



---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**COPOLIMERIZACIÓN POR INJERTO DE ACRILATO  
DE ETILO EN EL XILOGLUCANO DE LA SEMILLA DE  
TAMARINDO EMPLEANDO NITRATO DE AMONIO Y  
CERIO (IV) COMO INICIADOR**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERA QUÍMICA**

**P R E S E N T A**

**KARINA PRIEGO TORRES**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, AÑO 2024**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

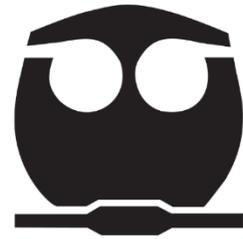
**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO



**PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y  
HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL  
(Titulación o Graduación con trabajo escrito)**

De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la Institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado Copolimerización por injerto de acrilato de etilo en el xiloglucano de la semilla de tamarindo empleando nitrato de amonio y cerio (IV) como iniciador que presenté para obtener el título/grado de Ingeniera química, es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por la Facultad de Química, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación/graduación.

**Atentamente**

Karina Priego Torres 312144731

(Nombre completo, firma y número de cuenta)

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: JACINTO EDUARDO MENDOZA PEREZ

**VOCAL:** Profesor: OCTAVIO FUENTES RAMIREZ

**SECRETARIO:** Profesor: ALFREDO MACIEL CERDA

**1er. SUPLENTE:** Profesor: ALBERTO ROSAS ABURTO

**2° SUPLENTE:** Profesor: SELENA GUTIERREZ FLORES

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES (IIM), UNAM, EDIFICIO “C”, LABORATORIO C-202, DEPARTAMENTO DE REOLOGÍA Y MECÁNICA DE MATERIALES.**

## **ASESOR DEL TEMA:**

**Dr. Alfredo Maciel Cerda**

## **SUSTENTANTE:**

**Karina Priego Torres**

## Índice General

Índice de figuras .....	1
Índice de esquemas .....	2
Índice de tablas .....	2
Índice de gráficas .....	3
Listado de abreviaturas y acrónimos .....	4
Resumen .....	5
Introducción .....	6
Estado del arte .....	7
Objetivos .....	10
Objetivo general .....	10
Objetivos particulares .....	10
Hipótesis .....	11
1. Marco teórico .....	12
1.1 Polímeros .....	12
1.2 Polímeros acrílicos .....	13
1.2.1 Acrilato de etilo .....	14
1.3 Mecanismos de polimerización .....	15
1.3.1 Polimerización vía radicales libres .....	16
1.4 Copolimerización .....	18
1.4.1 Tipos de copolimerización .....	19
1.5 Polisacáridos .....	20
1.6 Injerto en polisacáridos .....	23
1.7 Sistema iniciador .....	24
1.7.1 Iniciador: nitrato de amonio y cerio (IV) (CAN) .....	25
1.7.2 Mecanismo de copolimerización por injerto vía radicales libres usando nitrato de amonio y cerio (IV) (CAN) .....	25
1.8 Tamarindo en México .....	28
1.8.1 Semilla de tamarindo .....	30
1.9 Xiloglucano .....	31
2. Técnicas de caracterización .....	33
2.1 Análisis Térmico (TA) .....	33
2.1.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	34

2.1.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	37
2.2	Espectroscopía	40
2.2.1	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	41
2.3	Pruebas mecánicas	42
3.	Desarrollo experimental	44
3.1	Reactivos	44
3.2	Obtención de sólidos granulares de la semilla de tamarindo	44
3.3	Monómero sin inhibidor	45
3.4	Síntesis por copolimerización	46
3.4.1	Sistema de reacción	46
3.4.2	Reacción de copolimerización por injerto	47
3.4.3	Películas	48
3.4.4	Caracterización del material	49
4.	Resultados y análisis de resultados	51
4.1	Iniciador: CAN/H <sub>2</sub> O	52
4.2	Efecto de la concentración de iniciador	54
4.3	Efecto de la temperatura	56
4.4	Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	57
4.5	Análisis térmico	63
4.6	Pruebas mecánicas de tensión	71
5.	Conclusiones	73
6.	Trabajo a futuro	75
7.	Bibliografía	76
8.	Anexos	82

## Índice de figuras

Figura 1. Polímero sintético, poli(propileno) (PP).....	13
Figura 2. Monómero de acrilato de etilo. ....	14
Figura 3. Proceso de polimerización por pasos [4]......	15
Figura 4. Copolímero alternado. ....	19
Figura 5. Copolímero estadístico. ....	19
Figura 6. Copolímero en bloque.....	20
Figura 7. Copolímero por injerto. ....	20
Figura 8. Arreglo de polisacáridos [7]. ....	21
Figura 9. Partes que integran al fruto del tamarindo. ....	28
Figura 10. Partes que integran la semilla de tamarindo.....	29
Figura 11. Estructura general del xiloglucano.....	32
Figura 12. Curvas de TGA típicas y su interpretación [22]. ....	35
Figura 13. Esquema de termobalanza para análisis de TGA [24]. ....	36
Figura 14. Esquema de una celda de DSC [24]. ....	39
Figura 15. Termograma y curvas típicas de DSC. ....	39
Figura 16. Interacciones electromagnéticas con la materia [27]. ....	40
Figura 17.a) Probeta, dimensiones del molde estandarizado en milímetros (norma ASTM D1708) y b) Estructura mecánica de una maquina universal de ensayos mecánicos [19] [30]. ....	42
Figura 18. Diagrama esfuerzo vs deformación unitarios [31]. ....	43
Figura 19. Molino Pulvex [30]. ....	45
Figura 20. Destilación del acrilato de etilo. ....	46
Figura 21. Sistema de reacción. ....	47
Figura 22. a). Síntesis de injerto, b). Iniciador CAN y c). Producto de reacción. ....	48
Figura 23. Formación de películas. ....	49
Figura 24. Prueba de disolventes para el copolímero sintetizado. ....	51
Figura 25. a) Sistema de reacción con agitación modificada. b) Tapón horadado sellado con manguera y la varilla de agitación.....	52
Figura 26. a) solución de SGST en H <sub>2</sub> O y b) Medida de pH en potenciómetro. ....	54

## Índice de esquemas

Esquema 1. Proceso de polimerización por crecimiento en cadena [4].	16
Esquema 2. Reacción por injerto del acrilato de etilo en el xiloglucano de la semilla de tamarindo [10].	23
Esquema 3. Estructura del polisacárido injertado.	23
Esquema 4. Esquema de reacción de polimerización por injerto iniciada por Ce (IV).	27

## Índice de tablas

Tabla 1. Características de los polisacáridos*	22
Tabla 2. Composición porcentual del fruto de tamarindo*	28
Tabla 3. Aplicaciones tecnológicas del polisacárido de la semilla de tamarindo*.	30
Tabla 4. Composición de la semilla de tamarindo*.	31
Tabla 5. Listado de las principales técnicas de análisis térmico indicando propiedades de medida*.	33
Tabla 6. Condiciones usadas en la síntesis por copolimerización.	54
Tabla 7. Resultados del porcentaje de injerto de los copolímeros usando diferentes concentraciones de iniciador.	55
Tabla 8. Porcentaje de injerto de los copolímeros a diferentes temperaturas de reacción.	56
Tabla 9. Señales de las bandas de absorción del espectro FTIR de los SGST.	58
Tabla 10. Señales de las bandas de absorción del espectro FTIR del PAEt.	60
Tabla 11. Temperatura máxima de degradación térmica de los copolímeros sintetizados respecto a las materias primas.	66
Tabla 12. Análisis de los termogramas de TGA de los copolímeros sintetizados a diferentes intervalos de temperaturas.	67
Tabla 13. Temperatura de transición vítrea de los copolímeros y materias primas.	71
Tabla 14. Resultados de las pruebas mecánicas.	71

## Índice de gráficas

Gráfica 1. Porcentaje de injerto a diferentes concentraciones de iniciador. ....	55
Gráfica 2. Temperatura de reacción vs el porcentaje de injerto. ....	57
Gráfica 3. Espectro FTIR de los sólidos granulares de la semilla de tamarindo. ....	59
Gráfica 4. Espectro FTIR del poli(acrilato de etilo). ....	61
Gráfica 5. Espectros FTIR de los SGST, del PAEt y de los copolímeros sintetizados. ....	62
Gráfica 6. Termograma por TGA de los sólidos granulares de la semilla de tamarindo (SGST) y su derivada. ....	64
Gráfica 7. Termograma por TGA del poli(acrilato de etilo) (PAEt) y su derivada. ....	64
Gráfica 8. Termograma por TGA de las materias primas y los copolímeros sintetizados a diferentes temperaturas. ....	65
Gráfica 9. Porcentaje de pérdida de masa debido al poli(acrilato de etilo) injertado respecto a la temperatura de reacción de cada copolímero sintetizado. ....	68
Gráfica 10. Termograma por DSC de los sólidos de la semilla de tamarindo. ....	69
Gráfica 11. Termograma por DSC del poli(acrilato de etilo). ....	69
Gráfica 12. Termograma por DSC de las materias primas y los copolímeros sintetizados a diferentes temperaturas. ....	70
Gráfica 13. Termograma TGA COP 20. ....	84
Gráfica 14. Termograma TGA COP 40. ....	84
Gráfica 15. Termograma TGA COP 60. ....	85
Gráfica 16. Termograma TGA COP 70. ....	85
Gráfica 17. Termograma TGA COP 80. ....	86
Gráfica 18. Termograma DSC COP 20. ....	87
Gráfica 19. Termograma DSC COP 40. ....	87
Gráfica 20. Termograma DSC COP 60. ....	88
Gráfica 21. Termograma DSC COP 70. ....	88
Gráfica 22. Termograma DSC COP 80. ....	89

## Listado de abreviaturas y acrónimos

AEt:	Acrilato de etilo
ASTM:	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
CAN:	Nitrato de amonio y cerio (IV)
COP:	Copolímero
DSC:	Calorimetría diferencial de barrido
ATR-FTIR:	Reflectancia total atenuada de espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier
I:	Iniciador
IR:	Infrarrojo
M:	Monómero
MEHQ:	Monometil éter hidroquinona
MO	Radiación de microondas
OH	Grupos hidroxilo
PAEt:	Poli(acrilato de etilo)
Phm:	Por cien gramos de monómero
Ppm:	Partes por millón
R•:	Radical libre
SGST:	Sólidos granulares de la semilla de tamarindo
TA:	Análisis térmico
Tf:	Temperatura de fusión
Tg:	Transición vítrea
TGA:	Análisis termogravimétrico
XG:	Xiloglucano

## Resumen

Actualmente la semilla de tamarindo es un residuo de las industrias alimentarias y, para ser aprovechada, se busca obtener un producto con valor agregado. En el presente trabajo se realizó un injerto del monómero sintético acrilato de etilo al polisacárido (xiloglucano) de la semilla de tamarindo mediante una síntesis de copolimerización por injerto. La síntesis se llevó a cabo por radicales libres, en la cual participó el nitrato de amonio y cerio (IV) (CAN), como iniciador de reacción. La proporción de acrilato de etilo: sólidos granulares de la semilla de tamarindo fue 50:50. La reacción se llevó a cabo a diferentes porcentajes de iniciador por cien gramos de monómero (1%, 2.5%, 5% y 10%) y a diferentes temperaturas (20 °C, 40 °C, 60 °C, 70 °C y 80 °C) para encontrar las condiciones óptimas de reacción. Los copolímeros obtenidos se caracterizaron por ATR-FTIR, en donde los copolímeros mostraron una señal intensa a  $1728\text{ cm}^{-1}$ , banda correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo del poli(acrilato de etilo); esto confirma el injerto al polisacárido [13]. Con el análisis gravimétrico y termogravimétrico se concluyó que el copolímero con mayor porcentaje de injerto fue el que se sintetizó a 60 °C con el 10% de iniciador, en el que se logró un 45.83% de injerto de acrilato de etilo. Por calorimetría diferencial de barrido se encontró que la  $T_g$  de los copolímeros es ligeramente mayor a la  $T_g$  del homopolímero, esto se atribuye a la reacción de injerto del poli(acrilato de etilo) en los sólidos granulares de la semilla de tamarindo [35]. Al injertar acrilato de etilo al polisacárido de la semilla de tamarindo se mejoran las propiedades mecánicas; se observó que el esfuerzo máximo y el módulo elástico de los copolímeros se encuentran entre las propiedades de las materias primas y el porcentaje de deformación en la carga máxima presentó un aumento en los copolímeros, por lo que se considera que se encontró una temperatura óptima para el CAN en el cual se obtiene un máximo de injerto.

## Introducción

El desarrollo de nuevos materiales a partir de productos naturales se ha convertido en una necesidad importante, principalmente para disminuir los contaminantes de residuos sólidos, y que sean materiales capaces de satisfacer las necesidades de la sociedad. Se han hecho varias investigaciones sobre el uso de polímeros naturales para la elaboración de nuevos materiales con usos en la industria química, de alimentos, cosmética y farmacéutica. Los polímeros naturales los podemos encontrar en abundancia en la naturaleza; y dentro de sus ventajas es que son renovables y económicos con propiedades físicas y químicas importantes como: biocompatibilidad, biodegradabilidad, alta reactividad química y capacidades de quelación y adsorción (Oscar, I. Peñaranda).

En 2020, México tuvo una producción anual de 55,752 toneladas de tamarindo, del cual el interés más grande de las industrias es la pulpa de este fruto, desechando cerca de 16 mil toneladas de semillas. La semilla de tamarindo es constituida por un polisacárido (xiloglucano) compuesto por glucosas. El xiloglucano al ser un polisacárido biodegradable con características no tóxicas, presente en la naturaleza y de bajo costo, se ha estudiado para la creación de nuevos materiales mediante el injerto con monómeros sintéticos.

La copolimerización es un método para mejorar las propiedades físicas y químicas de los polisacáridos nativos, cuando se injertan con monómeros acrílicos o vinílicos. Para llevar a cabo la copolimerización por injerto se requiere de la presencia de sitios activos que pueden ser: combinaciones de iniciadores, sistemas redox, o mediante radiación electromagnética (radiaciones  $\gamma$ , UV o microondas) [9]. El sistema iniciador más común para copolimerización por injerto es el sistema redox y los más empleados han sido: nitrato de cerio, dicromato de potasio, tiocarbonato de potasio bromado y persulfato de potasio. Los monómeros más utilizados son: ácido acrílico, acrilamida, estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo y acrilato de etilo [12]. Los principales polisacáridos que se han injertado son: la celulosa, el almidón y la quitina.

## Estado del arte

El injerto en polisacáridos, especialmente del xiloglucano de la semilla de tamarindo, ha sido un tema de gran interés, en el 2007 se publicó el artículo "*Synthesis of graft copolymers of xyloglucan and acrylonitrile*" por Anuradha Mishra y sus colaboradores, quienes utilizaron el xiloglucano (XG) extraído de la semilla de tamarindo, para su copolimerización por injerto con acrilonitrilo (AN). La polimerización se inició con ión cerio en medio acuoso bajo una atmósfera de nitrógeno y con radiación de microondas (MO). Se estudiaron la concentración del monómero, el iniciador, el tiempo y la temperatura de reacción, además de la potencia de MO sobre el porcentaje de injerto. El injerto de poli(acrilonitrilo) (PA) en XG se confirmó mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica de barrido, para estudiar los cambios térmicos en los materiales. Concluyeron que el injerto de PA en XG se realizó con éxito mediante el uso del ión cerio y por radiación de MO obteniendo un porcentaje de injerto del 92% a 60 °C, mucho mayor que al método convencional que fue del 76% a 40 °C [33].

En el 2011 las autoras Anuradha Mishra y Annu Vij Malhotra publicaron el artículo "*Graft copolymers of xyloglucan and methyl methacrylate*", en el que se describe el injerto de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) en el xiloglucano (XG) de la semilla de tamarindo. El injerto de MMA se inició por ión cerio en medio acuoso bajo atmósfera de nitrógeno, el proceso de reacción se controló variando diferentes parámetros como: la temperatura y el tiempo de reacción y las concentraciones del monómero y del iniciador. El injerto de MMA en XG se confirmó mediante espectroscopía infrarroja, espectroscopía de resonancia magnética nuclear, calorimetría diferencial de barrido, estudios de análisis termogravimétrico y microscopía electrónica de barrido. Se determinó que el injerto de PMMA en XG ofrece un material nuevo con estabilidad térmica y vida útil mejoradas, sin afectar su hidrofilia. El porcentaje de injerto máximo logrado fue del 84.7% a los 30 °C. Este material podría encontrar potencial para ser utilizado en sistemas de administración de fármacos [34].

La M. en C. Daniela Wallander publicó, en el 2015, el artículo: "*Graft copolymerization of ethyl acrylate onto tamarind kernelpowder, and evaluation of its biodegradability*". En el cual hizo reaccionar el polvo de la semilla de tamarindo y acrilato de etilo mediante polimerización por radicales libres, para sintetizar un copolímero injertado soluble en agua, usando como iniciador de reacción el azobisisobutironitrilo (AIBN). El copolímero injertado se analizó por espectroscopía infrarroja, microscopia electrónica de barrido, termogravimetría y resonancia magnética nuclear. Se prepararon películas para estudiar las propiedades mecánicas y la biodegradabilidad del material. Se encontró que las propiedades mecánicas del copolímero injertado eran similares con las del polímero original, lo que los hace adecuados para su uso en productos desechables. También demostró la biodegradabilidad del nuevo polímero en condiciones ambientales [35].

En el año 2019, el I.Q. Ramsés Gutiérrez Miguel realizó una síntesis de polimerización por radicales libres. El polímero natural que empleó fue el polisacárido presente en los sólidos granulares de la semilla de tamarindo y como monómero sintético el acrilato de etilo, en presencia del sistema iniciador redox: persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ) /metabisulfito de sodio ( $Na_2S_2O_5$ ). Los copolímeros obtenidos se caracterizaron por espectroscopía infrarroja, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétricos, y además de pruebas mecánicas. De los resultados obtenidos se observó que el sistema redox propuestos como iniciador logró el injerto del polisacárido, y se encontró que, a mayor temperatura de reacción, el porcentaje de injerto de acrilato de etilo aumenta hasta llegar a un máximo a 50 °C; donde el material alcanzó el mayor porcentaje de deformación. Con una proporción 50:50 de xiloglucano:acrilato de etilo a 50 °C se obtuvo un porcentaje de injerto del 44.70% [37].

Mediante el reactivo de Fenton como par iniciador de radicales libres, en el 2020, la Q. Karen Garduño Ximello realizó el injerto de acrilato de etilo en el polímero natural de la semilla de tamarindo. Los parámetros que se estudiaron fueron: la proporción de xiloglucano: acrilato de etilo, la sal empleada en le reactivo de Fenton (sulfato de hierro (II) y sulfato de cobre (II)), la concentración del iniciador de reacción y la

influencia del incremento en la temperatura después de una hora de reacción. Los copolímeros obtenidos se caracterizaron por espectroscopía infrarroja, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétricos y pruebas mecánicas. Se demostró que al realizar un calentamiento a 90 °C después de una hora de reacción se logra una mayor cantidad de injerto. Se obtuvo un injerto del 70.7% a 30 °C en una proporción 50:50 de xiloglucano: acrilato de etilo. Se concluyó que el reactivo de Fenton empleando sulfato de hierro (II) y peróxido de hidrógeno como iniciador de reacción permite un alto grado de injerto de acrilato de etilo en el xiloglucano [30].

## **Objetivos**

### **Objetivo general**

Sintetizar un copolímero a partir del injerto de acrilato de etilo en el xiloglucano presente en la semilla de tamarindo vía radicales libres, con el iniciador nitrato de amonio y cerio (IV) (CAN), para obtener un copolímero biodegradable.

### **Objetivos particulares**

- Estudiar el comportamiento del iniciador CAN con ácido nítrico y agua para injertar acrilato de etilo en la semilla de tamarindo.
- Determinar las condiciones óptimas de temperatura y concentración de iniciador necesarios para obtener la mayor cantidad de copolímero injertado.
- Analizar los resultados de las pruebas espectroscópicas, calorimétricas y mecánicas obtenidas en la caracterización del material para determinar con cuales condiciones de reacción se obtiene la mayor cantidad de acrilato de etilo injertado.

## **Hipótesis**

Es posible obtener un copolímero de injerto a partir del xiloglucano de la semilla de tamarindo como polímero natural y acrilato de etilo como monómero sintético, a través de una reacción vía radicales libres usando nitrato de amonio y cerio (IV) como iniciador. Se espera que la temperatura sea un parámetro de reacción que incremente el grado de injerto.

El uso de agua como medio de reacción permitirá el injerto del acrilato de etilo en el xiloglucano de la semilla de tamarindo de manera más efectiva que en la solución de ácido nítrico-agua.

## 1. Marco teórico

### 1.1 Polímeros

La palabra polímero deriva del griego *poli* que significa muchos y *meros* que significa unidades o partes. Los polímeros son grandes moléculas que están formadas por uniones covalentes de unidades químicas que se repiten, denominados monómeros, generalmente del átomo de carbono que constituye la columna vertebral de la cadena polimérica. El número de monómeros que forman una cadena polimérica es conocido como grado de polimerización.

Si todas las unidades estructurales (monómeros) del polímero son idénticas, se trata de un homopolímero. Si se presentan dos monómeros diferentes, se denomina copolímero.

Los polímeros se clasifican de diversas formas [1]:

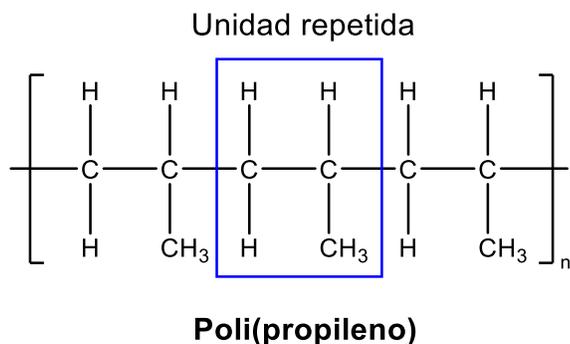
- Por sus propiedades mecánicas (plásticos, hules o fibras).
- Su composición al ser procesados (termoplásticos y termofijos).
- La composición química de su cadena principal (polímeros orgánicos vs. inorgánicos).
- La composición de sus monómeros (homopolímero o copolímero).

Las propiedades del polímero dependen del tamaño y masa molecular: entre mayor sea la masa molecular, sus aplicaciones y uso va destinado a materiales más fuertes y resistentes. Los monómeros presentan masas moleculares bajas y son capaces de reaccionar consigo mismos o con otros monómeros, mediante el proceso químico llamado reacción de polimerización, para formar un polímero.

Los polímeros se pueden dividir de acuerdo con su origen:

- Sintéticos (orgánicos e inorgánicos) (figura 1), creados en el laboratorio y fabricas como: propileno, polietileno, etc.

- Naturales (biopolímeros) como: polisacáridos, proteínas, ácidos nucleicos, entre otros, los cuales son sintetizados por diferentes organismos, microorganismos y plantas mediante procesos naturales.



*Figura 1. Polímero sintético, poli(propileno) (PP).*

## 1.2 Polímeros acrílicos

Los acrilatos son materiales plásticos de masas moleculares bajas, que están formados por la polimerización de monómeros derivados del ácido acrílico o metacrílico. Son ampliamente utilizados en la medicina, en la industria y en el medio doméstico por sus propiedades de polimerización. Se encuentran en numerosas aplicaciones en pinturas, barnices y adhesivos.

