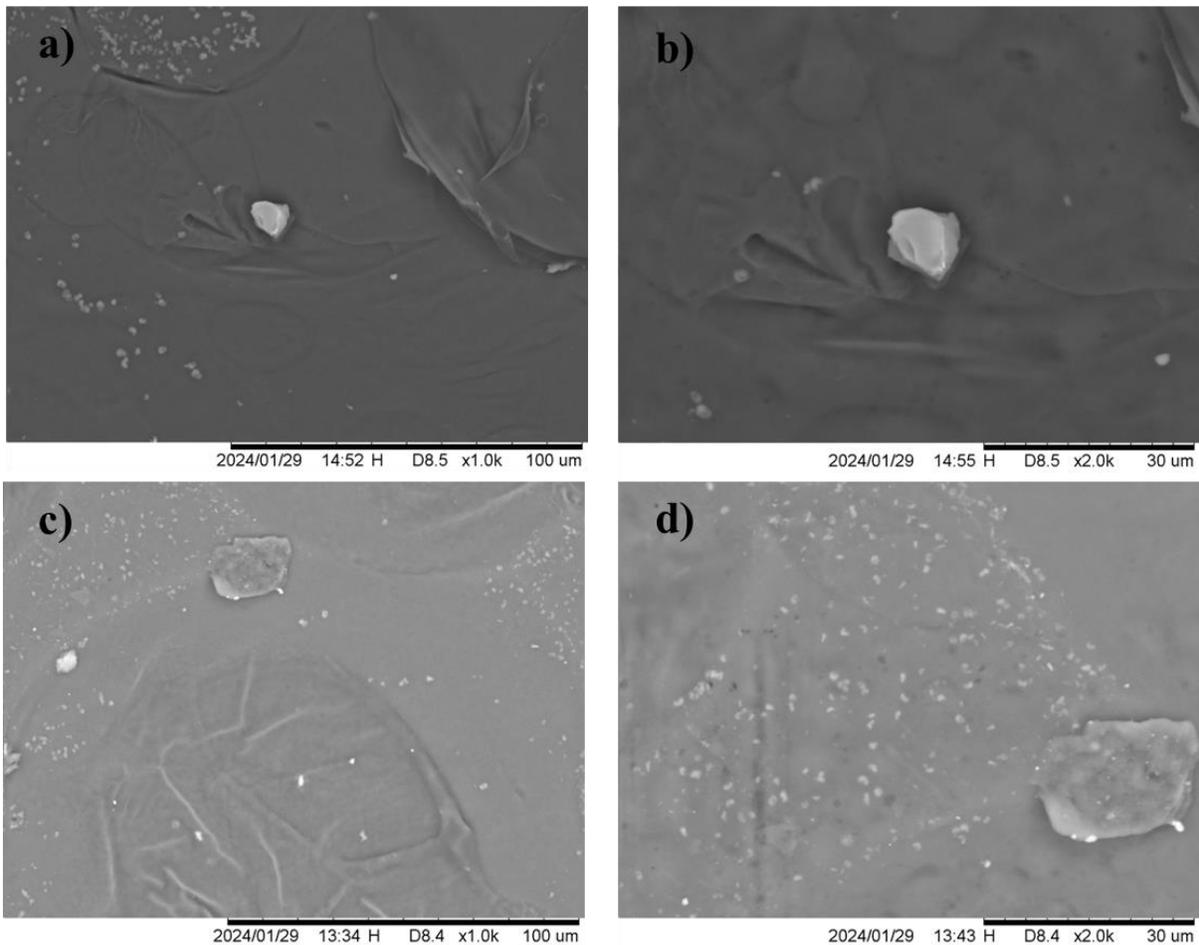


Figura 3.3 a) Micrografías de las membranas a) QAFE-5 a 1000x, b) QAFE-5 a 2000x, c) QAFE-10 a 1000x y d) QAFE-10 a 2000x.

En el caso de las membranas sintetizadas con ácido acético, tratándose de aquellas que no contienen extracto (Figuras 3.4a y 3.4-b) se puede observar un aspecto similar a las que contienen ácido fórmico, presentan homogeneidad, así como se remarcan canales aparentemente sin relieve y puntos blancos indicando la presencia de almidón. En las Figuras 3.20c y 3.20d, las cuales contienen un 10% de extracto, se aprecia una superficie aparentemente más lisa e incluso no se observan estrías acanaladas, por el contrario de algunos puntos blancos correspondientes al almidón que se encuentran sobre la superficie en la muestra.

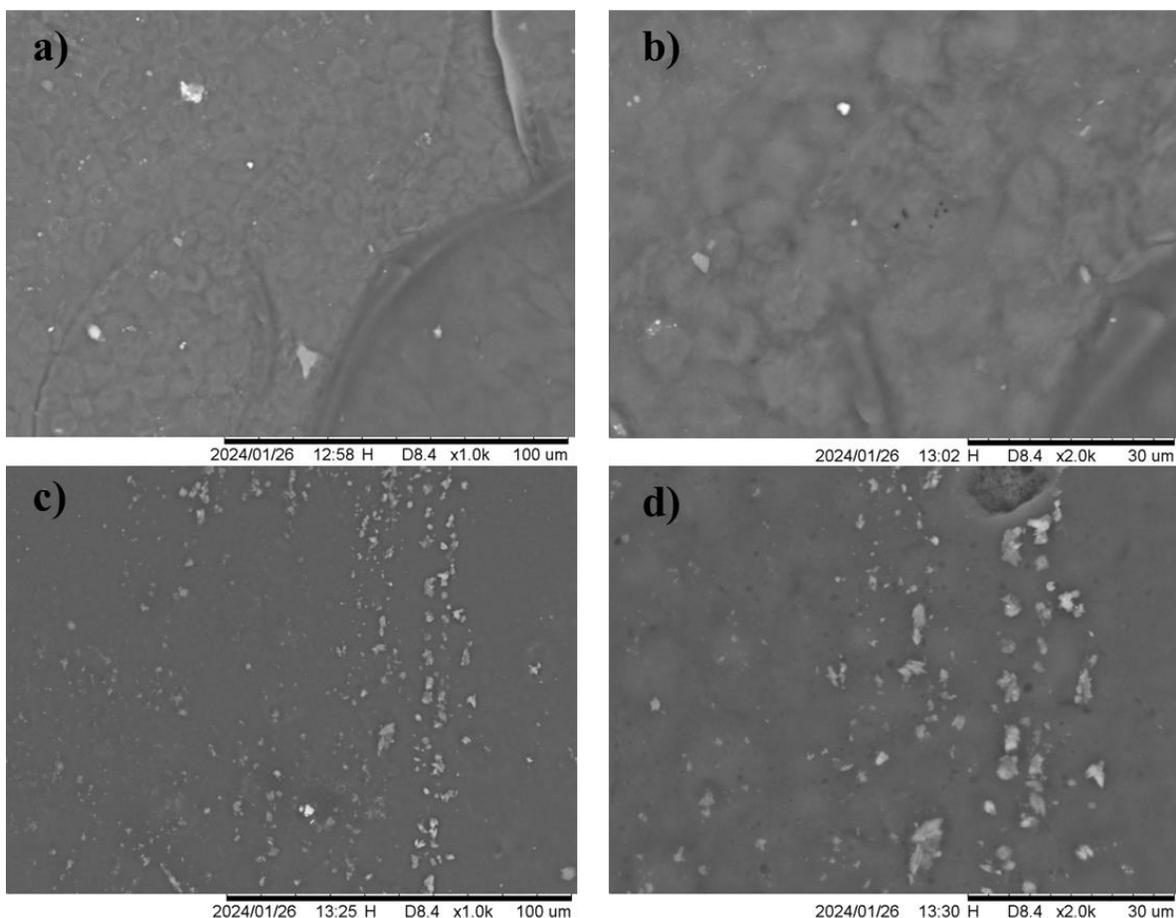


Figura 3.4 a) Micrografías de las membranas a) QAAB a 1000x, b) QAAB a 2000x, c) QAAE-10 a 1000x y d) QAAE-10 a 2000x.

3.3 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 3.5 se muestra el espectro infrarrojo de las membranas de QAAB, QAAE-10 y materiales prístinos (quitosano, ácido acético y extracto de *Melicoccus Bijugatus*).

Para el espectro IR de la membrana QAAB, se muestran las vibraciones de estiramiento ν (C-O) en 932, 1021, 1051 cm^{-1} , estiramiento asimétrico ν (C-O-C) en 1151 cm^{-1} y la vibración ν (C=O) de 1570-1660 cm^{-1} . Estas señales también coinciden con lo reportado para el quitosano prístino [39]. Además, la ausencia del ácido acético como solvente es confirmada por la ausencia de vibraciones de estiramiento ν (C=O) en 1706 cm^{-1} y vibraciones complejas ν (C=O, O-H) que aparecen alrededor de 1400 a 1200 cm^{-1} [40]. En este sentido, se confirma que el tratamiento térmico aplicado a la membrana de referencia (QAAB) es el adecuado para eliminar el disolvente remanente, Por último, en forma

comparativa se presenta el espectro infrarrojo de la membrana QAAE-10, que tiene la mayor concentración del extracto MB (10% v/v) en la matriz quitosano/almidón; la presencia de MB es evidenciada por la vibración de estiramiento ν (C=O) en 2926 y 2865 cm^{-1} , donde el grupo carboxilo es el principal componente [7]. En este sentido se comprueba la evidencia de la fase activa del extracto MB en la matriz quitosano/almidón sin presencia de disolventes (en este caso ácido acético) que pudieran afectar el rendimiento de la membrana dura la evaluación de permeación de gases.

El espectro correspondiente a las membranas QAFB, QAFE-10, así como el solvente (ácido fórmico) y quitosano, es presentado en la figura 3.6. Las señales en 928, 1021, 1053 cm^{-1} , en el espectro infrarrojo de la membrana QAFB se atribuyen a un estiramiento asimétrico ν (C-O-C) y la vibración ν (C=O) alrededor de 1580 - 1630 cm^{-1} correspondientes al quitosano como material pristino [39]. Se presenta el espectro del solvente que en este caso es el ácido fórmico con sus respectivas bandas características anteriormente, en 1690 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones de estiramiento ν (C=O) reportadas [41]. Por su parte, también se corrobora la presencia del Extracto MB, observando sus espectros y el aumento de la intensidad de los picos entre 2900-2800 cm^{-1} en la membrana QAAE-10, sin presencia de solvente para una mejor evaluación en la permeación de gases.

Para el caso de las membranas con menor concentración de MB (QAFE-0.5 y QAFE-5) no fue posible detectar la vibración de estiramiento ν (C=O) debido a dos posibles factores:

1. Las bandas de absorción del MB se encuentren traslapadas con las bandas de absorción del quitosano y
2. El porcentaje de concentración de la fase activa MB ($\leq 5\%$ v/v) es muy baja comparada a la matriz quitosano/almidón, llegando al límite de detección del equipo.

Por lo que estos mismos resultados nos indican que posiblemente presentarían resultados similares a las membranas testigo en la evaluación de permeación de gases.

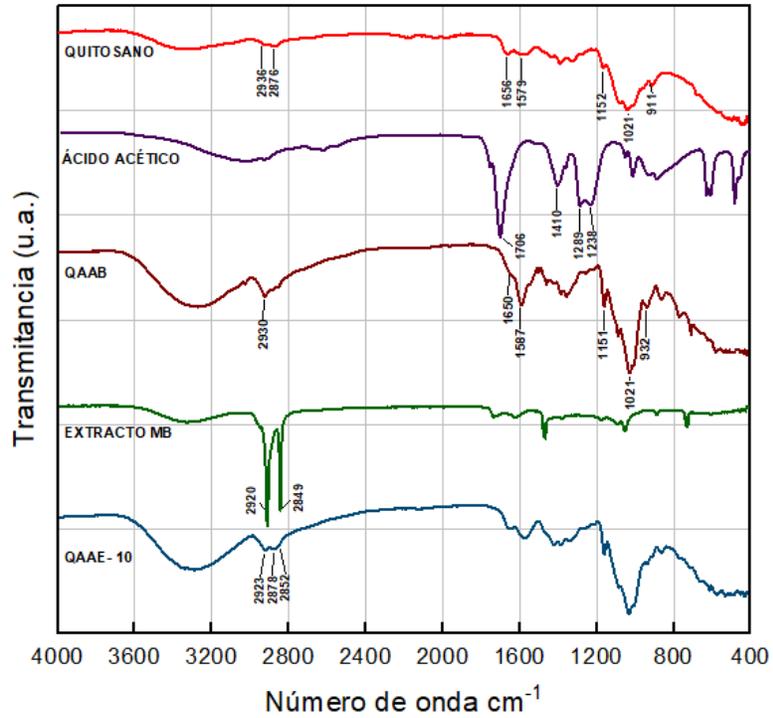


Figura 3.5 Espectros FTIR de Quitosano, Ácido acético, membrana Quitosano-Almidón-Ácido acético Blanco (QAAB), Extracto de *Melicoccus Bijugatus* (Extracto MB) y membrana Quitosano-Almidón-Ácido acético- Extracto MB al 10% (QAAE-10).

