



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**PERSULFATO DE POTASIO ( $K_2S_2O_8$ )/METABISULFITO DE SODIO  
( $Na_2S_2O_5$ ), COMO SISTEMA INICIADOR REDOX, PARA EL INJERTO  
DE ACRILATO DE ETILO EN EL POLISACÁRIDO PRESENTE EN LA  
SEMILLA DE TAMARINDO.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**RAMSÉS GUTIÉRREZ MIGUEL**



**CIUDAD DE MÉXICO, 2019.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**           **Profesor: CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS**

**VOCAL:**                   **Profesor: RICARDO FLORES HERNÁNDEZ**

**SECRETARIO:**           **Profesor: ALFREDO MACIEL CERDA**

**1er. SUPLENTE:**       **Profesor: MARÍA EUGENIA LUGO LÓPEZ**

**2° SUPLENTE:**           **Profesor: VICENTE ESQUIVEL PEÑA**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
EN MATERIALES**

**ASESOR DEL TEMA:**

**DR. ALFREDO MACIEL CERDA**

**SUSTENTANTE (S):**

**RAMSÉS GUTIÉRREZ MIGUEL**

# Índice.

Resumen.....	I
Abreviaturas.....	II
Objetivos.....	III
General.....	III
Particulares.....	III
Hipótesis.....	IV
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	3
2.1. Polímeros.....	3
2.3. Polimerización por radicales libres.....	4
2.4. Polímeros acrílicos.....	5
2.5. Sistemas iniciadores.....	7
2.6. Polisacáridos.....	8
2.7. Xiloglucano.....	10
2.8. Semilla de tamarindo.....	12
2.9. Injerto en polisacáridos.....	14
3. Estado del arte.....	15
4. Técnicas de caracterización.....	18
4.1. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	18
4.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	19
4.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	20
4.4. Propiedades mecánicas.....	22
5. Desarrollo experimental.....	23

5.1. Materiales. ....	23
5.2. Obtención de sólidos granulares de la semilla de tamarindo (SGST). ....	23
5.3. Monómero libre de inhibidor. ....	25
5.4. Síntesis del copolímero considerado biodegradable. ....	25
5.5. Metodología. ....	27
6. Análisis y discusión de resultados. ....	28
6.1. Efecto de la temperatura. ....	28
6.2. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). ....	28
6.3. Análisis termogravimétrico (TGA). ....	34
6.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC). ....	40
6.5. Pruebas mecánicas. ....	45
7. Conclusiones. ....	48
8. Perspectivas. ....	49
9. Bibliografía. ....	50
10. Apéndice. ....	53
10.1. Apéndice I. Espectros FTIR-ATR. ....	53
10.2. Apéndice II. Termogramas (TGA) ....	54
10.3. Apéndice III. Termogramas (DSC) ....	57

## Índice de figuras.

Figura 1. Algunos monosacáridos componentes de los polisacáridos. ....	9
Figura 2. Enlace glicosídico.....	9
Figura 3. Estructura general del xiloglucano. ....	11
Figura 4. Representación de las partes de la semilla de tamarindo. ....	12
Figura 5. Comparación entre radiación por microondas y el método convencional del injerto de polisacáridos [1]. ....	15
Figura 6. Esquema general de un espectro FTIR.....	19
Figura 7. Esquema general de un termograma a) convencional, b) diferencial. ...	20
Figura 8. Esquema general de una curva esfuerzo/deformación. ....	23
Figura 9. Etapas del proceso de obtención de los SGST.....	24
Figura 10. Equipo montado para el proceso de eliminación del inhibidor. ....	25
Figura 11. Equipo montado para la síntesis del copolímero considerado biodegradable.....	26
Figura 12. Espectro FTIR-ATR de los SGST.....	30
Figura 13. Espectro FTIR-ATR de poli(acrilato de etilo). ....	31
Figura 14. Espectros FTIR-ATR comparativos de los copolímeros sintetizados y las materias primas. ....	33
Figura 15. Termograma TGA y su derivada DTGA de los SGST .....	35
Figura 16. Termograma TAG y su derivada DTGA del poli(acrilato de etilo) .....	35
Figura 17. Termogramas TGA en función de la temperatura de reacción.....	37
Figura 18. Pérdida de masa (%) (Injerto) en función de la temperatura de reacción. ....	39
Figura 19. Esquema general de los DSC realizados a 1 ciclo.....	40
Figura 20. Termograma DSC de los SGST.....	41
Figura 21. Termograma DSC de poli(acrilato de etilo). ....	42
Figura 22. Termogramas de DSC en función de la temperatura de reacción para los copolímeros y los polímeros SGST y PAE.....	44
Figura 23. Módulo de Young .....	46
Figura 24. Tensión en la carga máxima .....	46
Figura 25. Tenacidad .....	47

Figura 26. Deformación en la carga máxima (%). .....	47
Figura 27. Espectros FTIR-ATR comparativos de los copolímeros sintetizados y las materias primas (ampliación 4000-2700 cm <sup>-1</sup> ). .....	53
Figura 28. Espectros FTIR-ATR comparativos de los copolímeros sintetizados y las materias primas (ampliación 2000-1300 cm <sup>-1</sup> ). .....	53
Figura 29. Espectros FTIR-ATR comparativos de los copolímeros sintetizados y las materias primas (ampliación 1300-900 cm <sup>-1</sup> ). .....	54
Figura 30. Termograma TGA a 30 °C .....	54
Figura 31. Termograma TGA a 40 °C .....	55
Figura 32. Termograma TGA a 50 °C .....	55
Figura 33. Termograma TGA a 60 °C .....	56
Figura 34. Termograma TGA a 70 °C .....	56
Figura 35. Termograma TGA a 80 °C .....	57
Figura 36. Termograma DSC del COP 30.....	57
Figura 37. Termograma DSC del COP 40.....	58
Figura 38. Termograma DSC del COP 50.....	58
Figura 39. Termograma DSC del COP 60.....	59
Figura 40. Termograma DSC del COP 70.....	59
Figura 41. Termograma DSC del COP 80.....	60

## Índice de tablas.

Tabla 1. Propiedades de homopolímeros acrílicos [2].....	7
Tabla 2. Estructura secundaria de los polisacáridos. ....	10
Tabla 3. Producción de tamarindo a nivel mundial (SAGARPA 2017). ....	13
Tabla 4. Composición del endospermo de la semilla de tamarindo. ....	13
Tabla 5. Resumen del estado del arte.....	17
Tabla 6. Cantidades utilizadas en la síntesis del copolímero. ....	27
Tabla 7. Principales vibraciones del espectro FTIR-ATR de los SGST.....	29
Tabla 8. Principales vibraciones del espectro FTIR-ATR de poli(acrilato de etilo). 30	
Tabla 9. Análisis de termogramas por TGA para reacciones en función de la temperatura. ....	38
Tabla 10. Temperatura de transición vítrea de poli(acrilato de etilo).....	42
Tabla 11. Transiciones térmicas de copolímeros sintetizados a diferentes temperaturas. ....	43
Tabla 12. Resumen de análisis DSC.....	45
Tabla 13. Resultados de las pruebas de tensión a las diferentes temperaturas de reacción.....	46
Tabla 14. Propiedades mecánicas del poli(acrilato de etilo). ....	47
Tabla 15. Resumen de las propuestas planteadas. ....	49



## Resumen.

Los materiales plásticos están constituidos mayoritariamente de polímeros sintéticos, no son biodegradables o exhiben un tiempo largo de descomposición en el medio ambiente. El desarrollo de materiales a partir de fuentes naturales ha sido una alternativa utilizada ampliamente. En particular, el injerto en polisacáridos con monómeros sintéticos se ha planteado como una alternativa para desarrollar materiales biodegradables; lo cual es el propósito del presente trabajo, con el fin de mejorar propiedades mecánicas y térmicas del polisacárido de la semilla de tamarindo. En el presente trabajo se evalúa la influencia de la temperatura en el injerto de acrilato de etilo como monómero sintético, en el polisacárido de la semilla de tamarindo, como polímero natural, mediante una polimerización por radicales libres, en presencia de un sistema iniciador redox:  $(K_2S_2O_8)/(Na_2S_2O_5)$ . El copolímero obtenido se caracterizó con técnicas como espectroscopia de infrarrojo, con la cual se comprobó que se llevó a cabo el injerto en el polisacárido, ya que se observaron las señales asociadas a los grupos: O-H, C-O-C, C=O y R-CO-OR'. El análisis termogravimétrico permitió cuantificar el injerto; la reacción llevada a cabo a 50 °C tiene el máximo porcentaje de injerto (44.7%). A través de la calorimetría diferencial de barrido se observó la aparición de transiciones térmicas en los copolímeros, a diferentes temperaturas respecto a las presentes en las materias primas,  $T_g$  asociada al poli(acrilato de etilo) y  $T_m$  asociada a los SGST, lo cual confirma la modificación del polisacárido debida al injerto. Mediante pruebas de tensión se observaron valores máximos en las propiedades mecánicas de los copolímeros, cuando la reacción se efectuó a 50 °C: la deformación en la carga máxima se incrementó de 1.1 a 2.12%, el módulo de Young pasó de 2821 a (3073.6 MPa); mientras que, a 70 °C, la tenacidad aumentó de 0.18 a 0.399 MPa y la tensión en la carga máxima se incrementó de 20.31 hasta 38.4 MPa. A partir de los resultados obtenidos se observó que el sistema redox propuesto como iniciador logró el injerto en el polisacárido, y se encontró que a mayor temperatura de reacción mejora el porcentaje de injerto, hasta llegar a un máximo a 50 °C; donde este material alcanzó el mayor % de deformación.

**Abreviaturas.**

DSC: *Calorimetría diferencial de barrido*

TGA: *Análisis termogravimétrico*

IR: *Espectroscopia de infrarrojo*

UV: *Ultravioleta*

R: *Radical libre*

I: *Iniciador*

M: *Monómero*

D: *Dextrógiro*

L: *Levógiro*

XRD: *Difracción de rayos X*

RMN: *Resonancia magnética nuclear*

SGST: *Sólidos granulares de la semilla de tamarindo*

MEHQ: *Monometil éter hidroquinona*

AE: *Acrilato de etilo*

PK: *Persulfato de potasio*

MBSS: *Metabisulfito de sodio*

PAE: *Poli(acrilato de etilo)*

COP: *Copolímero*

ATR: *Attenuated total reflectance*

MY: *Módulo de Young*

DeCM: *Deformación en la carga máxima (%)*

T: *Tenacidad*

TCM: *Tensión en la carga máxima*

## **Objetivos.**

### **General.**

Sintetizar un biopolímero semisintético, a partir del polisacárido presente en los sólidos granulares de la semilla de tamarindo como polímero natural y acrilato de etilo como monómero sintético en presencia del sistema iniciador redox: persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ )/metabisulfito de sodio ( $Na_2S_2O_5$ ).

### **Particulares.**

- a. Determinar la influencia de la temperatura en el injerto del monómero sintético en el polisacárido presente en la semilla de tamarindo.
- b. Caracterizar el copolímero sintetizado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia de infrarrojo (IR), para evaluar el par redox: persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ )/metabisulfito de sodio ( $Na_2S_2O_5$ ), como sistema iniciador en la síntesis del copolímero.

**Hipótesis.**

El injerto de acrilato de etilo en el polisacárido presente en la semilla de tamarindo se puede obtener en presencia de iniciadores térmicos/disociativos, por lo que es posible obtener un copolímero a partir de una reacción vía radicales libres en medio acuoso con un sistema redox como iniciador.

## **1. Introducción.**

Cada año se producen más de 400 millones de toneladas de plástico a nivel mundial y solo el 9% es reciclado. Se espera que la producción y el consumo de materiales poliméricos vayan en aumento en tanto que en países en desarrollo no se implementen medidas para contrarrestarlo. Actualmente, alrededor del 80% de todos los materiales poliméricos son producidos por la industria petroquímica. Es decir, se producen a partir de recursos fósiles (no renovables). Junto con el aumento del uso de plásticos, la carga sobre el medio ambiente también va en aumento. Además de los impactos ambientales por la producción de polímeros (plásticos) hay una tendencia creciente de desperdicios, generada cuando los usuarios desechan productos que ya no les son necesarios. Los residuos han sido un problema grave durante muchos años debido al consumo masivo de productos con una vida útil corta. Los tiraderos representan potenciales impactos negativos al ambiente (filtración de lixiviados en el agua subterránea, olores, destrucción de flora y fauna, cambios locales en el medio ambiente, contaminación de suelos, etc.) y también requieren de mucho espacio. Los residuos plásticos de una u otra manera impactan al medio ambiente, y, por supuesto, representan un peligro potencial. La reutilización y reciclaje de estos materiales son dos de las opciones para reducir la cantidad de residuos en tiraderos así como las cargas ambientales. En los últimos años se ha puesto la atención hacia estas posibilidades, lo que ha difundido y generado una cultura de conciencia hacia el medio ambiente, aunque hasta el momento estos esfuerzos no han sido los suficientes como para erradicar el problema. Otra posibilidad que ha generado especial interés es la investigación y desarrollo de polímeros que sean biodegradables o que estén hechos a partir de recursos renovables; los cuales prometen una mayor sostenibilidad de los plásticos en el futuro. [4, 5]

En el presente trabajo se estudia el injerto en polisacáridos; en particular, en xiloglucano, que es el polisacárido presente en el endospermo de la semilla de tamarindo y es un desperdicio en procesos donde se usa como materia prima el tamarindo.

El injerto en polisacáridos se emplea principalmente para mejorar sus propiedades (hidrofílicas o hidrofóbicas, resistencia mecánica, la resistencia al calor o a la abrasión, etc.) y contrarrestar su susceptibilidad a la degradación. Los principales polisacáridos que se han injertado son: la celulosa, el almidón y la quitina, y entre los monómeros sintéticos más comunes que se han usado son: acrilamida, N-tertbutilacrilamida, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilamida. El injerto en polisacáridos se ha logrado mediante la generación de sitios activos en la cadena principal por agentes químicos, que pueden ser combinaciones de iniciadores, sistemas redox, o mediante radiación electromagnética, como pueden ser radiación  $\gamma$ , UV o microondas. Estos injertos se han realizado en solución, en suspensión y, en algunos casos, en fase sólida. [1]

En México, la semilla de tamarindo es, en su gran mayoría, considerada como desecho. En 2017 se tuvo una producción de tamarindo aproximada de 39 000 Ton. Jalisco, Guerrero y Colima fueron los principales productores con más de la mitad de la producción anual [12]. Este material tiene múltiples aplicaciones que van desde el ámbito alimenticio hasta el medicinal; sin embargo, las películas hechas a partir solo de la semilla de tamarindo tienen propiedades de baja resistencia, debido a la estructura entrecruzada de los polisacáridos de la semilla. Por lo antes mencionado, este material de desecho presenta un potencial para emplearse en la síntesis de un biomaterial modificado.

## 2. Antecedentes.

### 2.1. Polímeros.

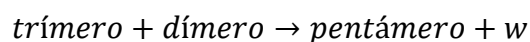
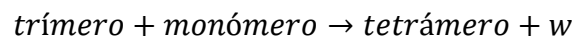
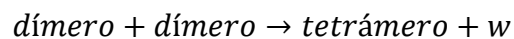
Los polímeros son grandes moléculas constituidas por muchas unidades repetitivas (eslabones) que forman cadenas muy largas o también redes; generalmente están involucradas uniones covalentes entre los átomos de las estructuras poliméricas. La palabra polímero deriva del griego (πολύ) poli = muchos; (μέρος) meros = parte [13]. Los monómeros son pequeñas moléculas (de bajo peso molecular) capaces de reaccionar consigo mismas o con otras sustancias para formar un polímero. Los polímeros pueden agruparse de acuerdo a su origen en:

- a. *Sintéticos (orgánicos e inorgánicos)*: polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo, etc.
- b. *Naturales (biopolímeros)*: polisacáridos, proteínas, ácidos nucleicos, etc.

### 2.2. Procesos de polimerización.

Se puede dividir en dos grandes grupos la obtención de los polímeros, conocidos como polimerización por condensación y por adición en términos más precisos: polimerización por etapas (o pasos) y de adición en cadena, los cuales son [11]:

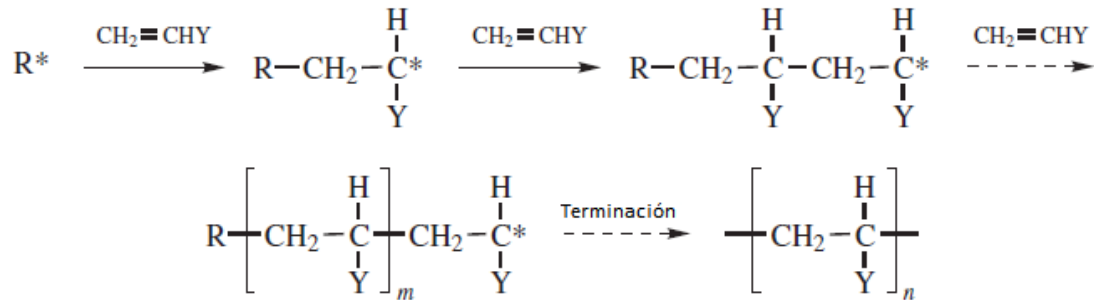
- a. *Polimerización por etapas (o pasos)*: esta reacción tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales para producir una molécula mayor, con la posible eliminación de una molécula pequeña como agua ( $w$ ). La reacción continúa hasta que casi la totalidad de uno de los reactivos haya sido utilizada.



... .. etc.

$w = \text{generalmente } H_2O$

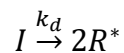
- b. *Polimerización de adición (en cadena)*: un iniciador es utilizado para generar especies iniciadoras con centros reactivos, los cuales pueden ser radicales libres, cationes o aniones. La polimerización ocurre por la propagación de los centros reactivos y por las sucesivas adiciones de grandes números de moléculas de monómero a una cadena reaccionante.



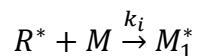
### 2.3. Polimerización por radicales libres.

Las reacciones de polimerización por adición, son reacciones simultáneas en cadena mediante radicales libres, la cual consta de tres etapas [11]:

- a. *Iniciación*: la cual consiste en dos reacciones secuenciales. La primera es la generación de radicales libres ( $R^*$ ), que pueden ser generados mediante diferentes tipos de reacciones. Por ejemplo, la descomposición homolítica de un compuesto iniciador (I).



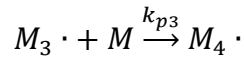
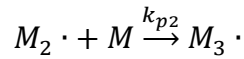
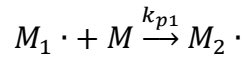
La segunda es la adición del radical libre a una molécula de monómero (M), para producir el radical polimérico de tamaño 1.