Los compuestos acrílicos más utilizados son los cianoacrilatos, los metacrilatos y los acrilatos. Los grupos funcionales pueden proporcionar sitios para entrecruzamiento, adhesión o compatibilidad con otros polímeros, así como reacciones de post-polimerización, actividad bioquímica, etc.

Los cianoacrilatos se utilizan para la elaboración de pegamentos, se emplean como adhesivos de contactos para vidrio, goma, metales, plásticos y materiales biológicos, incluyendo tejidos vivos.

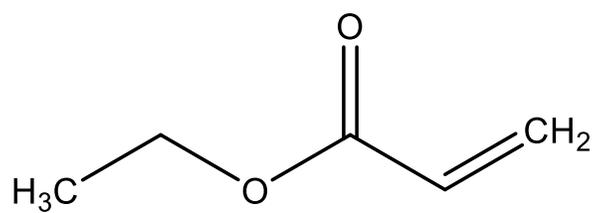
Los poliácrilatos son más suaves y se presentan en materiales que requieren flexibilidad y extensibilidad, que proporcionan resistencia al agua en ciertas mezclas de polímeros. Al aumentar las dimensiones de longitud del radical sustituyente

disminuye la dureza del polímero, se vuelven más blandos, presentan mejores propiedades adhesivas y suelen ser más solubles en disolventes apolares.

Los polimetacrilatos son más duros, gomosos y pegajosos, presentan buena resistencia a la intemperie y al impacto, son resistentes a productos químicos, aunque pueden ser atacados por solventes orgánicos, debido a la independencia del radical constituyente. Generalmente se emplean como plastificantes.

### 1.2.1 Acrilato de etilo

El acrilato de etilo (figura 2) es uno de los monómeros acrílicos esenciales para la producción de polímeros y copolímeros. Se utiliza para mejorar las propiedades de los polímeros sintéticos y naturales.



*Figura 2. Monómero de acrilato de etilo.*

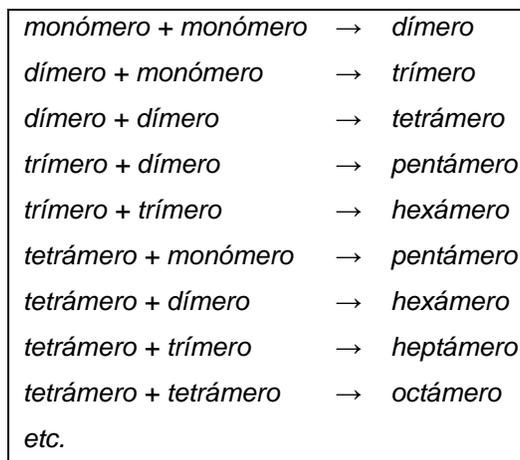
El acrilato de etilo es un líquido incoloro con olor acre, es estable si se almacena en la forma adecuada (Anexo 1. Propiedades y características del acrilato de etilo). El periodo de estabilidad se ve afectado (disminuye) con un aumento de temperatura. Las altas temperaturas, contacto con ácidos fuertes, agentes oxidantes, iniciadores de polimerización, calor, luz solar, rayos X o rayos UV causan su polimerización [2].

Este monómero es usado como materia prima para resinas acrílicas que tienen un uso en la fabricación de pinturas, materiales dentales, en la industria textil e industria papelera. También se emplea en la síntesis de aromas y fragancias. Se usa en aditivos, en pastas para abrillantar suelos, selladores y en crema de zapatos. Es utilizado para recubrir superficies metálicas de electrodomésticos, debido a la característica resistente y flexible que proporciona a los tintes.

### 1.3 Mecanismos de polimerización

Originalmente, los procesos de polimerización fueron clasificados por Carothers en 1929 como polimerización por condensación y por adición, basándose en la estructura del polímero. Posteriormente, Flory, en 1953, proporcionó una nueva base para la clasificación, de acuerdo con el mecanismo de polimerización, definiéndolos como polimerización por pasos (o etapas) y polimerización en cadena [3] [4]. Las dos clasificaciones se usan indistintamente, puesto que la polimerización por pasos es análoga a la polimerización por condensación al igual que la polimerización por adición es equivalente a la polimerización en cadena.

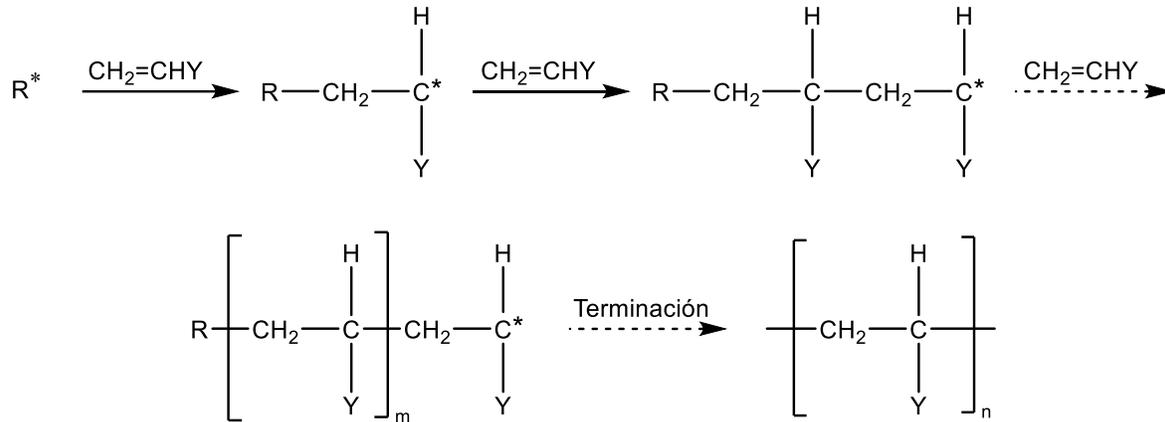
La polimerización por condensación transcurre en etapas con reacciones entre grupos funcionales de los monómeros de distinta naturaleza. Al comenzar la reacción se unen dos moléculas de monómero formando un dímero, después se forma un trímero, tetrámero, pentámero, etcétera (figura 3). Durante todo el proceso, la cadena polimérica crece para producir una molécula polifuncional mayor. En la polimerización se eliminan pequeñas moléculas como el agua.



*Figura 3. Proceso de polimerización por pasos [4].*

La polimerización por crecimiento en cadena requiere de un iniciador que produce una especie con centro activo. El centro activo puede ser un radical libre, un catión, un anión o un enlace catalizador-polímero. La polimerización, como se muestra en el esquema 1, se presenta de la propagación del centro activo al adicionar grandes cantidades de moléculas monoméricas. En este proceso, el monómero no presenta

reacción con otro monómero y solo reacciona con el centro activo del iniciador. La terminación del proceso resulta cuando el centro activo se destruye por una o varias reacciones de terminación.



Esquema 1. Proceso de polimerización por crecimiento en cadena [4].

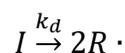
### 1.3.1 Polimerización vía radicales libres

Las reacciones de polimerización tienen gran interés, puesto que son la base para la obtención de plásticos y fibras. Actualmente, las industrias forman polímeros vía radicales libres, debido a que se obtienen a temperaturas bajas, entre la temperatura ambiente y 100 °C.

En el proceso de polimerización por radicales libres se forman polímeros de adición. El mecanismo de reacción se lleva a cabo en cadena y consta de tres etapas principales: iniciación, propagación o crecimiento en cadena y ruptura o terminación.

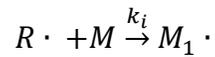
#### a. Iniciación

En esta etapa se presentan dos procesos secuenciales. El primero se lleva a cabo por la disociación homolítica del iniciador ( $I$ ) dando como resultado dos fragmentos de radical libre ( $2R \cdot$ ), cada uno con un electrón no apareado.



Donde  $k_d$  es la constante de disociación del proceso de reacción.

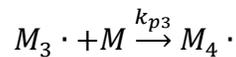
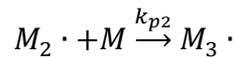
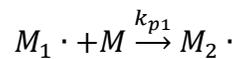
El segundo proceso ocurre con la adición del radical libre a una molécula de monómero ( $M$ ) para formar el radical iniciador de la cadena ( $M_1 \cdot$ ).



Donde  $k_i$  es la constante de iniciación del proceso.

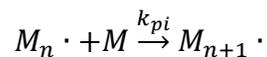
### b. Propagación

Consiste en la adición sucesiva del monómero. El radical  $M_1 \cdot$  reacciona con otro monómero para formar un nuevo radical libre mayor, que a su vez reacciona con otro monómero que origina otro nuevo radical libre, este proceso se realiza sucesivamente. Cada adición transforma al radical en otro de mayor tamaño.



...

De forma general, la reacción se presenta:



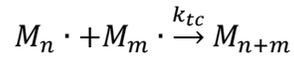
Donde  $k_{pi}$  es la constante de rapidez de propagación del radical de tamaño  $i$ .

### c. Terminación

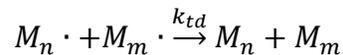
Existen diferentes formas de terminación, la más común se da cuando se encuentran dos radicales poliméricos que se desactivan por combinación o por descomposición. En la combinación, dos radicales se unen por un enlace covalente, lo que genera una molécula polimérica, en el caso de la descomposición, por el

paso de un átomo de un radical a otro se genera una macromolécula saturada y otra insaturada.

Terminación por combinación:



Terminación por descomposición:



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

#### 1.4 Copolimerización

La copolimerización es la formación de macromoléculas a partir de dos monómeros con diferentes estructuras moleculares repetitivas en la misma cadena. El polímero formado recibe el nombre de copolímero. Esto conduce a la obtención de una extensa gama de productos cuya naturaleza dependerá de [5]:

- 1) La naturaleza del monómero.
- 2) Las concentraciones relativas de los monómeros presentes en la reacción.
- 3) De la forma en que se sitúen los monómeros a lo largo de la cadena macromolecular durante el proceso de polimerización.

La técnica de copolimerización constituye el método más usual para obtener polímeros con aplicaciones específicas que presenten determinadas características químicas y físicas. Se conocen innumerables copolímeros industriales en los que se ha logrado modificar sustancialmente su solubilidad, características mecánicas, térmicas, óptimas, etc.

Los copolímeros juegan un papel importante en los polímeros naturales, especialmente en polisacáridos y proteínas, en los que sus propiedades dependen de la secuencia de los azúcares y aminoácidos.

### 1.4.1 Tipos de copolimerización

Con base en su organización, los copolímeros se dividen en copolímeros alternados, copolímeros estadísticos, copolímeros de injerto y copolímeros en bloque.

#### a. Copolímeros alternados

Son aquellos que presentan una intercalación regular (modo alternado) de los monómeros a lo largo de la estructura del copolímero.



*Figura 4. Copolímero alternado.*

#### b. Copolímeros estadísticos

En este tipo de copolímeros, los diferentes monómeros se ordenan de forma arbitraria. Es decir, con una disposición al azar en la cadena polimérica.



*Figura 5. Copolímero estadístico.*

#### c. Copolímeros en bloque

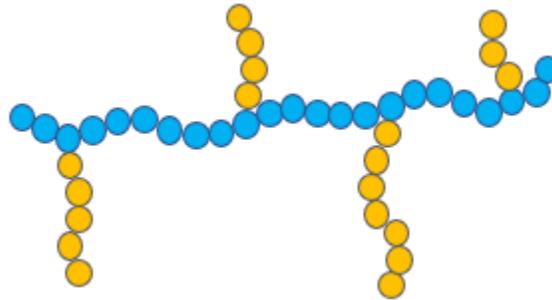
Conocidos también como copolímeros secuenciales. Las unidades monoméricas idénticas se agrupan formando secuencias homogéneas en la cadena principal. Como suele deducirse de la observación de estas estructuras moleculares, se pueden formar copolímeros por varios bloques de unidades monoméricas, por lo que entonces se denominan dibloques, tribloques, tetrabloques, etc. [5].



*Figura 6. Copolímero en bloque.*

d. Copolímeros por injerto

La cadena principal está formada por un solo tipo de monómero; en ellos, las ramificaciones poliméricas de otro monómero pueden estar distribuidas estadísticamente o con intervalos regulares a lo largo de la cadena principal.



*Figura 7. Copolímero por injerto.*

Una técnica utilizada para la elaboración de materiales biodegradables a partir de recursos naturales es la copolimerización por injerto que, por medio de una reacción química, se mejoran las propiedades físicas y químicas de los polímeros naturales y sintéticos.

## **1.5 Polisacáridos**

Los polisacáridos, también llamados glucanos, son carbohidratos que en su estructura presentan átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno. La fórmula que siguen los polisacáridos es  $C_x(H_2O)_y$ . Son polímeros que se producen en la naturaleza; dentro de este grupo se encuentran todos los azúcares formados con más de diez monosacáridos que pueden llegar a miles de estas unidades. Los podemos encontrar en productos como almidón, goma xantana, celulosa y sus derivados, dextrina, carragenina y ácido hidrofúrico. Se encuentran unidos

mediante enlaces glucosídicos por la eliminación de una molécula de agua por cada enlace. Estos compuestos pueden alcanzar pesos moleculares de varios millones.

Entre las características que presentan estos macro compuestos podemos mencionar que generalmente no son cristalinos, no tienen poder reductor, son insolubles en agua y no poseen sabor dulce [6]. Se pueden diferenciar por el tipo de monosacárido, por el largo de la cadena, por el tipo de unión química entre sus monosacáridos o por el grado de ramificación.

Los monosacáridos presentan un número considerable de grupos hidroxilo ( $OH$ ): pueden unirse entre sí en distintos sitios de la molécula para construir los polisacáridos. Sin embargo, en un determinado polisacárido sólo aparecen algunos tipos de enlace. Esto se debe a la alta especificidad de las enzimas que catalizan la síntesis de estos compuestos. En los enlaces participa siempre el grupo hemiacetalico, cuya configuración estérica es también habitualmente constante en un determinado polisacárido. Los grupos hemiacetalicos participan en los enlaces glucosídicos de los polisacáridos, sólo en un extremo de la molécula denominado “extremo reductor”, habrá un grupo hemiacetalico libre. Por esta razón, el poder reductor de un polisacárido es sumamente bajo por unidad de peso. Los polisacáridos se pueden presentar como cadenas lineales o ramificadas, como se muestra en la figura 8.

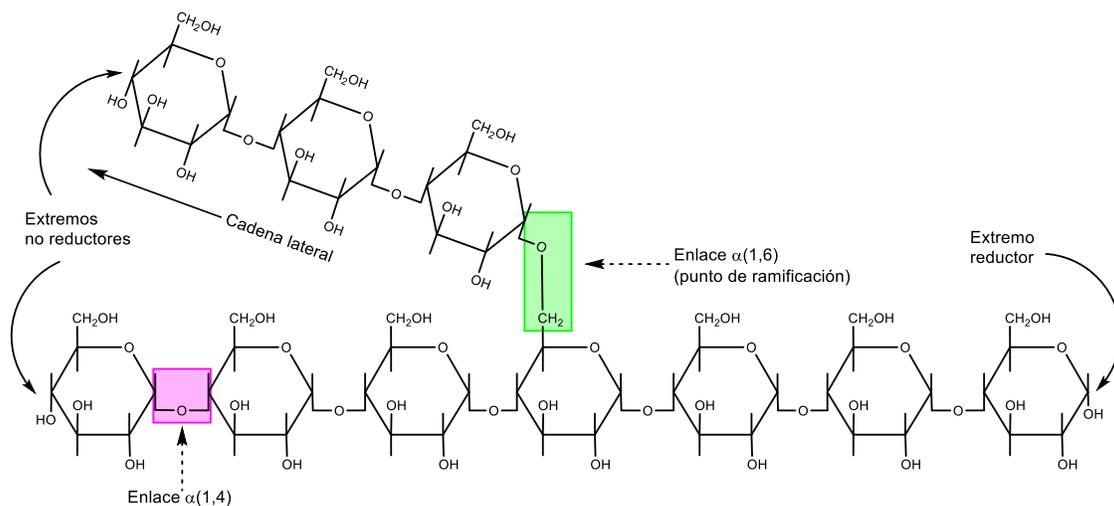


Figura 8. Arreglo de polisacáridos [7].

En el primer caso, la molécula poseerá dos extremos: uno de ellos el extremo reductor, mientras que el otro que tiene el grupo hemiacetálico ocupado, se denomina “extremo no reductor”. Los polisacáridos ramificados poseen un solo extremo reductor, y un número variable de extremos no reductores, igual al número de ramas [7].

Los polisacáridos representan una clase de polímeros biológicos. Su función en los organismos vivos suele ser estructural o energética, descritos en la tabla 1:

- Polisacáridos de reserva: cumplen la función de almacenar energía como el glucógeno y el almidón.
- Polisacáridos estructurales: participan en la construcción de estructuras orgánicas, principalmente en las paredes celulares. El polisacárido estructural más importante es la celulosa.

Según su composición, se distinguen dos tipos de polisacáridos:

- Homopolisacáridos: la unidad repetitiva es un solo tipo de monosacárido, por ejemplo, el almidón, el glucógeno, la pectina, la celulosa y la quitina.
- Heteropolisacáridos: formados por más de un tipo de monosacárido diferentes como la hemicelulosa, el agar y las gomas.

*Tabla 1. Características de los polisacáridos\*.*

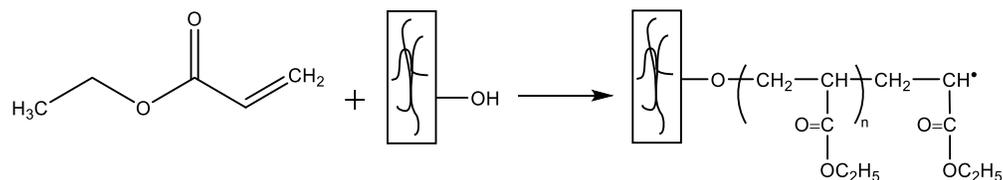
<b>Estructurales</b>	<b>De reserva</b>
Forman puentes de hidrógeno intermoleculares muy fuertes.	Pocos puentes de hidrógeno intramoleculares y débiles.
Producen fibras muy rígidas.	No producen fibras.
Insolubles en agua.	Solubles en agua.
Enlaces glucosídicos, generalmente $\beta$ .	Enlaces glucosídicos, generalmente $\alpha$ .
Resistentes a enzimas, microorganismos y agentes químicos.	Atacables por enzimas, microorganismos y agentes químicos.
Dispersiones de alta viscosidad.	Dispersiones no muy viscosas.

\*Textos científicos, 2013 [8].

## 1.6 Injerto en polisacáridos

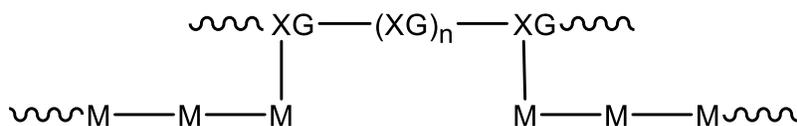
Los principales monómeros que se han injertado a los polisacáridos son los vinílicos y acrílicos porque estos monómeros generan sitios activos. Los sitios activos son generados por agentes químicos, que puedan ser: combinaciones de iniciadores, sistemas redox o mediante radiación electromagnética, como radiaciones  $\gamma$ ,  $UV$  o microondas. Estos injertos se han realizado en solución, en suspensión y, en algunos casos, en fase sólida [9]. La reacción se puede llevar a cabo en un medio heterogéneo u homogéneo; esto dependerá de la naturaleza del monómero al injertarse en el medio de reacción.

En el esquema 2, se observa la reacción de copolimerización entre el polisacárido presente en la semilla de tamarindo (xiloglucano) como polímero natural y acrilato de etilo como monómero sintético. Es necesario la presencia de un iniciador que genere los radicales libres y permita llevar a cabo la síntesis.



*Esquema 2. Reacción por injerto del acrilato de etilo en el xiloglucano de la semilla de tamarindo [10].*

La estructura del polisacárido injertado se muestra en el esquema 3, donde  $XG$  representa el polisacárido de la semilla de tamarindo (xiloglucano) y  $M$  es la unidad repetitiva del monómero usado en la reacción de polimerización.



*Esquema 3. Estructura del polisacárido injertado.*

La copolimerización de polisacáridos se ha convertido en una fuente de desarrollo de materiales avanzados. 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 [9].

### **1.7 Sistema iniciador**

Un gran número de sistemas de iniciación por radicales libres han sido usadas para la copolimerización por injerto, los cuales podrían dividirse en dos categorías principales: iniciación química e iniciación por radiación. La elección depende del monómero que va a ser polimerizado. Por lo general, en el método de iniciación química en la reacción del almidón, las sales de cerio, tales como nitrato de cerio y amonio, son las más usadas en la literatura [11].

El iniciador puede ser un peróxido, un hidroperóxido, un azonitrilo o algún otro producto relacionado con estos, que permitan generar centros reactivos (radicales) en condiciones de polimerización adecuadas. Existen materiales inorgánicos como: persulfatos, perboratos, permanganatos y peróxidos como el de hidrógeno que son buenos iniciadores, algunos pueden utilizarse en soluciones o suspensiones acuosas. Se han utilizado solos o combinados con activadores que requieren metales de valencia múltiples, para convertir estos iniciadores en radicales libres.

Algunos reactivos para la generación de sitios activos bajo condiciones adecuadas para la polimerización son [11]:

- Reactivo de Fenton
- Ion Cerio
- Ion  $V^{5+}$
- Ion Cromo (VI)
- Ion Cobre (II)
- Manganeso trivalente
- Radiación electromagnética. Principalmente a través de la generación por microondas que permite un mejor control en el grado de injerto en el polisacárido.

El sistema iniciador más común para copolimerización por injerto es el sistema redox. Diferentes sistemas redox han sido empleados con anterioridad como: nitrato de cerio, dicromato de potasio, tiocarbonato de potasio bromado y persulfato de potasio. Estos diferentes sistemas fueron usados con monómeros como: ácido acrílico, acrilamida, estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo y acrilato de etilo [12].

### **1.7.1 Iniciador: nitrato de amonio y cerio (IV) (CAN)**

Se sabe que el ion  $Ce^{4+}$  produce radicales capaces de iniciar la polimerización de monómeros vinílicos, cuando reacciona con ciertos compuestos orgánicos que presentan grupos hidroxilo, como alcoholes y glicoles, en donde el ion cerio forma un complejo que se desproporciona por un proceso de transferencia de un electrón, para generar un macroradical en la cadena polimérica. Es claro que, si la iniciación implica adición del radical alcohol y, suponiendo que los polisacáridos reaccionan similarmente, se puede esperar el injerto (G, Mino y Kaizerman, 1959).

En este trabajo se realizó la copolimerización por injerto empleando nitrato de amonio y cerio (IV) (CAN) como iniciador. El iniciador CAN ha sido ampliamente utilizado en diversos sistemas de polimerización por injerto, con una variedad de monómeros sintéticos sobre varios polisacáridos como: el almidón, el dextrano, el polulano, entre otros, debido a que actúa como agente oxidante y ha resultado ser uno de los más efectivos sistemas de polimerización.

### **1.7.2 Mecanismo de copolimerización por injerto vía radicales libres usando nitrato de amonio y cerio (IV) (CAN)**

En este trabajo se llevó a cabo el injerto de acrilato de etilo en el polisacárido de la semilla de tamarindo (xiloglucano). El copolímero injertado se obtiene cuando se generan radicales libres en las cadenas del polisacárido, los cuales actúan como macroiniciadores para la polimerización del monómero sintético. El mecanismo implica tres etapas típicas de una reacción radicalaria como se explica en el apartado 1.3.1: iniciación, propagación y terminación.