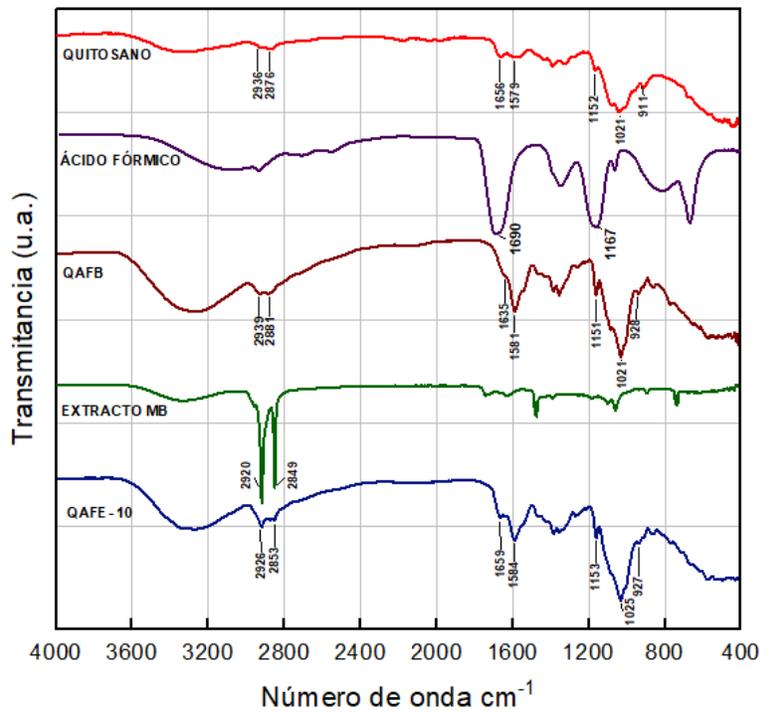


Figura 3.6 Espectros FTIR de Quitosano, Ácido acético, membrana Quitosano-Almidón-Ácido acético Blanco (QAFB), Extracto de *Melicoccus Bijugatus* (Extracto MB) y membrana Quitosano-Almidón-Ácido acético- Extracto MB al 10% (QAFE-10)

3.4 Difracción de Rayos X

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X para analizar las fases presentes en la serie de membranas utilizadas en las evaluaciones de permeabilidad. En la Figura 3.7 se muestran los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las membranas QAFB, QAAB, QAFE-10 y QAAE-10, presentando una estructura amorfa. Para la membrana de quitosano, reportada en la literatura, presenta una fase amorfa característica a un arreglo de bajo orden de las cadenas de carbonadas del polímero y registra dos máximos de difracción en las posiciones $2\theta = 10.6^\circ$ y 20.1° [42], [43]. Para las membranas QAAB QAFE-10. QAAE-10, el patrón de difracción presenta la misma tendencia que el patrón de quitosano, esto es debido a la composición predominante de la base polémica (49.9 %v/v). Simultáneamente, la fase orgánica de almidón, no es posible observarla debido a un traslape de los máximos de difracción. En las primeras tres membranas representadas no existen impurezas, contaminación o algún otro compuesto que se haya formado al momento de realizar la síntesis o llevar a cabo el tratamiento térmico, sin embargo, en la membrana QAFE-10 se aprecia un segundo máximo alrededor de $2\theta = 22^\circ$ y la disminución de la intensidad del principal, lo que nos puede indicar la presencia del extracto, corroborándose en el patrón de la membrana QAAE-10. En el patrón de esta última membrana se presenta un máximo alrededor de $2\theta = 14^\circ$ el cual puede llegar a ser característico de membranas de quitosano que contengan ácido acético en comparación con otros solventes[44].

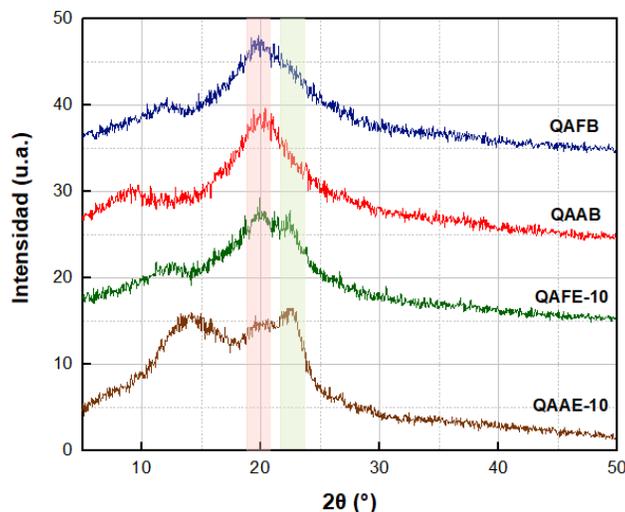


Figura 3.7 Difractograma Rayos X de las membranas QAFB, QAAB, QAFE-10 y QAAE-10

3.5 Espectroscopía UV – Visible

Se caracterizaron las membranas sintetizadas por medio de espectroscopía Uv – Visible.

El espectro UV – Visible del quitosano se presenta en la figura 3.8 a), donde se pueden observar dos picos característicos entre 250-280 nm, mismos que se presentan en cada uno de los espectros de las membranas corroborando de esta manera la presencia del quitosano[45]. En los espectros de QAFB y QAAB no se muestran otros picos a excepción de los anteriormente mencionados, mientras que para QAFE-10 y QAAE-10 se observan bandas entre 450-700 nm que se atribuyen a la presencia del extracto, confirmándose en la figura 3.12b en donde la asignación de las bandas se encuentra en un rango cercano sin presentar mayor desplazamiento (224- 228 nm, 582-588 nm y 630-634 nm)

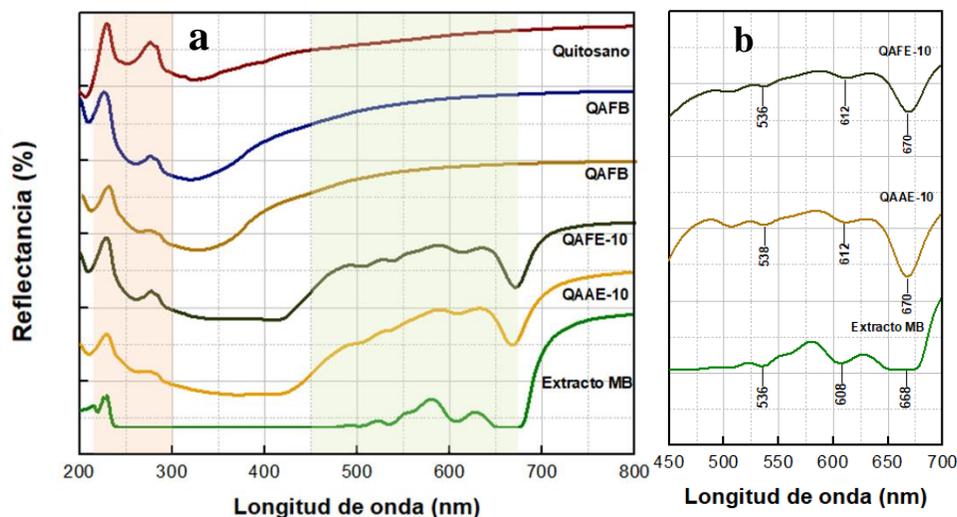


Figura 3.8 a) Espectro Uv-vis de quitosano, extracto MB y membranas QAFB, QAAB QAFE-10, QAAE-10 b) Amplificación de los espectros UV-vis de las membranas QAFE-10, QAAE-10 y extracto MB.

A través de estas evaluaciones, se obtuvieron los band gaps de los distintos materiales y muestras. En la Figura 3.9 se presenta el band gap correspondiente quitosano y el extracto. En el caso del quitosano se obtuvo un valor de 3.9 en su band gap, confirmándose con la información reportada en bibliografía en la que se registran valores de band gap del quitosano en un rango aproximado de 3 -4.0 eV[46], [47]. Para el extracto se calculó un valor de 1.84 eV, el cual se encuentra dentro del rango entre 1.34 eV y 2.09 eV reportado anteriormente para extractos de tintes naturales[48].

El band gap en una membrana polimérica indica la cantidad de energía necesaria para que un electrón pase del estado de valencia al estado de conducción en el material, es decir, representa la energía requerida para que un electrón salte de una banda llena a una banda vacía y pueda contribuir a la conducción eléctrica[49], lo que a su vez puede influir en sus propiedades de transporte de iones y moléculas a través de la membrana.

En el caso de una membrana polimérica, el valor del band gap puede influir en sus propiedades de transporte de iones y moléculas a través de la membrana. Un band gap más grande puede indicar que la membrana es más selectiva ya que solo permitiría el paso de gases con suficiente energía para superar esta barrera, mientras que un band gap más pequeño puede permitir una mayor difusión de especies a través de la membrana.

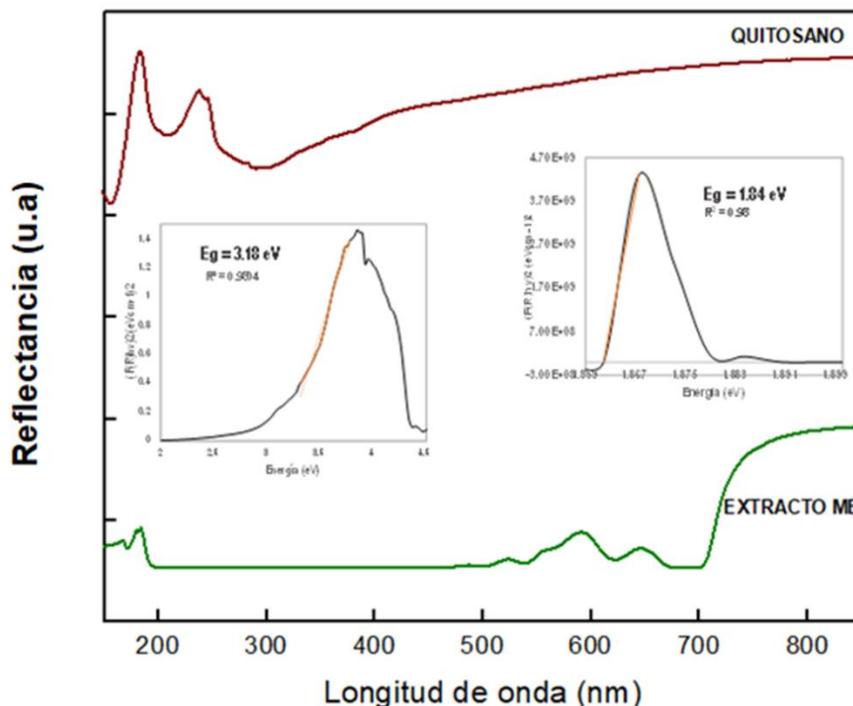


Figura 3.9 Espectros UV-Vis y valores de band gap calculados para el Quitosano y el Extracto de *Melicoccus Bijugatus*.

En la Figura 3.10 se obtuvo el band gap para la membrana testigo QAFB, en donde solo se presenta uno solo con un valor de 3.31 eV, siendo un valor bastante cercano al registrado en el quitosano, confirmando la presencia únicamente de este en la membrana. Se observa en la figura 3.11 los dos band gap encontrados de 1.80 eV y 2.80 eV siendo estos cercanos a los valores tanto del quitosano como de extracto, corroborando la presencia de ambos en la membrana compuesta. La misma situación en las figuras 3.12 y 3.13 en las sintetizadas con ácido acético.

En general, se considera que una membrana polimérica es más selectiva frente a gases cuando su band gap promedio es mayor a 2 – 4 eV, por lo que se puede concluir que las membranas evaluadas cumplen con este promedio para la aplicación que se requiere.

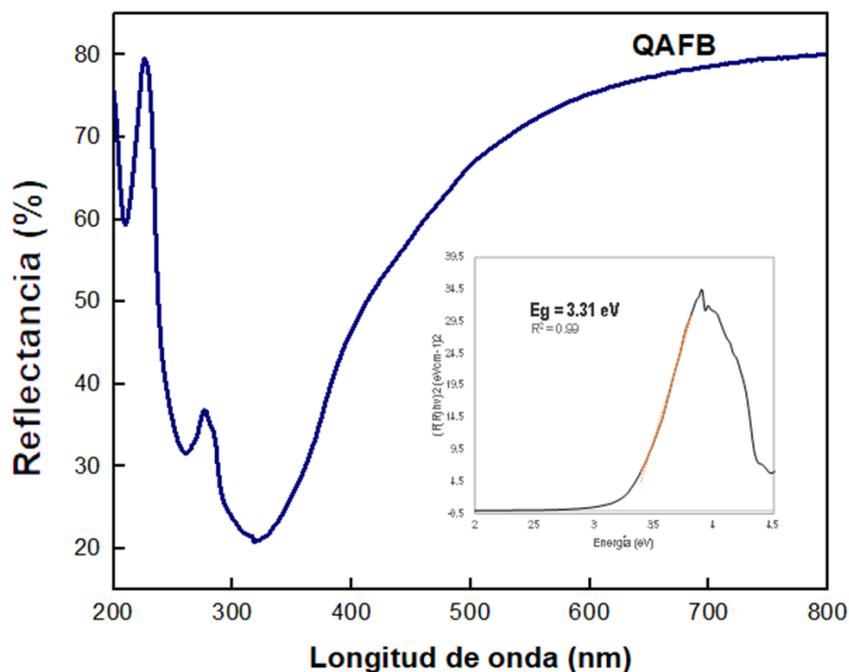


Figura 3.10 Espectro UV - Vis y valor de band gap calculado para membrana Quitosano-Almidón-Ácido fórmico-Blanco.