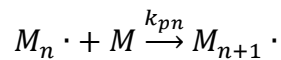
Donde  $k_d$  y  $k_i$  son las constantes de descomposición e iniciación, respectivamente.



- b. *Propagación*: la cual consiste en la adición sucesiva del monómero. Cada adición transforma al radical en otro de mayor tamaño por una unidad.

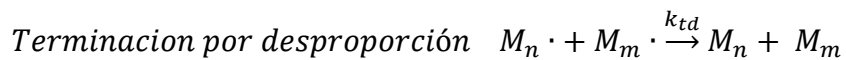
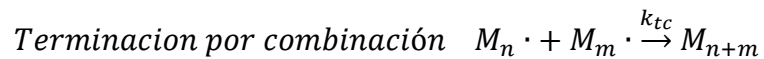


.....



Donde  $k_{pi}$  es la constante de rapidez de reacción del radical de tamaño  $i$ .

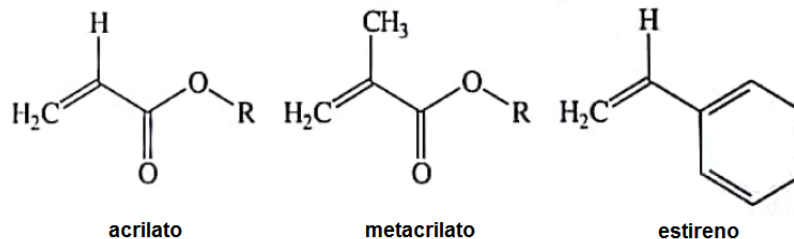
- c. *Terminación*: existen varias formas de terminación del crecimiento de las cadenas, pero la forma más común es cuando se encuentran dos radicales poliméricos, la cual puede seguir dos caminos:



Donde  $k_{tc}$  es la constante de rapidez de reacción terminada por combinación y  $k_{td}$  es la constante de rapidez de reacción terminada por desproporción.

## 2.4. Polímeros acrílicos.

Entre los polímeros acrílicos se encuentran incluidos los ésteres alquílicos, monómeros de ácidos acrílicos y ácidos metacrílicos; aunque también están incluidos polímeros constituidos por ácidos acrílicos y derivados, como sus amidas, nitrilos y aldehídos.



R = H (ácido acrílico o metacrílico)

R = metil, etil, butil, hidroxietil, dimetilaminoetil, etc.

En conjunto, las composiciones acrílicas y vinil-acrílicas representan casi el 30% de los polímeros en látex sintéticos comerciales. La capacidad de estos monómeros de polimerizarse entre sí, y con una amplia gama de monómeros conduce a una enorme cantidad de materiales con composiciones y propiedades físicas diversas, tales como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) la cual se encuentra, en la mayoría de los polímeros, en el rango de  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Tabla 1), además de presentar diferentes características de solubilidad en los polímeros resultantes; la  $T_g$  suele ser el primer factor por el cual estos monómeros son considerados para su uso. El control de la  $T_g$  se logra gracias a copolimerizaciones con la combinación de monómeros con alta, media y baja  $T_g$ . Un elemento particular de valor es la viabilidad de incorporar un amplio rango de grupos funcionales en la cadena polimérica vía éster, amida, etc. Los polímeros acrílicos son derivados del ácido acrílico o metacrílico; existe una gran variedad de esquemas para iniciar la polimerización. Los grupos funcionales pueden proveer sitios para entrecruzamiento, adhesión, compatibilidad con otros polímeros, reacciones de post-polimerización, actividad bioquímica, etc. La selección específica del monómero se debe dar con base en el bajo costo y las propiedades buscadas en el material a desarrollar [2].

Tabla 1. Propiedades de homopolímeros acrílicos [2].

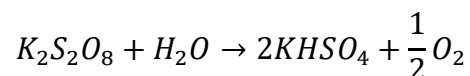
Monómero	Tg/°C (homopolímero)	Resistencia a:			
		Aceite	Agua	Radiación solar	Álcali
Acrilato de metilo	8	✓	✓	X	✓
Acrilato de etilo	-22	✓	✓	✓	✓
Acrilato de n-Butilo	-54	✓	✓	✓	✓
Acrilato de i-Butilo	-43	✓	✓	X	✓
Acrilato de 2-Etilhexilo	-85	✓	✓	✓	✓
Metacrilato de metilo	105	✓	✓	✓	✓
Metacrilato de etilo	65	X	X	X	✓
Metacrilato de n-Butilo	20	✓	✓	✓	✓
Metacrilato de i-Butilo	48	✓	✓	✓	✓
Estireno	100	✓	✓	✓	✓
Acilonitrilo	100	✓	✓	✓	✓
Acetato de vinilo	29	✓	✓	X	✓

✓ = presenta x = no presenta

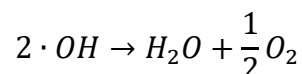
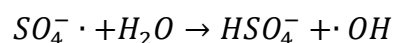
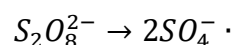
## 2.5. Sistemas iniciadores.

En polimerizaciones en fase acuosa se involucran sustancias iniciadoras para generar centros reactivos (radicales) de propagación, las cuales reaccionan con moléculas de monómero disueltas en agua u oligómeros con centros de propagación, que se encuentran en fase acuosa. Convencionalmente, los sistemas iniciadores que involucran esas sustancias, usados con mayor frecuencia, se subdividen en dos clases [3]:

- a. *Iniciadores disociativos*: como su nombre lo indica, funcionan por la simple disociación de una molécula o ion en dos especies radicales. Con esas especies toma lugar la iniciación mediante centros reactivos; por ejemplo (descomposición del persulfato):

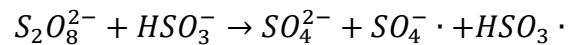


El proceso se puede llevar a cabo de acuerdo al siguiente mecanismo:



Estas reacciones se pueden llevar en medio básico, neutro o soluciones ácidas diluidas. El pH tiene un efecto en la descomposición de la especie presente; existen, además, diversos aditivos que tienen un efecto en la descomposición de estos iniciadores.

- b. *Iniciadores redox*: son sistemas que comprenden dos o más sustancias, que con sus interacciones mutuas generan radicales libres, para dar inicio a la polimerización. Como su nombre lo indica, se lleva a cabo una reacción entre un agente reductor y un agente oxidante. En esencia, la polimerización se lleva a cabo simultáneamente y como consecuencia de la reacción de oxidación-reducción entre el sistema compuesto por los iniciadores presentes, generalmente se llevan a bajas temperaturas o con pequeñas concentraciones de iniciadores; por ejemplo (sistema persulfato-bisulfito):



## 2.6. Polisacáridos.

Los polisacáridos son estructuras poliméricas de carbohidratos formadas por unidades repetitivas (monosacáridos) (*Figura 1*), unidas por enlaces glicosídicos (*Figura 2*) y que pueden contener varios grados de ramificación. Tienen como fórmula general  $C_x(H_2O)_y$  y están compuestos usualmente por entre 200 y 2500 unidades: proveen de propiedades mecánicas a las plantas. Los polisacáridos pueden ser usados en forma de fibras, películas, adhesivos, hidrogeles, agentes para la liberación controlada de fármacos, emulsificantes, etc. Los polisacáridos son una base muy importante de biomateriales, ya que no son tóxicos, son biodegradables y son materiales renovables.

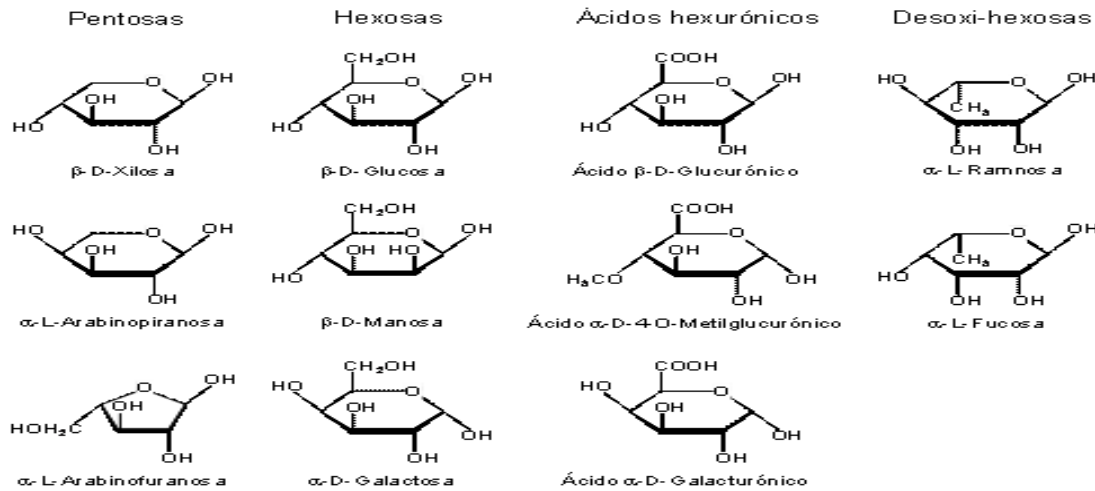


Figura 1. Algunos monosacáridos componentes de los polisacáridos.

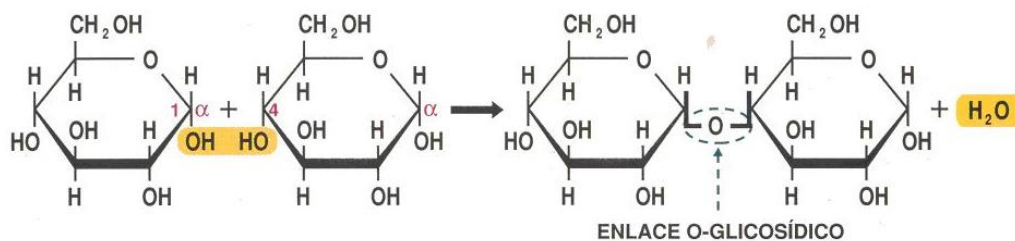

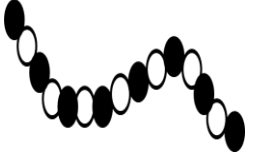
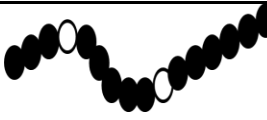
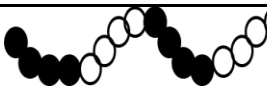
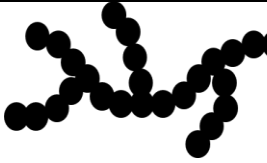


Figura 2. Enlace glicosídico.

Tienen una jerarquía estructural:

- a. *Estructura primaria*: Esta se refiere a la composición de monosacáridos, que pueden ser de dos tipos; hexosas (6 carbonos) o pentosas (5 carbonos) y que a la vez pueden presentarse en dos formas enantioméricas (D y L). En función de su estructura química se clasifican como aldosas (con un grupo carbonilo en el extremo de la molécula) o cetosas (con un grupo carbonilo cetónico en el interior de la molécula).
- b. *Estructura secundaria*: Se basa en al acomodo local de oligosacáridos en la cadena principal del polisacárido (*Tabla 2*).

Tabla 2. Estructura secundaria de los polisacáridos.

Arreglo	Imagen
Lineal	
Alternada	
Interrumpido	
En Bloque	
Ramificada	

- c. *Estructura terciaria*: Indica la conformación de la cadena de polisacárido. Ya que un factor que influye en la estructura de un polisacárido es el grado de libertad rotacional en el enlace glicosídico.
- d. *Estructura cuaternaria*: Es la estructura que se forma por un entrecruzamiento complejo entre cadenas o por la unión de otra macromolécula. En este caso se habla de estructura cuaternaria para describir arreglos supermoleculares, como en el caso del almidón o estructuras conjugadas con péptidos y proteínas.

## 2.7. Xiloglucano.

El xiloglucano es un heteropolisacárido de la familia de las hemicelulosas que tiene en su estructura un esqueleto celulósico de unidades de D-glucosa (*Figura 3*), unidas entre sí con enlaces  $\beta$ -(1→4), con ramificaciones  $\alpha$ -(1→6) de unidades de D-xilosa, los cuales a su vez pueden presentar sustituciones  $\beta$ -(1→2) de unidades de D-galactosa [7]. En estado natural, los xiloglucanos funcionan como

almacenes de carbohidratos en semillas, así como agentes entrecruzantes de microfibrillas de celulosa en las paredes celulares primarias.

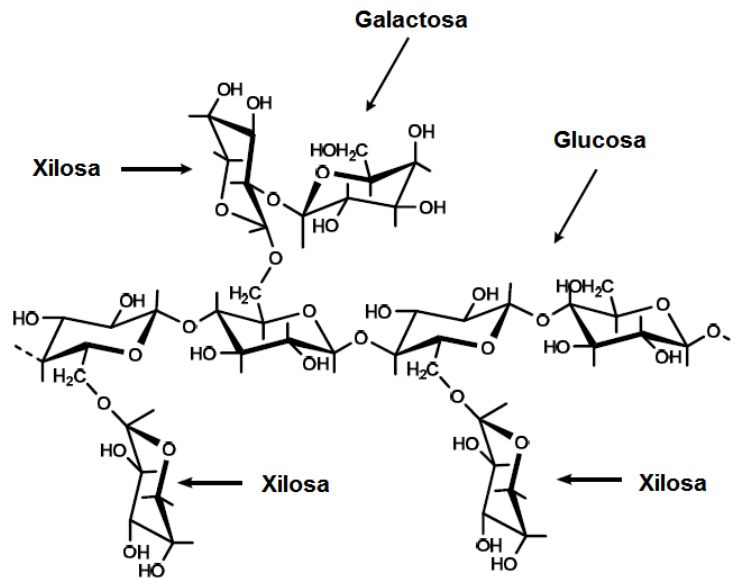


Figura 3. Estructura general del xiloglucano.

El xiloglucano se comporta como cadenas retorcidas flexibles o semiflexibles, lo que forma soluciones viscosas a altas concentraciones. Debido a la conformación retorcida que forma la cadena principal de glucosas, así como la protección de sus regiones hidrófobas ocasionadas por el plegamiento de los grupos pendientes de galactosa, se desfavorece la agregación intermolecular. Este polisacárido forma soluciones uniformes en agua caliente, mientras se encuentre en agitación. El xiloglucano tiene una alta capacidad de retención de agua, así como una alta estabilidad al calor, a los ácidos y al esfuerzo cortante. Forma soluciones líquidas no Newtonianas y su viscosidad se reduce con el incremento de la temperatura; aunque en soluciones acuosas a bajas concentraciones (menor a 0.5% en masa) puede mostrar un comportamiento Newtoniano [17]. Debido a las propiedades reológicas de los xiloglucanos, estos se han usado como espesantes, estabilizantes y agentes de gelado en la industria alimenticia [18]. También se ha estudiado como agente para la liberación de fármacos. En la industria del papel se

han empleado para reemplazar el almidón en aplicaciones adhesivas y; en su fabricación, se agregan a la pulpa para reducir la fricción de las fibras y; en consecuencia, facilitar la formación de las hojas. En la industria textil es útil en el proceso de impresión. También se han hecho estudios para su uso en diferentes aplicaciones farmacológicas por su actividad antimutagénica, su actividad antiviral, como mucoadhesivo y como suplemento alimenticio [17].

## 2.8. Semilla de tamarindo.

El tamarindo (*Tamarindus indica* L) es un árbol caducifolio, de 20 a 30 m de altura, el fruto es una vaina oblonga o linear, algo comprimida lateralmente y comúnmente curvada; con una capa externa (epicarpio) pardo delgada, seca y escamosa (se quiebra irregularmente al secarse); una capa mediana (mesocarpio) pulposa combinada con fibras y una capa coriácea interna (endocarpio) septada entre las semillas (*Figura 4*), de 5 a 15 cm de largo por 2 a 3.5 cm de ancho y 1.5 cm de espesor, la cual contiene de 1 a 12 semillas. Los frutos persisten en el árbol por varios meses. Las semillas son ovaladas, comprimidas lateralmente, lisas, con la testa café lustrosa, de 1 cm de largo y unidas entre sí, carecen de endospermo como reserva nutritiva, presentan un par de cotiledones gruesos y la radícula es pequeña y recta.

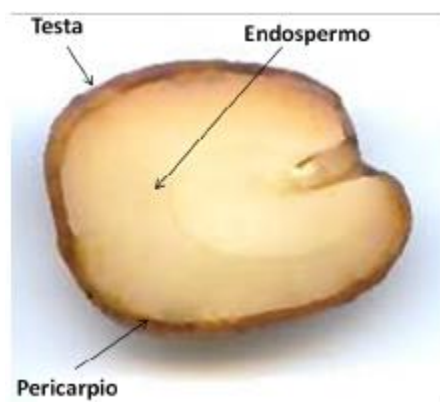


Figura 4. Representación de las partes de la semilla de tamarindo.



El tamarindo es originario del continente Africano y fue introducido al Continente Americano por los españoles. Se explota principalmente en regiones de clima cálido semiárido, donde la producción de fruta es adecuada. También se cultiva en zonas con clima cálido húmedo, en las cuales se obtienen frutos de menor calidad por las condiciones de alta humedad relativa. Los países productores más importantes son: la India, México, Brasil, Belice, Guatemala, Costa Rica y otros países de América Central, Suramérica, Asia y África (Tabla 3). En la república Mexicana se cultiva principalmente en los estados de Colima, Guerrero, Oaxaca, Michoacán, Chiapas, Jalisco y Veracruz. El estado de Colima es el principal productor de tamarindo en México, con un 33% de la superficie nacional cultivada y una producción cercana a las 12 mil toneladas [12].

Tabla 3. Producción de tamarindo a nivel mundial (SAGARPA 2017).

<b>País</b>	<b>Toneladas anuales</b>
<b>India</b>	300,000
<b>Costa Rica</b>	220,000
<b>Tailandia</b>	150,000
<b>México</b>	39,000

La composición de la semilla de tamarindo determinada mediante análisis bromatológicos muestra que la mayor parte es carbohidrato (Tabla 4) [9].

Tabla 4. Composición del endospermo de la semilla de tamarindo.

<b>Constituyentes</b>	<b>%</b>
<b>Carbohidratos</b>	61.5-72.2
<b>Cenizas</b>	2.4-4.2
<b>Fibra cruda</b>	2.5-8.2
<b>Grasas</b>	3.9-8.0
<b>Humedad</b>	11.4-22.7
<b>Proteína</b>	15.0-20.9

La semilla de tamarindo está formada de diferentes tipos de proteínas: 1.1% de prolamina, 8.5% de albumina y 5.65% de gluteína. El xiloglucano presente en la semilla de tamarindo es llamado goma de tamarindo y es utilizado como aditivo en comida procesada para mejora de viscosidad y textura [14].