### 1. Iniciación

El primer paso para iniciar la reacción es la formación del complejo, en donde el ion  $Ce^{4+}$  ataca a las moléculas del polisacárido para formar el complejo  $Ce(IV) - polisacárido$ . El ion  $Ce^{4+}$  del complejo se reduce a ion  $Ce^{3+}$  y oxida a un átomo de hidrógeno. En consecuencia, el enlace entre los átomos de  $C_2$  y  $C_3$  se rompe y se forma un radical libre en el polisacárido [13] como se puede observar en el esquema 4.

### 2. Propagación

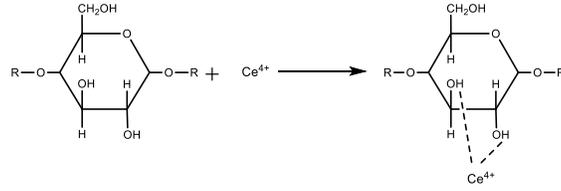
El siguiente paso es la propagación, en donde el radical libre formado en el polisacárido reacciona con el monómero sintético e inicia la copolimerización por injerto.

### 3. Terminación

Finalmente, la terminación se lleva a cabo mediante una combinación de dos radicales libres en crecimiento.

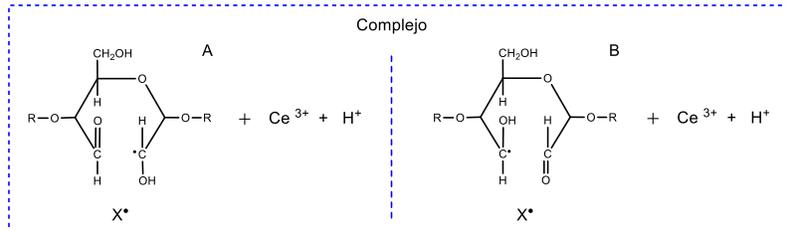
En el esquema 4, se observa el probable mecanismo de polimerización radicalaria del  $Ce^{4+}$  con el polisacárido de la semilla de tamarindo y el monómero de acrilato de etilo.

Iniciación:

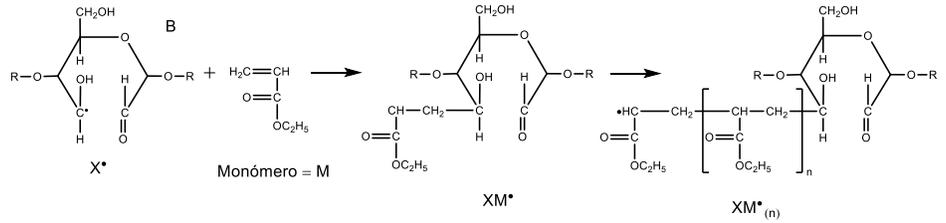
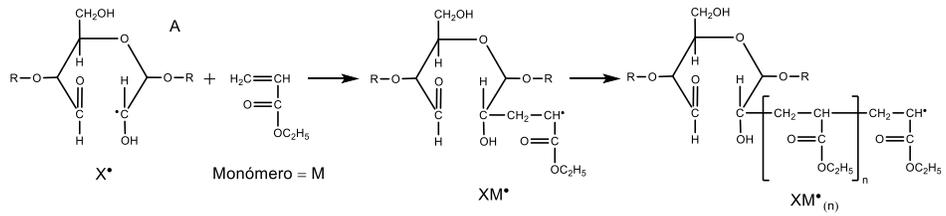


SGST = X

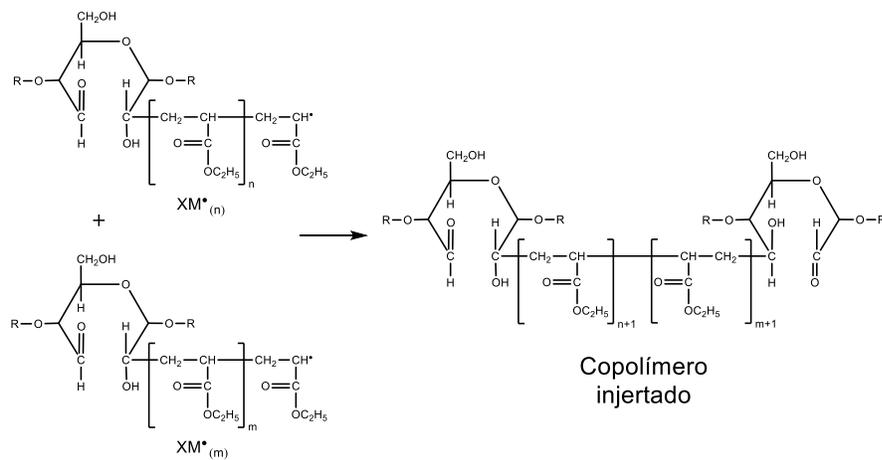
Complejo



Propagación



Terminación



Esquema 4. Esquema de reacción de polimerización por injerto iniciada por Ce (IV).

## 1.8 Tamarindo en México

El tamarindo (*tamarindus indica L.*) pertenece a la familia de las leguminosas, nativo de las sabanas secas de África. Actualmente hay una presencia importante de sembradíos de tamarindo en Madagascar, la India, Tailandia, Costa Rica y México. Fue introducido al continente americano por los españoles y en nuestro país ha tenido gran adaptabilidad por las características climáticas.

En 2020, la producción anual de tamarindo en México fue de 55,752 toneladas, destacando el estado de Jalisco con una producción de 25,243 toneladas, seguido de Colima con una producción de 14,962 toneladas, Guerrero con 8,618 toneladas y Michoacán con 4,533 toneladas [14].

Este fruto crece en árboles que alcanzan de 10 m hasta 25 m de altura. El fruto es una vaina curvada, constituido por una cáscara externa o pericarpio, la pulpa y semillas ovaladas de color marrón, unidas entre sí por fibras, las partes de este fruto se pueden observar en la figura 9.



Figura 9. Partes que integran al fruto del tamarindo.

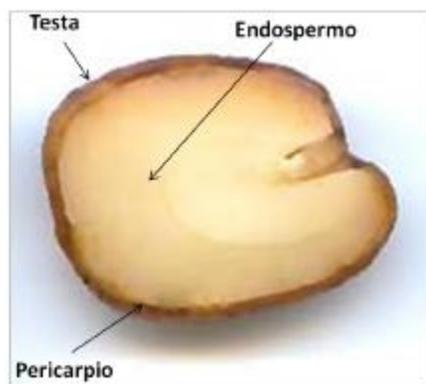
En la tabla 2, se reportan los valores porcentuales de las partes que conforman al fruto o vainas del tamarindo.

Tabla 2. Composición porcentual del fruto de tamarindo\*.

% de Semillas	% de pulpa	% de fibra-cáscara
33.9	55	11.10

\*Bhattacharya, et al., 2008 [35].

Las semillas de tamarindo representan el 33.9% de toda la fruta. Un 70% de la semilla pertenece al endospermo y un 30% a la testa, partes que se ilustran en la figura 10. La testa se constituye de 40% de sólidos solubles correspondientes a un 80% a una mezcla de taninos y materiales colorantes [15].



*Figura 10. Partes que integran la semilla de tamarindo.*

El tamarindo se volvió un elemento fundamental en la gastronomía mexicana. El objetivo principal de la explotación del cultivo de tamarindo es la producción de pulpa para su uso en la elaboración de dulces, refrescos, salsas, jugos, helados, pulpas edulcoradas, vinos, confitería, condimentos y mermeladas. La pulpa de este fruto es rica en carbohidratos, grasas, proteínas, fibras y flavonoides. Posee un sabor ácido por la presencia del ácido tartárico y ácido ascórbico, característica que lo convierte en una fuente de vitaminas A, C y complejo B.

Esta leguminosa y su planta también son usados en industrias para la elaboración de colorante negro, para crear insecticidas, papel y pegamentos. También tiene un importante uso medicinal por sus propiedades laxantes y diuréticas, antipiréticas, astringentes y antisépticas. Con sus ramas, raíces, hojas, semillas y fruto se elaboran remedios para combatir el estreñimiento, la intoxicación alcohólica, la fiebre, el asma, fortalecer los huesos y dientes, disminuir el colesterol, limpiar los riñones y el hígado. En la tabla 3, se muestran algunas aplicaciones del polisacárido presente en la semilla del tamarindo.

Tabla 3. Aplicaciones tecnológicas del polisacárido de la semilla de tamarindo\*.

Función	Ejemplo	Tipo o fracción de la semilla de tamarindo
Estabilizador	Leche descremada, mantequilla, café instantáneo, glucosa, fructosa, jarabe, mayonesa, queso, emulsiones, estabilizador.	Polisacárido de la semilla
Agente gelificante	Postres, confitería, gel de leche agría, gel liberador de bajo contenido de agua, yogurt, gelatina, agentes gelificantes reversibles al calor.	Goma de semilla

\*Pumalema, M., 2020 [16].

### 1.8.1 Semilla de tamarindo

Una tercera parte del tamarindo son semillas, de las cuales se desechan cerca de 16 mil toneladas cada año [17] por industrias alimentarias que están enfocadas en elaborar productos con la pulpa de este fruto. Ante esta situación se busca que las semillas tengan una utilidad para ser aprovechadas y no desperdiciadas con el fin de generar productos de valor agregado.

Hay muchos posibles usos de la semilla de tamarindo. El centro de la semilla es usado para obtener polvo del núcleo de la semilla, tamarind kernel powder (TKP), por sus siglas en inglés. En 1943, el TKP entró en producción comercial como un remplazo del almidón en la industria del algodón en el mercado textil de la India [18]. La semilla de tamarindo también es utilizada para alimentar ganado y eliminar gusanos gastrointestinales en los animales.

La composición de la semilla de tamarindo son polisacáridos, proteínas y lípidos. Mediante un estudio bromatológico se analizó el sólido granular de la semilla de tamarindo, en la tabla 4 se reportan los resultados obtenidos.

Tabla 4. Composición de la semilla de tamarindo\*.

Componente	% en masa
Carbohidratos	69.21
Proteínas	15.65
Humedad	8.69
Grasas	3.005
Cenizas	2.36
Fibra cruda	1.08

\*Wallander D., 2012 [19].

El mayor porcentaje registrado es en carbohidratos, la importancia de la química de estos polisacáridos es la presencia de hidroxilos en su estructura. Los hidroxilos forman parte de los principales grupos funcionales y son puntos de reacción disponibles para la formación de polímeros.

La fracción proteica está formada mayoritariamente por ácidos glutámico y aspártico, glicina y leucina (Vázquez Yanes, C. *et al*, 1999), prolamina, albumina y gluteína; los dos primeros son responsables de la coagulación (Campos *et al*, 2003).

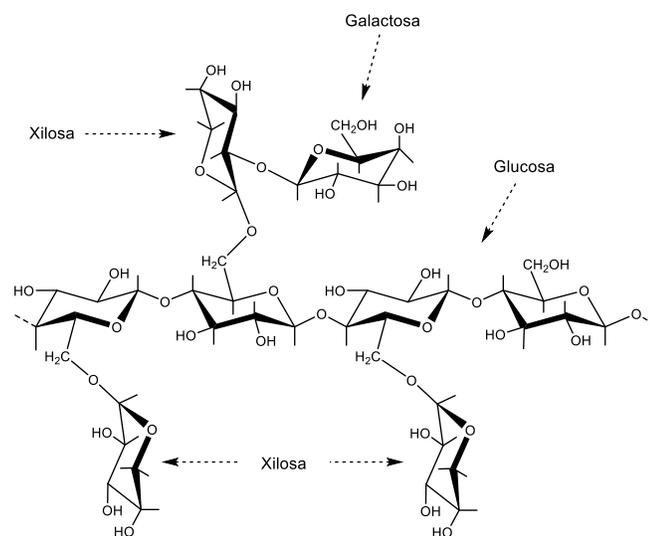
Dentro del porcentaje de cenizas se encuentran presentes elementos como: sodio (Na), magnesio (Mg), potasio (P) y silicio (Si). También es una fuente rica de aceites como: palmítico, oleico y linoleico [20].

### 1.9 Xiloglucano

Los xiloglucanos son un grupo de heteropolisacáridos de la familia de las hemicelulosas, que se encuentran en las semillas de leguminosas y son extraídos de las paredes celulares del endospermo. Su estructura, como se muestra en la figura 11, se conforma de un esqueleto celulósico de unidades *D* – *glucosa* unidas entre sí por enlaces  $\beta(1 \rightarrow 4)$ , con ramificaciones  $\alpha(1 \rightarrow 6)$  de unidades *D* – *xilosa*, las cuales a su vez pueden presentar sustituciones con unidades  $\beta(1 \rightarrow 2)$  de *D* – *galactosa* (Buckeridge, 2010).

Uno de los xiloglucanos más empleados en la industria es el proveniente del tamarindo, que se obtiene de la extracción de los sólidos granulares de la semilla. El contenido de xiloglucano en esta semilla es aproximadamente del 60% en masa y hasta el 20% en masa seca de la membrana celular [21].

Este polisacárido forma soluciones uniformes en agua caliente con agitación y geles en agua fría, mediante la presencia de grandes cantidades de azúcar o alcohol. También tiene una alta capacidad de retención de agua y una alta estabilidad al calor, ácidos y al esfuerzo cortante.



*Figura 11. Estructura general del xiloglucano.*

El xiloglucano funciona como almacén de carbohidratos en semillas y como agentes entrecruzantes de microfibrillas de celulosa en las paredes celulares primarias.

Este polímero cuenta con alta viscosidad y mucoadhesividad siendo utilizado en la industria alimentaria como: espesante de mermeladas y jaleas, estabilizador de mayonesa, queso, helados y agentes de gelado, para la mejora de las propiedades reológicas y térmicas de muchos productos. En la industria farmacéutica funciona como agente de liberación de fármacos. Actualmente es usado en productos antidiarreicos, su formulación es a base de sustancias de origen natural y su principal componente es el xiloglucano extraído de la semilla del tamarindo, porque

aprovechan las propiedades que este polímero brinda: forma una barrera mucoprotectora en el intestino para prevenir la invasión de bacterias patógenas.

El xiloglucano es usado para productos que mejoran la estética del cabello. Es utilizado como agente de protección ultravioleta en la industria cosmética. En la industria papelera este polisacárido se ha usado para remplazar el almidón en aplicaciones adhesivas. Y en la industria textil es utilizado en el proceso de impresión.

## 2. Técnicas de caracterización

### 2.1 Análisis Térmico (TA)

Los análisis térmicos (TA) son empleados en los campos científicos e industriales para la caracterización de los materiales, porque permiten realizar mediciones cualitativas y cuantitativas relativamente rápido. En la tabla 5 se muestran las principales técnicas de TA y la propiedad medida.

De acuerdo con la International Confederation For Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC), a través del análisis térmico se miden propiedades físicas de una sustancia o de sus productos de reacción [22].

*Tabla 5. Listado de las principales técnicas de análisis térmico indicando propiedades de medida\*.*

<b>Técnica</b>	<b>Propiedad medida</b>
Termogravimetría	Masa
Análisis térmico diferencial	Temperatura
Calorimetría diferencial de barrido	Entalpía
Análisis termomecánico	Cambio en dimensiones
Análisis termomecánico dinámico	Módulo de almacenamiento y pérdida
Relajación dieléctrica	Constante dieléctrica
Termo optometría	Propiedad óptica
Análisis electrotérmico	Conductividad eléctrica
Termomagnetometría	Propiedad magnética

\* Gregorio R. Meira & L. M. Gugliotta [22].

Dentro del grupo de técnicas de análisis térmico se encuentran la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA), con las cuales se determina el cambio en las propiedades físicas o mecánicas de los compuestos químicos y de los materiales, en función de la temperatura o el tiempo, en una atmósfera específica y un régimen programado de temperatura.

Entre las aplicaciones del análisis térmico se puede destacar el desarrollo, investigación, optimización, control de calidad, análisis de fallas y tolerancias al daño del material; esto permite productos más competitivos. En el presente trabajo se utilizarán análisis de TGA y DSC al material obtenido.

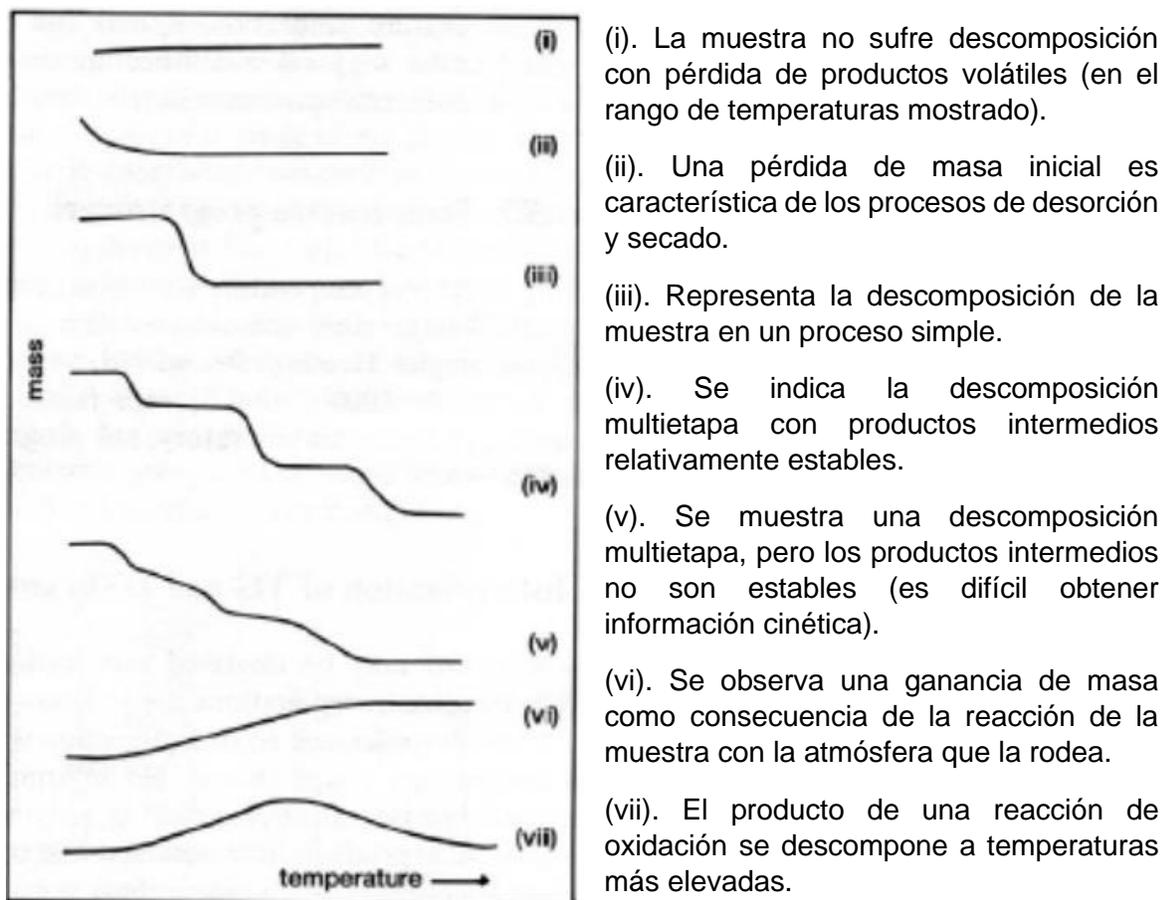
### **2.1.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

La termogravimetría es parte de un conjunto de análisis térmicos que han sido desarrollados para identificar y medir cambios físicos y químicos que sufren los materiales, en función de cambios controlados de temperatura (Conesa Ferrer, 2000). El TGA registra el cambio en la masa de un material con el incremento de la temperatura o del tiempo, en una atmósfera definida (nitrógeno, helio, aire, etc.). Por esta técnica puede determinarse el porcentaje de pérdida de masa por descomposición, deshidratación, pérdida de disolvente, por pérdida de masa del plastificante, etc., así como proporcionar el perfil de estabilidad de los materiales, de acuerdo con la velocidad de calentamiento y la atmósfera de trabajo elegida. Existen dos tipos de análisis termogravimétricos [23]:

- Análisis dinámico: Consiste en regular la variación de la masa de la muestra en función de la temperatura, a una tasa térmica constante (cambio de temperatura lineal).
- Análisis isotérmico: Consiste en mantener la temperatura constante por un periodo establecido.

Como resultado del análisis se obtiene un termograma, también llamado curva de descomposición térmica, que representa gráficamente las variaciones porcentuales del cambio de masa respecto a la temperatura o al tiempo. En la figura 12 se

observan las diferentes curvas típicas presentes en los termogramas y su interpretación.



*Figura 12. Curvas de TGA típicas y su interpretación [22].*

En el análisis por TGA se realiza un pesaje continuo de una muestra de aproximadamente 10mg de material en una atmósfera controlada, a medida que la temperatura va aumentando con una velocidad lineal programada. El analizador termogravimétrico es una balanza con aislamiento térmico que consta de: una microbalanza electrónica y su equipo de control, un horno infrarrojo y sus sensores de temperatura, un programador de temperatura, un controlador de atmósfera y un dispositivo para almacenar los datos de masa y temperatura. El esquema de la termobalanza se observa en la figura 13.

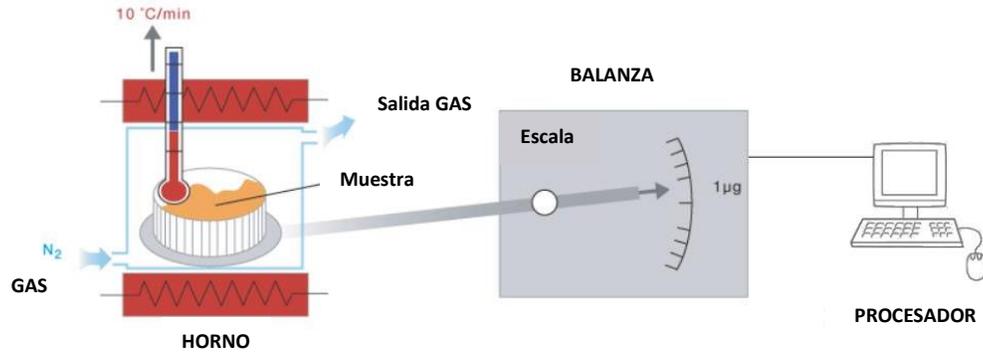


Figura 13. Esquema de termobalanza para análisis de TGA [24].

Sus funciones son:

- Termobalanza con aislamiento térmico: Permite el pesaje continuo de la muestra de material en función de la temperatura, calentando o enfriando la muestra. Registra la masa inicial de la muestra, los cambios de masa durante el análisis y la masa final de la muestra.
- Horno infrarrojo: Es el que brinda la temperatura de análisis y regula la tasa de variación de temperatura. Los hornos pueden operar hasta temperaturas de 2400°C.
- Cámara de referencia: La atmósfera de la cámara debe estar totalmente llena del gas inerte elegido para el análisis. En la cámara del horno hay un sensor de temperatura de alta precisión, que registra la temperatura constante y evita que el sistema sobrepase la temperatura definida.
- Pantalla de control: Se puede conocer el estado del equipo, así como la conexión con el software donde se registran los datos y se genera el termograma de la muestra analizada.