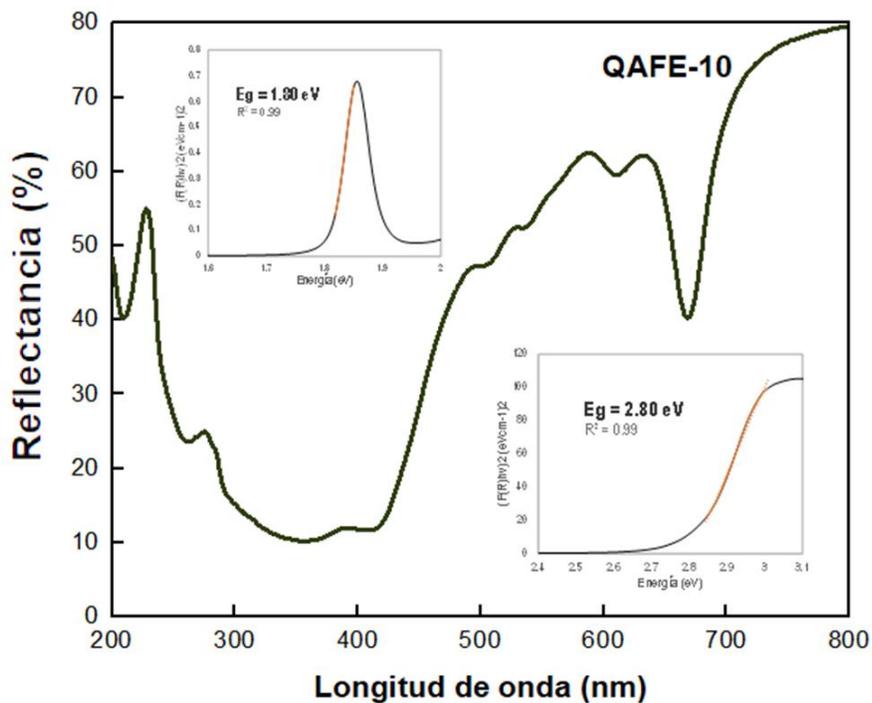


Figura 3.11 Espectro UV - Vis y valor de band gap calculado para membrana Quitosano-Almidón-Ácido fórmico-Extracto MB al 10%

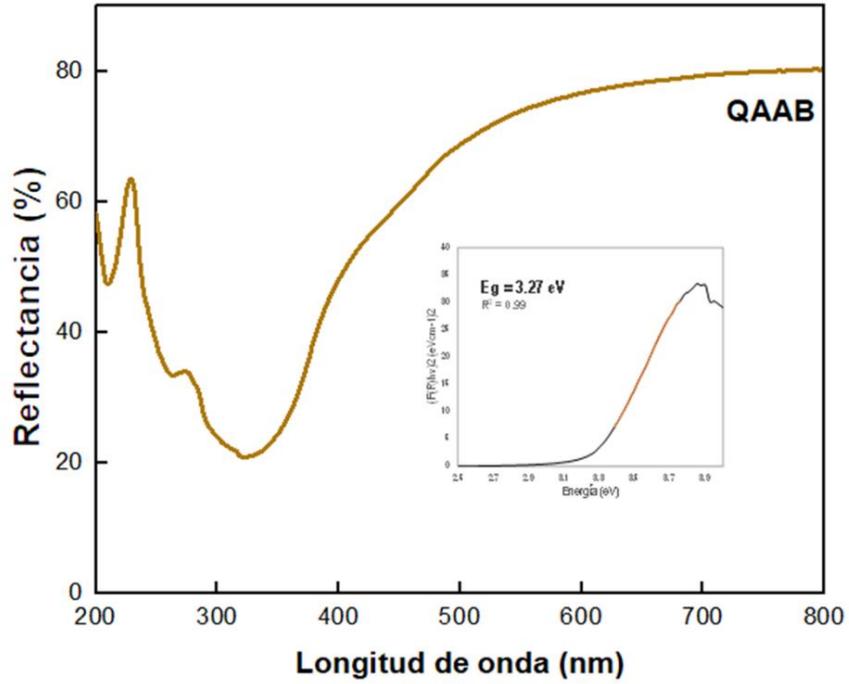


Figura 3.12 Espectro y valor de band gap calculado para membrana Quitosano-Almidón-Ácido acético-Blanco

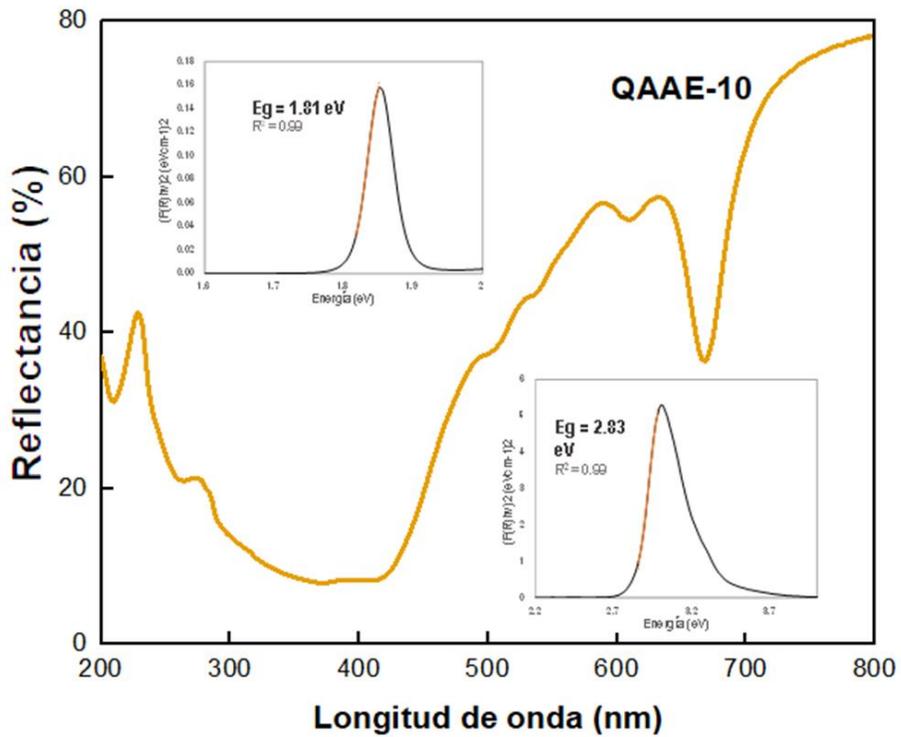


Figura 3.13 Espectro y valor de band gap calculado para membrana Quitosano-Almidón-Ácido acético-Extracto MB al 10%.

3.4 Análisis Dinámico Mecánico

Se realizó el Análisis Dinámico Mecánico de las seis membranas sintetizadas (QAFB, QAFE-0.5, QAFE-5, QAFE-10, QAAB y QAAE-10).

En la Figura 3.14 Se observa el termograma correspondiente al módulo de almacenamiento obtenido para todas las membranas el cual nos dice cuánta fuerza es necesaria para deformar un material determinado, por lo tanto, cuanto mayor sea el módulo de almacenamiento, mayor será la rigidez del material, y si este es menor, indica que comienza el cambio estructural en las membranas. Se observa que la membrana QAFB y QAFE-10, comienzan con una curva de módulo de almacenamiento muy cercana; cerca de los 60 – 70 °C comienzan a separarse, en donde la membrana testigo QAFB presenta un valor más alto alcanzando un pico mayor en comparación a la que contiene 10% de concentración de extracto. Se presenta un incremento en el valor del módulo de almacenamiento conforme disminuye el porcentaje de extracto, sin embargo, al agregar el 10% este valor vuelve a aumentar, lo que nos podría indicar que con 0.5 y 5 % de concentración de extracto, este actúa como plastificante, pero al agregar un mayor porcentaje pierde estas características.

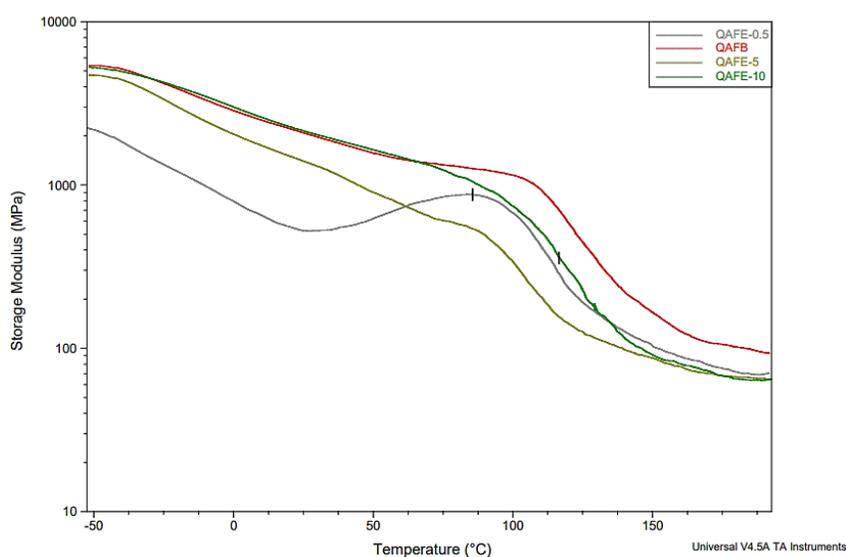


Figura 3.14 Termograma DMA para el módulo de almacenamiento de las membranas sintetizadas con ácido fórmico (QAFB, QAFE-0.5, QAFE-5, QAFE-10)

El módulo de pérdida para las cuatro membranas se presenta en la figura 3.15, lo que representa la capacidad de amortiguación de cada una de estas, siendo este relacionado con sus propiedades viscoelásticas. La membrana con un mayor valor de módulo de pérdida es

la testigo y la de menor continúa siendo la que contiene 5% del extracto (QAFE-5). Se observa un comportamiento distinto en la curva de la membrana QAFE-10, en donde también presenta un pico a baja temperatura, lo que nos podría indicar que posiblemente una mayor cantidad de extracto afecta en los valores de amortiguamiento a estas temperaturas, a diferencia de las demás membranas que no presentan este pico.

Por su parte, la tangente delta representa la relación entre la energía mecánica almacenada y la perdida, proporcionando la temperatura de transición vítrea (T_g) de las membranas. En la Figura 3.15 se observa que en las curvas correspondientes a las membranas analizadas se presentan dos elevaciones distintas, a bajas y altas temperaturas respectivamente. La membrana con una menor T_g es la que contiene un 5% de extracto (QAFE-5), seguida de QAFE-0.5 y QAFE-10, siendo la testigo QAFB la de mayor T_g .

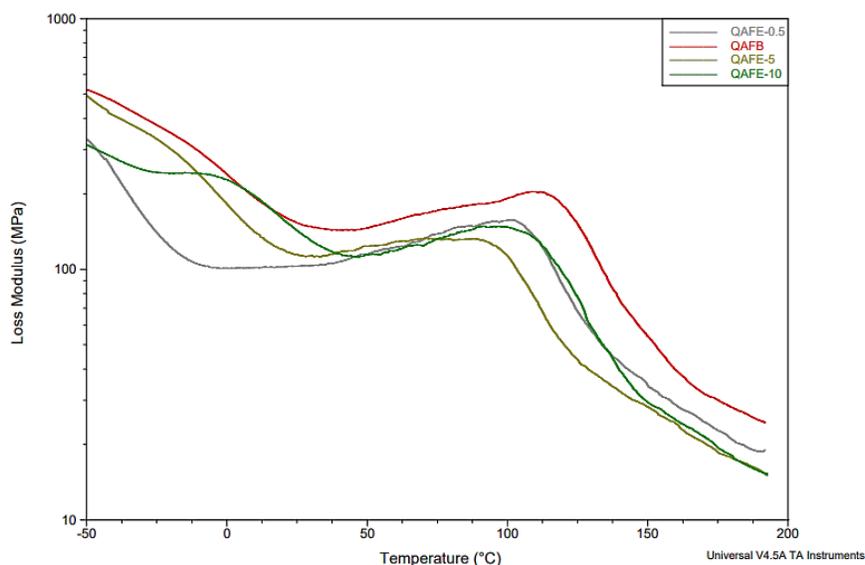


Figura 3.15 Termograma DMA para el módulo de pérdida de las membranas sintetizadas con ácido fórmico (QAFB, QAFE-0.5, QAFE-5, QAFE-10)

En la figura 3.16 se presentan las curvas correspondientes al módulo de almacenamiento para las membranas sintetizadas con ácido acético (QAAB y QAAE-10). Se observa que la membrana testigo (QAAB) registra un módulo de almacenamiento mayor en comparación a la que contiene un 10% de extracto. El mismo comportamiento se presenta en la figura 3.17 para el módulo de pérdida, así como en la tan delta (figura 3.6) corroborándose una similitud con las sintetizadas con ácido fórmico.