## **2.9. Injerto en polisacáridos.**

El uso de polisacáridos y sus derivados representa un amplio campo de investigación para sus uso en al área farmacéutica y biomédica. La combinación de polímeros sintéticos con polímeros naturales ha resultado de gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en el campo de la liberación de fármacos, como agentes para el incremento de viscosidad y como agentes floculantes para el tratamiento de aguas. Los principales monómeros que se han injertado a polisacáridos son los vinílicos. Se ha realizado por la generación de sitios activos mediante radicales libres, mediante iniciación química o radiación electromagnética.

Los grupos hidroxilo presentes en los polisacáridos naturalmente proveen sitios reactivos para su posible modificación, para generar nuevos materiales con posibles aplicaciones industriales [1].

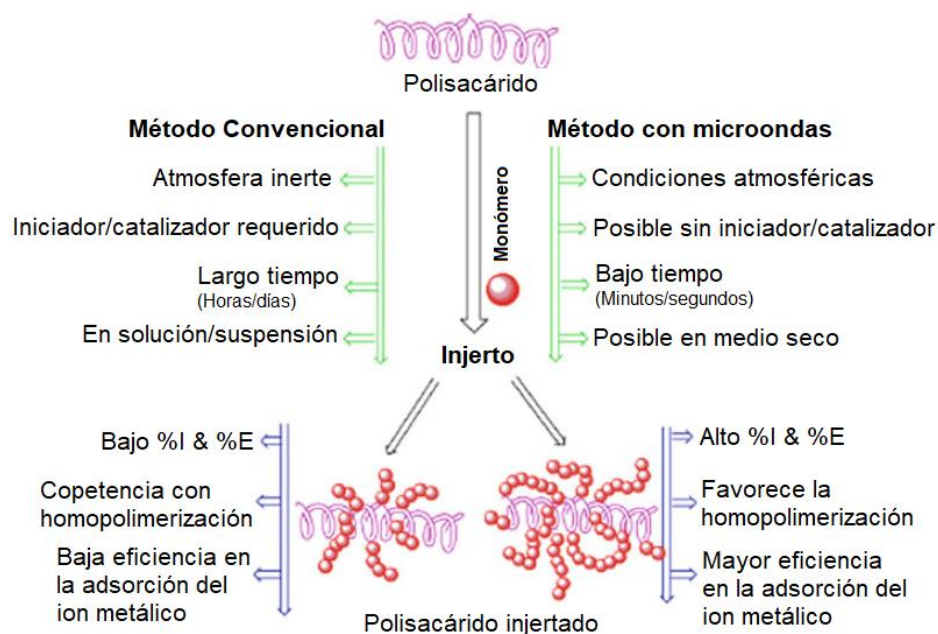


Figura 5. Comparación entre radiación por microondas y el método convencional del injerto de polisacáridos [1].

### 3. Estado del arte.

El polisacárido contenido en la semilla de tamarindo ha sido utilizado como base para la síntesis de nuevos materiales, y se obtienen copolímeros con monómeros, iniciadores y condiciones de reacción distintas. Esto permite generar una variedad de compuestos con diversas aplicaciones. Generalmente, como método de reacción, es utilizado el de la polimerización por radicales libres en sistema acuoso, por el cual se obtiene el injerto del monómero sintético a las cadenas del polisacárido.

Se ha utilizado como monómero sintético: acrilamida (A. Mishra, M. Bajpai, S. Pal, Et. Al.) el copolímero obtenido fue mediante el par redox: ion cerio/ácido nítrico, como sistema iniciador; el material resultante tiene una aplicación como floculante

para la remoción de colorantes en aguas residuales provenientes de la industria textil; este mismo sistema iniciador fue estudiado para optimizar el proceso, en el cual consideraron el efecto de: la concentración del sistema iniciador, la concentración del polisacárido, la concentración del monómero, el tiempo de reacción, así como de la temperatura (P. Goyal, V. Kumar, P. Sharma). Otro monómero utilizado es acrilonitrilo, (A. Mishra, J. H. Clarck, A. Vij, Et. Al.) y como iniciador, el sistema redox: ion cerio/ácido nítrico, burbujeando nitrógeno (gas), y con irradiación de microondas a fin de reducir el tiempo de reacción. Mediante el mismo monómero, pero con un sistema diferente de iniciadores (Persulfato de potasio/ácido ascórbico) se logró un injerto efectivo de acrilonitrilo en el polisacárido presente en la semilla de tamarindo (V. Singh, D. Narayan, T. Malviya, Et. Al.). Al utilizar persulfato de amonio como iniciador e irradiación por microondas también se logró el injerto de acrilonitrilo en el polisacárido presente en la semilla de tamarindo, y mostraron otra vía para el injerto eficiente. El metacrilato de metilo fue utilizado como monómero sintético, con el sistema redox ion cerio/ácido nítrico, como iniciador. El resultado de la síntesis fue un copolímero con potenciales aplicaciones en la industria farmacéutica, por su estabilidad térmica y duración del material (A. Mishra, A. Vij). El injerto de n-Vinil-2-pirrolidona en el polisacárido de la semilla de tamarindo con persulfato de amonio como iniciador e irradiación microondas produjo un polímero mucoadhesivo para su uso en parches bucales (M. Ahuja, S. Kumar, A. Kumar). El copolímero obtenido por el injerto de acrilato de etilo como monómero sintético en el polisacárido presente en la semilla de tamarindo se sintetizó en presencia de: 2-2'-azo-bis-isobutironitrilo, como iniciador, con burbujeo de nitrógeno en la mezcla de reacción. El material obtenido es biodegradable, por lo que puede ser considerado como un material amigable ambientalmente y con un gran potencial como biomaterial (A. del Real, D. Wallander, A. Maciel, Et. Al.).

Para evaluar el injerto del monómero sintético en el polisacárido se utilizaron diferentes técnicas como: espectroscopia de infrarrojo (IR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

Título	Autores	Año de Publicación	Polisacárido	Monómero	Polimerización	Iniciador	Atmósfera	Temperatura de reacción [°C]	Condiciones	Uso
Tamarindus indica mucilage and its acrylamide-grafted copolymer as flocculants for removal of dyes	Anuradha Mishra, Malvika Bajpai, Sunita Pal, Monika Agrawal, Sushant Pandey	2006	Xiloglucano	Acilamida	Radicales libres en medio acuoso	Ion cerio/ácido nítrico (iniciador redox)	-	-	-	Floculante
Synthesis of graft copolymers of xyloglucan and acrylonitrile	Anuradha Mishra, James H. Clark, Annu Vij and Swati Daswal	2007	Xiloglucano	Acilonitrilo	Radicales libres en medio acuoso	Nitrato de cerio y amonio/ácido nítrico	Nitrógeno	60	Irradiación microondas	-
Graft Copolymerization of Acrylamide onto Tamarind Kernel Powder in the Presence of Ceric ion	Puja Goyal, Vineet Kumar, Pradeep Sharma	2008	Xiloglucano	Acilamida	Radicales libres en medio acuoso	Nitrato de cerio y amonio/ácido nítrico	Nitrógeno	30	-	-
Persulfate/Ascorbic Acid Initiated Synthesis of Poly(acrylonitrile)-Grafted Tamarind Seed Gum: A Potential Commercial Gum	Vandana Singh, Devendra Narayan Tripathi, Tulika Malviya, Rashmi Sanghi	2008	Xiloglucano	Acilonitrilo	Radicales libres en medio acuoso	Persulfato de potasio/ácido ascorbico	-	45	-	-
Graft copolymers of xyloglucan and methyl methacrylate	Anuradha Mishra, Annu Vij Malhotra	2011	Xiloglucano	Metacrilato de metilo	Radicales libres en medio acuoso	Nitrato de cerio y amonio/ácido nítrico	Nitrógeno	30	Reacción terminada con hidroquinona	Sistemas de administración de fármacos
Tamarind Seed Polysaccharide-g-Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone): Microwave-Assisted Synthesis, Characterization, and Evaluation as Mucoadhesive Polymer	Munish Ahuja, Sunil Kumar & Ashok Kumar	2013	Xiloglucano	n-vinil-2-pirrolidona	Radicales libres en medio acuoso	Persulfato de amonio	-	-	Irradiación microondas	Polimero mucoadhesivo
MW-assisted synthesis of carboxymethyl tamarind kernelpolysaccharide-g-polyacrylonitrile: Optimization and characterization	Meenkashi, Munish Ahuja, Purnima Verma	2014	Xiloglucano	Acilonitrilo	Radicales libres en medio acuoso	Persulfato de amonio	-	-	Irradiación microondas	-
Graft copolymerization of ethyl acrylate onto tamarind kernelpowder, and evaluation of its biodegradability	Alicia del Real, Daniela Wallander, Alfredo Maciel, Gerardo Cedillo, Herminia Loza	2014	Xiloglucano	Acrilato de etilo	Radicales libres en medio acuoso	2,2'-azo-bis-isobutironitrilo	Nitrógeno	70	-	Película biodegradable

Tabla 5. Resumen del estado del arte.

## 4. Técnicas de caracterización.

### 4.1. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

Es el estudio de la interacción de la luz infrarroja con la materia. La espectroscopia infrarroja es una herramienta usada frecuentemente para el estudio de polímeros; es un método rápido y relativamente simple. Los átomos de una molécula orgánica vibran debido a la energía térmica. Cada molécula tiene un punto de vibración resonante, análogo a la resonancia de las estructuras mecánicas; por lo tanto, la radiación electromagnética que incide en un material es absorbida únicamente en frecuencias correspondientes a las vibraciones moleculares, por lo que si se grafica la intensidad de radiación transmitida contra la frecuencia, se obtienen las bandas de absorción del material (espectro de absorción). La espectroscopia IR permite medir los niveles de energía vibracional de las moléculas.

Los parámetros de las bandas características, medidos en espectroscopia IR son:

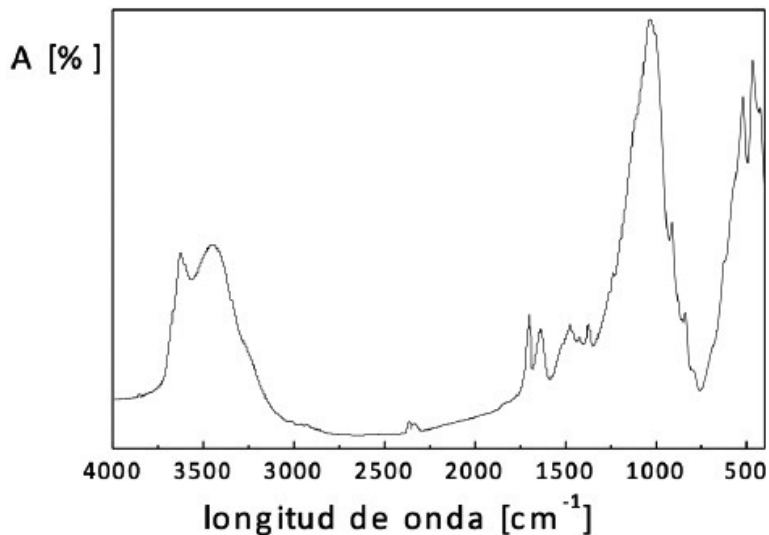
- a. Frecuencia (energía)
- b. Intensidad (carácter polar)
- c. Forma de la banda
- d. Polarización (dirección de transición-momento del sistema molecular)

Dado que cada nivel de energía es diferente para cada molécula (y sus isómeros), el espectro IR se puede considerar como la huella digital de la molécula.

En los espectros IR se emplea el número de onda  $\nu$ , que es el número de ondas por centímetro, la relación entre  $\nu$  y la longitud de onda  $\lambda$ , es:

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda} (\text{mm})$$

La escala de número de onda es directamente proporcional a la energía y frecuencia vibracional de la unidad absorbida, que son las posiciones de las bandas infrarrojas características de algunos grupos funcionales en cadenas poliméricas.



*Figura 6. Esquema general de un espectro FTIR.*

#### **4.2. Análisis termogravimétrico (TGA).**

El análisis termogravimétrico TGA mide y cuantifica la rapidez de cambio de la masa de la muestra en función de la temperatura en una atmósfera controlada. La volatilización, las reacciones químicas y la deshidratación son algunos de los factores que afectan el peso de una muestra. Las mediciones se realizan, primeramente, para determinar la estabilidad térmica y/o oxidativa de los materiales, así como también para conocer su composición. Se puede analizar materiales que exhiben pérdida o aumento de masa, esto por los volátiles, como la humedad.

Los resultados de una medición de análisis termogravimétrico son mostrados usualmente como un termograma, que consiste en una gráfica de la masa o el porcentaje de la masa en función de un intervalo de temperaturas o tiempos definidos.

Esta técnica es particularmente usada para los siguientes tipos de mediciones:

- a. Análisis de la composición de múltiples componentes (o mezclas de materiales)
- b. Estabilidad térmica
- c. Estabilidad oxidativa
- d. Estimación de la vida media
- e. Cinética de la descomposición
- f. Determinación de humedad
- g. Contenido de sustancias volátiles

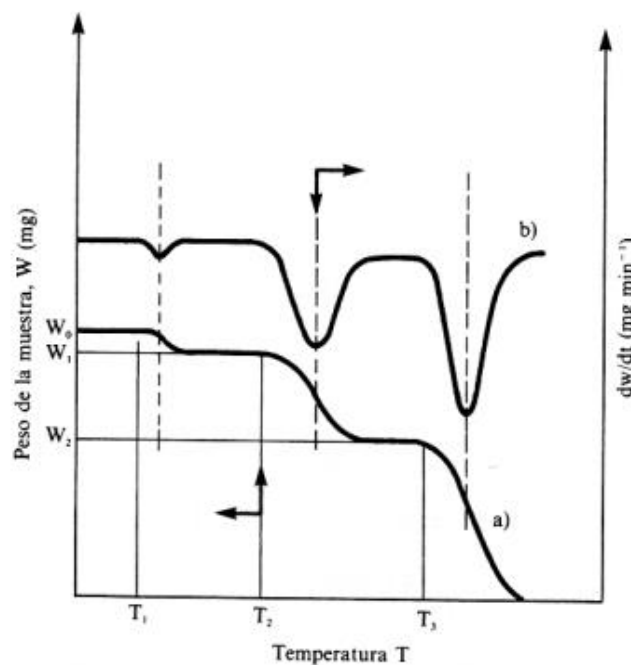


Figura 7. Esquema general de un termograma a) convencional, b) diferencial.

### 4.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido, DSC, determina las transiciones térmicas cualitativamente. La temperatura de fusión, de cristalización, de transición vítrea, de una posible reacción química, las características del comportamiento de degradación e incluso la capacidad específica pueden monitorearse por un análisis por DSC. Esta técnica mide la cantidad de calor requerido para mantener



la temperatura de la muestra en un valor dado por el programa de temperatura. En esta técnica se determina el flujo de calor de la muestra con un termopar externo. La medición se compara con la de un material de referencia que tiene un calor específico conocido. El calor específico de la muestra es determinado al comparar la lectura obtenida, corregida, contra el blanco, a una temperatura constante, con la obtenida a una rapidez de calentamiento o enfriamiento. La distribución de calor es proporcional a la rapidez de calentamiento, al peso de la muestra y a su capacidad calorífica. Hay dos métodos básicos en DSC:

- a. *Flujo de calor*: mide la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) entre la muestra y el material de referencia (el flujo de calor es proporcional al calor absorbido o al que se libera de la muestra, pero es corregido por una rapidez de calentamiento)
- b. *Potencia compensada*: consiste de dos hornos independientemente controlados, en el cual el calor absorbido (proceso endotérmico) y el calor liberado (proceso exotérmico) son compensados por el calentamiento de la muestra y la referencia, respectivamente.

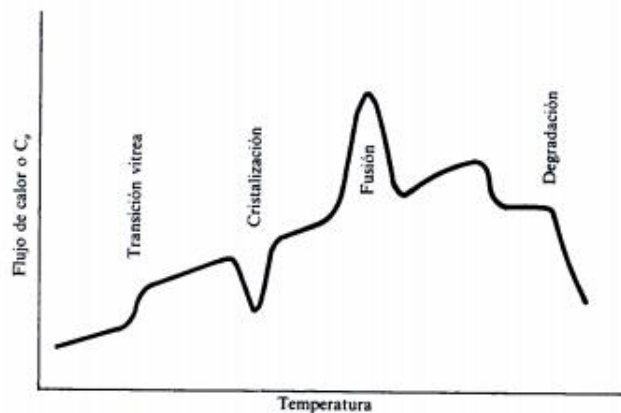


Figura. Esquema general de un DCS.

#### 4.4. Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas son referidas a la respuesta de un cuerpo cuando es sometido a una fuerza externa, la cual genera relaciones de tipo tensorial con la deformación que sufre el material. Usualmente, el procedimiento consta de colocar una muestra pequeña de un material en máquinas de ensayo, aplicar cargas y luego medir las deformaciones resultantes, como cambio de longitud. De los diferentes tipos de ensayos existentes; el más empleado es el ensayo de tracción en una dimensión, donde un material se somete a una rapidez de deformación constante, y se mide la fuerza necesaria para cada deformación. La prueba continúa hasta que el material se fractura. La curva obtenida a partir de este ensayo muestra en el eje de las abscisas la deformación del material y en el eje de las ordenadas la tensión requerida (figura 8).

La tensión ( $\sigma$ ) es definida como la fuerza aplicada (F) dividida por el área transversal a la deformación (A)

$$\sigma = F/A(t)$$

Generalmente se trabaja con la deformación nominal ( $\epsilon$ )

$$\epsilon = l - \frac{l_0}{l_0} = \Delta l/l_0$$

Donde  $l_0$  se refiere al largo inicial de la muestra, mientras que  $l$  se refiere a la longitud final de la muestra.

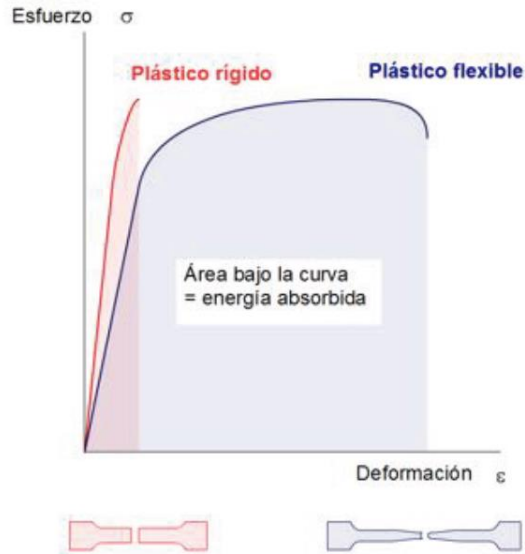


Figura 8. Esquema general de una curva esfuerzo/deformación.