Este tipo de técnicas son ampliamente utilizadas en la caracterización cuantitativa y cinética de polímeros, carbón y arcillas, entre otros materiales. Incluso, en Costa Rica, esta técnica es aplicada para el análisis de suelos, de productos alimenticios y cultivos, entre otras áreas (Rodríguez E., Villegas E., 2012). Las áreas de aplicación incluyen termoplásticos, elastómeros, termoestables, metales, cerámica, cosméticos, industria farmacéutica, química, alimentos, automotriz y de la construcción.

En el campo de la química de polímeros, el análisis termogravimétrico se utiliza en los siguientes estudios:

- Determinación de humedad, volátiles y cenizas de las muestras de polímeros.
- Composición e identificación de plásticos y materiales compuestos mediante el análisis de sus termogramas.
- Degradación térmica de muestras de polímeros.
- Degradación oxidativa.
- Estabilidad térmica de muestras de polímeros.
- Reacciones en estado sólido.
- Procesos de absorción, adsorción y desorción.

### **2.1.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) proporciona información sobre los efectos térmicos de los materiales, caracterizados por un cambio en la entalpía y por un intervalo de temperatura cuando la muestra se calienta o se enfría. Las transformaciones o reacciones en sustancias en estado sólido o líquido que involucren cambios de energía pueden medirse por esta técnica.

Entre los usos de esta técnica se pueden destacar [25]:

- Medición de la capacidad calorífica de la muestra.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Temperaturas de fusión, de ebullición, de cristalización, de sublimación, de isomerización y de degradación.
- Temperaturas de transiciones vítrea y polimórficas.
- Cinética de cristalización de los materiales de la muestra.

La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros. En los polímeros pueden determinarse transiciones térmicas como: transición vítrea ( $T_g$ ) o temperatura de fusión ( $T_m$ ) y se

pueden hacer estudios de la compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado. El DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C) hasta 600 °C.

Existen dos tipos de métodos para obtener datos mediante DSC [25]:

- DSC de potencia compensada: Mediante calentadores separados la muestra y el material de referencia se calientan, sus temperaturas se mantienen iguales, mientras las temperaturas aumentan o disminuyen linealmente. El DSC de potencia compensada es flexible, porque sus mediciones son de muestras pequeñas que van de 2-10 mg.
- DSC de flujo de calor: La diferencia de calor de la muestra y la referencia se mide cuando la temperatura de la muestra se aumenta o disminuye linealmente. EL DSC de flujo de calor es capaz de estudiar las transiciones térmicas en muestras relativamente grandes, alrededor de 100 mg.

En el DSC existen dos tipos de análisis [26]:

- Dinámico: La muestra se somete a procesos de calentamiento o enfriamiento constante. Se obtiene la variación de flujo de calor en función de la temperatura.
- Isotérmico: Inicialmente se calienta la muestra hasta una temperatura que se mantiene constante durante el resto del ensayo. Se obtiene la variación del flujo de calor en función del tiempo.

En la calorimetría diferencial de barrido hay dos cápsulas portamuestras, como se observa en la figura 14. Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra es la cápsula de referencia, que se encuentra vacía. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta alguna diferencia (proceso endotérmico o exotérmico), los calefactores ajustan el desequilibrio para que la temperatura de ambas cápsulas permanezca iguales.

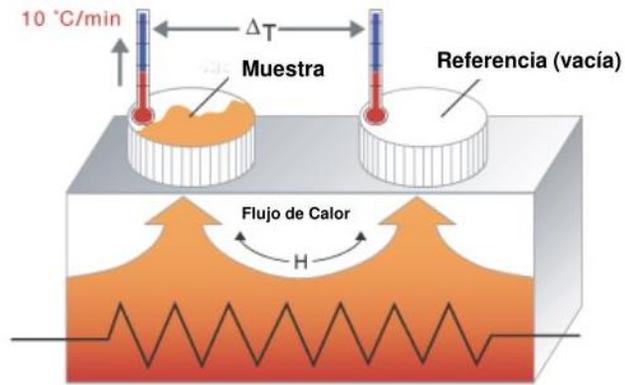
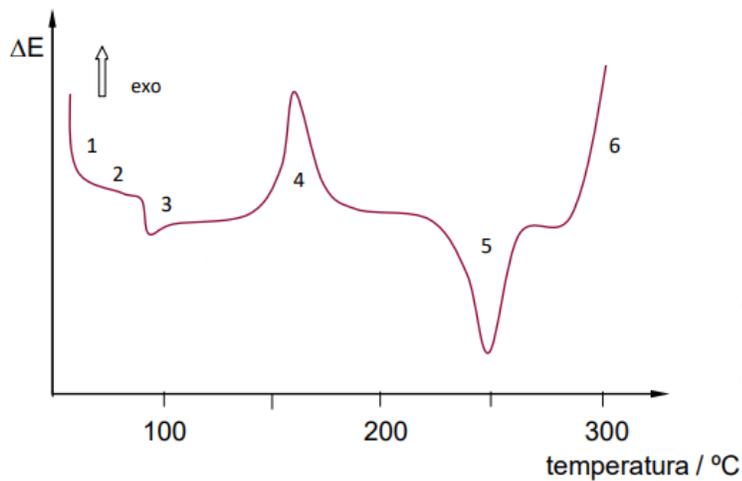


Figura 14. Esquema de una celda de DSC [24].

La diferencia de potencias se gráfica en función de la temperatura del sistema, dando lugar a un termograma de DSC, en cual se muestra en la figura 15, así como la interpretación de curvas típicas de las transiciones que sufren los materiales.

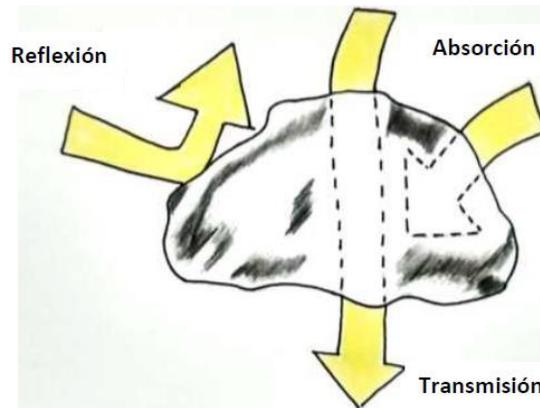


- 1) Inflexión inicial proporcional a la capacidad calorífica de la muestra
- 2) Parte de la curva sin efectos térmicos (línea de base)
- 3) Transición vítrea de la fase amorfa
- 4) Pico de cristalización
- 5) Pico de fusión de la fase cristalina
- 6) Comienzo de la degradación

Figura 15. Termograma y curvas típicas de DSC.

## 2.2 Espectroscopía

La espectroscopía mide los cambios en intensidad de la luz visible y no visible que absorbe, dispersa (refleja) o despiden un objeto, como se muestra en la figura 16. La espectroscopía permite estudiar cualquier muestra con independencia del estado físico en que se encuentre: sólido, líquido o gas.



*Figura 16. Interacciones electromagnéticas con la materia [27].*

En el campo de la medicina se utilizan distintos tipos de espectroscopía para estudiar tejidos. También es empleada en ciencias como: física, química, biología, entre otras. En polímeros, la espectroscopía infrarroja es una técnica que permite diferenciar de manera rápida las diferentes clases de polímeros.

La espectroscopía estudia los siguientes fenómenos ópticos [27]:

- Absorción
- Fluorescencia
- Emisión
- Dispersión
- Quimioluminiscencia

### 2.2.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja también es conocida como FTIR (del inglés, Fourier Transform Infra-Red). Estudia los fenómenos de interacción entre la radiación de origen infrarrojo y la materia. Esencialmente, la energía de radiación localizada en determinada longitud de onda del infrarrojo es absorbida por una molécula, o parte de ella, que se encuentra vibrando en su estado basal a la misma longitud de onda que la radiación infrarroja incidente, provocando un cambio en la intensidad de la vibración [28].

Para que exista una vibración en la molécula es necesario la presencia de momentos dipolares. Si el momento dipolar está presente, hay absorción de energía infrarroja, pero si el momento dipolar es nulo, no existe absorción de energía.

Esta técnica hace posible analizar e identificar cualquier material con ayuda del espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias orgánicas e inorgánicas. La mayoría de los grupos funcionales provocan absorciones características en el infrarrojo que cambian de un compuesto a otro.

- La zona de  $4000$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los movimientos de estiramiento de los enlaces  $N - H$ ,  $C - H$  y  $O - H$ .
- La zona de  $2500$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de los triples enlaces, tanto de nitrilos como alquinos.
- La zona de  $2000$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  absorben los enlaces dobles de todo tipo.
- La zona por debajo de  $1500\text{ cm}^{-1}$  es la región de huellas dactilares en el intervalo del infrarrojo [29].

Un espectro infrarrojo se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar qué fracción de esta radiación ha sido absorbida por ella. Se representa en un dibujo compuesto por bandas o picos, en donde el eje de las abscisas representa los valores del intervalo de longitud de onda del infrarrojo, mientras que el eje de las ordenadas representa los valores de intensidad de absorción o transmisión. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.

## 2.3 Pruebas mecánicas

El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a la respuesta de un objeto cuando es sometido a una fuerza externa, y tiene una relación tensorial con la deformación del material. Normalmente, el método por el cual un material se somete a una fuerza de carga y la deformación resultante se mide como un incremento en la longitud, se denomina prueba de tracción.

Entre los muchos ensayos, el más común es el ensayo de tracción unidimensional, que nos proporciona la mayor parte de los datos imprescindibles para los primeros estudios mecánicos de materiales. Implica someter un material de forma estándar, llamada probeta (figura 17 a)), en una maquina electromecánica (figura 17 b)) a una velocidad de deformación constante y medir la fuerza requerida para deformarlo hasta que el material se fractura.

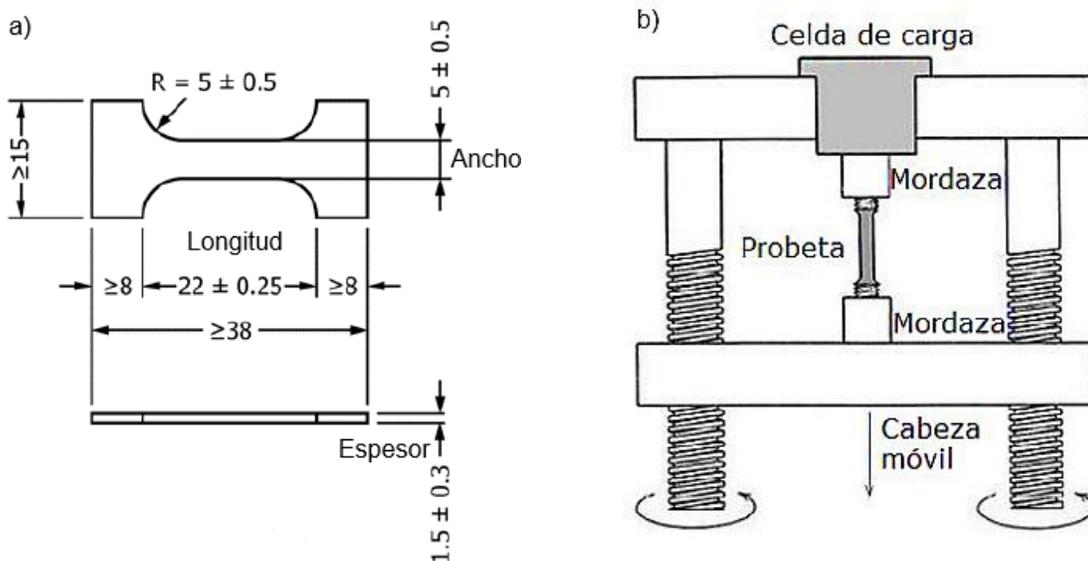


Figura 17.a) Probeta, dimensiones del molde estandarizado en milímetros (norma ASTM D1708) y b) Estructura mecánica de una maquina universal de ensayos mecánicos [19] [30].

Los resultados se representan en una curva donde el eje de las abscisas muestra la deformación del material y el eje de las ordenadas muestra la tensión requerida, como se observa en la figura 18 [19].

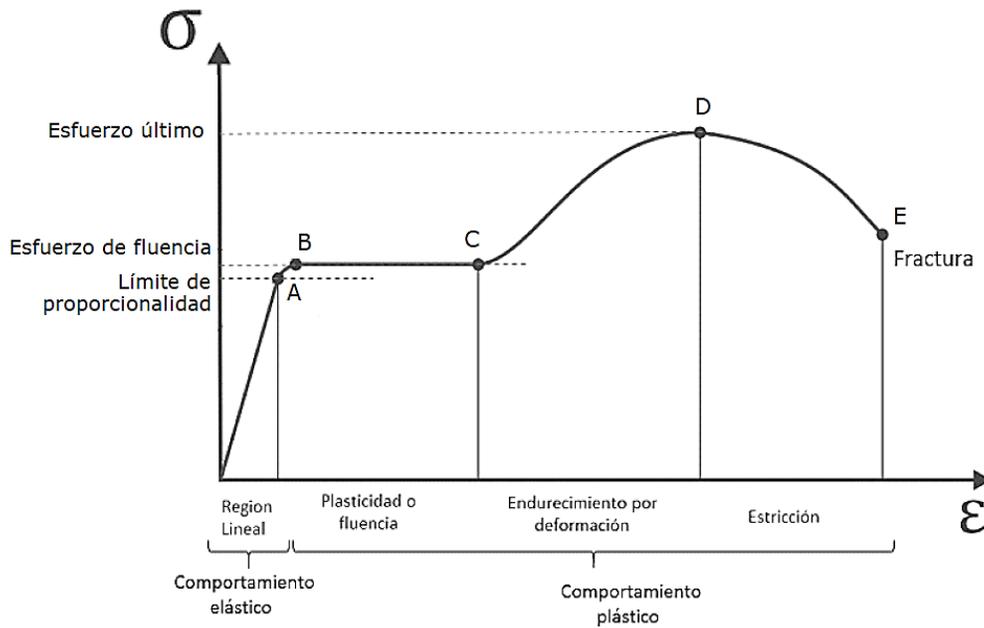


Figura 18. Diagrama esfuerzo vs deformación unitarios [31].

Los datos de tensión o carga ( $\sigma$ ) se obtienen dividiendo la fuerza aplicada ( $F$ ) por el área de la sección transversal deformada ( $A$ ). Se utiliza el término  $A(t)$  para mostrar explícitamente la dependencia del área con la deformación que sufre el material [19]. Este rango dependerá de la deformación a la que se someta el material durante el ensayo.

$$\sigma = \frac{F}{A(t)}$$

Generalmente solo se usan las dimensiones iniciales, porque se evita la medición continua de la probeta, en cuyo caso el esfuerzo se denomina esfuerzo nominal.

En cuanto a la deformación; normalmente se utiliza la deformación nominal ( $\epsilon$ ), que corresponde a la diferencia entre la longitud final e inicial de la muestra entre la longitud inicial [19].

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

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

Desde un punto de vista mecánico, las principales dificultades con los polímeros son la dependencia de la temperatura y la velocidad de deformación de sus propiedades, debido a su comportamiento viscoelástico [19].

El módulo de Young es la pendiente de la parte recta de la curva. Los plásticos duros son aquellos con un módulo alto, mientras que los plásticos blandos presentan un módulo bajo. Esta dureza difiere de la dureza de la superficie, que generalmente se define como la resistencia de un material a los arañazos o pinchazos. De acuerdo con la norma ASTM, los plásticos que presentan un módulo mayor a 700 MPa son plásticos duros o rígidos, aquellos que su módulo está entre 70 y 700 MPa son plásticos semiduros, y los plásticos con un módulo inferior a 70 MPa, son plásticos blandos [30].

### **3. Desarrollo experimental**

#### **3.1 Reactivos**

Sólidos granulares de semilla de tamarindo (SGST) malla 120. Acrilato de etilo (AET) que contiene de 10 a 20 ppm de monometil éter hidroquinona (MEHQ) como inhibidor. Nitrato de amonio y cerio (IV) (CAN) como iniciador. Nitrógeno gas, agua destilada y acetona.

#### **3.2 Obtención de sólidos granulares de la semilla de tamarindo**

Proceso realizado en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la UNAM con el apoyo de la Dra. Elsa Gutiérrez Cortez.

1. **Limpieza:** lavado con agua a 80 °C durante 15 minutos.
2. **Pelado de semillas:** las semillas se mantuvieron en agua durante 3 días para facilitar el retiro del pericarpio con ayuda de utensilios punzocortantes.
3. **Molienda:** las semillas húmedas son introducidas en un molino de martillo (criba de salida de 0.5 cm).
4. **Deshidratación:** el material resultado de la molienda se secó a 50 °C hasta alcanzar una humedad del 4%.

5. **Molienda seca:** el material obtenido se pulveriza en un molino Pulvex 200 (figura 19) con criba de salida de 0.5 mm.
6. **Tamiz:** los sólidos resultantes son introducidos a un tamiz de malla 120 (125 micrones).



*Figura 19. Molino Pulvex [30].*

### **3.3 Monómero sin inhibidor**

Se eliminó el monometil éter hidroquinona (MEHQ), por un sistema de destilación simple. Este compuesto se encuentra en la solución del acrilato de etilo entre 10-20 ppm y es necesario retirarlo, debido a que inhibe la polimerización del monómero acrílico.

El sistema de destilación, como se muestra en la figura 20, consistió en colocar un matraz de bola en una mantilla de calentamiento con control térmico. A continuación, se armó un sistema de destilación simple, se colocó una T de destilación, un tapón con termómetro, un refrigerante y un colector conectado a otro matraz de bola sumergido en hielo, donde se recibe el acrilato de etilo puro destilado. Es muy importante que todo el sistema sea completamente sellado, ya

que, si hay fugas la destilación tardaría más tiempo y el acrilato de etilo podría volatilizarse.



*Figura 20. Destilación del acrilato de etilo.*

### **3.4 Síntesis por copolimerización**

#### **3.4.1 Sistema de reacción**

La reacción se llevó a cabo en un matraz de tres bocas de 250 mL, el cual se colocó en un baño de aceite para lograr mayor regulación de la temperatura. En la boca central se colocó un tapón, este a su vez alimenta al reactor. En una boca lateral se colocó un sistema de reflujo, evitando la eliminación del acrilato de etilo. En la otra boca lateral del matraz se colocó nitrógeno para evitar la presencia del oxígeno del medio ambiente. Para asegurarnos que en nuestro sistema hay presencia de gas nitrógeno se usó un globo de látex que se mantiene inflado durante la síntesis de copolimerización. El sistema antes descrito se puede observar en la figura 21. Los reactivos se adicionaron al matraz una vez que el sistema llegó a la temperatura de trabajo. Primero se adicionan los SGST dispersos en agua destilada,

posteriormente el iniciador CAN disuelto en agua destilada y finalmente el monómero de acrilato de etilo.



*Figura 21. Sistema de reacción.*

### **3.4.2 Reacción de copolimerización por injerto**

Inicialmente se consideró realizar la polimerización por injerto a 20 °C, 40 °C, 60 °C, 70 °C y 80 °C, para elegir la más conveniente por rendimiento y gasto energético. Para llevar a cabo la síntesis se usó una proporción 50:50 en masa, respecto a AEt:SGST, y tres horas de reacción.

El procedimiento fue el siguiente:

1. En un vaso de precipitados se dispersaron los SGST en agua destilada a 60 °C, hasta obtener una mezcla libre de grumos. Se usaron 20 mL de agua por cada gramo de SGST.
2. La mezcla obtenida se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente se colocó dentro del reactor con agitación magnética y a las diferentes temperaturas de trabajo, bajo atmosfera de nitrógeno, por 5 min.

3. Se colocó la cantidad correspondiente del iniciador CAN disuelto en agua destilada; el iniciador se preparó segundos antes de ser añadido al reactor. Después de 3 min de agitación, se añadió el monómero de AEt. La reacción se dejó agitar por un total de 3 h con presencia de nitrógeno.
4. Finalmente, el producto se dejó enfriar y se lavó con acetona, para eliminar el acrilato de etilo residual y el homopolímero formado.
5. El producto obtenido se enfrascó y resguardo para posteriores pruebas.

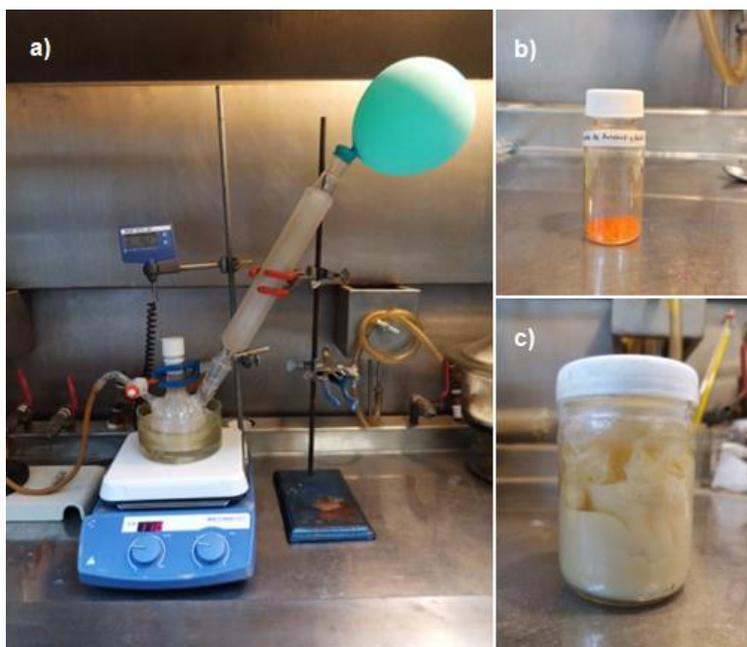


Figura 22. a). Síntesis de injerto, b). Iniciador CAN y c). Producto de reacción.

### 3.4.3 Películas

Después de lavar el producto de reacción con acetona se retiraron los restos del monómero de acrilato de etilo que no reaccionó y del homopolímero de poli(acrilato de etilo) (PAEt) que se haya formado en la reacción. Al añadir la acetona, el producto se aglomera y adquiere una consistencia gelatinosa. Esto se debe a que el producto de reacción no es soluble en acetona, por lo tanto, requiere de agua para disolverse y poder formar las películas.

Para formar las películas se realizó lo siguiente:

1. Se pesaron 40 g del producto húmedo aglomerado.
2. Los 40 g se colocaron en un vaso de precipitados con una barra magnética y 100 mL de agua destilada, se colocaron en una parrilla de agitación magnética por 24 h, a temperatura ambiente.
3. Trascorridas las 24 h, la mezcla homogénea se colocó en moldes de teflón redondos de 11 cm de diámetro.
4. La película húmeda se dejó secar a temperatura ambiente por 48 h.
5. Finalmente se secó en un horno a vacío a 40 °C y -60 kPa por 24 h, para asegurarnos que no presente trazas de agua ni compuestos volátiles.



*Figura 23. Formación de películas.*

#### **3.4.4 Caracterización del material**

La caracterización de los copolímeros se determinó con las películas secas.

- Espectroscopía de Infrarrojo (ATR-FTIR)

Los espectros IR se determinaron por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR (Attenuated total reflectance)) usando el espectrómetro Thermo Fisher Scientific Nicolet 6700, en el rango de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ ; para cada espectro se realizaron 32 barridos.

Se analizaron las películas de los copolímeros injertados y se compararon con los espectros del PAEt y los SGST, con el fin de determinar los grupos funcionales de

cada compuesto y la vibración del grupo que forma el enlace de injerto en los copolímeros realizados.

- Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos se realizaron a las materias primas y a los copolímeros, con ayuda del equipo TGA Q5000 V3.17 Build 265. El tratamiento de datos se realizó con el Software TA Instruments Universal Analysis 2000. El estudio se realizó en un intervalo de temperatura ambiente (25 °C) a 700 °C, bajo atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

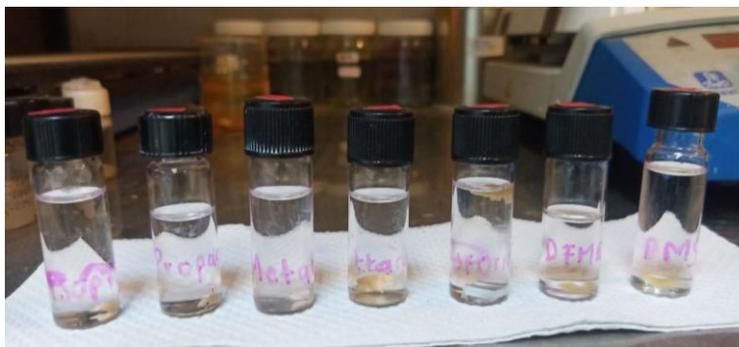
Los termogramas por DSC de las materias primas y los copolímeros se obtuvieron con ayuda del equipo DSC Q2000 V24.11 Build 124. Los resultados se analizaron con el Software TA Instruments Universal Analysis 2000. Para la obtención de datos se propuso llevar a cabo un ciclo de calentamiento previo. El ciclo consistió en elevar de -50 °C a 200 °C, seguido de un enfriamiento de 200 °C a -50 °C. Posteriormente se elevó la temperatura de -50 °C a 200 °C. A partir de este último calentamiento se obtuvieron los datos para el análisis de los termogramas por DSC de cada muestra. El estudio se realizó en una atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

- Pruebas mecánicas en tensión

Para las pruebas mecánicas en tensión de los copolímeros y las materias primas se utilizó el equipo Shimadzu Autograph AGS-X. Se realizaron muestras de 5 probetas de cada película, de acuerdo con la norma ASTM D1708, a una velocidad de prueba de 10 mm/min.

#### 4. Resultados y análisis de resultados

Es importante mencionar que, con el sistema de agitación propuesto, esto es, usando una barra magnética, no se logró una agitación constante y homogénea. La mezcla de reacción aumenta su viscosidad conforme aumenta el tiempo de reacción, hasta que impide que la barra magnética gire de forma continua. Debido a esto, la mezcla de copolímero obtenido en esta parte de la experimentación presentó grumos que afectaron la formación de la película, dado que estos fueron insolubles en agua u otros disolventes como: el etanol, el metanol, el 2-propanol, la acetona, el dimetilsulfóxido, el cloroformo, como se muestra en la figura 24. Este comportamiento se puede atribuir a un posible entrecruzamiento del copolímero. El entrecruzamiento se origina cuando las cadenas se unen entre ellas por medio de enlaces covalentes, esto impide el plegamiento de las cadenas (Juan C. & María M., 2010).



*Figura 24. Prueba de disolventes para el copolímero sintetizado.*

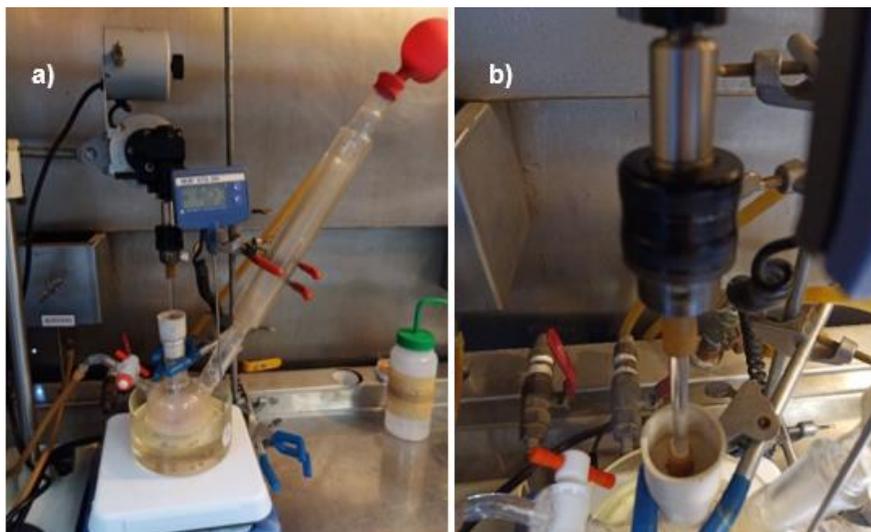
Debido a que la agitación con la barra magnética no es totalmente homogénea, se planteó modificar el sistema en busca de una mejor agitación y un producto de reacción libre de grumos que permitiera la formación de películas.

##### – **Modificación del sistema de agitación**

En el sistema de reacción se sustituyó la barra magnética por un rotor mecánico marca Talboys. Esto nos permitió una agitación constante y homogénea.

En la figura 25 se observa que en la boca central del matraz se colocó un tapón horadado que a su vez es la entrada de la varilla del rotor. El rotor consta de una varilla de cristal y un aspa en forma de medialuna que abarca una mayor área dentro

del matraz logrando una mejor agitación. A la varilla de vidrio se le recubrió con maguera de hule para que sellara el espacio entre el orificio del tapón y la varilla de agitación, y así evitar que el nitrógeno escapase por el agujero. Esto permitió que la varilla girara sin dificultad y que el sistema no presentara fugas de acrilato de etilo y nitrógeno.



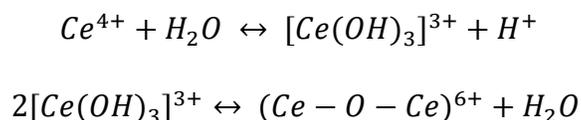
*Figura 25. a) Sistema de reacción con agitación modificada. b) Tapón horadado sellado con manguera y la varilla de agitación.*

Con este nuevo arreglo, el producto de reacción que se obtuvo no mostró presencia de grumos y mejoró la consistencia de la mezcla. Se repitieron los experimentos obtenidos con la barra magnética usando este nuevo sistema.

#### **4.1 Iniciador: CAN/H<sub>2</sub>O**

En 1958, Mino y Kaiserman descubrieron el nitrato de amonio y cerio (IV) como iniciador redox. Desde su hallazgo se ha utilizado para la copolimerización de monómeros vinílicos en diferentes polímeros naturales y sintéticos [42]. En la literatura existen muchas publicaciones que describen las síntesis por copolimerización de polisacáridos con diferentes monómeros acrílicos, utilizando el CAN en presencia de un medio ácido, como el ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>).

El cerio (IV) es un oxidante fuerte bajo condiciones ácidas, pero es estable en condiciones alcalinas (Muljadi, 2011) [42]. Los iones céricos existen en agua como  $Ce^{4+}$  y  $(Ce - O - Ce)^{6+}$ , de la siguiente manera:



El medio ácido favorece la estabilidad de las especies  $Ce^{4+}$  y  $[Ce(OH)_3]^{3+}$  a expensas de la especie  $(Ce - O - Ce)^{6+}$ . Los iones céricos  $Ce^{4+}$  y  $[Ce(OH)_3]^{3+}$ , al ser de menor tamaño son, más efectivas para la formación de complejos con el polisacárido que la especie  $(Ce - O - Ce)^{6+}$ , lo que conduce a injertos (Shah y col., 1995) [43].

En este trabajo se probó el uso del  $HNO_3$ , sin embargo, no se presentaron buenos resultados, porque después del tiempo de reacción de 3 h no se observó aumento en la viscosidad en la mezcla de reacción, lo cual indicaría que la reacción se está llevando a cabo. Ante esta situación se modificó el medio de dispersión utilizando solo agua, sin agregar  $HNO_3$ .

Como se menciona en el apartado 1.8.1, la semilla de tamarindo presenta en su composición grupos funcionales, como son el ácido aspártico y ácido glutámico, que son responsable de la gelación de la semilla de tamarindo en el medio de reacción, por lo tanto, se pensaría que la semilla en suspensión presenta pH ácido. Para demostrar que la mezcla de SGST en  $H_2O$  se encontraba en un medio ácido, se determinó el pH. Como se muestra en la figura 26, los SGST se dispersaron en agua destilada a temperatura ambiente, posteriormente se realizaron 5 mediciones el cual se obtuvo un promedio de pH de 5.0, esto permite realizar la síntesis con CAN disuelto en agua, sin el uso del  $HNO_3$ .

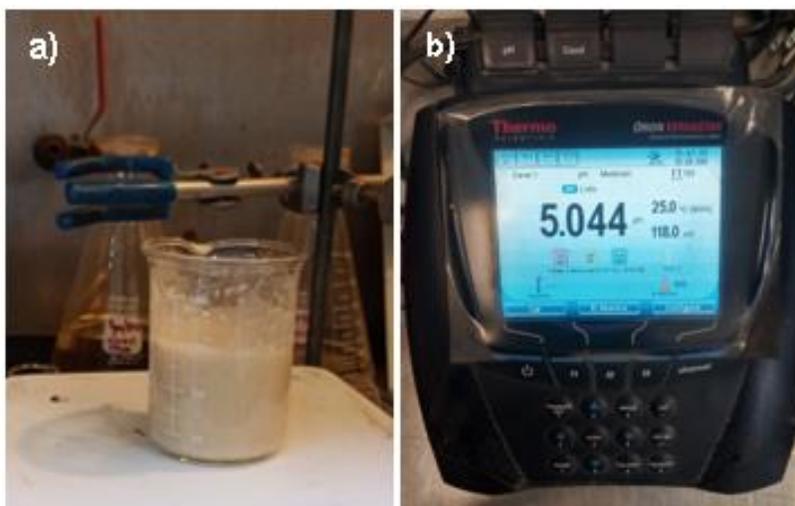


Figura 26. a) Solución de SGST en H<sub>2</sub>O y b) Medida de pH en potenciómetro.

El pH se midió con el potenciómetro ORION VERSASTAR Thermo SCIENTIFIC, calibrado con soluciones buffer de pH 4.0, 7.0 y 10.0.

#### 4.2 Efecto de la concentración de iniciador

Para determinar el mejor contenido de iniciador para lograr la mayor cantidad de injerto, se estudiaron diferentes proporciones por cien gramos de monómero (phm): 1%, 2.5%, 5% y 10%. Se mantuvo constante la temperatura, tiempo de reacción y una proporción 50:50 entre AEt:SGST, como se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Condiciones usadas en la síntesis por copolimerización.

<b>T de reacción</b>	70 °C
<b>Tiempo</b>	3 h
<b>Iniciador</b>	1%, 2.5%, 5% y 10%
<b>Proporción AEt: SGST</b>	50:50
<b>SGST</b>	6 g
<b>AEt</b>	6 g

El producto de reacción fue lavado varias veces con acetona para eliminar todos los residuos del iniciador y del homopolímero de acrilato de etilo. El producto fue secado en horno de vacío y se determinó el porcentaje de injerto de los productos secos obtenidos mediante las siguientes formula:

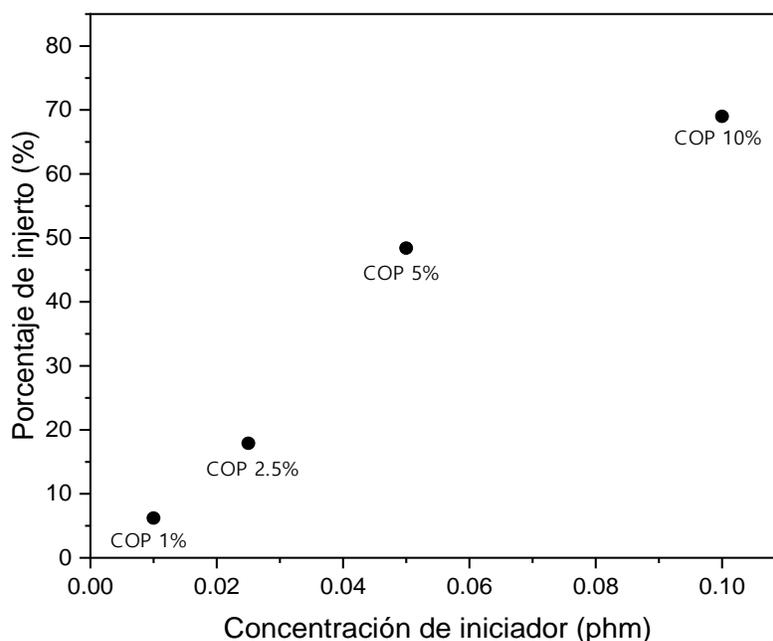
$$\text{Porcentaje de injerto} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

Donde:  $m_1$  es la masa inicial de los SGST ocupados y  $m_2$  es la masa del copolímero obtenido (masa del AEt + masa de los SGST). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados del porcentaje de injerto de los copolímeros usando diferentes concentraciones de iniciador.

Reacción	T °C	Proporción AET:SGST	% Iniciador	$m_2$	% Injerto
COP 10%	70	50:50	10	10.142	69.0
COP 5%	70	50:50	5.0	8.903	48.4
COP 2.5%	70	50:50	2.5	7.071	17.9
COP 1%	70	50:50	1.0	5.308	6.2

Podemos observar que conforme se va aumentando la concentración del iniciador también aumenta el porcentaje de injerto. Esto se debe a que al aumentar la concentración de CAN se produce un aumento del complejo  $Ce^{4+} - Xiloglucano$  que se descompone para producir más sitios activos a lo largo de la cadena. Esta activación conduce a la formación de mayor cantidad de acrilato de etilo injertado. En la gráfica 1 se ilustra con más claridad el efecto de la concentración del iniciador.



Gráfica 1. Porcentaje de injerto a diferentes concentraciones de iniciador.

En este estudio se observó que a una concentración de 10% de iniciador se obtuvo un mayor porcentaje de injerto en la reacción. El porcentaje de injerto aumenta al incrementar la concentración de  $Ce^{4+}$ , debido a la creación de un mayor número de sitios de reacción (N. M. Sangramsingh, *et al.* 2003).

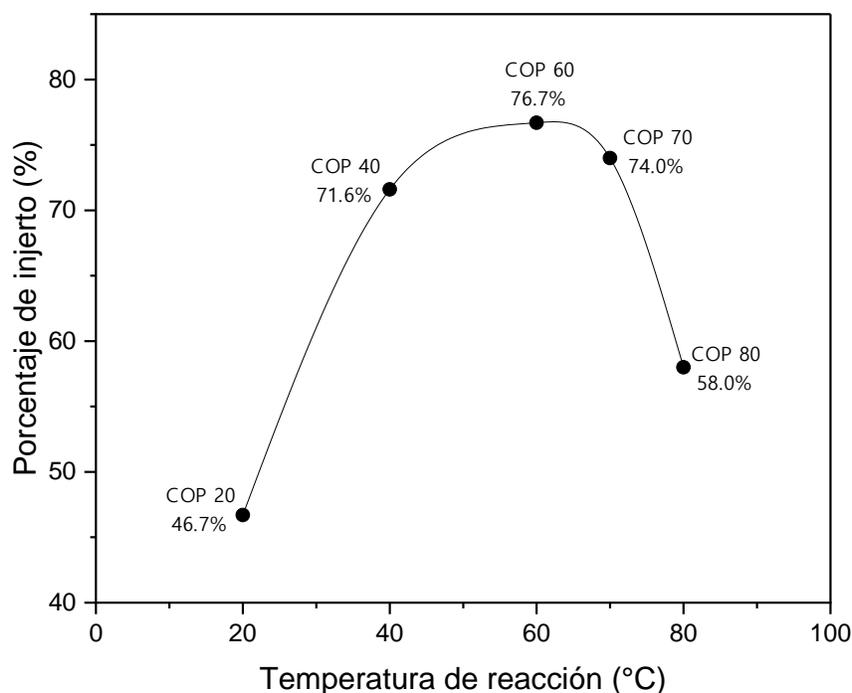
### 4.3 Efecto de la temperatura

Conociendo que con una concentración de 10% de iniciador se obtiene un mayor porcentaje de injerto, se llevaron a cabo reacciones a diferentes temperaturas, manteniendo constantes las demás variables. El procedimiento de síntesis fue el mismo, solo se varió la temperatura de reacción a 20 °C, 40 °C, 60 °C, 70 °C y 80 °C. Los resultados se resumen en la tabla 8.

*Tabla 8. Porcentaje de injerto de los copolímeros a diferentes temperaturas de reacción.*

Reacción	T °C	Proporción AET:SGST	% iniciador	% Injerto
COP 20	20	50:50	10	46.7
COP 40	40	50:50	10	71.6
COP 60	60	50:50	10	76.7
COP 70	70	50:50	10	74.0
COP 80	80	50:50	10	58.0

El porcentaje de injerto aumenta de 20 °C a 60 °C, debido a una mejor disociación del iniciador y mejor difusión del monómero a temperaturas mayores a 20 °C, lo que permite que se generen más sitios de injerto en el xiloglucano, debido a que este polisacárido forma soluciones uniformes a temperaturas más altas. La temperatura óptima encontrada es a 60 °C, puesto que se logró el máximo porcentaje de injerto. Estos resultados se pueden apreciar mejor en la gráfica 2 que se muestra a continuación.



Gráfica 2. Temperatura de reacción vs el porcentaje de injerto.

El aumento de temperatura (70 °C y 80 °C) más allá de un límite específico acelera el proceso de terminación de la reacción que provoca una reacción entre las moléculas del monómero, por lo que se reduce así el nivel de injerto (Lutfur Rahman, *et al.*, 1999). Esto se debe a que el monómero presente en el medio de reacción es más soluble, por lo que entra en contacto con el  $Ce^{4+}$  formando el homopolímero.

#### 4.4 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La presencia de injerto del monómero sintético en el polisacárido de la semilla de tamarindo se comprobó mediante espectros por infrarrojo del PAEt, de los SGST y de los copolímeros. Los espectros de infrarrojo del PAEt, SGST y sus copolímeros (COP) se muestran en las gráficas 3, 4 y 5.

##### – FTIR de la semilla de tamarindo

El espectro de infrarrojo muestra las diferentes señales de las especies químicas presentes en la muestra, las cuales consisten en los grupos de hidroxilos ( $O - H$ ) y fenoles ( $C - O$ ), amidas ( $N - H$ ), enlaces simples, enlaces dobles y grupos carboxilos.

La presencia de grupos funcionales como las aminas y los grupos carboxilo en la semilla de tamarindo provienen de la estructura de los aminoácidos del ácido glutámico y ácido aspártico (Monge & Quijano, 2002).

*Tabla 9. Señales de las bandas de absorción del espectro FTIR de los SGST.*

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Señal
3287	O-H
2922.2	C-H
2853.7	C-H <sub>2</sub>
1740.3	-C=O
1643.4	Humedad / -C=O de proteínas
1537.5	N-H
1370	C-H
1149.5	C-O-C
1017.1	C-O
935.9	C-O-C / enlaces glucosídicos
894.8	C-H

En la tabla 9 se presentan las señales de longitud de onda encontradas para los SGST. La región de 2500 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup> se encuentran los enlaces  $X - H$ , donde  $X$  puede ser  $C$ ,  $N$  u  $O$ .

La región de 3300 cm<sup>-1</sup> a 3650 cm<sup>-1</sup> corresponde al estiramiento del grupo funcional hidroxilo ( $O - H$ ), para la muestra de los SGST esta señal se observa a una longitud de onda de 3287 cm<sup>-1</sup>.

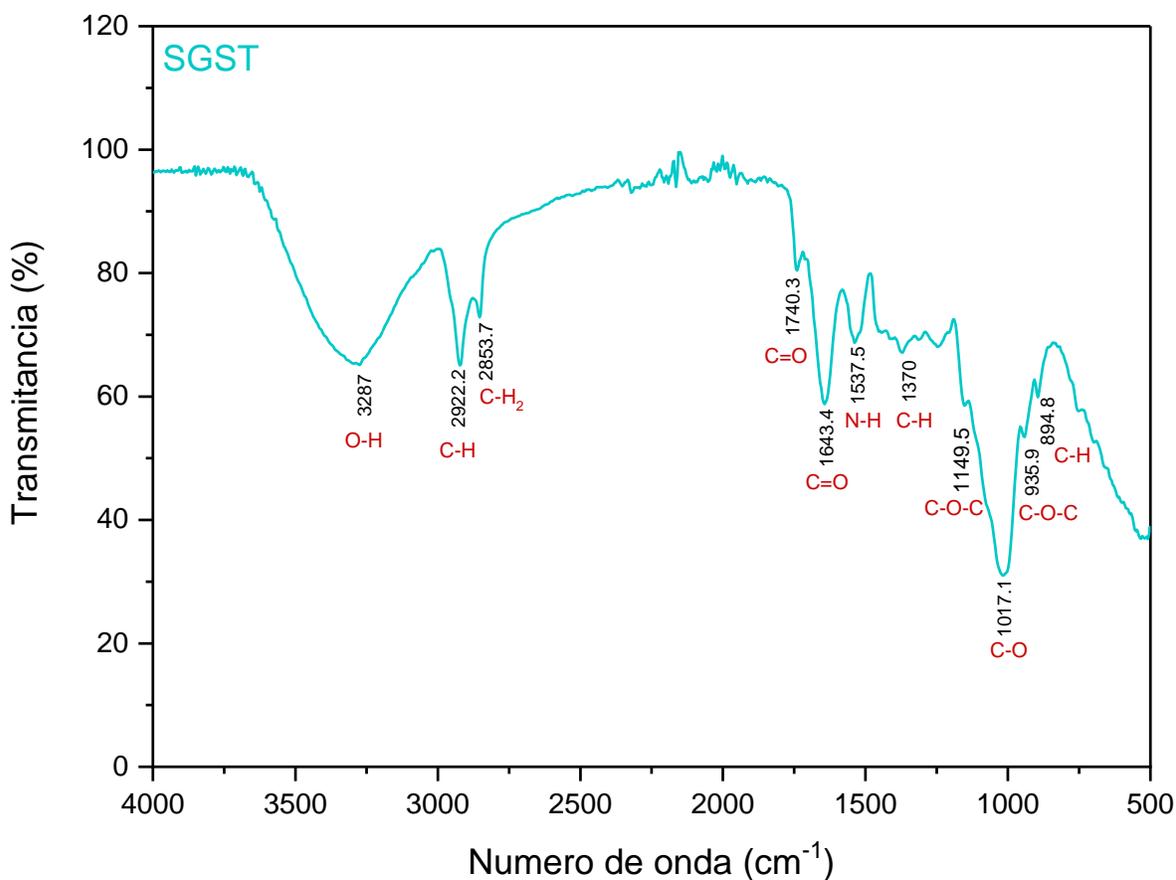
Las señales de 2800 cm<sup>-1</sup> a 3000 cm<sup>-1</sup> pertenecen a vibraciones de estiramiento  $C - H$  de los glúcidos. Los SGST muestran estas señales a 894.8, 1370 cm<sup>-1</sup>, 2922.2 cm<sup>-1</sup> y 2853.7 cm<sup>-1</sup>, esta última señal corresponde a la vibración del metileno ( $-CH_2$ ), que se puede encontrar en algún grupo sustituyente del polisacárido.

La vibración de la muestra de los SGST a  $1740.3\text{ cm}^{-1}$  y  $1643.4\text{ cm}^{-1}$  se encuentran en la zona de enlaces dobles ( $1500\text{ cm}^{-1}$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$ ) que corresponden al estiramiento del grupo carbonilo ( $C = O$ ) presentes en los carbohidratos y proteínas.