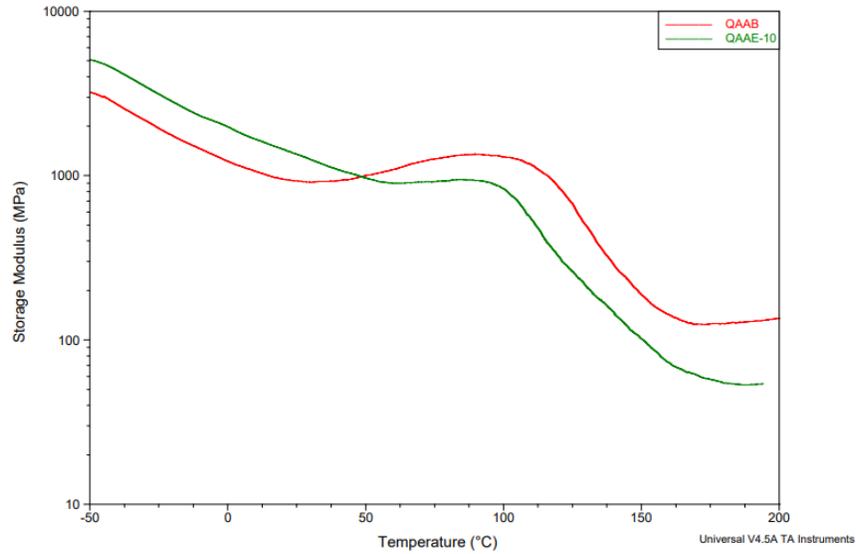


Figura 3.16 Termograma DMA para el módulo de almacenamiento de las membranas sintetizadas con ácido acético (QAAB – QAAE-10)

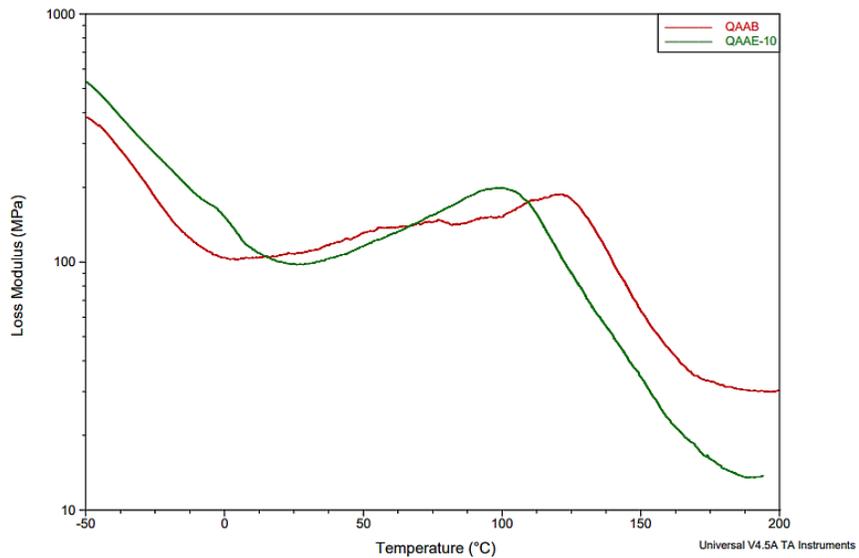


Figura 3.17 Termograma DMA para el módulo de pérdida de las membranas sintetizadas con ácido acético (QAAB – QAAE-10)

En la tabla 3.1 se presentan los valores de módulos de almacenamiento (E') y módulo de pérdida (E'') de las membranas sintetizadas a las temperaturas de 80 y 110°C.

Tabla 3.1 Módulo de almacenamiento (E') y módulo de pérdida (E'') de las membranas.

	MÓDULO DE ALMACENAMIENTO (E')		MÓDULO DE PÉRDIDA (E'')	
	80°C	110 °C	80°C	110°C
QAFB	1289	955	175	209
QAFE-0.5	881	409	145	139
QAFE-5	583	190	582	195
QAFE-10	1119	512	165	170
QAAB	1308	1144	148	165
QAAE-10	934	537	167	135

2.9 Análisis del potencial de Hidrógeno

Se llevaron a cabo las mediciones de pH correspondientes a las membranas sintetizadas, estas se realizaron por triplicado, de las cuales se obtuvo un promedio como se muestra en la tabla 3.2.

En las membranas sintetizadas con ácido fórmico (QAFB, QAFE-0.5, QAFE-5, QAFE-10), se puede observar que al incrementar la concentración del extracto MB se presenta una ligera disminución en los valores de pH registrados. En la membrana QAFE-0.5 no se observa un cambio importante a diferencia de QAFE-10 en donde la diferencia es de casi 1, lo cual se puede atribuir a la presencia del extracto en las membranas, y ya que se presenta el mismo comportamiento en QAAB y QAAE-10, se corrobora que el pH disminuye (es más ácido) al agregar el extracto a mayores concentraciones.

Se puede atribuir este comportamiento a los fenoles y ácidos orgánicos que componen el extracto[7]. Un pH más bajo en membranas de quitosano es de gran beneficio en sus propiedades solubles debido a que se contiene una gran carga de grupos aminos que a menor pH se protonan y adquieren carga positiva convirtiendo al quitosano en un polielectrolito catiónico soluble en agua[50]. También influye en sus propiedades térmicas y antibacterianas[51].

Tabla 3.2 Resultado del análisis del potencial de Hidrogeno

Membrana	pH potenciómetro
QAFB	5.62
QAAB	5.54
QAFE-0.5	5.59
QAFE-5	5.42
QAFE-10	4.98
QAAE-10	5.06

3.8 Análisis de propiedades físicas: Contenido de agua, Masa soluble y Grado de hinchamiento

Se analizaron las membranas sintetizadas para observar el comportamiento de sus propiedades físicas con respecto a las membranas testigo y aquellas con distintos porcentajes de extracto y los dos tipos de solventes (ácido fórmico y ácido acético). Estas pruebas se llevaron a cabo por triplicado y se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 3.3.

En el caso de % contenido de agua, se puede observar que las membranas que presentan los valores más altos son QAFE-5 y QAAE-10. Un valor menor de cantidad de agua absorbida puede influir en las propiedades de biodegradabilidad en las membranas[40], pero también indicaría la resistencia que tendrían frente al agua, beneficiando en la conservación de los alimentos frente distintas condiciones de humedad.

Tabla 3.3 Propiedades físicas de las membranas: Contenido de agua, Masa soluble y Grado de hinchamiento

Membrana	Contenido de Agua (%)	Masa Soluble (%)	Grado de Hinchamiento (%)
QAFB	13.87	18.10	38.09
QAAB	13.77	42.40	49.35
QAFE-0.5	12.23	13.84	78.50
QAFE-5	15.25	18.88	78.86
QAFE-10	12.99	25.57	80.39
QAAE-10	16.13	7.85	111.87

Los materiales QAAB y QAFE-10 presentan menor grado de hinchamiento relacionado a la absorción de agua por lo que se sugieren como materiales óptimos para biodegradarse. La cantidad de agua que las membranas de estudio han absorbido se debe a que cuando estas se exponen al agua, ocurre una interacción entre las moléculas de agua y los grupos funcionales presentes en la estructura del quitosano. El quitosano contiene grupos amino (-NH₂) y grupos hidroxilo (-OH) en su estructura, lo que le confiere propiedades hidrofílicas, es decir, afinidad por el agua [52]. Estos grupos funcionales pueden establecer enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, lo que permite la retención de una mayor cantidad de agua en la membrana indicando un mayor porcentaje de esta.

El % de masa soluble viene de la mano con el % de contenido de agua, debido a que la biodegradabilidad en la membrana beneficiaría a cumplir con la justificación de esta investigación. Las membranas de quitosano tienen una solubilidad variable en agua dependiendo de factores como el peso molecular, el tratamiento alcalino y la cristalinidad[53]. La solubilidad del quitosano en el agua se presenta en pH < 6 debido a su naturaleza semicristalina y a la presencia de enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares[54]. Las membranas que muestran mayor solubilidad son QAAB, QAFE-5 y QAFE-10, confirmando un comportamiento inversamente proporcional con respecto al % de contenido de agua.

Un comportamiento similar se presenta en el % de Grado de hinchamiento en el que las membranas con valores más altos fueron QAFE-10 y QAAE-10. Esta propiedad se refiere a la capacidad de absorción de líquidos o solventes por parte de la membrana. Las cadenas de quitosano en la membrana muestran una gran afinidad hacia el agua debido a la presencia de grupos hidrófilos tales como $-NH_2$. El grado de hinchamiento está influenciado por varios factores, como la concentración y el tipo de solvente utilizado, las propiedades físicas y químicas del quitosano y la estructura de la membrana[55].

3.5 Evaluación de membranas. Método: Desplazamiento volumétrico

Se realizó la evaluación de permeabilidad de gases para oxígeno y nitrógeno en las membranas de quitosano – almidón testigo y con extracto de *Melicoccus Bijugatus*. En esta ocasión se evaluaron las membranas QAFB, QAFE-10, QAAB y QAAE-10, con el fin de observar principalmente la influencia del solvente utilizado (ácido fórmico y acético), así como del reforzamiento con el extracto en comparación a las testigo. Todas las pruebas se llevaron a cabo a 35°C y 3 bar de presión para ambos gases.

En la Figura 3.18 se presentan los puntos obtenidos en las mediciones para el oxígeno correspondientes a las cuatro membranas y la pendiente utilizada en los cálculos realizados (Figura 3.22). Se observa el comportamiento para todas las membranas, en donde QAFE-10 presenta una mayor altura a medida que transcurre el tiempo, seguida de QAFB (membrana testigo con ácido fórmico), en donde ambas llegan a superponerse en un inicio y alrededor del minuto 120 adoptan una tendencia relativamente paralela. Por debajo de estas, a la altura con respecto al tiempo de QAAB y QAAE-10 disminuyó, siendo esta última la que mostró una tendencia más baja de las cuatro analizadas.

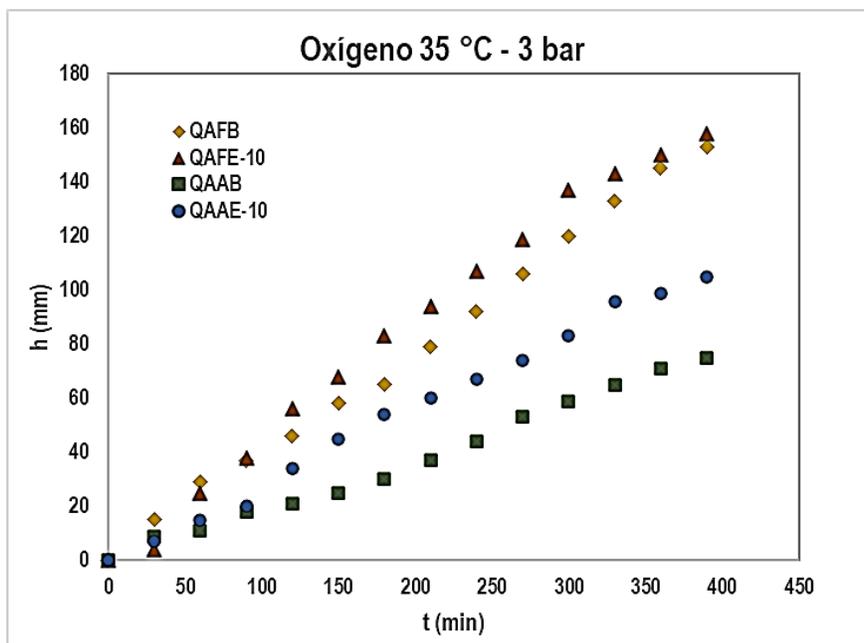


Figura 3.18 Puntos obtenidos en las mediciones para el oxígeno en las membranas QAFB, QAFE-10, QAAB y QAAE-10.