## 5. Desarrollo experimental.

### 5.1. Materiales.

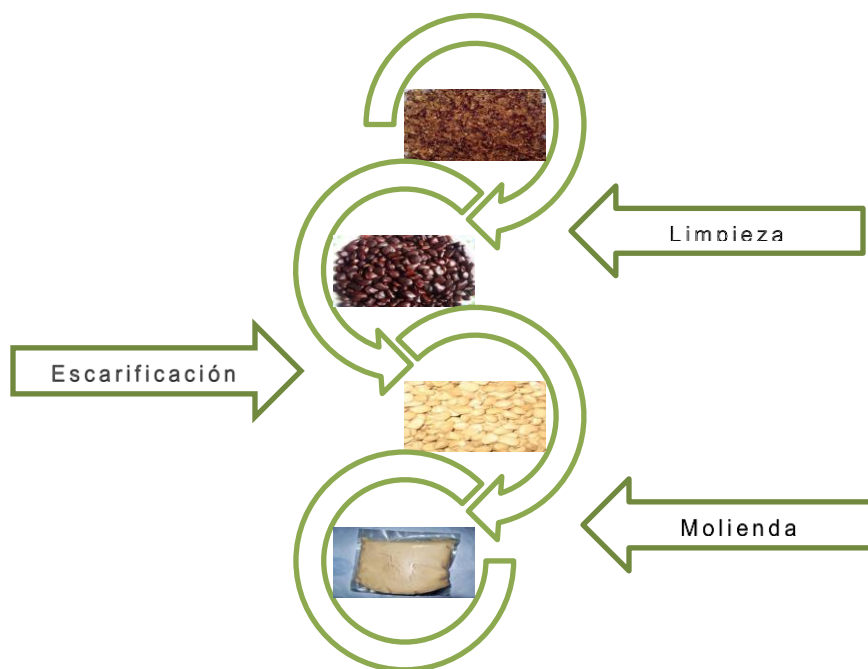
El monómero sintético utilizado fue acrilato de etilo (AE) ( $C_5H_8O_2$ ) al 99%, del proveedor Sigma-Aldrich. Contiene de 10 a 20 ppm de monometil éter hidroquinona (MEHQ) como inhibidor; el par redox utilizado como iniciador fue persulfato de potasio (PK) ( $K_2S_2O_8$ ) grado reactivo al 99% y metabisulfito de sodio (MBSS) ( $Na_2S_2O_5$ ) grado reactivo al 99%, ambos del proveedor Sigma-Aldrich; los sólidos granulares de semilla de tamarindo (SGST) retenidos en tamiz 120 (125  $\mu m$ ) utilizados fueron obtenidos en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM.

### 5.2. Obtención de sólidos granulares de la semilla de tamarindo (SGST).

Se llevó a cabo la búsqueda de empresas cuya materia prima fuera el tamarindo, para posteriormente recolectar la semilla de tamarindo, ya que en su proceso de producción es un desecho. Después de la recolección, se llevó a cabo la limpieza de la semilla, ya que al recolectarse contenía no solo la semilla, si no que

contenía impurezas como cascarilla, fibra y residuos de pulpa. Esta limpieza se llevó a cabo con una criba cilíndrica rotatoria (diseñada para el proyecto presente). Una vez limpiada la semilla de desperdicios no deseados, se llevó a cabo la escarificación de la semilla. Primero mediante el tratamiento térmico (secado) de la semilla a fin de retirar la testa haciéndola quebradiza. Posteriormente, con un equipo diseñado para este proyecto (basado en un molino de martillos), se realizó la remoción de la testa.

Una vez que la semilla quedó sin la testa, la molienda y tamizado de los SGST se realizaron con equipo de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, con la dirección de la Dra. Elsa Gutiérrez Cortez. Primero se utilizó un molino de martillos Pulvex 200 y, posteriormente, un molino de cuchillas Thomas-Wiley, para obtener un tamaño menor de partícula. Los sólidos obtenidos que se utilizaron para la síntesis fueron los retenidos en tamiz 120 (125  $\mu\text{m}$ ).



*Figura 9. Etapas del proceso de obtención de los SGST.*

### 5.3. Monómero libre de inhibidor.

Se eliminó, por destilación, el monometil éter hidroquinona (MEHQ) del acrilato de etilo, ya que este compuesto se encuentra presente en la solución (10 a 20 ppm) proveniente del proveedor de materia prima, este compuesto inhibe la polimerización del monómero acrílico (*Figura 10*).



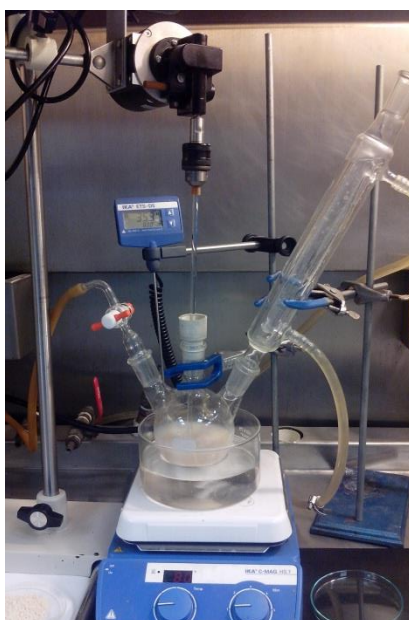
*Figura 10. Equipo montado para el proceso de eliminación del inhibidor.*

### 5.4. Síntesis del copolímero considerado biodegradable.

Se realizó la síntesis del copolímero considerado biodegradable entre el acrilato de etilo como monómero sintético y los SGST como polímero natural, en presencia del par redox: persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ )/metabisulfito de sodio ( $Na_2S_2O_5$ ), como sistema iniciador. Todas las reacciones se llevaron a cabo en solución acuosa, en un reactor de tres vías, con agitación constante y bajo atmósfera de nitrógeno. El calor suministrado se llevó a través de un baño de aceite con agitación constante, en una parrilla de calentamiento, con la cual se pudo mantener una temperatura constante para cada reacción. Se acopló al sistema de

reacción un dispositivo de condensación para contrarrestar la volatilidad del monómero (*Figura 11*).

Se llevaron a cabo polimerizaciones a diferentes temperaturas dada 10 °C en el rango de 30 a 90°C. Se mantuvo constante la relación entre el monómero sintético y el polímero natural (acrilato de etilo:SGST). También se mantuvo constante la relación entre los reactivos y el sistema de iniciadores (persulfato de potasio/metabisulfito de sodio), así como la propia relación en el sistema iniciador (persulfato de potasio:metabisulfito de sodio).



*Figura 11. Equipo montado para la síntesis del copolímero considerado biodegradable.*

El barrido de temperaturas de reacción fue con incremento de 10°C. De esta forma, las reacciones de polimerización se llevaron a cabo a 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 90°C. La proporción en peso usada entre el monómero y los SGST fue de 50:50, entre los productos (AE:SGST) y el sistema iniciador de 100:1. Con respecto al monómero acrílico y la proporción del par redox (PK:MBSS) 1:1. Todas las proporciones fueron mantenidas constantes para cada reacción de polimerización a diferente temperatura.

## 5.5. Metodología.

- a. Se pesaron y disolvieron los SGST en un vaso de precipitados, donde se usaron 20 ml de agua destilada por cada gramo de SGST. La mezcla se agitó hasta que los grumos se dispersaron.
- b. En otro vaso de precipitados se disolvieron por separado: 4 ml de agua destilada por cada 0.1 g de PK, y 2 ml de agua destilada por cada 0.1 g de MBSS.
- c. Se colocó la disolución de SGST, preparada anteriormente, en un reactor de tres bocas de 500 ml. Se dejó un tiempo de 15 minutos para que la disolución alcanzara la temperatura requerida, con agitación constante y bajo atmósfera de nitrógeno.
- d. En una probeta graduada se midió la cantidad determinada de acrilato de etilo y se agregó a la disolución contenida en el reactor (*Tabla 6*).
- e. Se agregaron las disoluciones de los iniciadores para comenzar la reacción.
- f. Se dejó la reacción por 4 horas, con la agitación, a la temperatura preestablecida y en atmósfera de nitrógeno.
- g. Transcurrido el tiempo de reacción se retiró el polímero del reactor, y, para retirar la mayor cantidad de agua del polímero, se lavó con acetona, ya que el polímero sintetizado es insoluble en acetona (lo cual facilita su posterior separación mediante una decantación), el polímero obtenido fue resguardado en viales para su almacenaje para pruebas posteriores.
- h. Este mismo procedimiento se repitió para cada polimerización planteada.

*Tabla 6. Cantidades utilizadas en la síntesis del copolímero.*

<b>AE (g)</b>	<b>SGST (g)</b>	<b>PK/MBSS (g)</b>
<b>5</b>	<b>5</b>	<b>0.05/0.05</b>

## **6. Análisis y discusión de resultados.**

### **6.1. Efecto de la temperatura.**

Para determinar la influencia de la temperatura en la cantidad de injerto del monómero sintético en el polisacárido presente en los SGST, se realizó un barrido de temperaturas cada 10°C, a las temperaturas de reacción de entre 30 y 90°C, mencionadas anteriormente. La proporción en peso usada entre el monómero y los SGST a lo largo de este trabajo fue de 50:50; entre los productos (AE:SGST), mientras que la proporción del sistema iniciador fue de 100:1, con respecto al monómero acrílico. La proporción del par redox (PK:MBSS) fue de 1:1; todas las proporciones se mantuvieron constantes para cada reacción de polimerización a cada temperatura de reacción usada.

### **6.2. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).**

La espectroscopia por infrarrojo se llevó a cabo por ATR (Attenuated total reflectance) en un Espectrómetro Thermo Scientific, Nicolet IS5, con accesorios ID5 para mediciones por ATR. Cada espectro se tomó como el promedio de 40 barridos y con un tamaño de paso de  $0.964\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras que se analizaron por esta técnica, corresponden a las tomadas para cada reacción en función de la temperatura. Para la determinación de la estructura molecular, tanto de los SGST como del poli(acrilato de etilo), y para corroborar estudios realizados en trabajos anteriores (Wallander, 2012), así como para confirmar el injerto del monómero sintético (acrilato de etilo) en el polisacárido presente en la semilla de tamarindo, se llevó a cabo la espectroscopia por infrarrojo FTIR.

Sólidos granulares de la semilla de tamarindo.

El polisacárido presente en la semilla de tamarindo consiste en D-glucosa, D-xilosa y D-galactosa, en una proporción de 3:2:1 y posee una naturaleza amorfa. Los SGST también contienen otros polímeros como las proteínas, de las cuales se logró observar sus grupos funcionales por infrarrojo. El espectro FTIR-ATR de los SGST (*Figura 12*) muestra la presencia de los grupos correspondientes a las



proteínas (amidas) –NH se observaron en los números de onda 3355 y 1541  $\text{cm}^{-1}$  y grupos pertenecientes al polisacárido presente en la semilla de tamarindo (xiloglucano), con grupos C-O-C asociados a las unidades glucopiranosil y xilopiranosil, con longitud de onda de 1151  $\text{cm}^{-1}$ . También es posible identificar los enlaces glucosídicos que se presentan a los 947  $\text{cm}^{-1}$  (Tabla 7).

Tabla 7. Principales vibraciones del espectro FTIR-ATR de los SGST.

Grupo funcional	Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de vibración
<b>N-H</b>	3355	Es
<b>O-H</b>	3200-3000	Es
<b>C-H</b>	2930-2800	Es
<b>C=O</b>	1740	E
<b>Humedad en la muestra/C-O de proteínas</b>	1636	E
<b>N-H</b>	1541	Ddp
<b>O-H</b>	1372	Ddp
<b>C-O-C</b>	1151	Eas, Es
<b>C-O</b>	1034	Es
<b>C-O-C/enlaces glucosídicos</b>	947	Es
<b>C-H</b>	895	Ddp
<b>N-H</b>	750-700	Es
<b>O-H</b>	600	Dfp

E = estiramiento, D = deformación, s = simétrico, as = asimétrico, dp = dentro del plano, fp = fuera del plano.

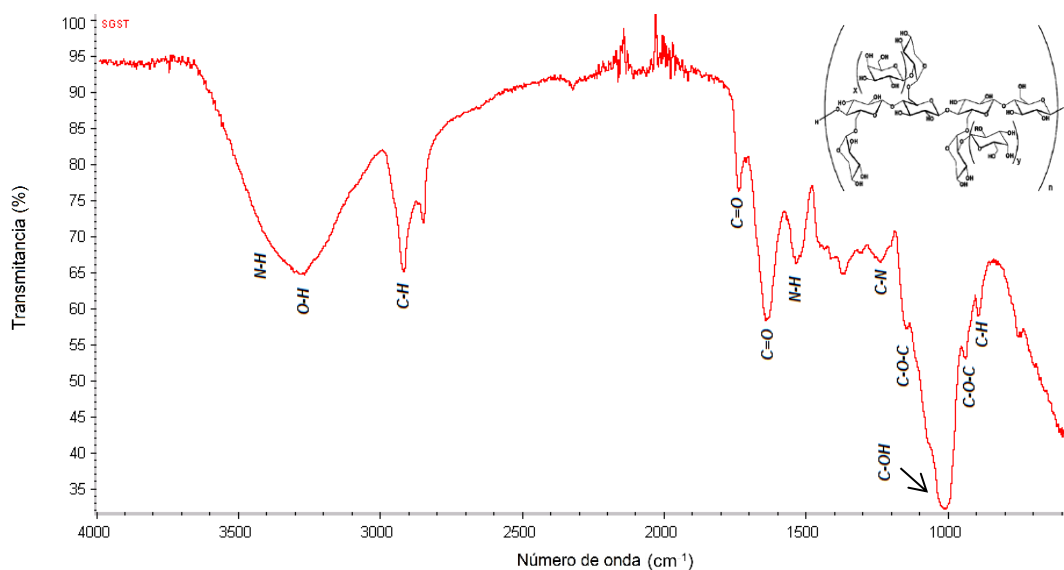


Figura 12. Espectro FTIR-ATR de los SGST.

Poli(acrilato de etilo)

En el espectro mostrado en la *Figura 13* se puede observar la presencia de señales correspondientes a los grupos ésteres, los cuales contiene ramificaciones unidas del poli(acrilato de etilo), cuyas señales de estos grupos funcionales a 1728 cm<sup>-1</sup> del grupo C=O, y a 1258 cm<sup>-1</sup> del grupo R-CO-OR' (*Tabla 8*).

Tabla 8. Principales vibraciones del espectro FTIR-ATR de poli(acrilato de etilo).

Grupo funcional	Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibración
C-H	2800-2900	C-H
C=O	1728	Es, de ésteres saturados
CH <sub>2</sub> modo tijera	1448	Modo tijera
C-CH <sub>3</sub>	1378	Ddp, de ésteres saturados
R-CO-OR'	1258, 1021	Eas, Es, de ésteres saturados
C-O	1156	Eas, de ésteres saturados
C-C	853	Es
C-O	710	Es

E = estiramiento, D = deformación, s = simétrico, as = asimétrico, dp = dentro del plano, fp = fuera del plano

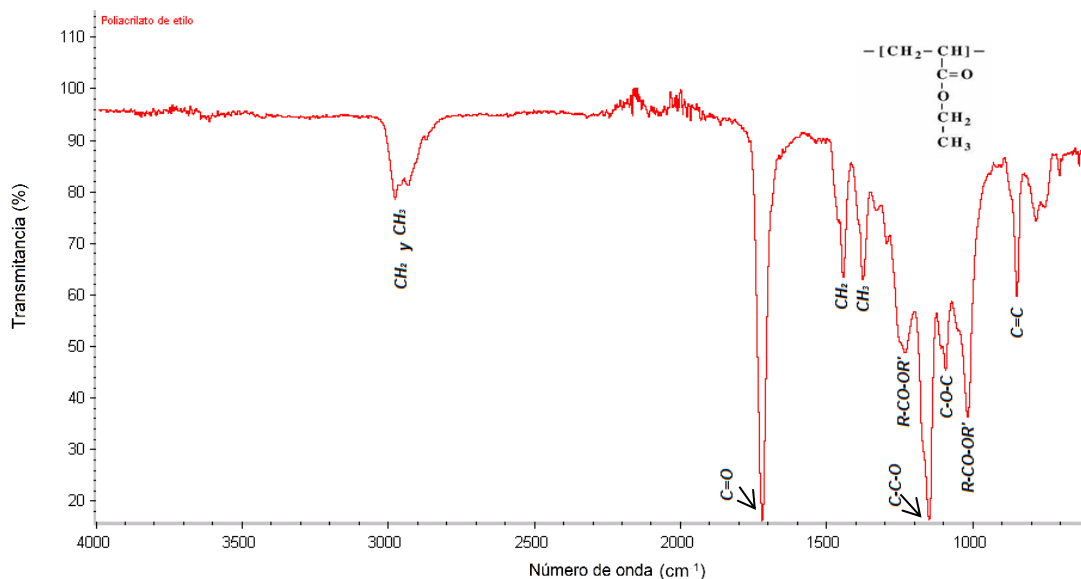


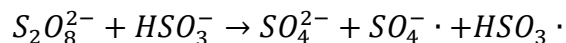
Figura 13. Espectro FTIR-ATR de poli(acrilato de etilo).

### Copolímero

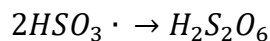
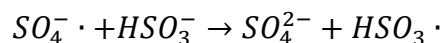
La reacción de copolimerización se lleva a cabo mediante la abstracción de H<sup>+</sup> de la estructura del polisacárido, lo que genera un macroradical que se adhiere al monómero vinílico, para generar un nuevo radical. Esta cadena crecerá hasta combinarse con otras cadenas similares, para dar un copolímero injertado.

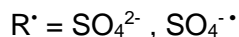
Formación de radicales libres y reacción de polimerización por adición iniciada por un par redox.