La señal de  $1537.5\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la deformación en el plano del grupo  $N - H$ , correspondiente a las amidas.

La señal a  $1017.1\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace  $C - O$  del anillo del xiloglucano (Alpizar *et al.*, 2016).

Las señales débiles presentes a  $1149.5\text{ cm}^{-1}$  y  $935.9\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento del grupo  $C - O - C$ . La primera señal está asociada a las unidades de glucopiranosil y xilopiranosil presentes en el polisacárido del tamarindo y la segunda señal a los enlaces glucosídicos presentes en los cicloalcanos [19].



Gráfica 3. Espectro FTIR de los sólidos granulares de la semilla de tamarindo.

– FTIR del poli(acrilato de etilo)

En el caso del espectro de infrarrojo del PAEt, sus bandas son descritas en la tabla 10.

Tabla 10. Señales de las bandas de absorción del espectro FTIR del PAEt.

Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Señal
2978.8	$\text{CH}_3$
2937	$\text{CH}_2$
1725.5	$\text{C}=\text{O}$
1446.5	$\text{CH}_2$
1378	$\text{CH}_3$
1245.7	$\text{RCOOR}$
1156.1	$\text{RCOOR}$
1098.8	$\text{C-O-C}$
1022.6	$\text{C-O-C}$
852.7	$\text{C-C}$
758.1	$\text{CH}_2$

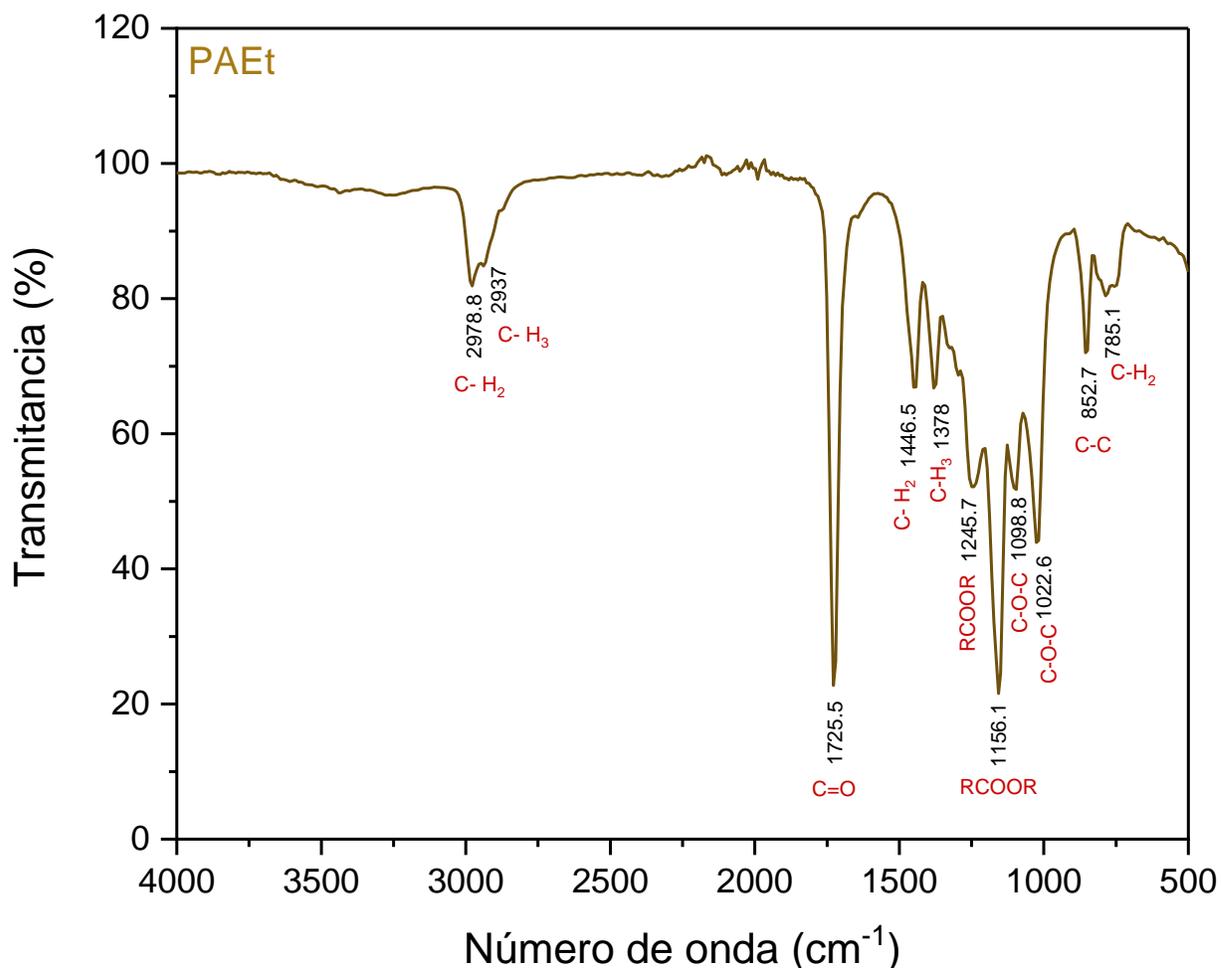
Se presentan señales en  $2978.8 \text{ cm}^{-1}$  asociada al estiramiento simétrico del grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ) y a  $2937 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento asimétrico del grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ) del éster.

Así también se muestran vibraciones en longitudes de onda de  $1446.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1378 \text{ cm}^{-1}$  y  $758.1 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponden al estiramiento simétrico del  $\text{CH}_2$  del éster, estiramiento asimétrico del  $\text{CH}_3$  y cadenas de  $\text{CH}_2$  de los grupos etilo, respectivamente.

La longitud de onda presente a  $1725.5 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del grupo carbonilo ( $\text{C} = \text{O}$ ) del éster.

Los picos a  $1245.7 \text{ cm}^{-1}$  y  $1156.1 \text{ cm}^{-1}$  indican el estiramiento asimétrico y simétrico de los ésteres ( $\text{RCOOR}$ ). Las señales a  $1098.8 \text{ cm}^{-1}$  y  $1022.6 \text{ cm}^{-1}$  se deben al estiramiento asimétrico y simétrico en  $\text{C} - \text{O} - \text{C}$  de los ésteres saturados.

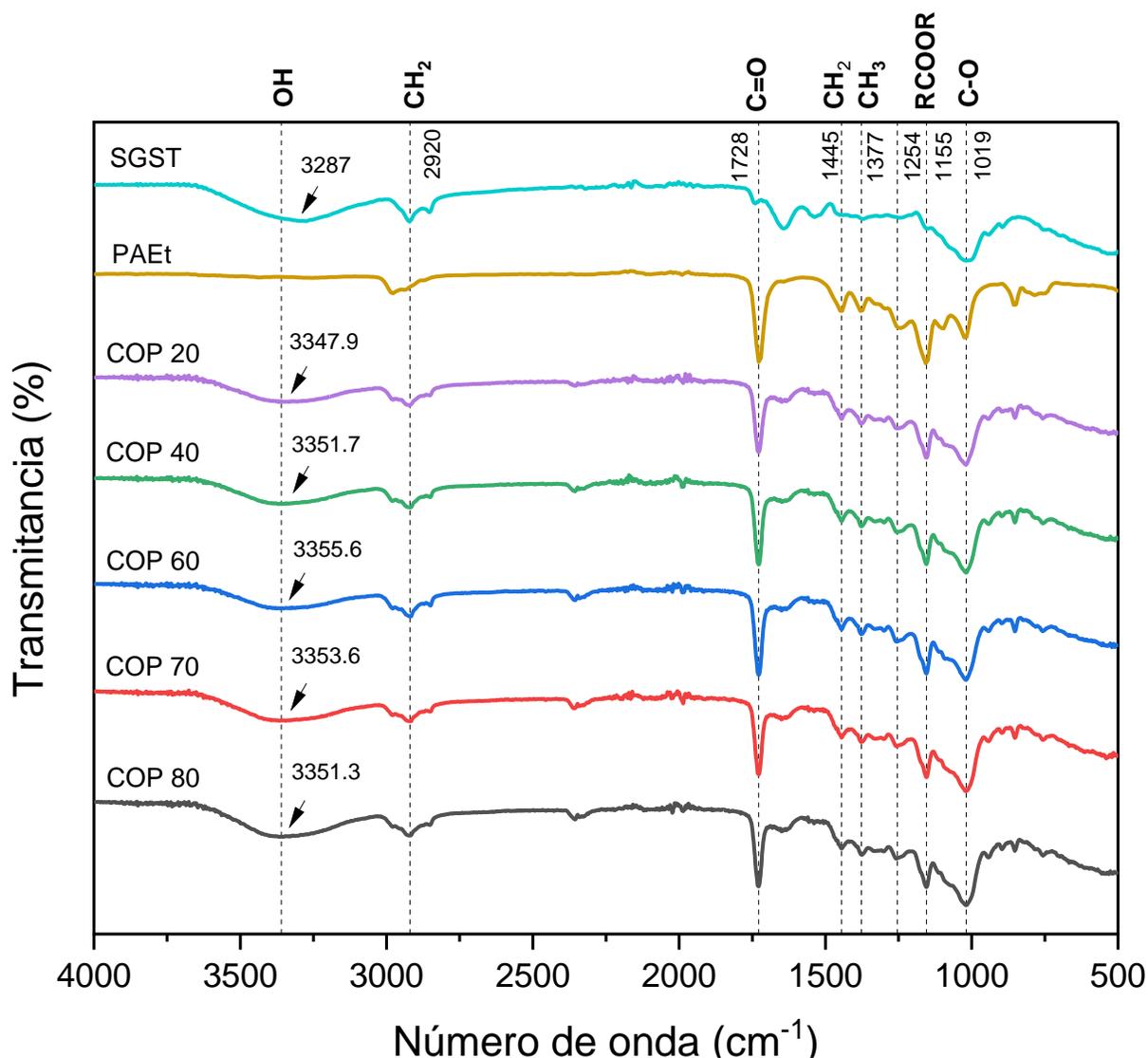
La banda en  $852.7\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento  $C - C$  del grupo etilo del monómero sintético, debido a que no se le realizó un lavado al poli(acrilato de etilo) que se obtuvo, ya que los lavados se hicieron con acetona y el homopolímero es soluble en este disolvente.



Gráfica 4. Espectro FTIR del poli(acrilato de etilo).

#### – FTIR de los Copolímeros

Para obtener los copolímeros se generaron sitios activos en la cadena del polisacárido de los sólidos granulares de la semilla de tamarindo (SGST). Estos sitios activos actúan como macroiniciadores e inician la polimerización con el monómero sintético. En la gráfica 5 se comparan los espectros de infrarrojo de los copolímeros sintetizados con los espectros de infrarrojo de las materias primas (PAEt y SGST) antes descritas.



Gráfica 5. Espectros FTIR de los SGST, del PAEt y de los copolímeros sintetizados.

La vibración a  $3287\text{ cm}^{-1}$  refleja el estiramiento del grupo  $OH$  en el polisacárido de la semilla de tamarindo, cuando se presenta una modificación química esta banda es desplazada a longitudes de onda mayores (Sócrates, George, 2001). En los copolímeros realizados se observa un desplazamiento de alrededor de  $60\text{ cm}^{-1}$ , por lo que, para el COP 20, esta señal se presenta en  $3347.9\text{ cm}^{-1}$ , el COP 40 en  $3351.7\text{ cm}^{-1}$ , el COP 60 en  $3355.6\text{ cm}^{-1}$ , el COP 70 en  $3353.6\text{ cm}^{-1}$  y el COP 80 en  $3351.3\text{ cm}^{-1}$ .

La señal en  $2920\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los metilenos ( $\text{CH}_2$ ) presentes en los SGST y en los copolímeros injertados.

La señal a  $1728\text{ cm}^{-1}$  hace referencia al estiramiento del grupo carbonilo ( $\text{C} = \text{O}$ ), grupo funcional que se encuentra en el PAEt y en los copolímeros sintetizados, lo que confirma el injerto en el polisacárido. Esta señal es más intensa en el PAEt puro.

Los números de onda en  $1445\text{ cm}^{-1}$  y  $1377\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento del metileno ( $\text{CH}_2$ ) y del metilo ( $\text{CH}_3$ ) del PAEt, respectivamente. Estas vibraciones también se presentan en los copolímeros injertados.

Las señales en  $1254\text{ cm}^{-1}$  y  $1155\text{ cm}^{-1}$  pertenecen al estiramiento del grupo  $\text{RCOOR}$  del éster del acrilato de etilo que se observa también en los copolímeros de injerto.

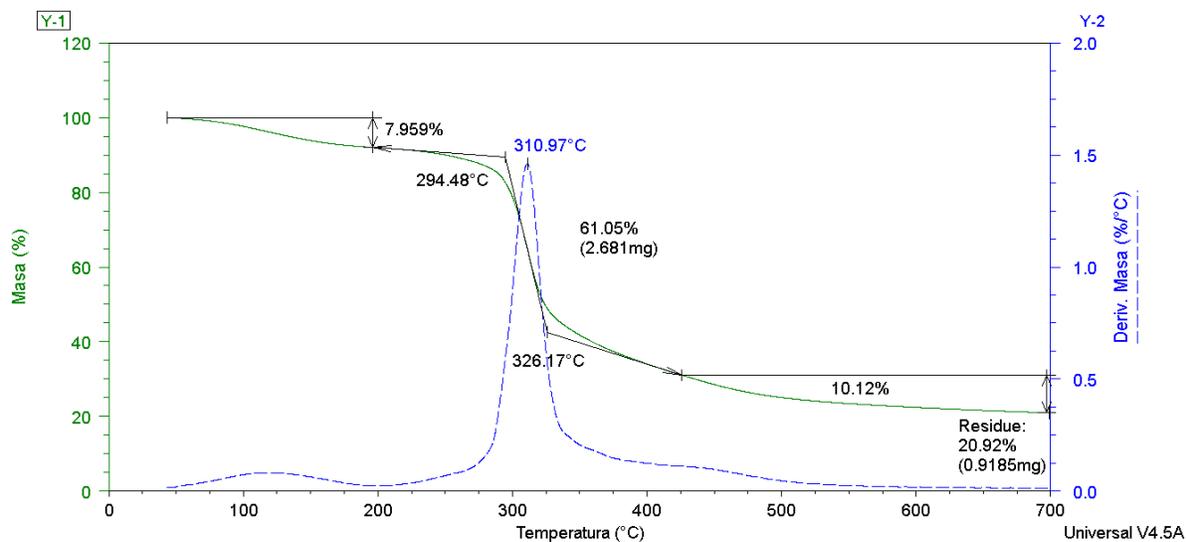
La señal a  $1017.1\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de  $\text{C} - \text{O}$  del anillo del polisacárido. Esta señal a  $1019\text{ cm}^{-1}$  predomina en los copolímeros sintetizados.

#### **4.5 Análisis térmico**

##### **- Análisis termogravimétrico (TGA)**

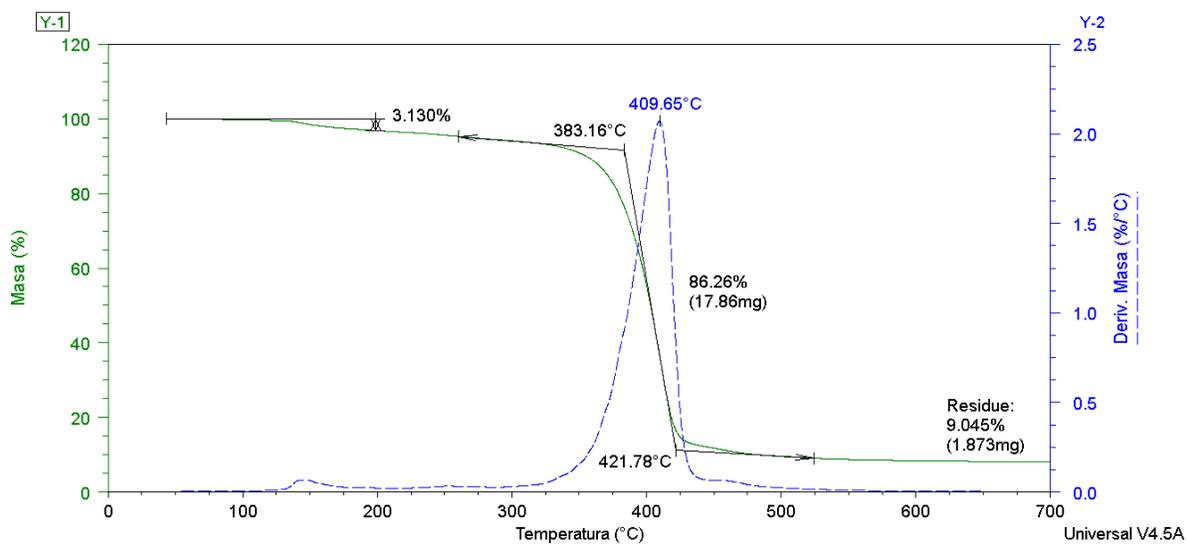
Las muestras analizadas por TGA fueron: los SGST, el PAEt y los copolímeros obtenidos a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $70\text{ }^\circ\text{C}$  y  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Los resultados de las curvas se analizaron con el software TA Universal Analysis.

En la gráfica 6 se muestra el termograma de los SGST, el cual presentó tres zonas de pérdidas de masa. Se observa una pérdida de masa inicial del 7.96% en el intervalo de  $43\text{ }^\circ\text{C}$  a  $195\text{ }^\circ\text{C}$ , atribuida a la evaporación del agua en la muestra. La segunda pérdida comenzó por arriba de los  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , que corresponde a la degradación del polisacárido, como también lo reportan otros autores [37] [38] [40], con una pérdida de masa del 61.05%; esta degradación comenzó en  $294\text{ }^\circ\text{C}$  y finalizó a los  $326\text{ }^\circ\text{C}$ . La temperatura a la que se encontraba degradado el 50% del polisacárido fue a  $310.97\text{ }^\circ\text{C}$ , como se ilustra en la curva de la derivada de los SGST. La tercera zona se ubica por arriba de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  hasta los  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , con una pérdida de masa del 10.12%, la cual se puede atribuir a la degradación oxidativa del residuo en el proceso de carbonización [41]. Finalmente se obtiene un residuo del 20.92%.



Gráfica 6. Termograma por TGA de los sólidos granulares de la semilla de tamarindo (SGST) y su derivada.

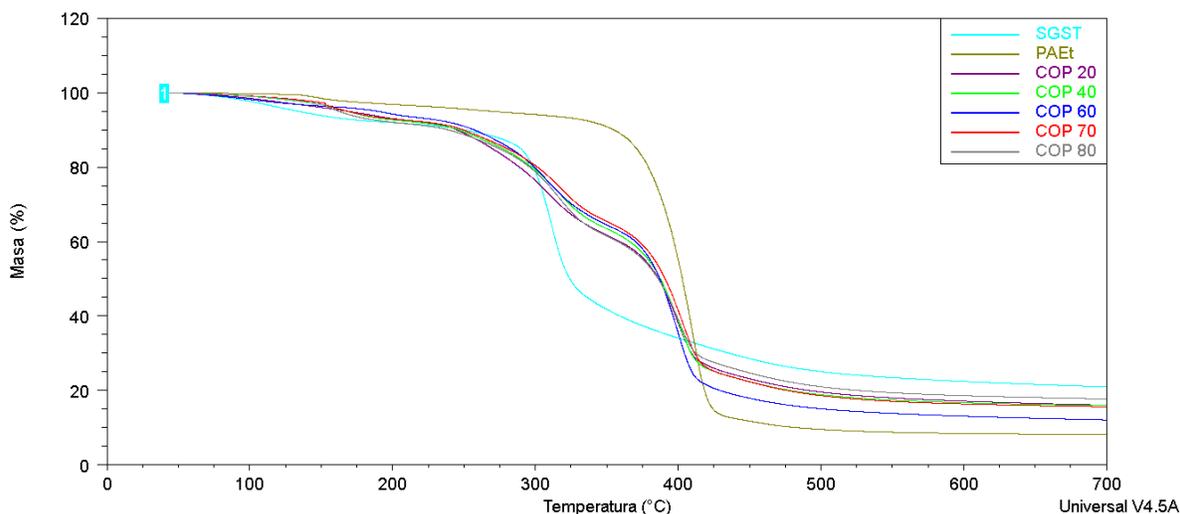
En la gráfica 7 se presenta el termograma del PAEt, en el cual se observan dos intervalos de pérdida de masa. El 3.13% se atribuye a la evaporación de agua de la muestra y el 86.26% a la degradación del homopolímero, la cual comienza en 383 °C y finaliza en 422 °C. Se obtuvo un residuo del 9.04% de material carbonizado. La temperatura a la que se degradó la mayor parte del PAEt fue a 409.65 °C, como se observa en la derivada de la curva.



Gráfica 7. Termograma por TGA del poli(acrilato de etilo) (PAEt) y su derivada.

Una gran diferencia entre los termogramas de los polímeros naturales y los polímeros sintéticos es las pérdidas de masa. En el caso de los polímeros sintéticos se presenta una degradación en una sola etapa con pérdidas de masa rápidas, mientras que, los polímeros naturales presentan etapas de degradación correspondientes a la estructura del polisacárido, generalmente muestran caídas de masa lentas con el aumento en la temperatura.

En la gráfica 8 se muestran los termogramas de las materias primas como las curvas de los copolímeros sintetizados. Los copolímeros injertados con acrilato de etilo presentaron tres intervalos de pérdidas de masa, correspondientes al polisacárido modificado por el comportamiento del polímero sintético. Una pérdida inicial se observa entre 40 °C y 200 °C, que corresponde a la pérdida de agua presente en las muestras. La segunda pérdida se observó entre 270 °C y 330 °C, que se atribuye a la degradación del polisacárido de los SGST y, finalmente, una tercera pérdida se aprecia en 370 °C y 420 °C, que corresponde al acrilato de etilo injertado.



*Gráfica 8. Termograma por TGA de las materias primas y los copolímeros sintetizados a diferentes temperaturas.*

También se puede observar que las curvas de los copolímeros injertados se encuentran entre las curvas de las materias primas (SGST y PAEt) en la zona de temperaturas de degradación. Esto confirma que el acrilato de etilo se injertó en el polisacárido de la semilla de tamarindo, lo que resultó en una disminución en la temperatura de degradación del homopolímero [40]. Como se puede apreciar en la

tabla 11, los copolímeros presentan una temperatura de degradación menor respecto a la temperatura de degradación térmica del PAEt, y una temperatura de degradación ligeramente mayor a la de los SGST.