En la figura 3.19 se presentan las líneas de tendencia correspondientes a las membranas, en donde estas se obtuvieron tomando los puntos a partir de que se observara un comportamiento estable en las mediciones. QAFB, QAFE-10 Y QAAB presentaron $R^2= 0.99$ indicando que existe un buen ajuste de la línea de tendencia con los puntos, a excepción de QAAE-10 que obtuvo una $R^2=0.98$ ligeramente menor a las demás, indicando que probablemente exista mayor variabilidad en los puntos registrados de esta membrana, es decir, los puntos registrados

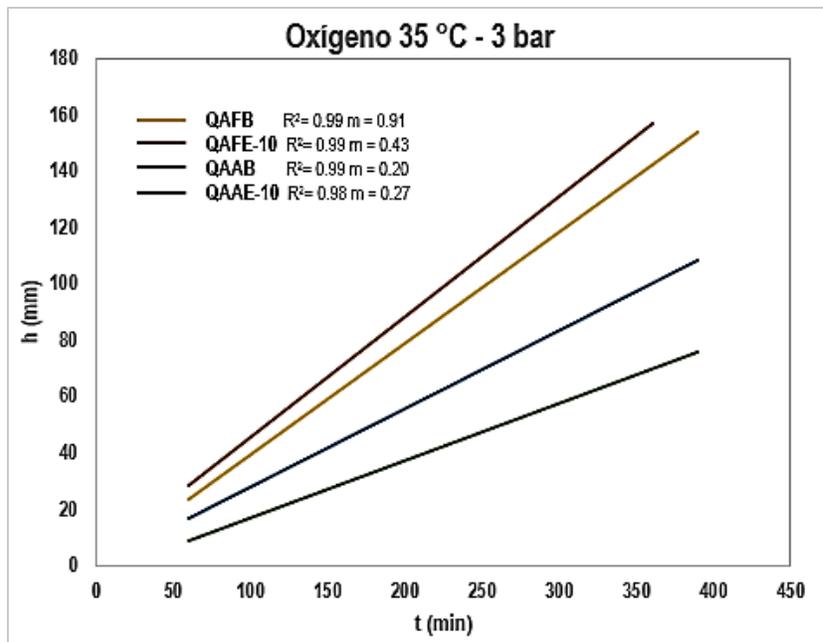


Figura 3.19 Pendientes obtenidas en las mediciones para el oxígeno en las membranas QAFB, QAFE-10, QAAB y QAAE-10.

Para el caso de las mediciones con nitrógeno, en la figura 3.20 se indica el comportamiento altura con respecto al tiempo de las cuatro membranas analizadas, en donde en este caso, a diferencia de las realizadas con oxígeno, la membrana con mayor desplazamiento es QAFB seguida de QAAE-10 y QAFE-10 y la de menor fue QAAB. Se observa que es un comportamiento inverso al registrado con oxígeno, lo cual beneficia a la cuestión de selectividad y la interacción de los gases con los componentes de las membranas

En la figura 3.21 se presenta la tendencia de estos puntos registrados, en donde de igual forma la membrana de QAAE-10 obtuvo una $R^2=0.98$, sugiriendo que la combinación de ácido acético y el extracto afecta en esta tendencia. Se observa que las líneas de tendencias se encuentran más cerca entre sí, así como una altura registrada considerablemente menor a diferencia de las obtenidas con oxígeno, lo que puede indicar que el nitrógeno interacciona con los componentes principales de la membrana como el quitosano y el almidón.

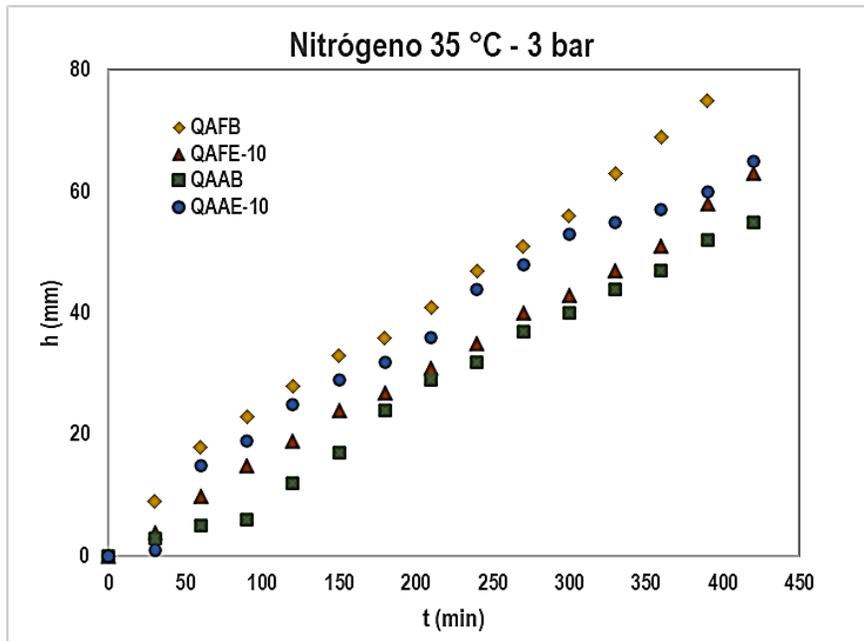


Figura 3.20 Puntos obtenidos en las mediciones para el nitrógeno en las membranas QAFB, QAFE-10, QAAB y QAAE-10.

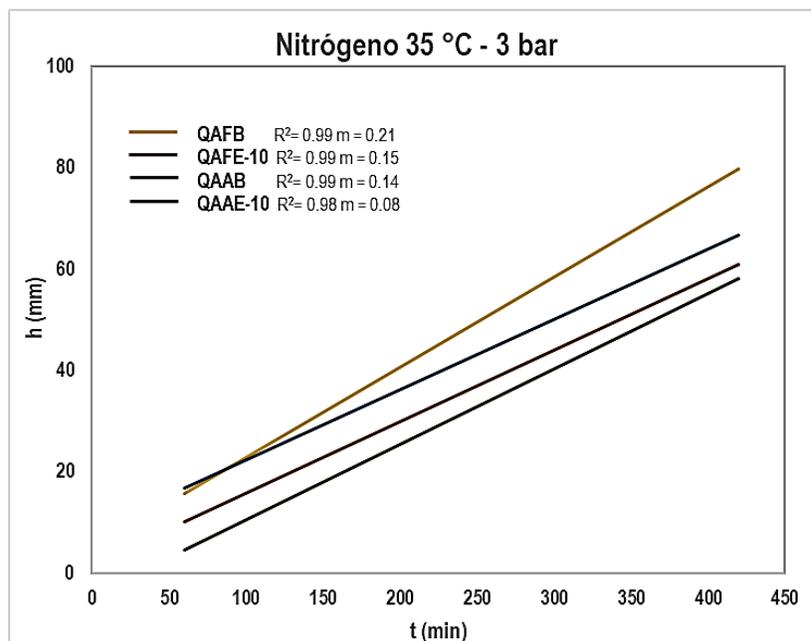


Figura 3.21 Pendientes obtenidas en las mediciones para el oxígeno en las membranas QAFB, QAFE-10, QAAB y QAAE-10.

Una vez obtenidas las pendientes de las mediciones realizadas, se obtuvieron los coeficientes de permeabilidad para ambos gases, así como de la selectividad (tabla 3.4). La tendencia del coeficiente de permeación para el oxígeno fue la siguiente: $3.11 \times 10^{-5} P_{QAFE-10} > 1.59 \times 10^{-5} P_{QAFB} > 1.38 \times 10^{-5} P_{QAAE-10} > 1.02 \times 10^{-5} P_{QAAB}$, mientras que para nitrógeno se obtuvo el siguiente orden: $7.99 \times 10^{-6} P_{QAFB} > 7.28 \times 10^{-6} P_{QAAB} > 6.84 \times 10^{-6} P_{QAAE-10} > 4.79 \times 10^{-6} P_{QAFE-10}$, corroborándose lo mencionado anteriormente, en el que el extracto influye en la permeabilidad para ambos gases. En el caso del análisis para el oxígeno, el extracto puede beneficiar a su permeabilidad, es decir, atraviesa la membrana con mayor libertad, probablemente con muy poca interacción. Sin embargo, en primero y segundo lugar se encuentra las membranas sintetizadas con ácido fórmico, lo que de igual forma que el extracto se indica que afecta en los resultados de permeabilidad. Para el nitrógeno, el orden obtenido nos indica que específicamente el extracto influye considerablemente en la permeabilidad, donde el nitrógeno posiblemente interacciona mucho más con la composición de la membrana, de modo que se mantiene en ella atravesándola en menor proporción que en la situación del oxígeno.

Tabla 3.4 Coeficientes de Permeabilidad obtenidos en las mediciones.

Membrana	P(O₂) barreras	P(N₂) barreras	α(O₂/N₂)
QAFE-10	3.11×10^{-5}	4.79×10^{-6}	6.49
QAAE-10	1.38×10^{-5}	6.84×10^{-6}	2.03
QAFB	1.59×10^{-5}	7.99×10^{-6}	1.99
QAAB	1.02×10^{-5}	7.28×10^{-6}	1.40

3.6 Análisis estadístico

Se llevó a cabo este estudio realizando primeramente un análisis de varianza (ANOVA) con el fin de conocer si las diferencias observadas entre los grupos son resultado del azar o si hay una influencia significativa. Posteriormente se obtiene un Diagrama de Pareto que ayudó a identificar cuales factores son los que causan las diferencias conocidas por el ANOVA. Por

último, se lleva a cabo el Método Tukey el cual realizó todas las comparaciones posibles entre los pares de grupos y determina si existe una diferencia estadísticamente significativa entre ellos, de modo que se pueda corroborar la información brindada por el diagrama de Pareto y complementar la otorgada por el ANOVA.

Los factores a analizar fueron la el tipo de ácido utilizado en la síntesis, es decir, el ácido fórmico y acético, así como la concentración de extracto MB utilizada y su influencia en las respuestas, siendo estas sus propiedades físicas (porcentaje del contenido de agua, masa soluble y grado de hinchamiento), el pH y la permeabilidad en las membranas.

En la Tabla 3.5 Se presenta en análisis de varianza realizado (ANOVA), utilizando los dos factores mencionados (tipo de solvente y concentración del extracto), así como la interacción entre estos dos y la forma en la que influyen estadísticamente en el porcentaje de contenido de agua calculado de las membranas. En este si el valor de p de cada factor es menor a 0.05 (el cual corresponde al valor de significancia α). Se puede observar que, en este caso, ni el tipo de solvente ni la concentración de extracto afectaron al contenido de agua en las membranas, ya que ninguno de los factores presentó valores de p menores a 0.05.

Tabla 3.5 ANOVA de los factores que influyen en el %contenido de agua

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Concentración	1	5.7943	5.7943	1.15	0.302
Ácido	1	0.1584	0.1584	0.03	0.862
Concentración*Ácido	1	3.7639	3.7639	0.75	0.402
Error	14	70.5914	5.0422		
Falta de ajuste	2	15.0213	7.5106	1.62	0.238
Error puro	12	55.5702	4.6308		
Total	17	86.474			

En la Figura 3.25 se muestra el diagrama de Pareto correspondiente donde se observan los tres factores por debajo del valor de significancia, lo que indica que ninguno de estos afectó estadísticamente a la respuesta.

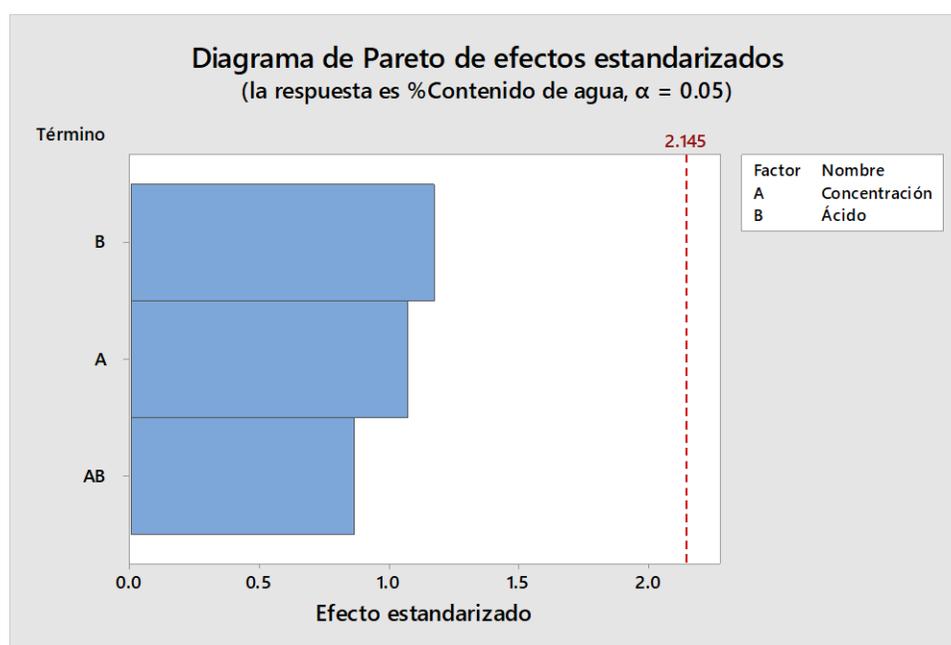


Figura 3.25 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de los factores que influyen en el % de contenido de agua.

Se realizó el método de comparación de medias de Tukey para corroborar la información proporcionada por los resultados anteriores. En la primera comparación observada en la tabla 3.6. Siendo la concentración el primer factor, se aprecia que, en cada uno de los niveles de este, su agrupación comparte la letra A, lo que nos indica que no se encontró una variación importante en el contenido de agua a medida en que se varió la concentración de extracto en la membrana.

Tabla 3.6 Comparaciones por parejas de Tukey en el % Contenido de agua (confianza de 95%): Concentración

Concentración	N	Media	Agrupación
5	3	15.25	A
10	6	14.56	A
0	6	13.82	A
0.5	3	12.23	A

Con respecto al solvente utilizado, es decir, ácido acético y ácido fórmico, tampoco se encontró una diferencia significativa en alguno de los dos para la capacidad de contenido de agua en las membranas (Tabla 3.7).