Principal paso en el sistema redox

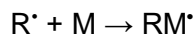
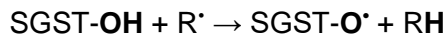


Reacciones secundarias sugeridas en el sistema redox:

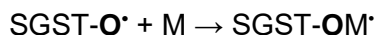




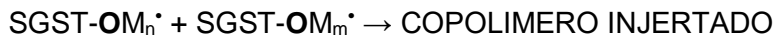
Iniciación:



Propagación:

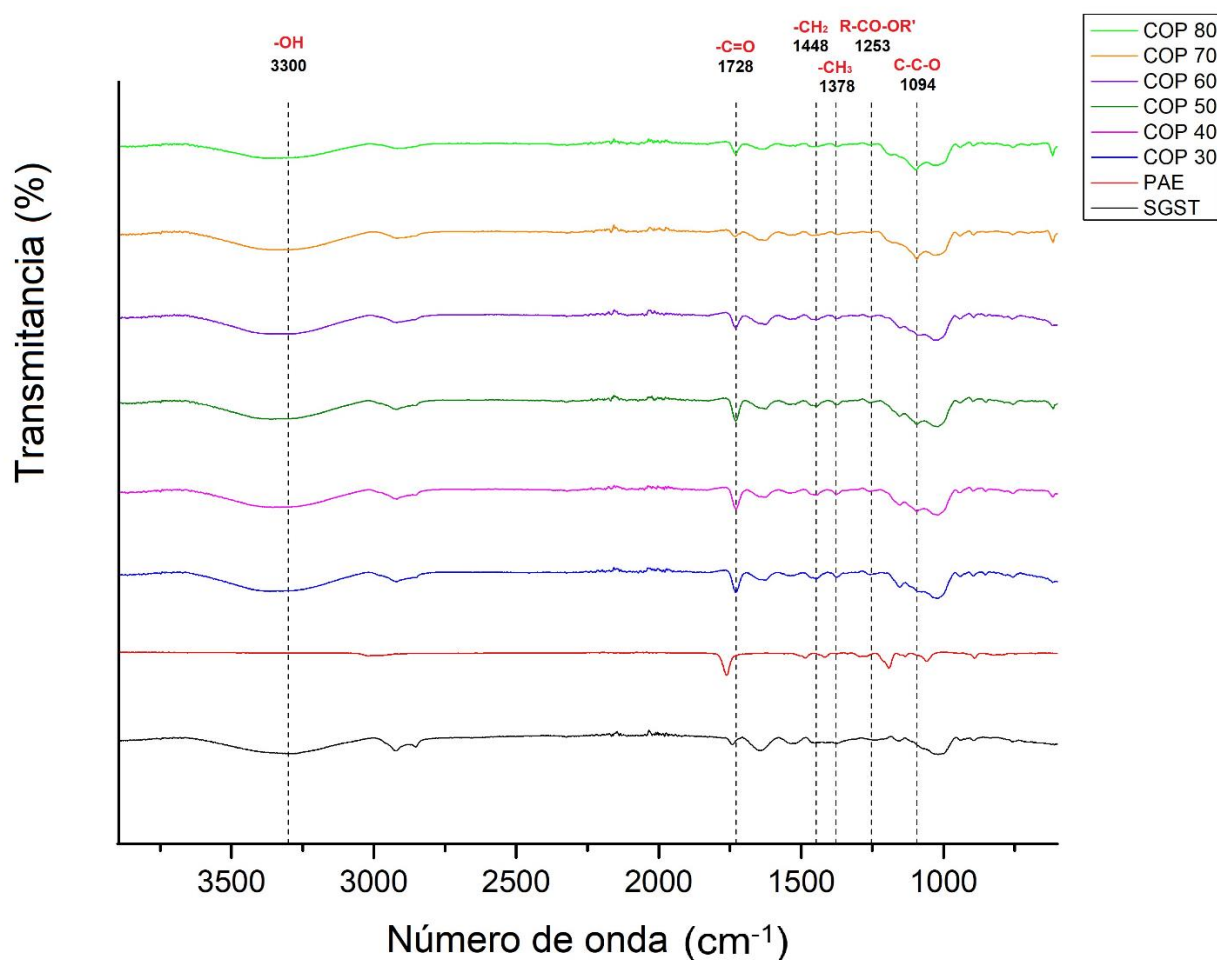


Terminación:



Las señales características por las que se ha comprobado en trabajos anteriores (Wallander, 2012) el injerto del monómero sintético en el polisacárido presente en la semilla de tamarindo y que se observan en los SGST corresponden a los siguientes fenómenos: un ensanchamiento y un corrimiento de la banda que corresponde a los grupos O-H ( $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ ) (figura 14), el cual se origina por el número desigual de puentes de hidrógeno en el polímero injertado; es decir, la banda de los puentes de hidrógeno se vuelve más ancha en los polímeros injertados, comparados con el polímero sin injerto, ya que los SGST no tienen la misma absorción de radiación electromagnética, comparada con los productos. Cuando se observa este ensanchamiento de banda, se comprueba que ha ocurrido el injerto (Anuradha, 2007).

También se observa en la *Figura 14*, que las vibraciones características de poli(acrilato de etilo), como la correspondiente al grupo R-CO-OR' ( $1258\text{ cm}^{-1}$ ), presentan un ensanchamiento y corrimiento de  $1258$  a  $1253\text{ cm}^{-1}$ , debido a la formación de un nuevo enlace del tipo R-CO-OR', correspondiente al injerto entre el polisacárido presente en la semilla de tamarindo y el monómero sintético. Así mismo, la vibración correspondiente al grupo C-C-O ( $1094\text{ cm}^{-1}$ ) del poli(acrilato de etilo) tuvo una disminución en el pico característico, comparada con los copolímeros sintetizados a las diferentes temperaturas de reacción. Por otra parte, se aprecia el crecimiento de los picos correspondientes a los grupos: C=O ( $1728\text{ cm}^{-1}$ ),  $-\text{CH}_2$  ( $1448\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{CH}_3$  ( $1378\text{ cm}^{-1}$ ) (Anuradha, 2012).



*Figura 14. Espectros FTIR-ATR comparativos de los copolímeros sintetizados y las materias primas.*

### 6.3. Análisis termogravimétrico (TGA).

Los análisis de TGA se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico TGA Q5000 de TA Instruments, y el tratamiento de datos se realizó con el software TA Universal Analysis. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, con un flujo de 25 mL/min, a una rapidez de calentamiento de 10°C/min y en un intervalo de temperatura de 25°C a 600°C. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en las materias primas (SGST, PAE), para usarlos como referencia con los termogramas de los copolímeros injertados, para identificar y cuantificar los componentes. En el caso de los SGST (*Figura 15*), se aprecian dos pérdidas de masa. Antes de los ~100 °C, se observa la primera que corresponde al agua de la muestra, mientras que en la segunda señal se puede observar la degradación térmica del polisacárido; presenta una temperatura de degradación que inicia antes de los ~240 °C y termina antes de 400 °C debido a la evaporación de algún compuesto volátil. A los ~350°C hay un cambio en la pendiente de pérdida de masa y continua por arriba de los 600 °C. La temperatura en la cual se degrada la mayor parte de la de materia es a 316 °C, la que puede ser observada en la curva derivada (*Figura 15*). A partir de los resultados obtenidos se deduce que la estabilidad del polímero es suficiente como para no sufrir degradación durante la reacción de injerto, las cuales se llevan en un rango de temperaturas de 30 a 90 °C. Así mismo, de acuerdo a la temperatura de degradación de los SGST encontrada, el método realizado para la obtención de los SGST (escarificación) no afecta la naturaleza del polisacárido, ya que el tratamiento térmico (secado) de la semilla de tamarindo se hizo a una temperatura de 110 °C. Con respecto al termograma del poli(acrilato de etilo) (*Figura 16*) se puede observar una degradación significativa que comienza a los ~290 °C y termina hasta los ~420 °C. La temperatura a la que se degrada la mayor parte del material es a 396 °C, la cual puede ser observada en la curva derivada (*Figura 16*).

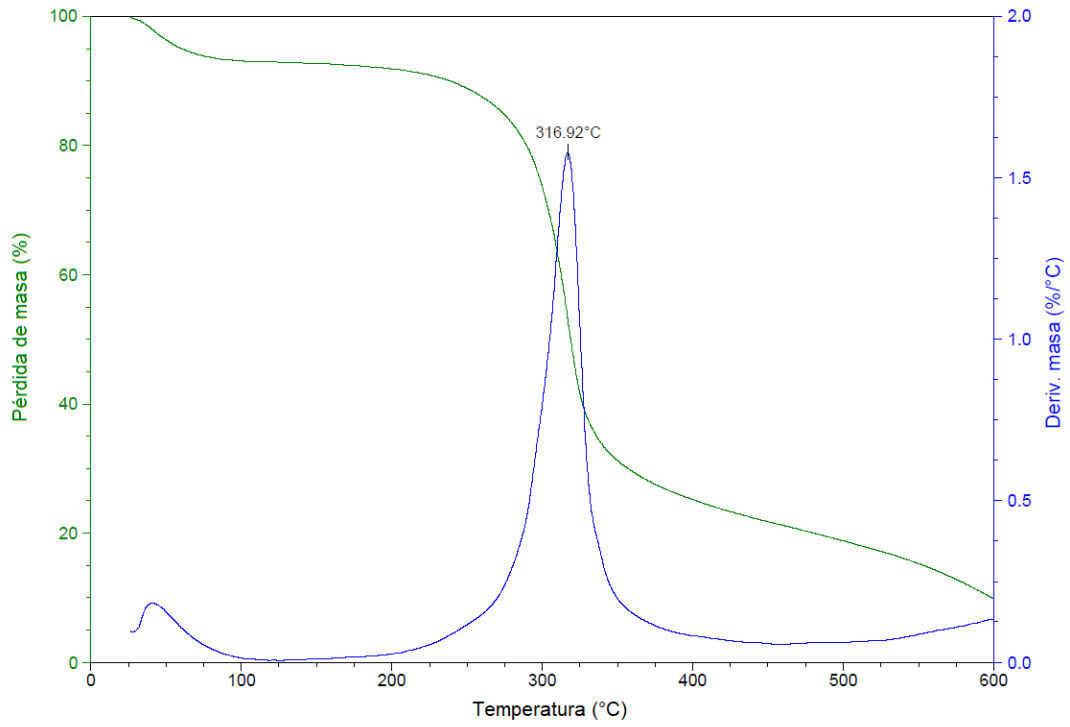


Figura 15. Termograma TGA y su derivada DTGA de los SGST

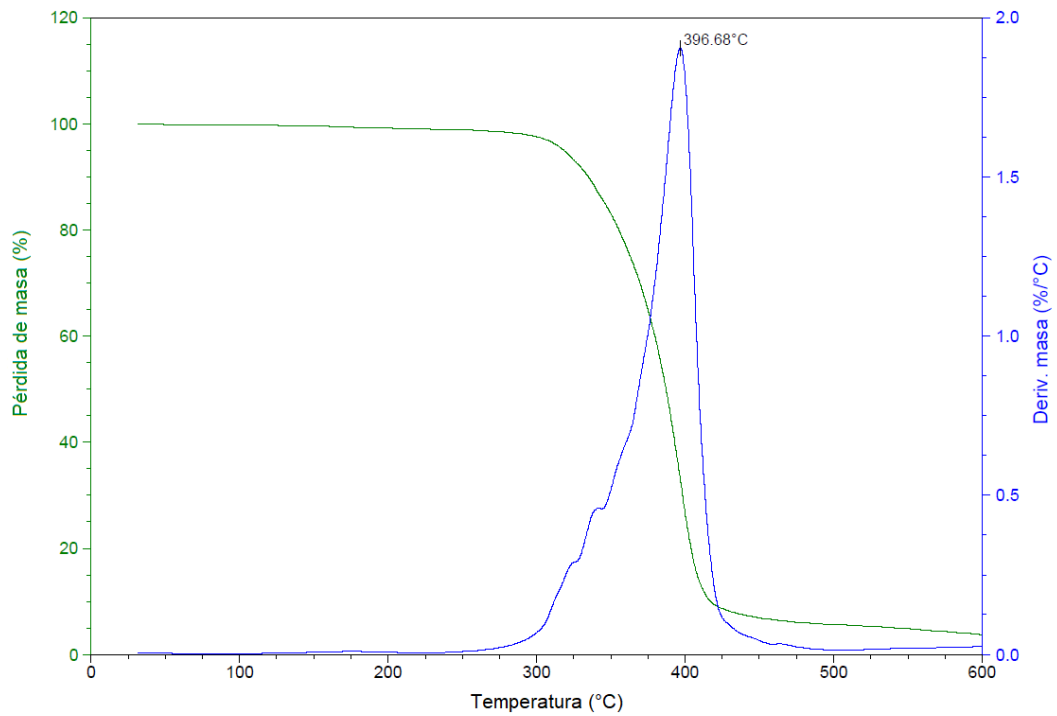


Figura 16. Termograma TAG y su derivada DTGA del poli(acrilato de etilo)

Una vez determinados los termogramas de las materias primas (SGST, PAE), fueron comparados con los termogramas de los copolímeros sintetizados a las diferentes temperaturas de reacción utilizadas en este proyecto. Es importante recalcar que en las reacciones de síntesis llevada a cabo solo se varió la temperatura de reacción (30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 °C), mientras que las demás condiciones, parámetros y variables (proporción entre AE:SGST, PK:MBSS, agitación, atmosfera de N<sub>2</sub>), fueron mantenidas constantes. Se aprecia en la *Figura 17*, la primera pérdida de masa que corresponde a la evaporación de agua antes de los ~100 °C, tanto para los SGST como para todos los copolímeros sintetizados, excepto para el PAE puro. Después de los ~210 °C y hasta los ~325 °C, las curvas presentan una segunda pérdida de masa, el cual corresponde a la descomposición de los SGST. Después de los ~325 °C y hasta ~460 °C se presentó una tercera pérdida de masa. Las señales de las pérdidas de masa para los copolímeros de SGST y el acrilato de etilo se encuentran entre las curvas de SGST y PEA (290 y 420°C) (*Figura 17*). Esta tercera pérdida de masa corresponde a la presencia del polímero injertado. Se observa claramente que, para los copolímeros sintetizados a 30 y 40 °C, se presenta una cuarta pérdida de masa entre 460 y por arriba de los 600 °C, el cual indica la presencia de poli(acrilato de etilo) (homopolímero); mientras que a las demás temperaturas de reacción es poco apreciable la presencia de esta cuarta pérdida de masa, sobre todo porque los termogramas obtenidos solo llegan a los 600 °C (*Figura 17*).



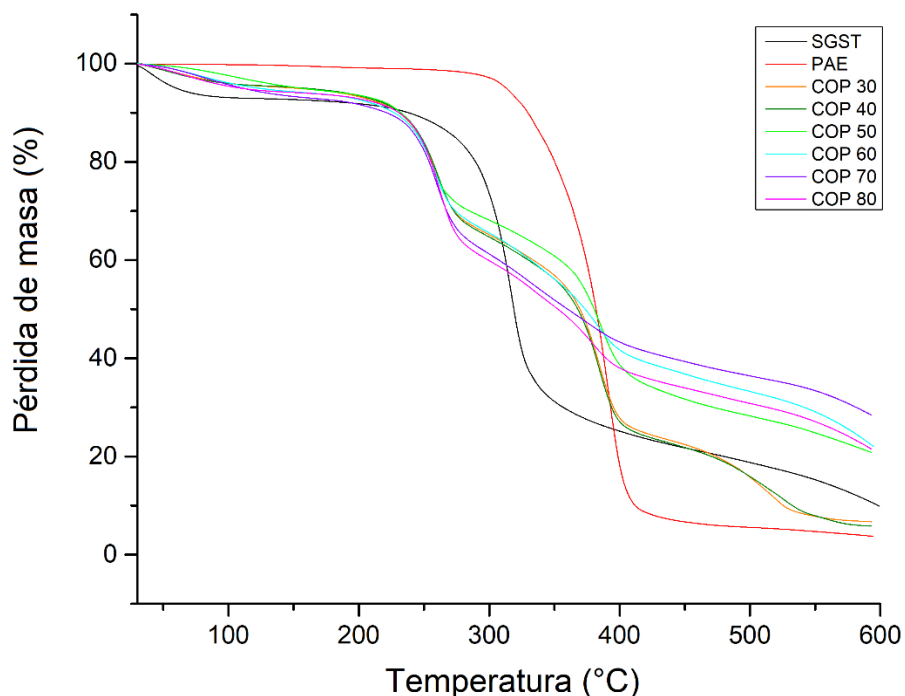


Figura 17. Termogramas TGA en función de la temperatura de reacción.

En un análisis más detallado realizado para cada termograma de los copolímeros sintetizados a diferentes temperaturas de reacción, se obtuvieron los porcentajes en masa de los componentes presentes y los intervalos de temperatura en que se presentaron. Las curvas analizadas se pueden observar a detalle en el *apéndice II*, sin embargo, se presenta, en la *Tabla 9*, los resultados obtenidos a partir de los termogramas individuales.

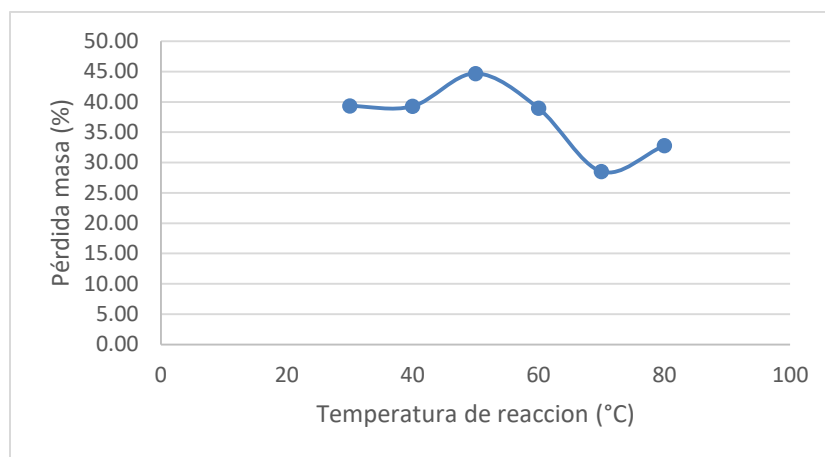
En la *Tabla 9* se puede apreciar el rango de temperaturas en las cuales sufre la descomposición térmica cada uno de los componentes, así como su % en masa. Se puede observar, en general, que entre  $\sim 32$  °C y  $\sim 100$  °C se presenta la evaporación del agua, de un 6 a 8% de materia. De  $\sim 100$  °C a  $\sim 324$  °C corresponde a la degradación de los SGST, en la cual se degrada de un 29 a 35% de materia. A partir de los  $\sim 326$  °C y hasta los  $\sim 458$  °C se presenta una tercera pérdida de masa, para las temperaturas de reacción de 30 °C y 40 °C, mientras que para 50, 60, 70 y 80 °C de temperatura de reacción, este rango es a

partir de los ~326 °C y continua por arriba de los 600 °C (tercer escalón). Estas pérdidas de masa se deben a la presencia del injerto del monómero sintético en el polisacárido de la semilla de tamarindo, en la que se observa una degradación de un 28 a 44% de materia; se puede apreciar que para las temperaturas de reacción 30 °C y 40 °C existe un intervalo más de temperaturas de degradación que van desde ~461 °C y que continua por arriba de los 600 °C. Esta cuarta pérdida de masa se debe a la presencia del homopolímero de poli(acrilato de etilo), en la cual se degrada un 15% de materia. Cabe mencionar que a todas las temperaturas de reacción hubo un porcentaje de injerto de acuerdo a los resultados obtenidos por TGA.