*Tabla 11. Temperatura máxima de degradación térmica de los copolímeros sintetizados respecto a las materias primas.*

Muestra	Temperatura máxima de degradación térmica (°C)	
	SGST	PAEt
SGST	311	-
PAEt	-	410
COP 20	310	400
COP 40	316	401
COP 60	314	400
COP 70	316	403
COP 80	316	401

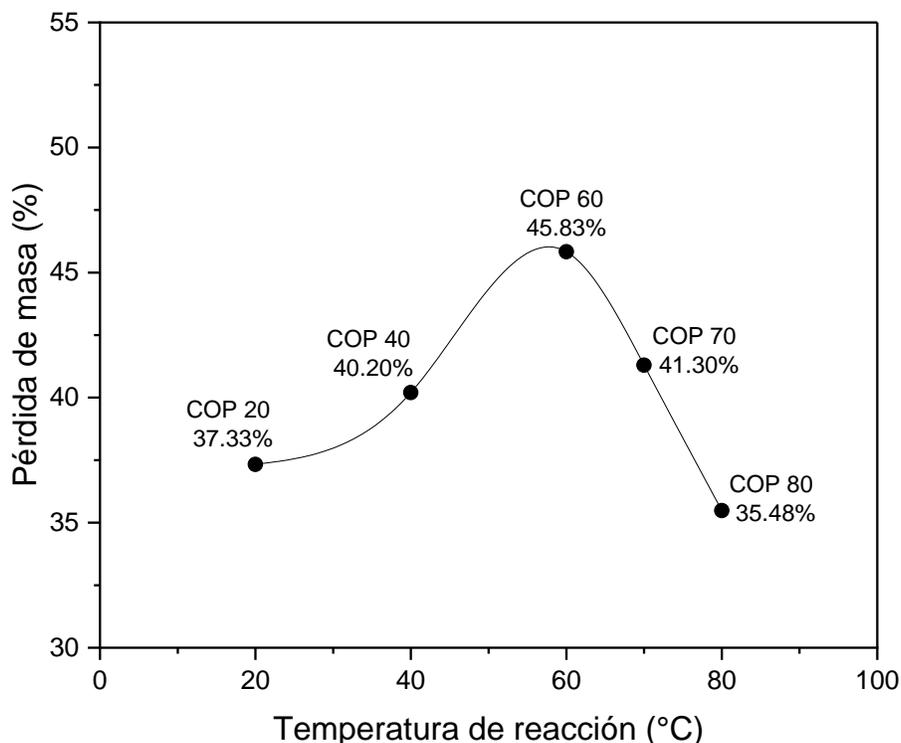
Se llevó a cabo un análisis de las curvas correspondientes a cada copolímero sintetizado, en los cuales se determinaron los intervalos de temperatura de inicio y fin de la degradación de los componentes presentes en la muestra, así como los porcentajes de pérdidas de peso correspondientes a cada zona. Los termogramas de cada copolímero se pueden consultar en el Anexo 2. En la tabla 12 se reportan los resultados obtenidos para cada copolímero.

Como se muestra en la tabla 12, en la zona I, que corresponde a la evaporación de agua, los copolímeros presentaron una pérdida de masa del 5.75% al 7.99% en un intervalo de temperatura de 43.78 °C a los 199.81 °C. La zona II se presentó en un intervalo de 276.24 °C a 328.80 °C, con un porcentaje de degradación del polisacárido del 24.60% al 27.24% en masa. Y una tercera zona correspondiente al injerto del poli(acrilato de etilo) en el polisacárido de la semilla de tamarindo se observó en 381.72 °C a 410.79 °C, con una degradación en masa del 35.48% al 45.83%.

Tabla 12. Análisis de los termogramas de TGA de los copolímeros sintetizados a diferentes intervalos de temperaturas.

Muestra	Zona I		Zona II		Zona III	
	Agua		SGST		Injerto de PAEt	
	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)
<b>COP 20</b>	43.78-199.81	6.90	269.05-322.50	27.24	382.49-409.52	37.33
<b>COP 40</b>	43.78-199.81	7.27	280.13-327.47	25.17	381.77-410.79	40.20
<b>COP 60</b>	43.78-199.81	5.75	276.18-322.40	25.71	381.72-409.55	45.83
<b>COP 70</b>	43.78-199.81	7.06	280.75-328.80	24.60	383.24-412.68	41.30
<b>COP 80</b>	43.78-199.81	7.99	285.08-326.96	26.50	382.01-410.24	35.48

Se puede observar que, conforme se aumenta la temperatura de reacción, el porcentaje de injerto del monómero de acrilato de etilo al xiloglucano de la semilla de tamarindo también aumenta. En la gráfica 9 se explica mejor este comportamiento. A las temperaturas de 20 °C, 40 °C y 60 °C, el porcentaje de injerto va en incremento, pero por arriba de 60 °C, es decir, a 70 °C y 80 °C el porcentaje de injerto disminuye. Esta conducta coincide con los resultados de los porcentajes de injerto que se obtuvieron al determinar las masas de las películas de los copolímeros. El copolímero que presentó mayor porcentaje de injerto fue el que se sintetizó a la temperatura de 60 °C, en el cual se obtuvo el 45.83% de injerto del monómero al polisacárido de la semilla de tamarindo. Con esto se corrobora que la temperatura óptima para la síntesis por copolimerización es a 60°C.

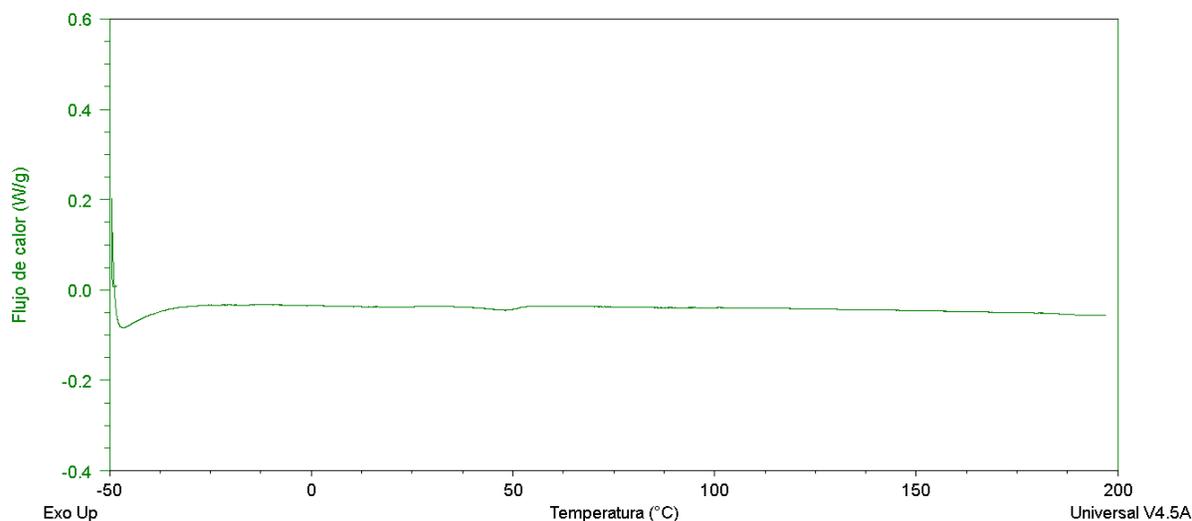


*Gráfica 9. Porcentaje de pérdida de masa debido al poli(acrilato de etilo) injertado respecto a la temperatura de reacción de cada copolímero sintetizado.*

#### - **Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

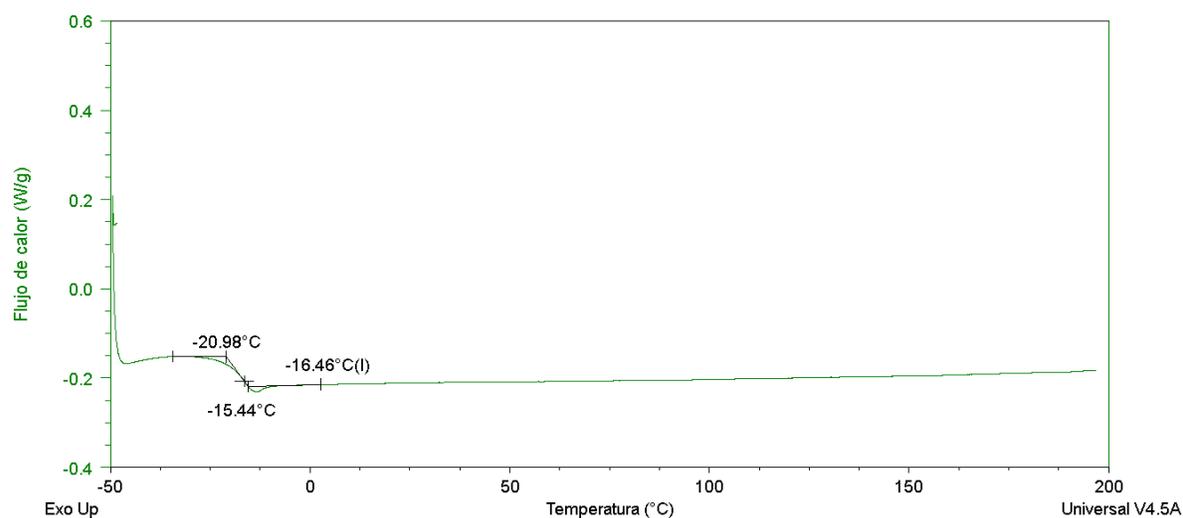
El estudio de DSC se realizó para las materias primas y los copolímeros sintetizados. Las muestras se sometieron a un ciclo de calentamiento, para eliminar el historial térmico, la humedad o residuos de disolventes [30][37].

El termograma de DSC de los SGST, en la gráfica 10 se puede apreciar que no se observó ninguna transición térmica, al tratarse de un polisacárido con estructura amorfa no presentó punto de fusión, como también lo mencionan Daniela Wallander [35] y Andrew Marais [40] en el estudio de caracterización del polisacárido de la semilla de tamarindo por DSC. Al no mostrar un orden en sus cadenas, no se observa ningún cambio de fase en el termograma.



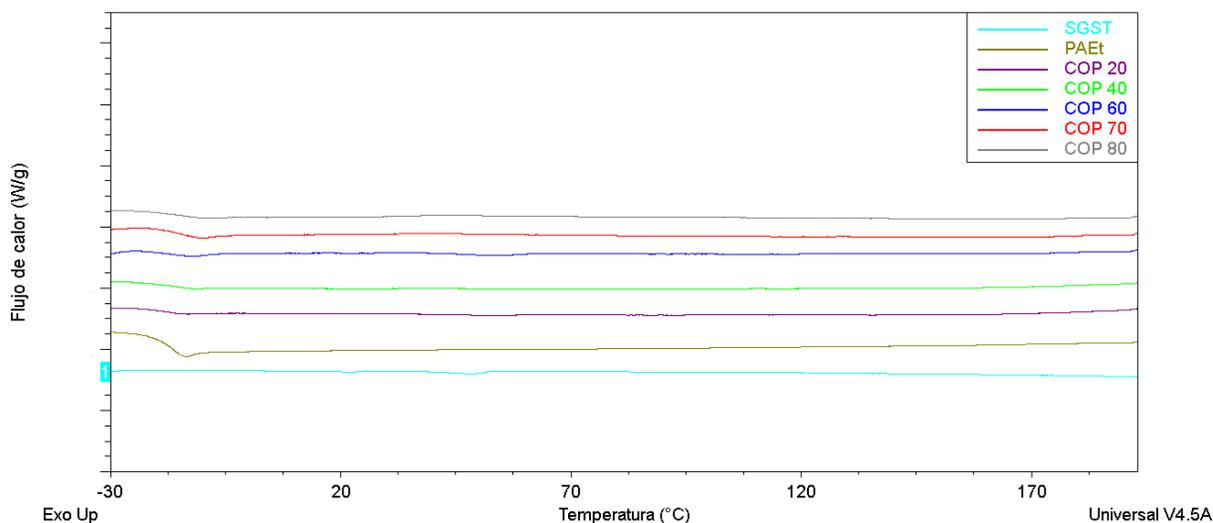
Gráfica 10. Termograma por DSC de los sólidos de la semilla de tamarindo.

El termograma por DSC del PAEt se muestra en la gráfica 11, se observa una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) a  $-16.46^\circ\text{C}$ , aunque no se observó una temperatura de fusión [35].



Gráfica 11. Termograma por DSC del poli(acrilato de etilo).

En la gráfica 12 se muestra la transición térmica de los copolímeros sintetizados. En el termograma se logra apreciar la  $T_g$  aportada por el acrilato de etilo al ser injertado en la semilla de tamarindo. En el anexo 3 se pueden consultar los termogramas de DSC de cada copolímero.



*Gráfica 12. Termograma por DSC de las materias primas y los copolímeros sintetizados a diferentes temperaturas.*

Recordando las temperaturas de inicio de degradación obtenidas por TGA en los copolímeros, se puede hacer un análisis para la  $T_g$  aportada por los sólidos granulares de la semilla de tamarindo. Para los SGST se obtuvo una temperatura de inicio de degradación a 294.48 °C, mientras que, para los copolímeros, la temperatura de inicio de la degradación se dio a 278.24 °C, como promedio de los cinco copolímeros. Se puede apreciar una disminución de la temperatura de 16 °C. Esto provocaría que en los copolímeros no fuera posible observar la  $T_g$  aportada por el polisacárido, ya que, si tomamos como referencia el valor de  $T_g$  de los SGST de 242 °C, registrada por Daniela Wallander [35], se esperaría encontrar una señal a 242 °C o sutilmente menor. Sin embargo, podemos observar que es muy cercana a la temperatura de descomposición de los copolímeros.

En la tabla 13 se reporta la  $T_g$  encontrada para cada copolímero. Se observa una  $T_g$  ligeramente desplazada a temperaturas mayores, en comparación a la  $T_g$  del homopolímero. Es bien sabido que la temperatura de transición vítrea aumenta con la longitud de la cadena polimérica de acrilato de etilo injertado, por lo que la disminución de la  $T_g$  en el PAEt respecto a las muestras de copolímeros puede haber sido causada por la reacción de injerto del PAEt en los SGST [35].

Tabla 13. Temperatura de transición vítrea de los copolímeros y materias primas.

Muestra	$T_g$ (°C)
SGST	-
PAEt	-16.46
COP 20	-16.19
COP 40	-14.59
COP 60	-15.75
COP 70	-15.09
COP 80	-13.44

#### 4.6 Pruebas mecánicas de tensión

Los resultados de las pruebas mecánicas de tensión de los copolímeros y de las materias primas se muestran en la tabla 14. Es posible observar que los valores del esfuerzo máximo de tensión y el módulo elástico que se lograron en los copolímeros son menores al resultado que se obtuvo para los SGST, pero mayores a los valores conseguidos en el PAEt. Los SGST presentaron un módulo elástico alto, ya que al tratarse de un material más rígido requiere de mayor carga para deformarse.

Tabla 14. Resultados de las pruebas mecánicas.

Muestra	Temperatura de reacción (°C)	Esfuerzo (MPa)	Módulo elástico (MPa)	% Deformación en la carga máxima
SGST	-	41.59	2648.89	1.71
PAEt	-	0.07	0.33	540
COP 20	20	29.37	905.07	4.19
COP 40	40	23.23	1111.74	3.94
COP 60	60	35.77	1302.16	4.48
COP 70	70	23.91	938.38	4.30
COP 80	80	25.76	908.40	4.43

Con respecto a los resultados de las pruebas mecánicas se esperaba que conforme se aumentara la temperatura de reacción, los valores del esfuerzo y del módulo elástico de los copolímeros presentaran valores cercanos a los del PAEt, en especial para el copolímero obtenido a 60 °C, dado que es la temperatura a la que se obtuvo mayor grado de injerto. Sin embargo, en estas dos propiedades no resultó así. Como se aprecia en la tabla 14, el COP 60 presentó el mayor esfuerzo, el mayor módulo elástico y el mayor porcentaje de deformación entre los demás copolímeros, si lo comparamos con los SGST se observa una disminución del 14% para el esfuerzo máximo y 50.84% para el módulo elástico respecto a los SGST, es decir, disminuye la rigidez. Por otro lado, el porcentaje de deformación para la muestra COP 60 aumenta un 262% con respecto a los SGST sin modificar. Aunque este aumento parece ser muy alto numéricamente, en la práctica el polímero es muy rígido respecto al PAEt, que presenta una deformación de 540%, lo cual resulta muy grande respecto a los 4.48% del COP 60.

En el copolímero COP 60, aunque presenta el mayor grado de injerto obtenido en este trabajo, es de esperar que las cadenas de acrilato de etilo injertadas sean más frecuentes, pero al mismo tiempo más cortas que en el resto de los polímeros y, por esta razón, permitan una mayor interacción por puentes de hidrógeno entre las cadenas del polisacárido. Esta mayor interacción entre las cadenas del polisacárido puede explicar porque presentó mayor esfuerzo antes de romperse, y a su vez mayor módulo elástico. La deformación en esta muestra es la más alta de los copolímeros obtenidos, pero es cercana a la obtenida para el resto de los copolímeros.

En concreto, al injertar AEt a los sólidos granulares de la semilla de tamarindo se reduce la rigidez del polisacárido mejorando las propiedades mecánicas, ya que se logró obtener un material menos rígido y con mejor porcentaje de deformación.

## 5. Conclusiones

Con el estudio realizado en el presente trabajo se presentan las siguientes conclusiones:

1. Se obtuvo un copolímero de injerto a partir del xiloglucano de la semilla de tamarindo y acrilato de etilo mediante el iniciador nitrato de amonio y cerio (IV), mientras que el aumento de la temperatura de reacción incrementó el grado de injerto, aunque se observó un máximo a 60 °C.
2. El agua como medio de reacción permitió llevar a cabo el injerto de acrilato de etilo en el polisacárido de la semilla del tamarindo, porque en medio ácido no hubo reacción. Es de esperarse que la presencia de ácidos en los sólidos granulares de la semilla de tamarindo ayudó a que el iniciador formara los radicales libres e iniciara la copolimerización con el monómero sintético sin la adición de HNO<sub>3</sub>.
3. Con el 10% de iniciador se obtuvieron mejores porcentajes de injerto a todas las temperaturas estudiadas en las síntesis de copolimerización. Esto se debe a que al aumentar la concentración de iniciador existen más sitios activos que conducen a la formación del copolímero injertado.
4. Aunque el porcentaje de injerto aumentó con el incremento en la temperatura de reacción hasta llegar a un máximo de 60 °C, debido a que a temperaturas más altas se mejora la difusión del monómero en el medio de reacción. Sin embargo, el aumento de la temperatura más allá del máximo provoca un menor porcentaje de injerto.
5. Del análisis por ATR-FTIR a los copolímeros se observó una señal a 1728 cm<sup>-1</sup> perteneciente al grupo carbonilo, lo que confirma la presencia de injerto en los copolímeros sintetizados a 20 °C, 40 °C, 60 °C, 70 °C y 80 °C.
6. El análisis por TGA ayudó a confirmar que sí existió injerto en los copolímeros, dado que las temperaturas de degradación de los copolímeros se encuentran entre las temperaturas de degradación de los SGST y del PAEt. Los copolímeros presentan tres etapas de degradación, la tercera

etapa se presenta alrededor de 400 °C que se debe al injerto de poli(acrilato de etilo) en los SGST.

7. Con el análisis por DSC a los copolímeros se observó una  $T_g$  ligeramente mayor a la  $T_g$  del PAEt. Esto se debe a la reacción de injerto del AEt en los SGST.
8. Los resultados de las pruebas mecánicas se encuentran entre los valores de los SGST y el PAEt. El esfuerzo máximo y el módulo elástico de los copolímeros fueron menores a las propiedades mecánicas de los SGST, pero mayores a las propiedades del PAEt. Al injertar AEt a los SGST ayuda a disminuir la rigidez del polisacárido, dado la disminución del módulo elástico en los copolímeros respecto a los SGST. El porcentaje de deformación en la carga máxima fue mayor en los copolímeros.

## **6. Trabajo a futuro**

- Realizar una síntesis usando una lámpara de luz UV con iniciadores redox que permitan una reacción más rápida y más eficiente en el injerto del monómero al polisacárido de la semilla de tamarindo.
- Elaborar un sistema adecuado que impida fugas, tanto del nitrógeno como del acrilato de etilo.
- Optimizar la síntesis para disminuir el uso de agua y de acrilato de etilo en la copolimerización.
- Implementar plastificantes para obtener mejores propiedades mecánicas del material.

## 7. Bibliografía

- [1]. Alexandrova L. (2003). *Polímeros, un mundo aparte de Materiales avanzados*, Núm. 1, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México, Núm. 04-2003-041612533600-102, pp. 7-14.
- [2]. Atofina Chemicals, inc., Basf Corporation, Ltd. Celanese, The dow chemical company a rohm and haas company. (2003). *Ésteres de acrilato, resumen de seguridad y manejo*. 3ra vyd. USA: ROHM AND COMPANY Sitio Web: <https://docplayer.es/38369473-Esteres-de-acrilato-resumen-de-seguridad-y-manejo-3a-edicion.html>
- [3]. Serrano R. Francisco L. & Mendizábal M. Eduardo. (2015). *Introducción a la ciencia de los polímeros*. México, Guadalajara, Jalisco: Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI).
- [4]. Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*. 4a Ed. New Jersey: Jonh Wiley & Sons. ISBN 0-471-27400-3
- [5]. Katime I., Katime O. & Katime D. (2010). *Introducción a la ciencia de los materiales polímeros: síntesis y caracterización*. Lejona, Vizcaya: Universidad del País Vasco, Argitalpen Zerbitzua. ISBN: 9788498603569
- [6]. Micocc. L. (2018). *Polisacáridos*. De Universidad Nacional del Litoral Sitio web: [http://www.unl.edu.ar/ingreso/cursos/medicina/wp-content/uploads/sites/8/2017/10/Quimica\\_09.pdf](http://www.unl.edu.ar/ingreso/cursos/medicina/wp-content/uploads/sites/8/2017/10/Quimica_09.pdf)
- [7]. Eyzaguirre Pit. J. (1974). *Química de los hidratos de Carbono*. Santiago Chile: Andrés Bello Sitio web: <https://books.google.com.mx/books?id=jlfWAHiDCVEC>
- [8]. Sin autor. (2013). *Polisacáridos*. De Textos científicos Sitio web: <https://www.textoscientificos.com/quimica/carbohidratos/polisacaridos>
- [9]. Susheel K. y Magdy. W., Sabaa. (2013). *Polysaccharide Based Graft Copolymers*. Egipto, Springer. ISBN: 978-3-642-36566-9
- [10]. Maciel Cerda Alfredo. (2017). *Copolymers and Blends of Polysaccharides from Tamarind Seeds and chitosan to produce biodegradable products*. Instituto de Investigación en Materiales, UNAM, México.

- [11]. C. Swanson, G. Fanta, R. Fecht & R. Burr. (1983). *Effects of graft level and molecular weight and tensile strength in polymer science*. Vol. 17. New York: Plenum Press.
- [12]. Martínez A. Carlos Alfredo, Rivera A. José Luis, Mendoza M. Ana María, Díaz Z. Nancy Patricia, Sandoval R. José Guillermo y Banda C. Ernestina Elizabeth. (2014). *Estudio de copolimerización injerto del acrilato de butilo sobre almidón empleando sistema iniciador redox*. De División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. DOI: 10.5935/0100-4042.20140072
- [13]. Kantun, M. C. (2007). *Tesis de Maestría: Efecto del polímero injertado sobre las propiedades mecánicas y la susceptibilidad a la biodegradación de materiales compuestos de PMMA y almidón injertado*. Posgrado en materiales poliméricos, Mérida Yucatán, México, CICY.
- [14]. Estadísticas de producción de tamarindo en México. (2023). *Estados productores de tamarindo*. De Agricultura BA. Sitio web: [Estadísticas de producción de tamarindo en México \(blogagricultura.com\)](https://blogagricultura.com)
- [15]. Pérez, D. & Alvarado, E. (2015). *Aprovechamiento integral de la vaina del Tamarindo (Tamarindus indica L.)*. De En XII Encuentro participación de la mujer en la ciencia. Instituto Tecnológico de Roque Extensión Apaseo el Alto. Sitio web: <https://docplayer.es/40534902-Aprovechamiento-integral-de-la-vaina-del-tamarindo-tamarindus-indica-l.html>
- [16]. Pumalema M. Mariana R. (2020). Tesis de Licenciatura: *Caracterización de la goma obtenida en la semilla de tamarindo (Tamarindus indica L.)*. Facultad de Ciencias e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología, Ecuador, UTA.
- [17]. Boletín DGCS-UNAM-159. (2017). *Con semilla de tamarindo, desarrollan en la UNAM espuma biodegradable que podría sustituir al unicel*. Dirección General de Comunicación Social (DGCS), Ciudad Universitaria. Sitio web: [https://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2017\\_159.html](https://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2017_159.html)
- [18]. Gerald T. (1980), Tamarind gum. In Davidson, R.L. ed. *Handbook of water soluble gums and resins*, Mc Grill Hill, New York, pp. 23.1-23.12.
- [19]. Wallander R. Daniela. (2012). Tesis de Maestría: *Síntesis y caracterización de polímeros biodegradables a partir de la semilla de tamarindo*. Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales, UNAM, México.