Tabla 3.7 Comparaciones por parejas de Tukey en el % Contenido de agua (confianza de 95%): Ácido

Ácido	N	Media	Agrupación
Acético	6	14.946	A
Fórmico	12	13.585	A

Para el % de masa soluble, se puede observar en la Tabla 3.8 que los dos factores considerados (concentración y tipo de ácido) influyeron significativamente en la respuesta, así como la interacción entre estos dos, según los valores de p obtenidos los cuales se registraron como menores a 0.05.

Tabla 3.8 ANOVA de los factores que influyen en el %Masa Soluble

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Concentración	1	538.86	538.86	7.04	0.019
Ácido	1	1468.95	1468.95	19.19	0.001
Concentración*Ácido	1	1635.88	1635.88	21.37	0.000
Error	14	1071.78	76.56		
Falta de ajuste	2	40.4	20.2	0.24	0.794
Error puro	12	1031.38	85.95		

Total 17 3178.28

En la figura 3.- se encuentra el diagrama de Pareto correspondiente al % en masa soluble donde se observa que tanto la concentración, como la combinación concentración-ácido presentaron un cambio importante en la respuesta, sin embargo, el ácido como factor independiente no obtuvo mayor influencia en la variable en el % de masa soluble.

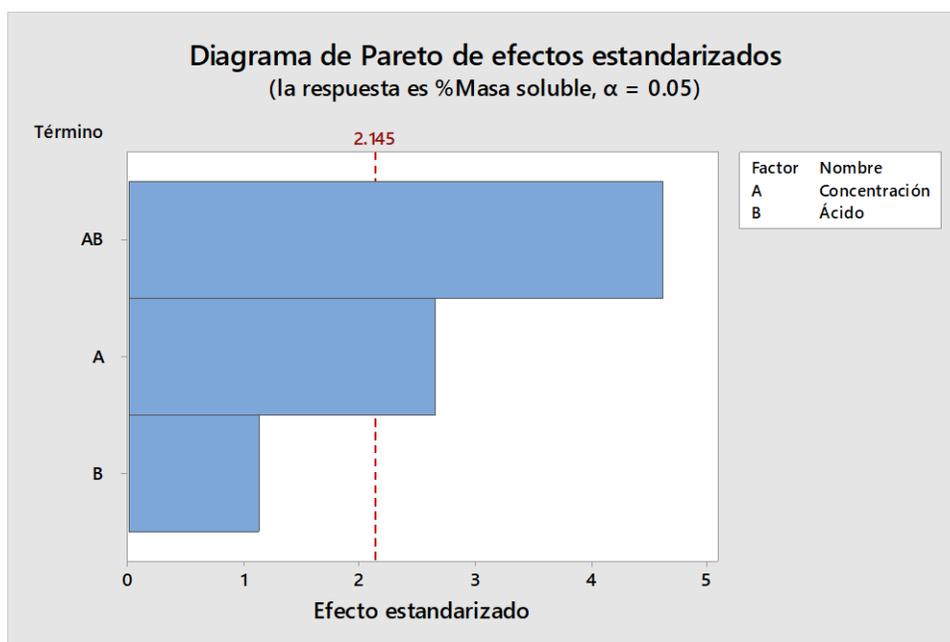


Figura 3.26 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de los factores que influyen en el % de Masa soluble.

Los resultados obtenidos utilizando el método Tukey (Tabla 3.9-3.10) muestran que la masa promedio no se vio afectada por el tipo de ácido utilizado (fórmico o acético) ni por la presencia o ausencia de la concentración del extracto agregada a las membranas.

Tabla 3.9 Comparaciones por parejas de Tukey en el % Masa Soluble (confianza de 95%):
Concentración

<u>Concentración</u>	<u>N</u>	<u>Media</u>	<u>Agrupación</u>
0	6	30.25	A
5	3	18.88	A
10	6	16.71	A

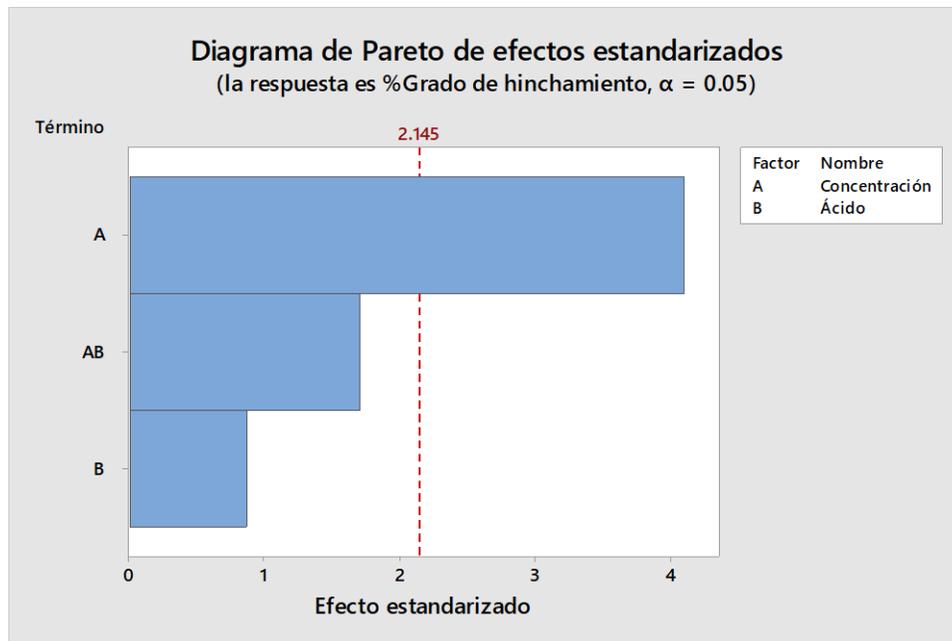


Figura 3.27 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de los factores que influyen en el % de hinchamiento

Al llevar a cabo el método Tukey, con respecto a la concentración de extracto en sus distintos porcentajes presentados en la tabla 3.2 se observa que los niveles que no comparten letra son al 10% y el blanco, lo que nos indica que existe una diferencia considerable en ambos, es decir, que el porcentaje de contenido de agua varía de manera importante al añadir la cantidad más alta de extracto en el experimento. Para el análisis correspondiente al tipo de ácido utilizado (Tabla 3.13) no se presentaron diferencias importantes en los resultados al variar estos dos niveles.

Tabla 3.12 Comparaciones por parejas de Tukey en el % de hinchamiento (confianza de 95%): Concentración

<u>Concentración</u>	<u>N</u>	<u>Media</u>	<u>Agrupación</u>
10	6	96.1	A
5	3	78.86	A B
0.5	3	78.5	A B
0	6	43.72	B

Tabla 3.13 Comparaciones por parejas de Tukey en el % de hinchamiento (confianza de 95%): Ácido

Ácido	N	Media	Agrupación
Acético	6	80.6	A
Fórmico	12	68.96	A

Para el análisis de varianza de los factores que influyen en el pH de las membranas (Tabla 3.14) se observa que el único factor que presenta un efecto significativo a la variable dependiente es la concentración del extracto agregada. Esto se confirma en la Figura 3.28 donde en el diagrama de Pareto, la concentración es considerablemente mucho mayor con respecto al ácido utilizado y la interacción entre ambos, confirmando los resultados obtenidos en el ANOVA.

Tabla 3.14 ANOVA de los factores que influyen en el potencial de Hidrogeno

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Concentración	1	1.02659	1.02659	10.79	0.005
Ácido	1	0.00519	0.00519	0.05	0.819
Concentración*Ácido	1	0.01502	0.01502	0.16	0.697
Error	14	1.33234	0.09517		
Falta de ajuste	2	0.03228	0.01614	0.15	0.863
Error puro	12	1.30007	0.10834		
Total	17	2.47051			

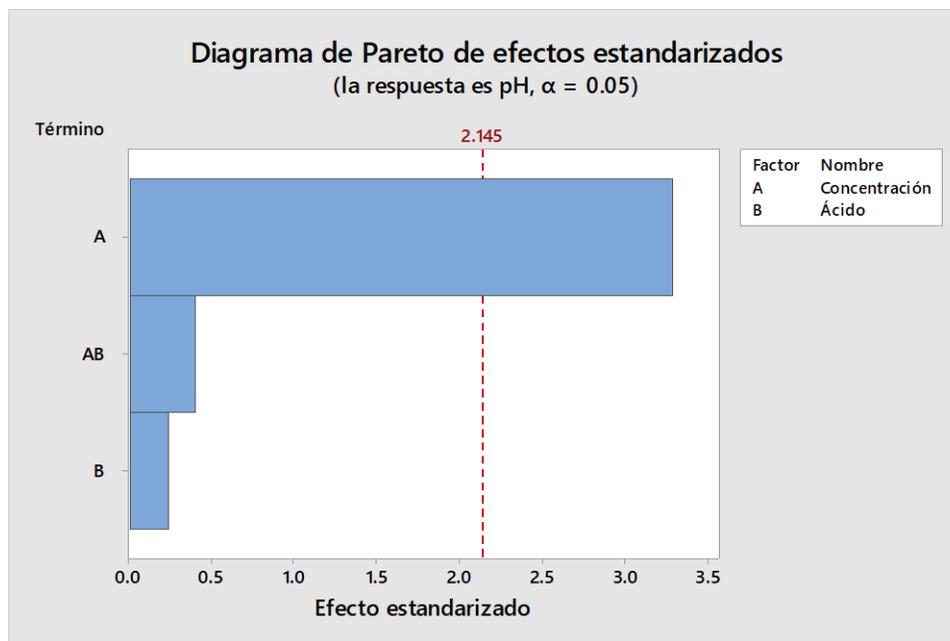


Figura 3.28 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de los factores que influyen en el potencial de Hidrógeno

Con respecto al método Tukey para la concentración de extracto presentado en la Tabla 3.14, se observa que existe una diferencia significativa entre el blanco y aquella que contiene el 10 % de extracto, lo que nos indica que, a mayor cantidad de este, el pH disminuye teniendo como referencia la media observada en la tabla. Al analizar el tipo de ácido utilizado, se observó que no existe tal diferencia en las medias analizadas.

Tabla 3.14 Comparaciones por parejas de Tukey en el potencial de Hidrógeno (confianza de 95%): Concentración

Concentración	N	Media	Agrupación
0.5	3	5.5967	A
0	6	5.582	A
5	3	5.427	A
10	6	5.023	B

Tabla 3.15 Comparaciones por parejas de Tukey en el potencial de Hidrógeno (confianza de 95%): Ácido

Ácido	N	Media	Agrupación
Fórmico	12	5.407	A
Acético	6	5.302	A

Para la permeabilidad de O₂ se pueden observar los valores en la Tabla 3.15 en donde se muestran los resultados de análisis de varianza indicándonos que tanto el porcentaje de concentración, el tipo de ácido, así como la interacción entre ambos influyen de manera significativa en los coeficientes de permeabilidad obtenidos al realizar las mediciones, ya que los tres presentan valores por debajo de $\alpha = 0.05$, siendo esta información corroborada por el diagrama de Pareto en la Figura 3.

Tabla 3.15 ANOVA de los factores que influyen en el Coeficiente de Permeabilidad para el Oxígeno

Fuente	GL	MC		Valor F	Valor p
		SC Ajust.	Ajust.		
Concentración	1	0	0	26.14	0.007
Ácido	1	0	0	34.68	0.004
Ácido*Concentración	1	0	0	12.9	0.023
Error	4	0	0		
Total	7	0			

En las comparaciones por el método Tukey, en ambos factores las medias entre sus valores son significativamente diferentes, lo que nos indica confirma que los porcentajes de concentración y el tipo de ácido utilizados influyen en la permeación de gases de oxígeno a través de las membranas desarrolladas (Tabla 3.16 y 3.17). Con respecto a los resultados presentados para la interacción Ácido – Concentración la media correspondiente a la membrana sintetizada con ácido fórmico al 10% de extracto se obtuvo una media significativamente diferente a las demás.