*Tabla 9. Análisis de termogramas por TGA para reacciones en función de la temperatura.*

Temperatura de reacción (°C)	Agua		SGST		Injerto		Homopolímero	
	%masa	Intervalo de T (°C)	%masa	Intervalo de T (°C)	%masa	Intervalo de T (°C)	%masa	Intervalo de T (°C)
30	6.25	37.33-100	30.52	208.72-324.67	39.33	327.87-451.15	15.40	461.23-600
40	6.33	36.80-100	31.09	211.90-324.08	39.28	330.28-458.99	15.51	462.78-600
50	6.20	39.16-100	26.83	210.56-319.17	44.70	326.50-600	0.00	-
60	7.27	32.64-100	29.94	210.60-324.08	38.97	331.16-600	0.00	-
70	8.11	36.43-100	32.94	212.65-321.80	28.52	330.52-600	0.00	-
80	6.95	35.04-100	35.54	211.14-323.32	32.79	330.34-600	0.00	-

De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis de los termogramas por TGA, se puede observar, en la *Figura 18*, que la temperatura que más favorece el injerto del monómero sintético (acrilato de etilo) en el polisacárido presente en la semilla de tamarindo (xiloglucano) es a 50 °C. La masa que se logró injertar fue de 44.70 %; se puede apreciar, en la figura 18, la tendencia a incrementar el % de injerto conforme aumenta la temperatura de reacción, y se alcanza un máximo a 50 °C. Posteriormente mostró un decremento a temperaturas mayores. Debido a esto, se puede afirmar que el incremento de la temperatura también incrementa la cantidad de injerto obtenido y que existe un valor máximo de temperatura para que ocurra, ya que después, a mayor temperatura, la viscosidad final de la solución disminuye y con ella la cantidad de injerto obtenido.



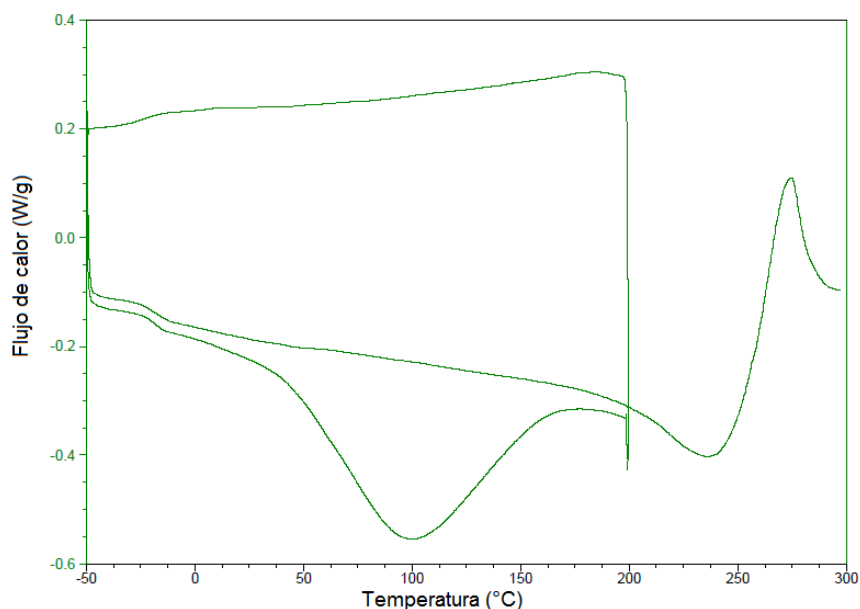
*Figura 18. Pérdida de masa (%) (Injerto) en función de la temperatura de reacción.*

El injerto de diferentes monómeros (metacrilato de metilo, acrilonitrilo) en el polisacárido presente en la semilla de tamarindo (xiloglucano) se ha corroborado a partir de los análisis termogravimétricos. A continuación se hace el análisis de publicaciones científicas, en las que se han sintetizado estos materiales. El copolímero injertado con poli(metacrilato de metilo) muestra una alta estabilidad térmica, ya que el inicio de la degradación es a los 200°C. Posteriormente, el polisacárido tiene una pérdida de peso del 50% a 400 °C, mientras que el material sintetizado conserva el 60% de su peso. Esto corrobora la obtención de un nuevo material (Anuradha, M., et. al.). Cuando se injerta acrilonitrilo en el polisacárido (xiloglucano) se muestra más estable que el polisacárido sin injertar, ya que presenta una pérdida de peso del 20% en el intervalo de temperatura de 296 °C a 396 °C, mientras que el polisacárido sin injerto pierde el 25% de su peso en esas mismas condiciones (Meenkashi, M. A., et. al.). Por su parte, el mismo polímero sintético [poli(acrilonitrilo)] injertado en el polisacárido (xiloglucano), con un sistema de iniciador diferente, en el intervalo de temperaturas de 250 °C a 350 °C, el polisacárido pierde el 47% de su peso, mientras que el copolímero pierde 42.2%, lo cual muestra la alta estabilidad térmica del material sintetizado (Puja, G.). En tanto que los copolímeros sintetizados en el presente trabajo tienen pérdidas de peso de 28% a 45%, los SGST pierden el 49.7% de su peso, en el

rango de temperaturas de 207 °C a 325 °C. Se puede decir que el nuevo material es térmicamente más estable que los SGST sin injerto.

#### 6.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

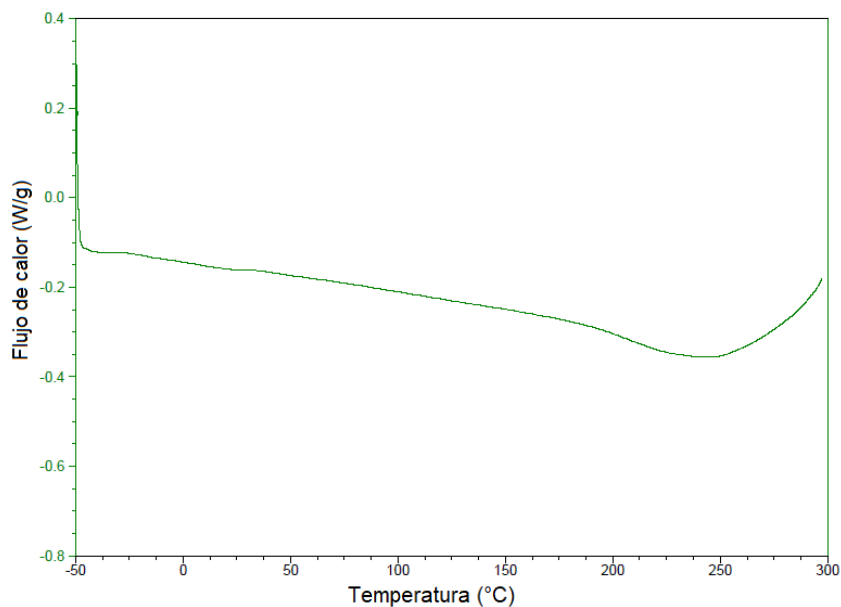
El análisis por DSC se llevó a cabo mediante el equipo DSC100 TA Instruments. Inicialmente se realizó un ciclo de calentamiento de -50 a 200 °C, seguido de un enfriamiento de 200 a -50 °C para borrar la huella térmica y eliminar la humedad de las muestras. Posteriormente se realizó un calentamiento de -50 a 300 °C (*Figura 19*). Se corrieron las muestras con una atmosfera de nitrógeno, con un flujo de 30 ml/min y a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min. Se usó un crisol de platino. El tratamiento de datos se realizó mediante el software *Universal Analysis 2000*.



*Figura 19. Esquema general de los DSC realizados a 1 ciclo.*

Se realizó el análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a las materias primas, para comparar los respectivos termogramas con los copolímeros obtenidos y determinar la influencia de la temperatura de reacción en las propiedades térmicas para cada copolímero ( $T_g$ ,  $T_m$ ). De acuerdo al termograma por DSC obtenido para los SGST (*Figura 20*), no se observa una transición vítrea;

solo una temperatura de fusión que comienza a los  $\sim 198$  °C, también puede observarse entre los  $\sim 20$  y  $\sim 60$  °C una transición asociada a la relajación tanto de la cadena principal, como por movimientos por grupos laterales, atribuidos a la presencia de las proteínas, y a la naturaleza amorfa del polisacárido presente en los SGST (Anuradha, M., et. al.). Para el poli(acrilato de etilo), en el termograma de la *Figura 21* se puede apreciar una temperatura de Tg a los  $-24.36$  °C (*Tabla 10*), se observa a una transición de segundo orden (sólido-sólido) a  $-10$  °C atribuida a la relajación entálpica (endotérmica) del polímero (Escobar, Ivirico, J., et. al.).



*Figura 20. Termograma DSC de los SGST.*

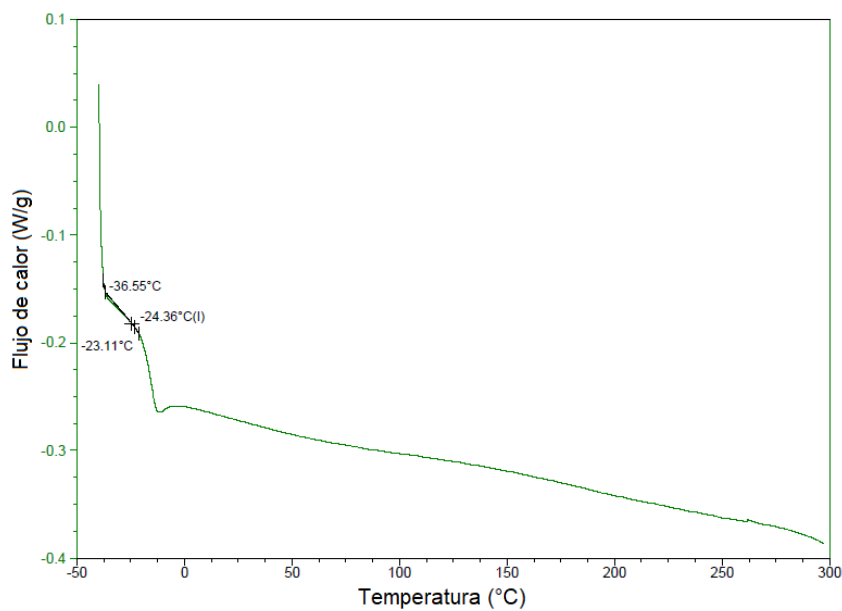


Figura 21. Termograma DSC de poli(acrilato de etilo).

Tabla 10. Temperatura de transición vítrea de poli(acrilato de etilo)

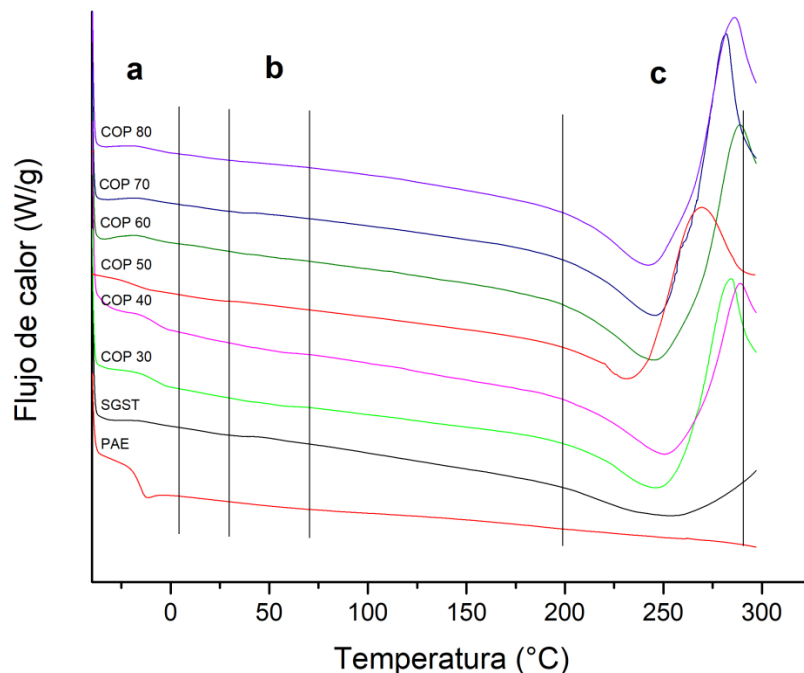
	$T_g$ (°C)
PAE	-24.36

Las curvas analizadas se pueden observar a detalle en el *apéndice III*. Sin embargo, se presentan los resultados obtenidos a partir de los termogramas por DSC de los copolímeros en la *Tabla 11*. Se muestran las transiciones térmicas para cada copolímero sintetizado a diferentes temperaturas de reacción. Se puede observar una  $T_g$  de los copolímeros en un rango de  $-16$  °C a  $-20$ °C, la cual puede ser asociada a la presencia de poli(acrilato de etilo) injertado en las cadenas del polisacárido presente en la semilla de tamarindo. La  $T_m$  de los copolímeros tiene un rango desde  $195$  °C a  $201$  °C y su  $\Delta H_m$  va de  $53$  J/g a  $96$  J/g, la cual es debido al polisacárido de la semilla de tamarindo; la aparición de estas transiciones térmicas ( $T_g$ ,  $T_m$ ) en los copolímeros sintetizados, indica la modificación de los SGST. Es decir, confirma que existe injerto de poli(acrilato de etilo) en el polisacárido de la semilla de tamarindo.

Tabla 11. Transiciones térmicas de copolímeros sintetizados a diferentes temperaturas.

	Pico endotérmico		
	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
<b>COP 30</b>	-16.75	201.95	68.35
<b>COP 40</b>	-19.05	201.20	69.35
<b>COP 50</b>	-19.08	230.95	53.74
<b>COP 60</b>	-17.49	196.73	94.35
<b>COP 70</b>	-16.74	196.66	96.06
<b>COP 80</b>	-19.61	195.24	95.25

En los termogramas por DSC mostrados en la *Figura 22* se puede apreciar tres zonas donde hay transiciones térmicas. La zona “a” muestra la  $T_g$  asociada al poli(acrilato de etilo) injertado en los SGST. En esta zona se aprecia un desplazamiento de la  $T_g$  hacia la derecha, hacia temperaturas mayores, en función de la cantidad de injerto presente en cada copolímero, respecto a la  $T_g$  (-24.36 °C) del homopolímero de poli(acrilato de etilo). En la zona “b” comienza un relajamiento de las cadenas (Anuradha, M., et. al.), que se observa en el termograma de SGST y poli(acrilato de etilo) puros. En la zona “c” se observa un pico endotérmico desplazado hacia la izquierda, respecto al pico endotérmico de SGST, el cual es asociado a la  $T_m$  de los SGST presentes en los copolímeros. Estas zonas pueden apreciarse mejor en los termogramas por DSC individuales para cada copolímero a diferente temperatura, que se encuentran incluidos en el apéndice III.



*Figura 22. Termogramas de DSC en función de la temperatura de reacción para los copolímeros y los polímeros SGST y PAE.*

El injerto en el polisacárido presente en la semilla de tamarindo (xiloglucano) de diferentes monómeros como: metacrilato de metilo, n-vinil-2-pirrolidona y acrilonitrilo, se ha analizado mediante la calorimetría diferencial de barrido DSC (*Tabla 12*). Los copolímeros injertados presentaron picos endotérmicos que muestran la modificación del polisacárido debido al injerto. Los autores mencionan también que para los picos que aparecen por encima de los 190 °C se atribuyen a un entrecruzamiento en el material sintetizado. Para los copolímeros sintetizados en el presente trabajo se observa un pico endotérmico en el intervalo de 195 °C a 230 °C, con lo cual se corrobora la modificación de los SGST y el posible entrecruzamiento.



Tabla 12. Resumen de análisis DSC

Autor	Polímero sintético injertado	Picos endotérmicos		
		T (°C)		
		Injerto	Injerto/entrecruzamiento	
Anuradha, M., et. al.	poli(metacrilato de metilo)	132.5	227	-
Munish, A., et. al.	poli(n-vinil-2-pirrolidona)	114.02	198.1	227
Anuradha, M., et. al.	poli(acrilonitrilo)/ion cerio	102.59	162.46	-
Meenkashi, M. A., et. al.	poli(acrilonitrilo)/persulfato de amonio	-	284	-

### 6.5. Pruebas mecánicas.

Para realizar las pruebas de tensión de los copolímeros sintetizados y hacer una comparación a las diferentes temperaturas de reacción, se utilizó un equipo INSTRON 5500R, de acuerdo a la metodología de la norma ASTM D1708. Para esto, se elaboraron películas de 0.05-0.15 mm de espesor, de cada copolímero sintetizado, a partir de una solución. Para secar las muestras se colocaron en una campana a temperatura y presión ambiente, posteriormente en un horno al vacío Thermo Scientific, a 40 °C y 20 KPa, con el fin de eliminar los compuestos volátiles presentes. Posteriormente se cortaron muestras con medidas ya estandarizadas bajo la norma ASTM mencionada previamente.

Los resultados obtenidos, en la *Tabla 13*, sobre las pruebas de tensión, muestran un incremento en el módulo de Young, en la tensión en la carga máxima y en la tenacidad, conforme aumenta la temperatura de reacción. Los valores máximos se obtuvieron a 70 °C y decrecieron a temperaturas mayores. Esta tendencia no muestra un incremento regular a cada incremento de temperatura (10 °C), pero se puede observar que, respecto a la menor temperatura de reacción (30 °C), se tiene un incremento del 90.28% para el módulo de Young, 76.39% para la tensión en la carga máxima y del 56.47% para la tenacidad. Sin embargo, para los valores obtenidos de deformación en la carga máxima, se tiene un máximo a 50 °C (2.12%). Se observa un descenso del 28% respecto a este valor para los copolímeros obtenidos a temperaturas mayores (60, 70, 80 °C).

Tabla 13. Resultados de las pruebas de tensión a las diferentes temperaturas de reacción..