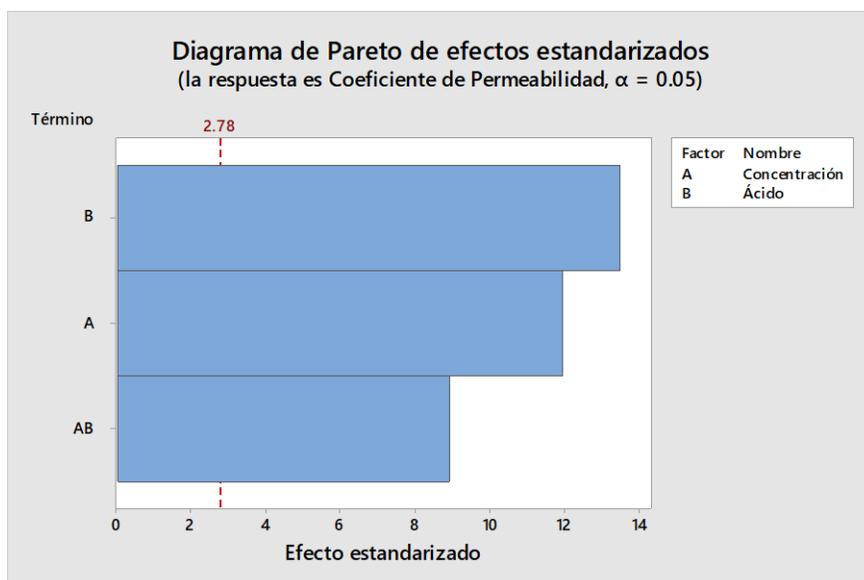


Figura 3.29 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de los factores que influyen en el Coeficiente de Permeabilidad

Tabla 3.16 Comparaciones por parejas de Tukey en el Coeficiente de Permeabilidad (confianza de 95%): Concentración

Concentración	N	Media	Agrupación
10	4	0.0000209	A
0	4	0.0000128	B

Tabla 3.17 Comparaciones por parejas de Tukey en el Coeficiente de Permeabilidad (confianza de 95%): Ácido

Ácido	N	Media	Agrupación
Fórmico	4	0.0000215	A
Acético	4	0.0000122	B

Tabla 3.18 Comparaciones por parejas de Tukey en el Coeficiente de Permeabilidad (confianza de 95%): Ácido

Ácido*Concentración	N	Media	Agrupación
Fórmico 10	2	0.0000284	A

Fórmico 0	2	0.0000146	B
Acético 10	2	0.0000134	B
Acético 0	2	0.000011	B

En el caso de las mediciones realizadas para el N₂ en la Tabla 3.19 los valores del análisis de varianza arrojaron que únicamente la concentración influye de manera significativa en los resultados obtenidos, ya que los valores para el ácido y su interacción con la concentración fueron superiores a $\alpha = 0.05$, esto corroborándose en el diagrama de Pareto presentado en la Figura 3.29.

Tabla 3.19 ANOVA de los factores que influyen en el Coeficiente de Permeabilidad para el Oxígeno

Fuente	MC				Valor F	Valor p
	GL	SC Ajust.	Ajust.			
Concentración	1	0	0	9.09	0.039	
Ácido	1	0	0	0.15	0.716	
Ácido*Concentración	1	0	0	3.58	0.132	
Error	4	0	0			
Total	7	0				

Al realizar las comparaciones por el método Tukey, se confirma que las diferencias entre las medias del porcentaje de concentración son significativamente diferentes entre sí, sin embargo, con respecto al tipo de ácido, así como la interacción entre ambos no presentan distinciones entre sus resultados, por lo que nos indica que estos no influyen significativamente en su coeficiente de permeabilidad.

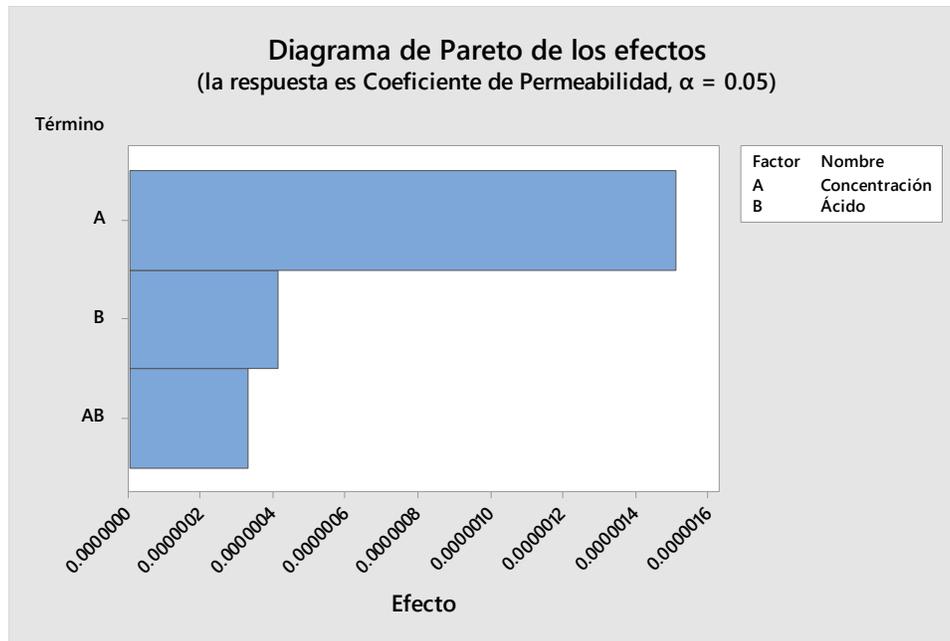


Figura 3.29 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de los factores que influyen en el Coeficiente de Permeabilidad

Tabla 3.20 Comparaciones por parejas de Tukey en el Coeficiente de Permeabilidad (confianza de 95%): Concentración

Concentración	N	Media	Agrupación
0	4	0.0000071	A
10	4	0.0000056	B

Tabla 3.21 Comparaciones por parejas de Tukey en el Coeficiente de Permeabilidad (confianza de 95%): Ácido

Ácido	N	Media	Agrupación
Acético	4	0.0000065	A
Fórmico	4	0.0000063	A

Tabla 3.22 Comparaciones por parejas de Tukey en el Coeficiente de Permeabilidad
(confianza de 95%): Ácido

Ácido*Concentración N	Media	Agrupación
Fórmico 0	2 0.0000075	A
Acético 0	2 0.0000068	A
Acético 10	2 0.0000062	A
Fórmico 10	2 0.0000051	A

Conclusiones y recomendaciones

En el análisis de propiedades físicas se muestra que las membranas QAFE-5 y QAAE-10 destacan por su alto contenido de agua, mientras que aquella sintetizada con ácido fórmico al 10% de extracto (QAFE-10) muestra un equilibrio adecuado entre biodegradabilidad y resistencia al agua, siendo esta la que beneficiaría de manera equilibrada a la permeación de gases. Con respecto al grado de hinchamiento, las membranas realizadas con ácido acético fueron las que presentaron un mayor porcentaje en esta propiedad. En el análisis estadístico se observa que para el contenido de agua no se encontró una relación entre la variación de este con respecto a la concentración y el solvente, sin embargo para la solubilidad ambos mostraron una influencia significativa.

Para el caso del análisis de potencial de Hidrógeno, se muestra que, al aumentar la concentración de extracto, principalmente en las membranas con ácido fórmico, se observa una leve disminución en el pH resultante. Este efecto se atribuye a la presencia de compuestos como fenoles y ácidos orgánicos en el extracto. Un pH más bajo beneficia las propiedades solubles, térmicas y antibacterianas de las membranas de quitosano, lo que amplía su potencial de aplicación en diversas áreas tales como la permeación y selectividad de gases, donde un pH menor facilita la interacción química entre ciertos gases y la membrana. En el análisis estadístico se corrobora que la concentración de extracto es el factor que influye de manera significativa en el pH.

El Análisis Dinámico Mecánico presenta un comportamiento similar en la serie de membranas sintetizadas, indicando que a mayor concentración de extracto, las propiedades viscoelásticas mejoran, esto hasta el 5%. Sin embargo, al aumentar al 10% de extracto, estos valores vuelven a incrementar, lo que podría indicar que una mayor concentración la membrana vuelve a presentar rigidez y mayor dificultad en su manejo.

Con respecto a los resultados obtenidos en el análisis FTIR, se identifican las bandas características del quitosano y solvente en las membranas sintetizadas con ácido fórmico, confirmando la presencia de enlaces de hidrógeno y grupos funcionales específicos característicos de una amida secundaria. Además, se detecta la presencia del extracto MB en la membrana QAFE-10, evidenciado por picos característicos en el rango de 2900-2800 cm^{-1} . En los espectros correspondientes a las elaboradas con ácido acético, se confirma la

presencia del quitosano y la ausencia de bandas del solvente en la membrana QAAB después del tratamiento térmico. También se observa un aumento en la intensidad de los picos asociados al extracto MB en la membrana QAAE-10.

La información obtenida por en Análisis Termogravimétrico muestra tres regiones de pérdida de peso en el quitosano y las membranas, relacionadas con la evaporación de agua superficial y materiales volátiles, el comienzo de la desacetilación del quitosano y la degradación completa de las membranas. Se identificaron variaciones en las temperaturas y porcentajes de pérdida de peso entre las diferentes membranas, así como la presencia o ausencia de picos característicos relacionados con los solventes. Específicamente, el tratamiento térmico demostró eliminar eficazmente el solvente residual de las membranas, lo que garantiza la integridad de las mediciones de permeabilidad realizadas en las membranas tratadas.

En la difracción de rayos X todos los patrones mostraron una estructura amorfa, con picos característicos de quitosano a $2\theta = 10-11^\circ$ (cristales hidratados) y $2\theta = 20^\circ$ (red cristalina regular). Se observó un segundo pico en la membrana QAFE-10, sugiriendo la presencia de extracto, confirmada en la membrana QAAE-10. Además, se destacó un pico adicional en QAAE-10 a $2\theta = 14^\circ$, indicativo de la presencia de ácido acético como solvente. Estos resultados son importantes para comprender la composición y estructura de las membranas, especialmente en relación con su aplicación en permeabilidad.

Por medio de espectroscopía Uv-Vis se identificaron picos característicos de quitosano en los espectros, corroborando su presencia en todas las muestras. Además, se observaron bandas adicionales en los espectros de QAFE-10 y QAAE-10, atribuidas a la presencia del extracto. En los resultados del cálculo de los band gaps para el quitosano y el extracto, se presentan valores de 3.18 eV y 1.84 eV respectivamente. Estos valores se encuentran dentro de los rangos reportados en la literatura para ambos materiales. El band gap en una membrana polimérica puede influir en sus propiedades de transporte de iones y moléculas a través de la membrana. La membrana testigo QAFB mostró un único band gap de 3.31 eV, cercano al del quitosano, confirmando la presencia exclusiva de este componente. Por otro lado, las membranas compuestas presentaron dos band gaps, indicativos de la presencia tanto de quitosano como de extracto. Este patrón se repitió en las membranas sintetizadas con ácido acético. Ya que las membranas que contienen en el extracto presentan valores

correspondientes a las membranas selectivas, se puede concluir que son adecuadas para la aplicación deseada en términos de permeabilidad de gases.

La morfología de estos materiales por Microscopía Electrónica de Barrido presenta que las membranas con mayores concentraciones de extracto (QAFE-5 y QAFE-10) mostraron una apariencia homogénea, pero con estrías u ondulaciones más marcadas y puntos blancos de mayor tamaño, asociados al almidón. En cuanto a las membranas sintetizadas con ácido acético, las que no contenían extracto mostraron una apariencia similar a las sintetizadas con ácido fórmico, sin embargo, las membranas con un 10% de extracto mostraron una superficie aparentemente más lisa y la ausencia de estrías acanaladas, con puntos blancos dispersos correspondientes al almidón.

En las pruebas de permeabilidad, los resultados de las mediciones de oxígeno mostraron que la membrana QAFE-10 presentaba la mayor altura a lo largo del tiempo, con respecto al blanco. Por otro lado, en las mediciones con nitrógeno, QAFB exhibió el mayor desplazamiento. Estos resultados sugieren un comportamiento inverso entre ambos gases, lo que beneficia la selectividad de las membranas y la interacción de los gases con sus componentes. Los coeficientes de permeabilidad para oxígeno y nitrógeno mostraron diferentes órdenes de magnitud para cada membrana. Para el oxígeno, el orden fue QAFE-10 > QAFB > QAAE-10 > QAAB, mientras que para el nitrógeno fue QAFB > QAAB > QAAE-10 > QAFE-10. Estos resultados indican que el extracto influye en la permeabilidad de ambos gases. En el caso del oxígeno, el extracto podría facilitar su paso a través de la membrana con poca interacción, mientras que, para el nitrógeno, el extracto puede afectar significativamente su permeabilidad debido a una mayor interacción con los componentes de la membrana. El análisis estadístico muestra que para la permeación de O₂ tanto la concentración de extracto como el solvente influyen en los resultados, y para N₂ únicamente el extracto es un factor significativo.

Considerando de igual forma los análisis de las propiedades físicas y sus caracterizaciones nos indica que aquellas con mayor concentración de extracto, podría beneficiar en las posibles aplicaciones que involucren la selectividad y permeabilidad de gases.

Referencias

- [1] T. Siddique, N. K. Dutta, and N. R. Choudhury, “Mixed-Matrix Membrane Fabrication for Water Treatment,” *Membranes (Basel)*, vol. 11, no. 8, p. 557, Jul. 2021, doi: 10.3390/membranes11080557.
- [2] S. Basu and M. Balakrishnan, “Polyamide thin film composite membranes containing ZIF-8 for the separation of pharmaceutical compounds from aqueous streams,” *Sep Purification Technology*, vol. 179, pp. 118–125, May 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.01.061.
- [3] M. Mesgari, A. H. Aalami, and A. Sahebkar, “Antimicrobial activities of chitosan/titanium dioxide composites as a biological nanolayer for food preservation: A review,” *International Journal Biological Macromolecules*, vol. 176, pp. 530–539, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.099.
- [4] R. M. Nauman Javed, A. Al-Othman, M. Tawalbeh, and A. G. Olabi, “Recent developments in graphene and graphene oxide materials for polymer electrolyte membrane fuel cells applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 168, p. 112836, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112836.
- [5] A. Oviedo, “¿Cómo afecta el plástico a los alimentos?” [Online]. Available: <https://foodandwineespanol.com/como-afecta-el-plastico-a-los-alimentos/>
- [6] “Contaminación por plásticos | The Nature Conservancy.” Accessed: Dec. 03, 2022. [Online]. Available: <https://www.nature.org/es-us/que-hacemos/nuestras-prioridades/ciudades-saludables/detener-residuos-plasticos/>
- [7] Juárez-Méndez, M. E., Lozano-Navarro, J. I., Velasco-Santos, C., Pérez-Sánchez, J. F., Zapién-Castillo, S., Del Angel-Moxica, I. E., Díaz-Zavala, N. P., “Effect of the *Melicoccus bijugatus* leaf and fruit extracts and acidic solvents on the antimicrobial properties of chitosan–starch films,” *Journal of Applied Microbiology*, vol. 131, no. 3, pp. 1162–1176, Sep. 2021, doi: 10.1111/jam.15025.
- [8] A. Figoli, “Food Packaging, Membranes for,” in *Encyclopedia of Membranes*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, pp. 790–793. doi: 10.1007/978-3-662-44324-8_851.
- [9] Y. X. Xu, K. M. Kim, M. A. Hanna, and D. Nag, “Chitosan–starch composite film: preparation and characterization,” *Industrial Crops and Products*, vol. 21, no. 2, pp. 185–192, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.indcrop.2004.03.002.
- [10] E. Agulló, R. Mato, C. Peniche, C. Tapia, A. Heras, and J. Roman, “Quitina y Quitosano: Obtención, caracterización y aplicaciones,” *Fuentes y Procesos de Obtención*, pp. 105–154, Jan. 2004.
- [11] H. Omoregie Egharevba, “Chemical Properties of Starch and Its Application in the Food Industry,” *IntechOpen*, 2020. doi: 10.5772/intechopen.87777.

- [12] R. Thakur, P. Pristijono, C. J. Scarlett, M. Bowyer, S. P. Singh, and Q. v. Vuong, “Starch-based films: Major factors affecting their properties,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 132, pp. 1079–1089, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.190.
- [13] X. Zhang, H. Lian, J. Shi, W. Meng, and Y. Peng, “Plant extracts such as pine nut shell, peanut shell and jujube leaf improved the antioxidant ability and gas permeability of chitosan films,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 148, pp. 1242–1250, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.11.108.
- [14] P. Dutta, J. Dutta, and V. Tripathi, “Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications,” *Journal of Scientific & Industrial Research*, vol. 63, Nov. 2003.
- [15] H. M. Ibrahim and E. M. R. El-Zairy, “Chitosan as a Biomaterial — Structure, Properties, and Electrospun Nanofibers,” in *Concepts, Compounds and the Alternatives of Antibacterials*, InTech, 2015. doi: 10.5772/61300.
- [16] M. Rinaudo, “Chitin and chitosan: Properties and applications,” *Progress in Polymer Science*, vol. 31, no. 7, pp. 603–632, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001.
- [17] M. O. Tuhin *et al.*, “Modification of mechanical and thermal property of chitosan–starch blend films,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 81, no. 10, pp. 1659–1668, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.radphyschem.2012.04.015.
- [18] A. B. Lara-Gómez, R. Y. Aguirre-Loredo, J. Castro-Rosas, E. Rangel-Vargas, M. Hernández-Juárez, and C. A. Gómez-Aldapa, “Películas de almidón de papa (*Solanum tuberosum* L.), empaques innovadores para alimentos: una revisión,” *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, vol. 10, no. 19, pp. 11–22, Jul. 2022, doi: 10.29057/icbi.v10i19.8965.
- [19] “<https://www.acidoacetico.org/>.”
- [20] Grupo Pochteca, “Ácido fórmico,” DESCRIPCIÓN Y GENERALIDADES. [Online]. Available: <https://mexico.pochteca.net/productos/acido-formico/>
- [21] “<https://www.acidoformico.com/>.”
- [22] C. Qiao, X. Ma, X. Wang, and L. Liu, “Structure and properties of chitosan films: Effect of the type of solvent acid,” *LWT - Food Science and Technology*, vol. 135, p. 109984, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.lwt.2020.109984.
- [23] “Glicerol, Usos Y Beneficios | Grupo Pochteca. Grupo Pochteca. Venta De Materias Primas Para La Industria, 2014, <https://mexico.pochteca.net/glicerina-o-glicerol/>.”
- [24] H. Liu, R. Adhikari, Q. Guo, and B. Adhikari, “Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch–chitosan films,” *Journal of Food Engineering*, vol. 116, no. 2, pp. 588–597, May 2013, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2012.12.037.

- [25] J. Wilson, A. Goldson-Barnaby, and D. Bailey, “Melicoccus Bijugatus (guinep): Phytochemical Properties, Associated Health Benefits and Commercial Applications,” *International Journal of Fruit Science*, vol. 20, no. 4, pp. 659–666, Oct. 2020, doi: 10.1080/15538362.2019.1669517.
- [26] L. M. Bystrom, B. A. Lewis, D. L. Brown, E. Rodriguez, and R. L. Obendorf, “Phenolics, Sugars, Antimicrobial and Free-Radical-Scavenging Activities of Melicoccus bijugatus Jacq. Fruits from the Dominican Republic and Florida,” *Plant Foods for Human Nutrition*, vol. 64, no. 2, pp. 160–166, Jun. 2009, doi: 10.1007/s11130-009-0119-y.
- [27] D. V. Laciak and M. Langsam, “MEMBRANE SEPARATIONS | Gas Separations with Polymer Membranes,” in *Encyclopedia of Separation Science*, Elsevier, 2000, pp. 1725–1738. doi: 10.1016/B0-12-226770-2/05211-X.
- [28] A. J. Jose, J. Kappen, and M. Alagar, “Polymeric membranes: Classification, preparation, structure physiochemical, and transport mechanisms,” in *Fundamental Biomaterials: Polymers*, Elsevier, 2018, pp. 21–35. doi: 10.1016/B978-0-08-102194-1.00002-5.
- [29] R. W. Baker, “Membrane technology and applications” second edition, Menlo Park, California, 2000.
- [30] H. Lin and Y. Ding, “Polymeric membranes: chemistry, physics, and applications,” *Journal of Polymer Science*, vol. 58, no. 18, pp. 2433–2434, Sep. 2020, doi: 10.1002/pol.20200622.
- [31] L. M. Robeson, “Polymer Membranes,” in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, 2012, pp. 325–347. doi: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00211-9.
- [32] I. P. (Ūrii P. Yampolskii, I. (Ingo) Pinnau, and B. D. (Benny D.) Freeman, *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. Wiley, 2006.
- [33] T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, and I. Pinnau, “Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane),” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 38, no. 3, pp. 415–434, Feb. 2000, doi: 10.1002/(SICI)1099-0488(20000201)38:3<415::AID-POLB8>3.0.CO;2-Z.
- [34] K. Ghosal and B. D. Freeman, “Gas separation using polymer membranes: an overview,” *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 5, no. 11, pp. 673–697, Nov. 1994, doi: 10.1002/pat.1994.220051102.
- [35] Lozano-Navarro, J., Díaz-Zavala, N., Velasco-Santos, C., Melo-Banda, J., Páramo-García, U., Paraguay-Delgado, F., Zapién-Castillo, S., “Chitosan-Starch Films with Natural Extracts: Physical, Chemical, Morphological and Thermal Properties,” *Materials*, vol. 11, no. 1, p. 120, Jan. 2018, doi: 10.3390/ma11010120.
- [36] Lozano-Navarro, J. I., Díaz-Zavala, N. P., Melo-Banda, J. A., Velasco-Santos, C., Paraguay-Delgado, F., Pérez-Sánchez, J. F., Sosa-Sevilla, J. E., “Chitosan–Starch

- Films Modified with Natural Extracts to Remove Heavy Oil from Water,” *Water (Basel)*, vol. 12, no. 1, p. 17, Dec. 2019, doi: 10.3390/w12010017.
- [37] V. Zargar, M. Asghari, and M. Afsari, “Gas separation properties of swelled nanocomposite chitosan membranes cross-linked by 3-aminopropyltriethoxysilane,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 16, no. 1, pp. 37–46, Jan. 2019, doi: 10.1007/s13762-017-1554-1.
- [38] B. Prasad and B. Mandal, “Preparation and characterization of CO₂-selective facilitated transport membrane composed of chitosan and poly(allylamine) blend for CO₂/N₂ separation,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 66, pp. 419–429, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2018.06.009.
- [39] A. Silva-Weiss, V. Bifani, M. Ihl, P. J. A. Sobral, and M. C. Gómez-Guillén, “Structural properties of films and rheology of film-forming solutions based on chitosan and chitosan-starch blend enriched with murta leaf extract,” *Food Hydrocoll*, vol. 31, no. 2, pp. 458–466, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.foodhyd.2012.11.028.
- [40] A. Domard and M. Domard, “Chitosan,” in *Polymeric Biomaterials, Revised and Expanded*, CRC Press, 2001. doi: 10.1201/9780203904671.ch9.
- [41] M. T. Colomer, “Straightforward synthesis of Ti-doped YSZ gels by chemical modification of the precursors alkoxides,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology* vol. 67, no. 1, pp. 135–144, Jul. 2013, doi: 10.1007/s10971-013-3059-9.
- [42] X.-Y. Huang, X.-Y. Mao, H.-T. Bu, X.-Y. Yu, G.-B. Jiang, and M.-H. Zeng, “Chemical modification of chitosan by tetraethylenepentamine and adsorption study for anionic dye removal,” *Carbohydrate Research*, vol. 346, no. 10, pp. 1232–1240, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.carres.2011.04.012.
- [43] P. Guerrero, A. Muxika, I. Zarandona, and K. de la Caba, “Crosslinking of chitosan films processed by compression molding,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 206, pp. 820–826, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.11.064.
- [44] J. M. F. Pavoni, N. Z. dos Santos, I. C. May, L. D. Pollo, and I. C. Tessaro, “Impact of acid type and glutaraldehyde crosslinking in the physicochemical and mechanical properties and biodegradability of chitosan films,” *Polymer Bulletin*, vol. 78, no. 2, pp. 981–1000, Feb. 2021, doi: 10.1007/s00289-020-03140-4.
- [45] J. Zidani *et al.*, “Synthesis, Structural, Optical, and Electrical Characterization of Bio-Chitosan/Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Composite Thin Films Materials,” 2023, doi: 10.20944/preprints202309.0687.v1.
- [46] A. Kocyigit, M. Yilmaz, S. Aydogan, U. Incekara, and Y. Sahin, “The performance of chitosan layer in Au/n-Si sandwich structures as a barrier modifier,” *Polymer Testing*, vol. 89, p. 106546, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106546.
- [47] A. Balakrishnan, K. Gopalram, and S. Appunni, “Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by TiO₂ modified catalyst: kinetics and operating cost

- analysis,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 25, pp. 33331–33343, Jul. 2021, doi: 10.1007/s11356-021-12928-4.
- [48] J. B. Yerima, A. Babangida, S. C. Ezike, W. Dunama, and A. D. Ahmed, “Matrix Method of Determining Optical Energy Bandgap of Natural Dye Extracts,” *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, vol. 26, no. 5, pp. 943–948, May 2022, doi: 10.4314/jasem.v26i5.22.
- [49] R. A. Susilo and C. Petrovic, “A tunable band gap of the layered semiconductor Zn₃In₂S₆ under pressure.”
- [50] J. C. Zárate-Moreno, D. M. Escobar-Sierra, and R. Ríos-Esteba, “Development and Evaluation of Chitosan-Based Food Coatings for Exotic Fruit Preservation,” *BioTech*, vol. 12, no. 1, p. 20, Feb. 2023, doi: 10.3390/biotech12010020.
- [51] S. Affes, I. Aranaz, N. Acosta, Á. Heras, M. Nasri, and H. Maalej, “Chitosan derivatives-based films as pH-sensitive drug delivery systems with enhanced antioxidant and antibacterial properties,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 182, pp. 730–742, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.04.014.
- [52] D. Capitillo-Maita, J. Castillo-Rivas, J. A. Gil-Álvarez, and T. Pérez-Torres, “Uso de quitosano como coagulante y floculante en el tratamiento de aguas residuales provenientes de plantas de pegamento y pintura,” *Informador Técnico*, vol. 87, no. 2, Jun. 2023, doi: 10.23850/22565035.5559.
- [53] I. Aranaz *et al.*, “Chitosan: An Overview of Its Properties and Applications,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 19, p. 3256, Sep. 2021, doi: 10.3390/polym13193256.
- [54] I. A. Sogias, V. V. Khutoryanskiy, and A. C. Williams, “Exploring the Factors Affecting the Solubility of Chitosan in Water,” *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 211, no. 4, pp. 426–433, Feb. 2010, doi: 10.1002/macp.200900385.
- [55] R. B. Macea, C. F. De Hoyos, Y. G. Montes, E. M. Fuentes, and J. I. R. Ruiz, “Síntesis y propiedades de filmes basados en quitosano/lactosuero,” *Polímeros*, vol. 25, no. 1, pp. 58–69, Feb. 2015, doi: 10.1590/0104-1428.1558.