Temperatura de reacción (°C)	MY (MPa)	DeCM (%)	TCM (MPa)	T (MPa)
30	1615.284	1.722	21.772	0.255
40	1648.218	1.907	24.660	0.288
50	1851.233	2.121	26.306	0.337
60	2436.251	1.511	27.399	0.395
70	3073.606	1.618	38.404	0.399
80	2631.590	1.467	30.053	0.240

MY: Módulo de Young

DeCM: Deformación en la carga máxima (%)

T: Tenacidad

TCM: Tensión en la carga máxima

Este comportamiento mostrado puede atribuirse al porcentaje de injerto obtenido en los copolímeros sintetizados; es decir que para los valores obtenidos a 70 °C, donde se obtuvieron valores máximos para el módulo de Young (*Figura 23*), tensión en la carga máxima (*Figura 24*) y tenacidad (*Figura 25*), las cadenas de polisacárido tienen un menor porcentaje de injerto de poli(acrilato de etilo), comparado con el injerto en el polisacárido presente en la semilla de tamarindo sintetizadas a 50 °C, en donde se obtuvo el valor máximo de deformación en la carga máxima (*Figura 26*). Aunque estos comportamientos también se pueden atribuir al tamaño de la cadena, por ende a los pesos moleculares del polímero sintético injertado y a un posible entrecruzamiento en las cadenas presentes en el copolímero sintetizado (Anuradha, M., et. al.), esto al observarse los valores obtenidos en las pruebas de tensión (MY, T, TCM).

Figura 23. Módulo de Young

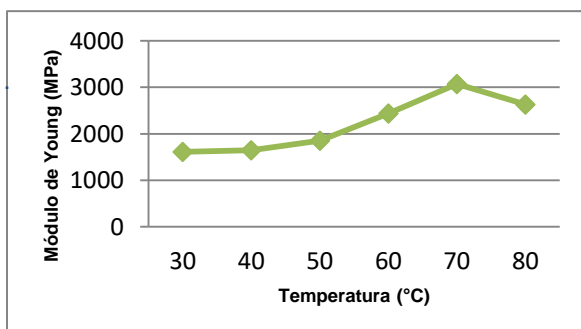


Figura 24. Tensión en la carga máxima

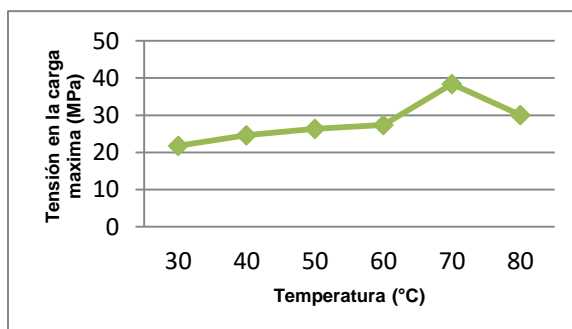


Figura 25. Tenacidad

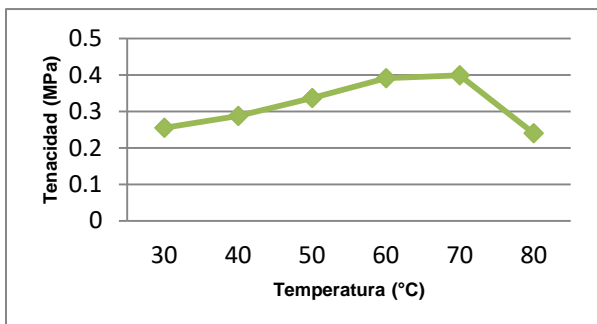
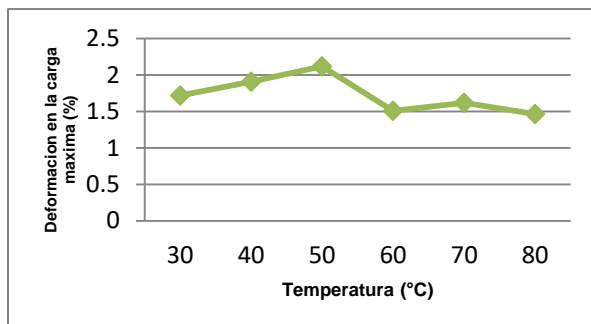


Figura 26. Deformación en la carga máxima (%).



Dado que se requiere obtener un copolímero con propiedades adecuadas para un posterior espumado, es deseable tener valores menores para parámetros como el módulo de Young y valores mayores para la deformación en la carga máxima, con respecto a los mostrados, en general, para el SGST puro. Es deseable obtener valores con propiedades mecánicas que tiendan hacia las del homopolímero poli(acrilato de etilo), observadas en la *Tabla 14*. El copolímero sintetizado a 50 °C muestra valores más cercanos a las características buscadas (mayor deformación mecánica). Aun así, a este material se le deben mejorar sus propiedades mediante una mayor cantidad de injerto. El copolímero sintetizado a 70 °C puede tener otros potenciales usos, debido a sus altas propiedades mecánicas (módulo de Young, tensión en la carga máxima y tenacidad).

Tabla 14. Propiedades mecánicas del poli(acrilato de etilo).

Muestra	MY (MPa)	DeCM (%)	TCM (MPa)	T (MPa)
PAE	0.69	150	0.12	0.174

MY: Módulo de Young

DeCM: Deformación en la carga máxima (%)

T: Tenacidad

TCM: Tensión en la carga máxima

## 7. Conclusiones.

Se llegaron a las siguientes conclusiones, de acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo experimental:

- a. El sistema redox: persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ )/metabisulfito de sodio ( $Na_2S_2O_5$ ), propuesto como iniciador de la reacción de síntesis de copolímero vía radicales libres funcionó, ya que en todas las síntesis de los copolímeros a las diferentes temperaturas de reacción hubo un injerto, comprobado por espectroscopia infrarroja (IR) y cuantificado por análisis termogravimétrico (TGA).
- b. El incremento de la temperatura de reacción aumenta la cantidad de injerto hasta llegar a los 50 °C, después de la cual hay un decremento en el porcentaje.
- c. Los copolímeros injertados presentaron temperaturas tanto de transición vítrea como de fusión ( $T_g$ ,  $T_m$ ), con lo que se puede decir que se modificaron químicamente los SGST (puros), debido al injerto de poli(acrilato de etilo).
- d. La fragilidad de los copolímeros sintetizados es alta; sin embargo se observa que a mayor temperatura, el % de deformación tiende a mejorar. Se presentó, a los 50 °C, un valor máximo en el % de deformación, temperatura a la cual también se obtuvo la mayor cantidad de injerto.
- e. El copolímero sintetizado a 70 °C tiene altas propiedades mecánicas (módulo de Young, tenacidad, tensión en la carga máxima), con lo que puede tener potenciales usos por sus características como material rígido y tenaz.

## 8. Perspectivas.

Durante el desarrollo del presente trabajo, tanto en la búsqueda de información, como en la parte experimental, se plantearon propuestas a llevar a cabo en un futuro, para aumentar el porcentaje de injerto del monómero sintético en el polisacárido presente en la semilla de tamarindo, con el fin de mejorar las propiedades de deformación mecánica del material obtenido (*Tabla 15*). Como tareas a desarrollar, queda realizar una prepolimerización de los SGST, para generar una mayor cantidad de sitios activos donde pueda ser injertado el poli(acrilato de etilo), a fin de lograr tamaños de cadena mayores y, por ende, altos pesos moleculares. Como otra alternativa para mejorar las propiedades del material sintetizado, se propone el uso de aditivos plastificantes para aumentar la flexibilidad del material obtenido. Además, se propone el uso de entrecruzantes para disminuir su solubilidad en agua, en caso de requerir de esta propiedad.

*Tabla 15. Resumen de las propuestas planteadas.*

<b>Prepolimerización</b>	SGST
	Acrilato de etilo
<b>Aditivos</b>	Plastificantes
	Entrecruzantes
	Agentes de acoplamiento
	Agentes de transferencia de cadena

## 9. Bibliografía.

1. Susheel, Kalia; M. W., Sabaa, (editors). Polysaccharide Based Graft Copolymers: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
2. Peter A., Lovell; Mohammed S., El-Aasser. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers: John Wiley and Sons, 2008.
3. D. C. Blackley. Emulsion Polymerization Theory and Practice: Applied Science Publishers LTD, 1975.
4. Maša Šprajcar; Petra Horvat; Andrej Kržan. Biopolymers and Plastics, Plastic Aligned with Nature: PLastice, 2012.
5. Andrej Kržan. Biodegradable Polymers and Plastics: Plastice, 2012
6. Sanabria V., Damelys; Silva-Acuña, Ramón; Oliveros A. Miguel. "Escarificación Química y Térmica de Semillas". Bioagro, vol. 13 (2001), p. 117-124.
7. Sousa D., Felipe; Martinez Avila, Guillermo Christian; et al. "Perspectivas Biotecnológicas de Hemicelulosas Vegetales". Acta Química Mexicana, vol. 2, No. 4 (2010).
8. M. Poulsen, Karen; "Stubsgaard Finn. Three Methods for Mechanical Scarification of Hardcoated Seed". Danida Forest Seed Centre. Technical Note, No 27 (1995), p 15-36.
9. Wallander Romero, Daniela. Tesis de Maestría: Síntesis y caracterización de polímeros biodegradables a partir de la semilla de tamarindo. Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM, 2012.
10. Cortes Arce, Abel Humberto. Tesis de Maestría: Espuma Biodegradable a Partir de los Sólidos Granulares de la Semilla de Tamarindo y Acrilato de Etilo. Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM, 2016.
11. Odian, George. Principles of polymerization. 4<sup>a</sup> Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
12. SAGARPA, Sistema de Información Agroalimentaria de Consulta, 2017.
13. López Serrano Ramos, Francisco; Mendizabal Ijares, Eduardo. Introducción a la Ciencia de los Polímeros. 1<sup>a</sup> Ed. Universidad de Guadalajara, 2015.

14. Chandini S., Kumar; Bhattacharya, Sila. "Tamarind Seed: Properties, Processing and Utilization". *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol.48 (2008), p. 1-20
15. Chawanorasest, Khanittha; Saengtongdee, Patsuda; Kaemchantuek, Praphakorn. "Extraction and Characterization of Tamarind (*Tamarind indica* L.) Seed Polysaccharides (TSP) from Three Different Sources". *Molecules*, vol.21 (2016), p. 1-9.
16. Arudra Srinivasa, Rao; Arudra Ashok, Kumar; Mapakshi Venkata, Ramana. "Tamarind Seed Processing and by-Products". *CIGR Journal*, vol. 17, No. 2 (2015), p. 200-204.
17. Mishra, Anuradha; Malhotra, Annu Vij. "Tamarind xyloglucan: a polysaccharide with versatile application potential". *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19 (2009), p. 8528 – 8536.
18. Zhou, Qi; Rutland, Mark W.; Teeri, Tuula T.; Brummer, Harry. "Xyloglucan in cellulose modification". *Cellulose*, vol. 14 (2007), p. 625 – 641.
19. Mishra, Anuradha; Malhotra, Annu Vij. "Graft copolymers of xyloglucan and methyl methacrylate". *Carbohydrate Polymers*, vol. 87 (2012), p. 1899 – 1904.
20. Mishra, A.; Clark, J.; Vij, A.; Daswal S. "Synthesis of graft copolymers of xyloglucan and acrylonitrile". *Polymer for Advanced Technologies*, vol. 19 (2008), p. 99-104.
21. Meenashi, Munish Ahuja; Purnima, Verma. "MW-Assisted Synthesis of Carboxymethyl Tamarind Kernel Polysaccharide-g-polyacrylonitrile: Optimization and Characterization". *Carbohydrate Polymers*, vol. 113 (2014), p. 532-538.
22. Mishra, Anuradha; Bajpai, Malvika; et. al. "Tamarindus Indica Mucilage and Its Acrylamide-grafted Copolymer as Flocculants for Removal of Dyes". *Colloid Polymer Science*, vol. 285 (2006), p. 161-168.
23. Singh, Vandana; Narayan Trpathi, Devendra; Malviya, Tulika. "Persulfate/Ascorbic Acid Initiated Synthesis of Poly(acrylonitrile)-Grafted

- Tamarind Seed Gum: A Potential Commercial Gum". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 10 (2008), p. 539-544.
24. Goyal, Puja; Kumar, Vineet; Sharma, Pradeep. "Graft Copolymerization Onto Tamarind Kernel Powder: Ceric (IV)-initiated Graft Copolymerization of Acrylonitrile". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 10 (2008), p. 377-386.
  25. Ahuja, Munish; Kumar, Sunil; Kumar, Ashok. "Tamarind Seed Polysaccharide-g-Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone): Microwave-Assisted Synthesis, Characterization, and Evaluation as Mucoadhesive Polymer". *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, vol. 62 (2013), p. 544-549.
  26. Goyal, Puja; Kumar, Vineet; Sharma, Pradeep. "Graft Copolymerization of Acrylamide onto Tamarind Kernel Powder in Presence of Ceric Ion". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 10 (2008), p. 3696-3701.
  27. R. Gupta, Nivika; Torris A. T., Arun; P. Wadgaonkar, Prakash; et. al. "Synthesis and Characterization of PEPO Grafted Carboxyethyl Guar and Carboxymethyl Tamarind as New Thermo-associating Polymers". *Carbohydrate Polymers*, vol. 117 (2015), p. 331-338.
  28. Ghosh, Sandipta; Jha, U.; Pal, Sagar. "High Performance Polymeric Flocculant Based on Hydrolyzed Polyacrylamide Grafted Tamarind Kernel Polysaccharide (Hyd. TKP-g-PAM)". *Bioresource Technology*, vol. 102 (2011), p. 2137-2139.
  29. Del Real, Alicia; Wallander, Daniela; Maciel, Alfredo; et. al. "Graft Copolymerization of Ethyl Acrylate Onto Tamarind Kernel Powder, and Evaluation of Its Biodegradability". *Carbohydrate Polymers*, vol. 117 (2015), p. 11-18.
  30. Escobar, Jorge; Beaumont, Marco; Garcia, Dunia; et. al. "Cytotoxic Effect of 4-hydroxitamoxifen Conjugate Material on Human Schwann Cells: Synthesis and Characterization". *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, vol. 28 (2013), p. 574-589.



## 10. Apéndice.

### 10.1. Apéndice I. Espectros FTIR-ATR

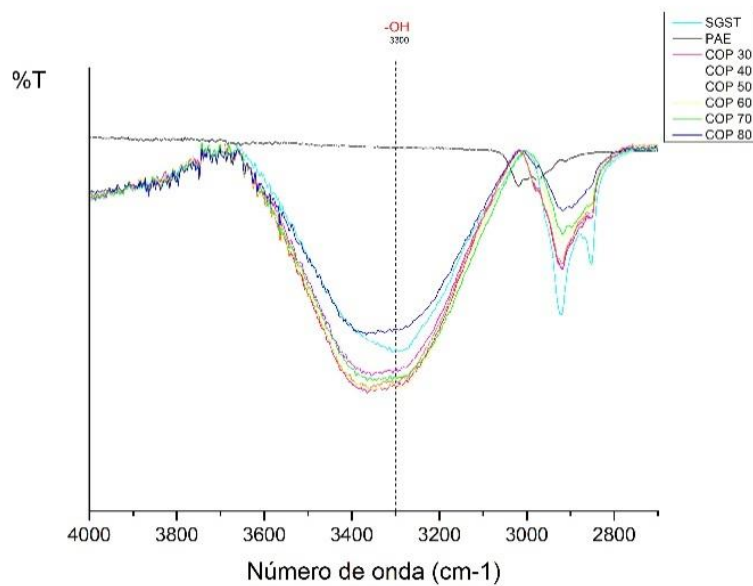


Figura 27. Espectros FTIR-ATR comparativos de los copolímeros sintetizados y las materias primas (ampliación 4000-2700 cm<sup>-1</sup>).

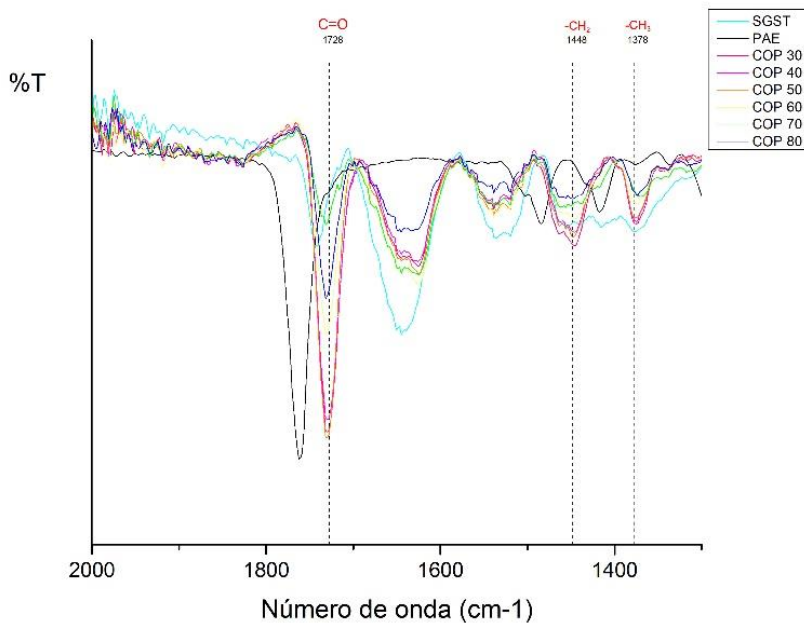


Figura 28. Espectros FTIR-ATR comparativos de los copolímeros sintetizados y las materias primas (ampliación 2000-1300 cm<sup>-1</sup>).

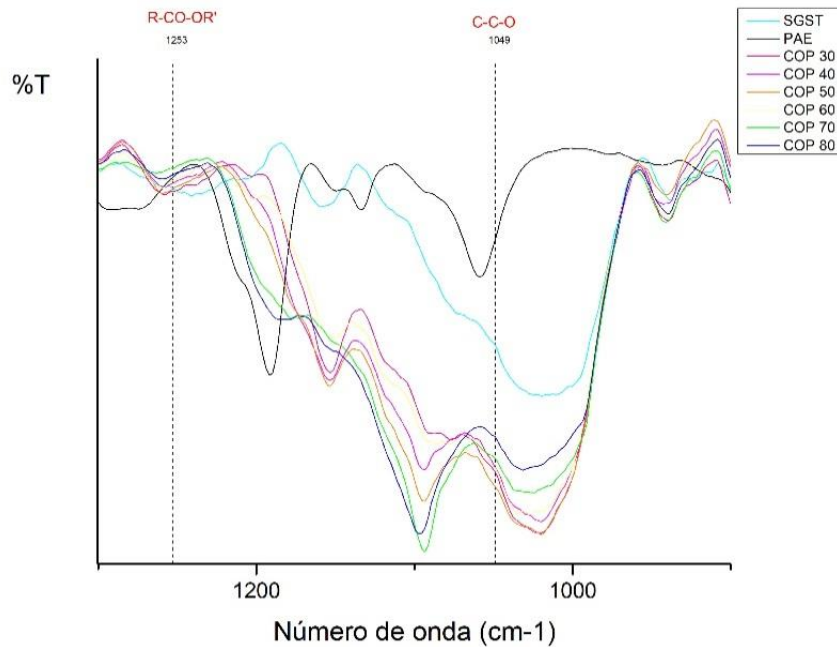


Figura 29. Espectros FTIR-ATR comparativos de los copolímeros sintetizados y las materias primas (ampliación 1300-900  $\text{cm}^{-1}$ ).

## 10.2. Apéndice II. Termogramas (TGA)

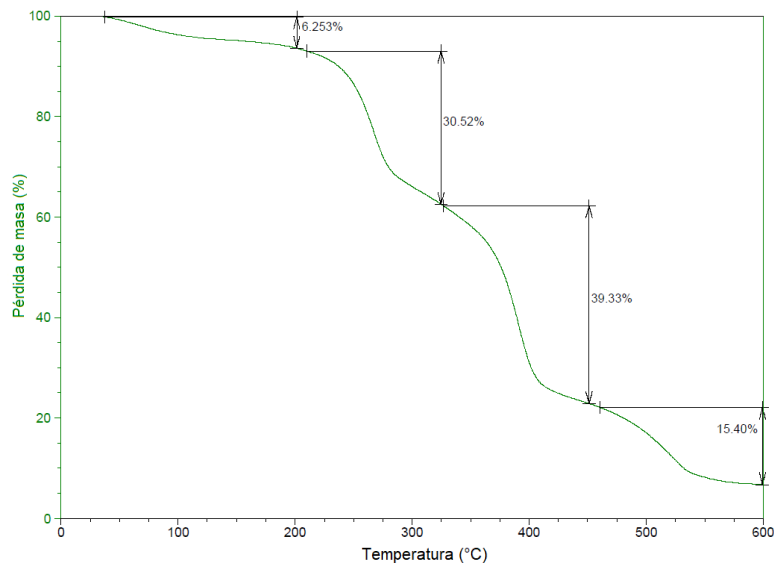


Figura 30. Termograma TGA a 30 °C

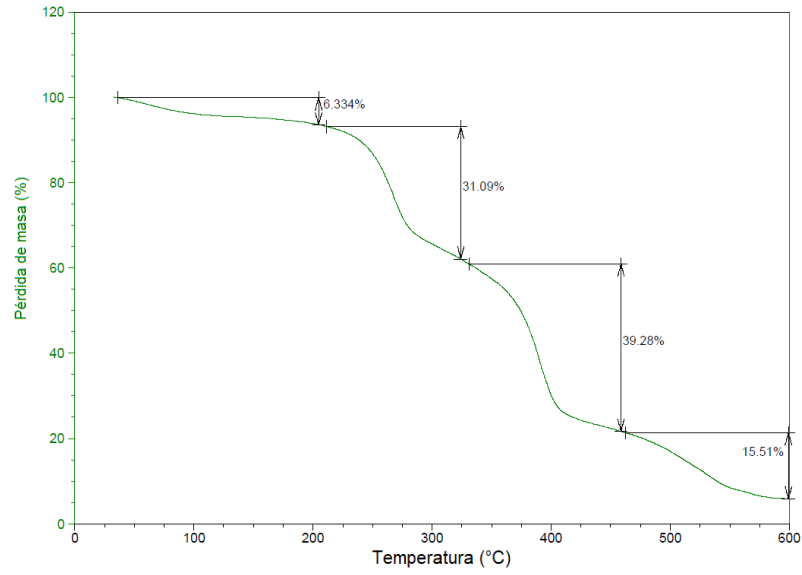


Figura 31. Termograma TGA a 40 °C

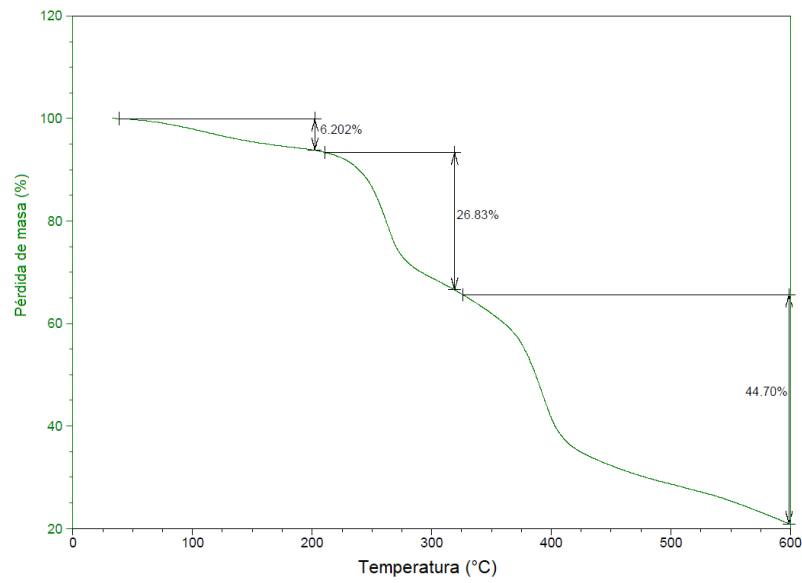
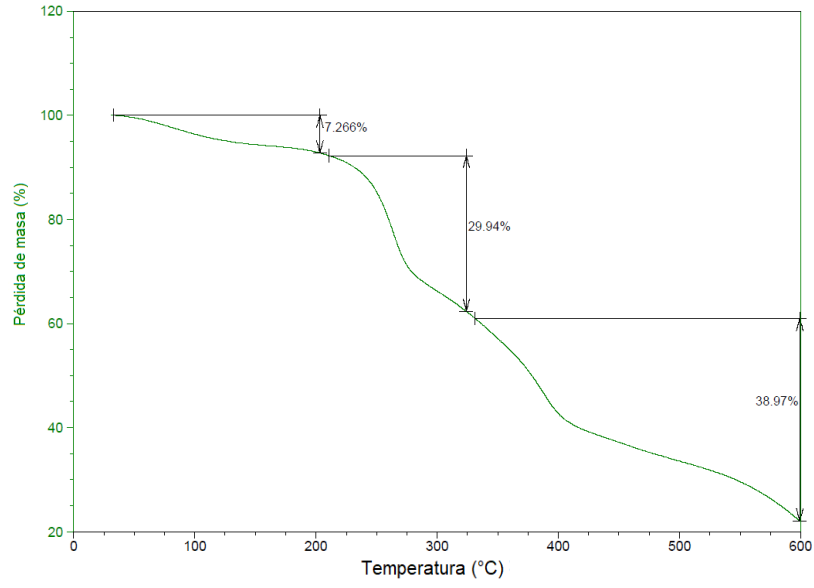
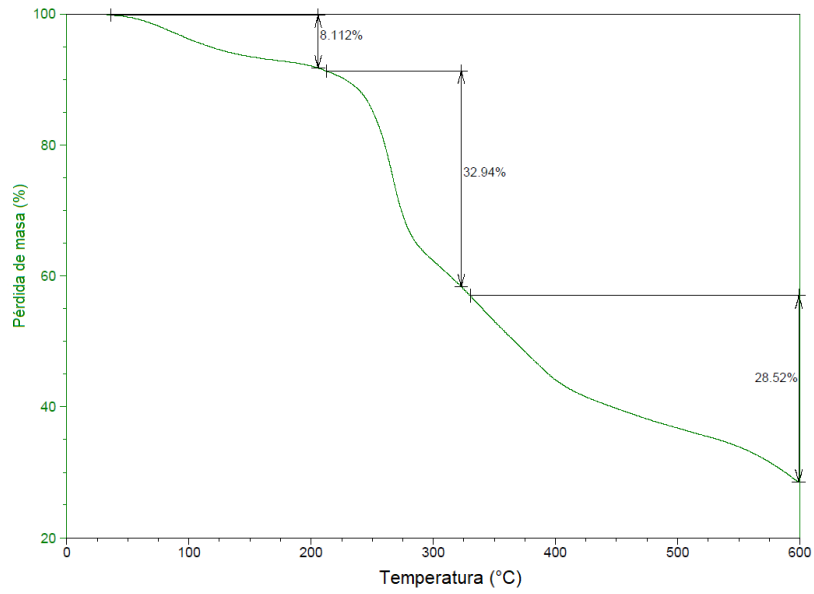


Figura 32. Termograma TGA a 50 °C



*Figura 33. Termograma TGA a 60 °C*



*Figura 34. Termograma TGA a 70 °C*

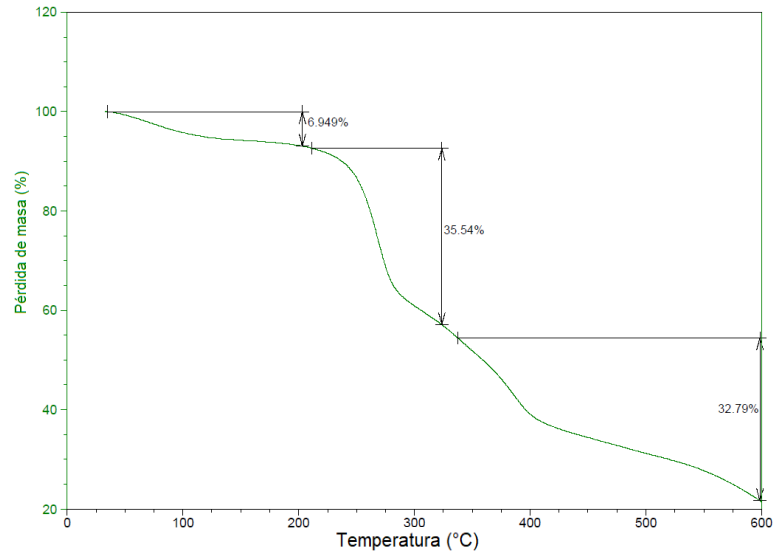


Figura 35. Termograma TGA a 80 °C

### 10.3. Apéndice III. Termogramas (DSC)

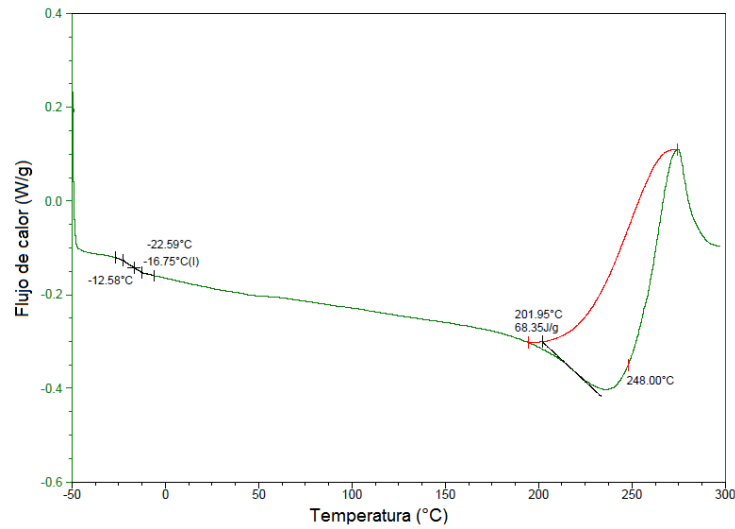


Figura 36. Termograma DSC del COP 30.

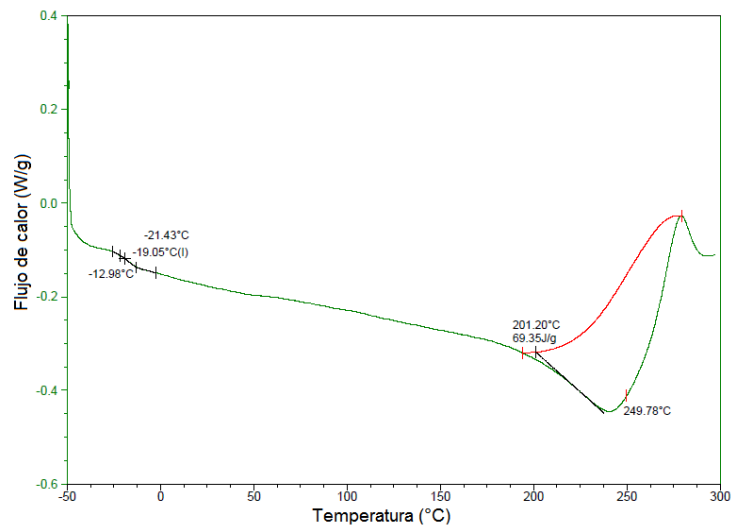


Figura 37. Termograma DSC del COP 40.

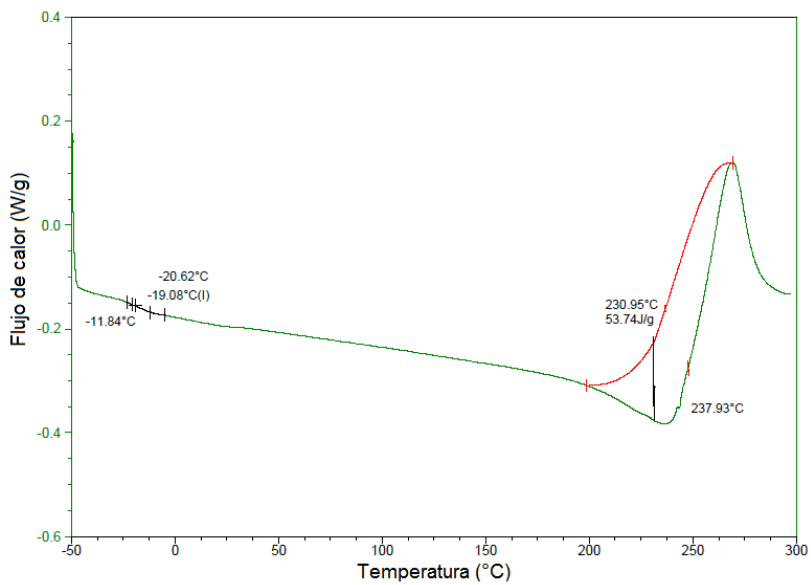


Figura 38. Termograma DSC del COP 50.

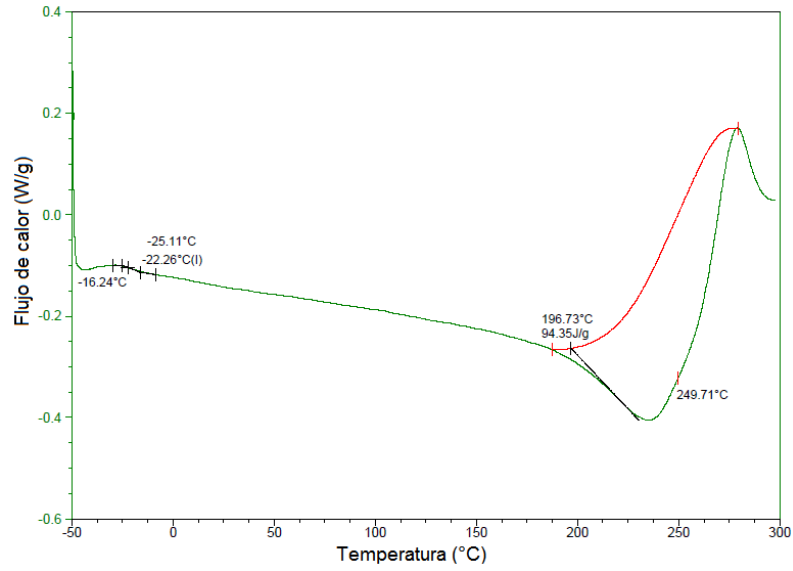


Figura 39. Termograma DSC del COP 60.

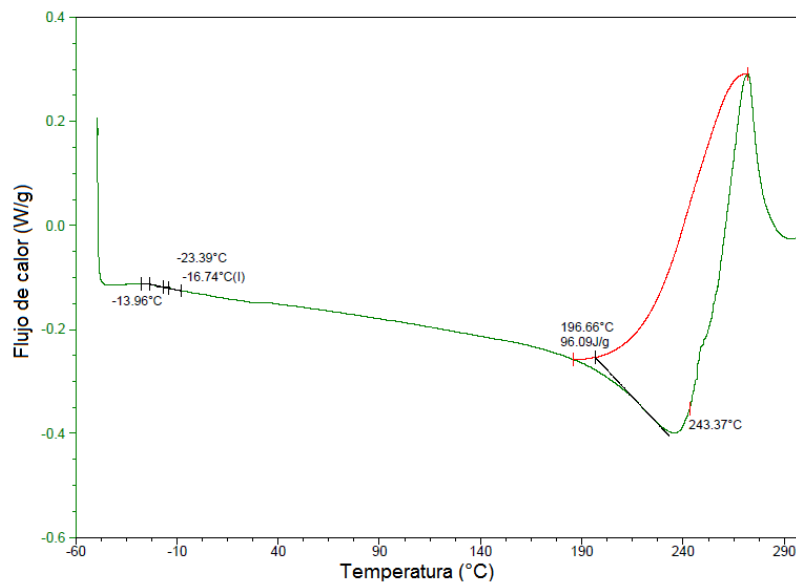


Figura 40. Termograma DSC del COP 70.

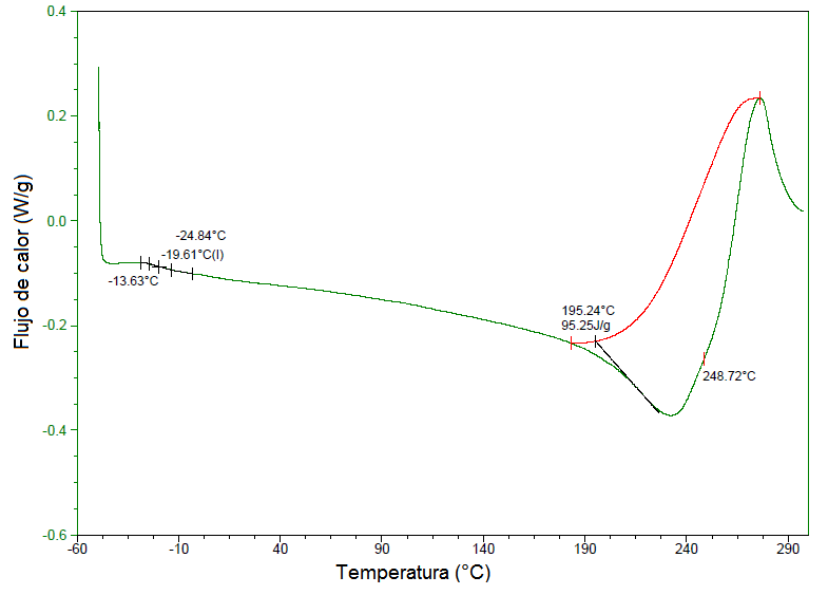


Figura 41. Termograma DSC del COP 80.