- [20]. Andriamanantena R. W., Artuad J., Gaydofn E. M., Latrides M. C., Chavalier, (1983) *Fatty acid and composition of malagasy tamarind kernels oils*. Journal of the American oil chemistry's Society, 60(7): 1318-1321. DOI:10.1007/BF02702108
- [21]. Zhou, Qi; Rutland, Mark W.; Teeri, Tuula T.; Brummer, Harry. (2007). *Xyloglucan in cellulose modification*, *Cellulose*, Vol. 14, p. 625-641. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9109-0>
- [22]. Gregorio R. Meira & L. M. Gugliotta. (2019). *Análisis térmico de polímeros. En Polímeros. Introducción a su caracterización y a la ingeniería de polimerización*. Argentina: Ediciones UNL, pp- 5-12. Archivo Digital: ISBN 978–987–749–168–5.
- [23]. Ellen Rodríguez, Ernesto Villegas. (2012). *Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico. Métodos y Materiales*, Vol. 2, pp. 25-32. <https://doi.org/10.15517/mym.v2i1.13470>
- [24]. González Rodolfo J. (2014). *Empleo de análisis térmicos (DSC-TGA, ITC) para el estudio de nanomateriales*, De Laboratoria Nacional de Nanotecnología, Sitio web: <https://www.slideserve.com/griselda-robert/empleo-de-an-lisis-t-rmicos-dsc-tga-itc-para-el-estudio-de-nanomateriales>
- [25]. M. G. Volonté y P. Quiroga. (2013). *Análisis farmacéutico*. La Plata: Ed. La Plata, Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Buenos Aires, Argentina, pp. 159-179. ISBN 978-950-34-1036-3
- [26]. Oficina OWC. (Sin año). *Prácticas Análisis Térmico por DSC*. De Universidad Carlos III de Madrid (UC3M) Sitio web: [http://ocw.uc3m.es/cursos-archivados/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas\\_de\\_DSC.pdf](http://ocw.uc3m.es/cursos-archivados/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas_de_DSC.pdf)
- [27]. Química. (2021). *¿Qué es la espectroscopia?: Tipos y técnicas*. De Instituto Europeo de Química, Física y Biología (IEQFB) Sitio web: <https://ieqfb.com/que-es-la-espectroscopia-tipos-y-tecnicas/>
- [28]. Pedro Mondragón Cortez. (2017). *Principios de la espectroscopia infrarroja. En ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO PARA TODOS ...y 51 espectros de alimentos consumidos en México*. Jalisco, México: Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco (CIATEJ), pp.17-34.

- [29]. Hernández V. Mireya L. (2013). Tesis de Maestría: *Síntesis de recubrimientos poliméricos inteligentes*. Instituto de Ciencias Físicas, UNAM, Campus Morelos, México.
- [30]. Garduño X. Karen, (2020). Tesis de Licenciatura: Injerto de acrilato de etilo en xiloglucano obtenido de semilla de tamarindo mediante reactivo Fenton. Facultad de Química, UNAM, México.
- [31]. Marcela, Laura a Villamizar, (2014). *Estructura y Propiedades de los Materiales*, CÚJAR.
- [32]. Anuradha Mishra, James H. Clark, Annu Vij & Swati Daswal, (2007). *Synthesis of graft copolymers of xyloglucan and acrylonitrile*. *Polymers For Advanced Technologies*, pp 99-104. Published online 10 August 2007 in Wiley InterScience. DOI: 10.1002/pat.973.
- [33]. Anuradha Mishra & Annu Vij Malhotras, (2007). *Graft copolymers of xyloglucan and methyl methacrylate*. *Carbohydrate Polymers*, Volume 87, Issue 3, (2012), 1899–1904, ISSN 0144-8617
- [34]. Alfredo C. Martinez, José L. Rivera, Ana M. Mendoza, Nancy P. Díaz, José G. Sandoval & Ernestina E. Banda, (2014). *Estudio de copolimerización de injerto del acrilato de butilo sobre el almidón empleando sistema iniciador redox*. *Quim.Nova*, Volumen 37, 426-430, <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140072>
- [35]. Daniela Wallander, Alicia del Real, Alfredo Maciel, Gerardo Cedillo & Herminia Loza, (2015). *Graft copolymerization of ethyl acrylate onto tamarind kernelpowder, and evaluation of its biodegradability*. *Carbohydrate Polymers* 117, pp 11-18.
- [36]. López C. Francisco. (2004). *Fundamentos de polímeros*. Venezuela, Mérida: Escuela Venezolana para la enseñanza de la química. DOI:10.13140/RG.2.1.2573.0000
- [37]. Gutiérrez M. Rámses. (2019). Tesis de Licenciatura: *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*. Facultad de Química, UNAM, México.
- [38]. Chandroth Kalyad Simi, Tholath Emilia Abraham, (2010) *Physico chemical properties of aminated tamarind xyloglucan*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Volume 81, Issue 2, Pages 513-520, ISSN 0927-7765.

- [39]. Rahman, L., Silong, S., Zin, W. M., Rahman, M. Z. A. et al. (2000), *Graft copolymerization of methyl acrylate onto sago starch using ceric ammonium nitrate as an initiator*. J. Appl. Polym. Sci., 76, 516-523.1
- [40]. Andrew Marais, Joby J. Kochumalayil, Camilla Nilsson, Linda Fogelström, E. (2012). *Kristofer Gamstedt, Toward an alternative compatibilizer for PLA/cellulose composites: Grafting of xyloglucan with PLA*, Carbohydrate Polymers, Volume 89, Issue 4, Pages 1038-1043, ISSN 0144-8617
- [41]. S. Ouajai, R.A. Shanks, (2005), *Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments*, Polymer Degradation and Stability, Volume 89, Issue 2, Pages 327-335, ISSN 0141-3910
- [42]. Soledad L. María M. (2013), Tesis Doctoral: *Síntesis y caracterización de hidrogeles de alginato y N-Isopropilacrilamida para aplicaciones biomédicas*. Universidad Nacional del Sur, Argentina.
- [43]. S.B. Shah, C.P. Patel, H.C. Trivedi. (1995). *Ceric-induced grafting of acrylate monomers onto sodium alginate*, Carbohydrate Polymers, Volume 26, Issue 1, Pages 61-67. ISSN 0144-8617, [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(95\)98836-6](https://doi.org/10.1016/0144-8617(95)98836-6)
- [44]. Cárabez A.& Chavarría A. (2013). *Polisacáridos*. De ResearchGate Sitio web: [https://www.researchgate.net/publication/286640492\\_Quimica\\_de\\_los\\_Carbohidratos](https://www.researchgate.net/publication/286640492_Quimica_de_los_Carbohidratos)
- [45]. Carl S. Marvel. (1962). *Introducción a la química orgánica de las macromoléculas de síntesis*. New York: Reverté, SA.
- [46]. Manoj Kumar Pati, Padmalochan Nayak. (2011). *Grafting Vinyl Monomers onto Chitosan: IV: Graft Copolymerized of Acrylicacid onto Chitosan Using Ceric Ammonium Nitrate as the Initiator Characterization and Antimicrobial Activities*. Materials Sciences and Applications. Pages 1741-1748. doi:10.4236/msa.2011.212232
- [47]. Fares, MM, El-faqeeh, AS y Osman, ME. (2003). *Copolimerización de injertos en almidón-I. Síntesis y Optimización de Almidón Injertado con Copolímero de N-terc-Butilacrilamida y sus Hidrogeles*. Revista de investigación de polímeros 10, 119–125 <https://doi.org/10.1023/A:1024928722345>

- [48]. Diana Felicia, Loghin & Dinu, Maria & Dragan, Ecaterina Stela. (2012). *Graft copolymerization of acrylonitrile onto potatoes starch by ceric ion*. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 7. 707-716.
- [49]. Julie Meimoun, Vincent Wiatz, René Saint-Loup, Julien Parcq, Audrey Favrelle, et al (2018). *Modification of starch by graft copolymerization*. Starch/Stärke, Starch Bioengineering, 70 (1-2), pp.1600351. 10.1002/star.201600351. hal-01779872
- [50]. Sangramsingh, N. & Patra, Braja & Singh, B. & Patra, Chinmay. (2003). *Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Starch Using a Ce(IV)-Glucose Initiator System*. Journal of Applied Polymer Science. 91. 981 - 990. 10.1002/app.13202.
- [51]. N.A. Dotson, R. Galvan, R. L. Laurence, M. (1996). *Polymerization Process Modeling*. Canadá: Wiley-VCH.
- [52]. Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural, (2019). *El tamarindo en México*. De SADER. Sitio web: <https://www.gob.mx/agricultura/articulos/el-tamarindo-en-mexico-186350>
- [53]. García Karla. (2019). *El tamarindo*, De El poder del consumidor. Sitio web: <https://elpoderdelconsumidor.org/2019/04/el-poder-de-el-tamarindo/>
- [54]. Díaz del Castillo, Felipe, (2012) *Conformado de materiales plásticos*. México, Cuautitlán Izcalli, UNAM, pp.86.
- [55]. Salgado, A. (2018). Tesis de Licenciatura: *Evaluación de las semillas de tamarindo (Tamarindus indica) en la remoción de turbidez de aguas superficiales*. Facultad de Ingenierías, Colombia, UDC.
- [56]. Peña, D., E. (2017). Tesis de Licenciatura: *Estudio de las propiedades emulsionantes del mucílago de las semillas de tamarindo*. Facultad de Química, UAEM, México.
- [57]. Tirado, D.; Acevedo, D.; Montero, P. (2014). *Propiedades reológicas de la pulpa edulcorada de tamarindo*. Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient. 17(2): 495-501.1
- [58]. Sousa, Felipe; Martínez A.; Guillermo Cristian. (2010). *Perspectivas biotecnológicas de hemicelulosas vegetales*. Revista científica de la Universidad Autónoma de Coahuila, Vol.2, p 7.
- [59]. Jeannette Ávila VM.; Luis Honorio A.; Cecilia Chira C.; Helga Samatelo V.; Carlos Urbano D. (2005). *Intoxicación aguda por inhalación de Acrilato de Etilo*. Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública, Vol. 22, pp. 267-273.

## 8. Anexos

### ANEXO 1

*Propiedades y características del acrilato de etilo\*.*

<b>Propiedades</b>	<b>Etil Acrilato</b>
Peso molecular (g/mol)	100,12
Estado Físico	Líquido
Color	Incoloro
Olor	Acre
Limite Olorífico (detección), ppb	0,2-1,3
Densidad a 20 °C, (g/cm <sup>3</sup> )	0,923
Tasa de Evaporación (acetato n-butilo = 1)	3,3
Solubilidad a 25 °C, g/100g del éster en el agua	1,5
del agua en el éster	1,5
Higroscopicidad	Es higroscópico
Limites inflamabilidad al aire a 25 °C	
Limite bajo, vol.%	1,1
Limite alto, vol.%	14,0
Punto de Llama (°C)	
Frasco cerrado	9
Frasco abierto	19
Temperatura de Autoignición, °C	383
Punto de Ebullición, °C 760 mm Hg	100
Presión del vapor, mm Hg a 20 °C	28,8
Punto de Congelación, °C	-71
Presión Crítica, atm	36
Temperatura Crítica, °C	280
Densidad del Vapor (aire =1) (kg/m <sup>3</sup> )	3,5
Viscosidad a 25 °C, centipoise	0,55
Calor de Combustión a 25 °C, cal/g	-6099

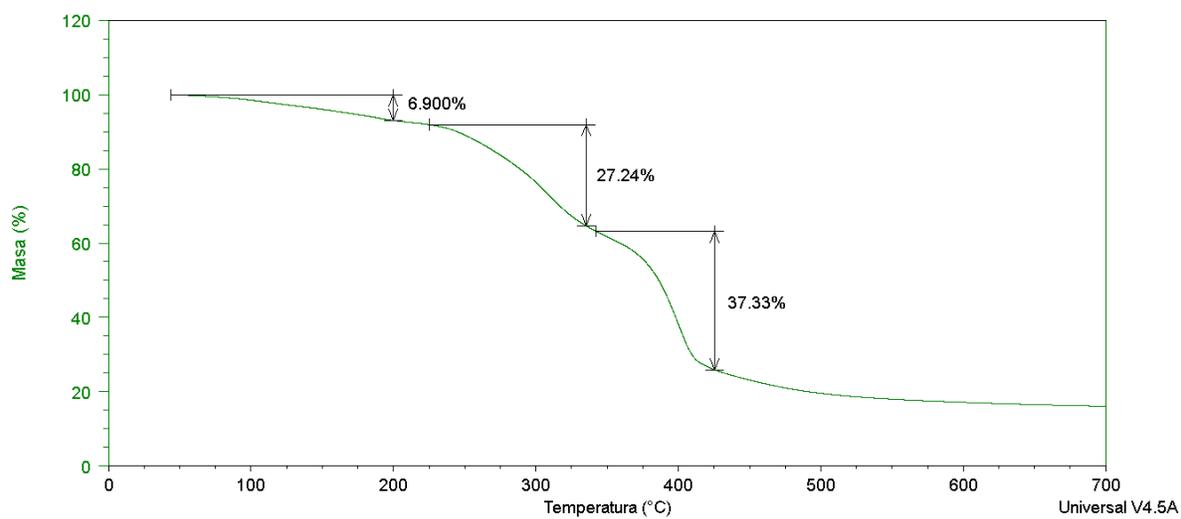
Calor de Polimerización, Kcal/mol	18,6
Calor de Vaporización, cal/g a bp normal	80,9
Calor específico a 25 °C, cal/g/°C	0,41
Conductividad Eléctrica	esencialmente no conductor
Conductividad térmica, W/m/K a	
20 °C	0,147
100 °C	0,122
Índice de Refracción a 20 °C	1.4068
Tensión Superficial en aire a 20 °C, dyn /cm	25,3
Clasificación del grupo eléctrico	Clase I, Div.II, Grp.D
Sensibilidad a luz	La luz promueve la polimerización
Reactividad	Altamente reactivo por sí solo y a una gran variedad de productos químicos. Estable cuando se usa inhibidor y almacenado debidamente.
Clasificación de Peligro NFPA (Salud, Inflamabilidad, Reactividad)	3-3-2

\* Valores de las propiedades físicas retirados del DIPPR (Instituto de Diseño para Propiedades Físicas) [2].

## ANEXO 2

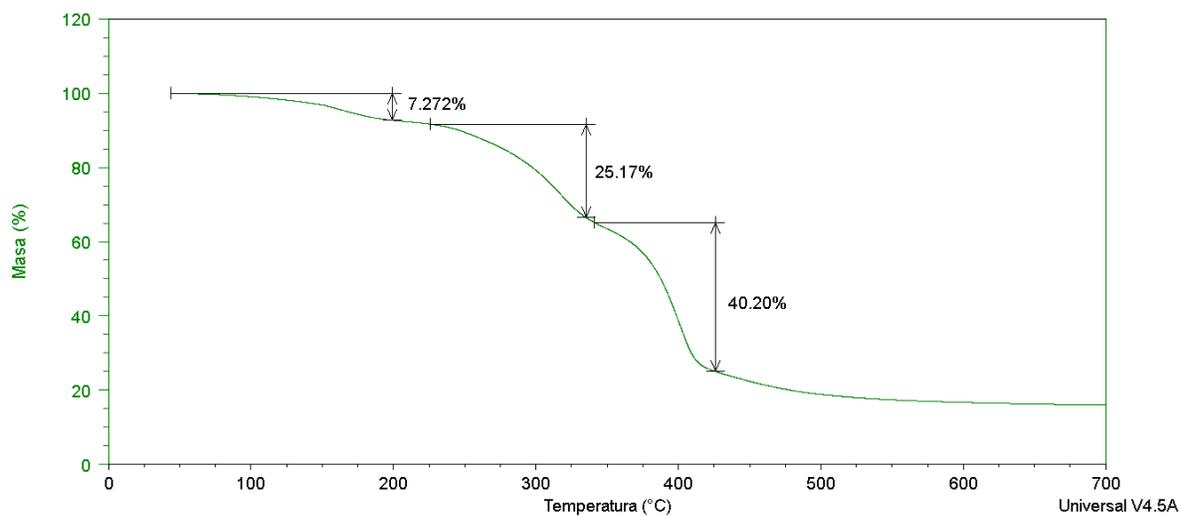
Análisis de termogramas por TGA de los copolímeros sintetizados a 20 °C, 40 °C, 60 °C, 70 °C y 80 °C.

### COP 20



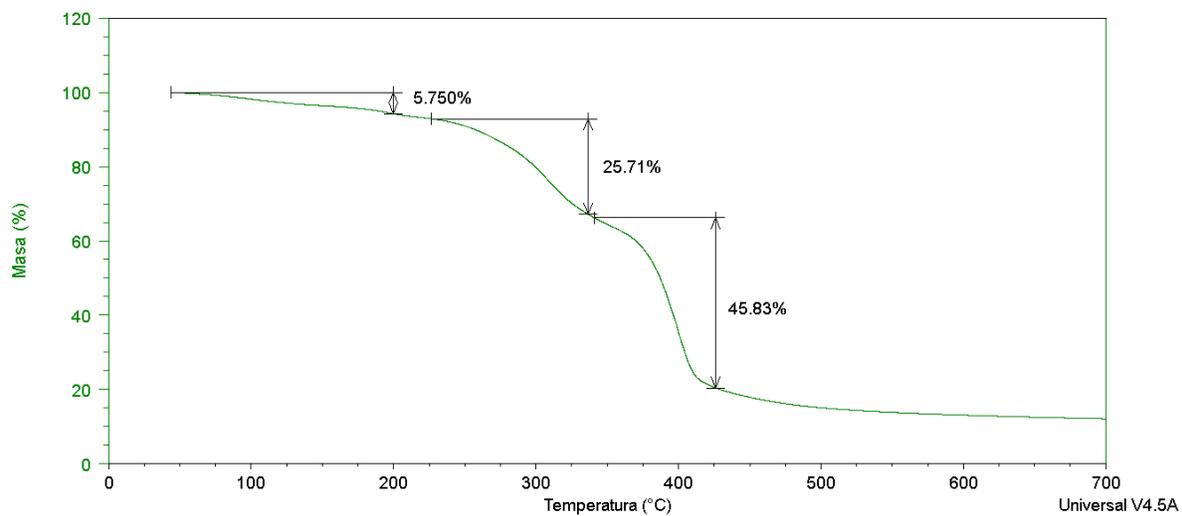
Gráfica 13. Termograma TGA COP 20.

### COP 40



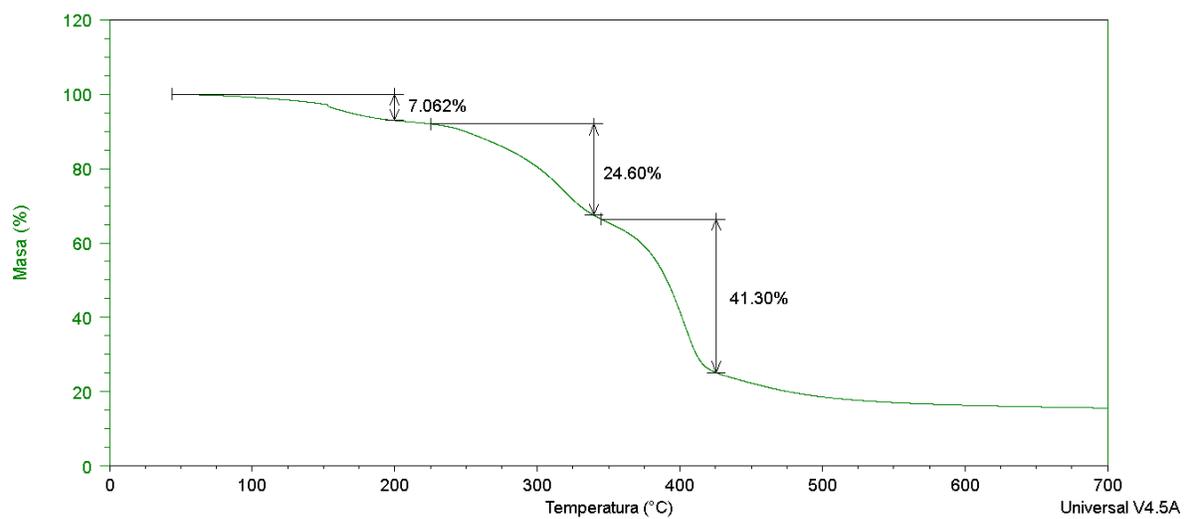
Gráfica 14. Termograma TGA COP 40.

## COP 60



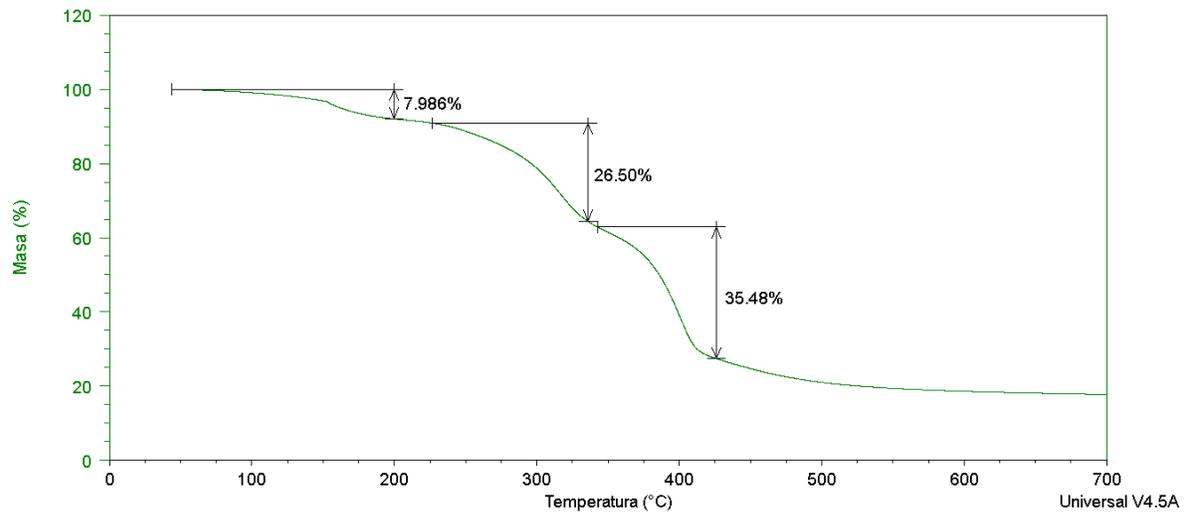
Gráfica 15. Termograma TGA COP 60.

## COP 70



Gráfica 16. Termograma TGA COP 70.

# COP 80

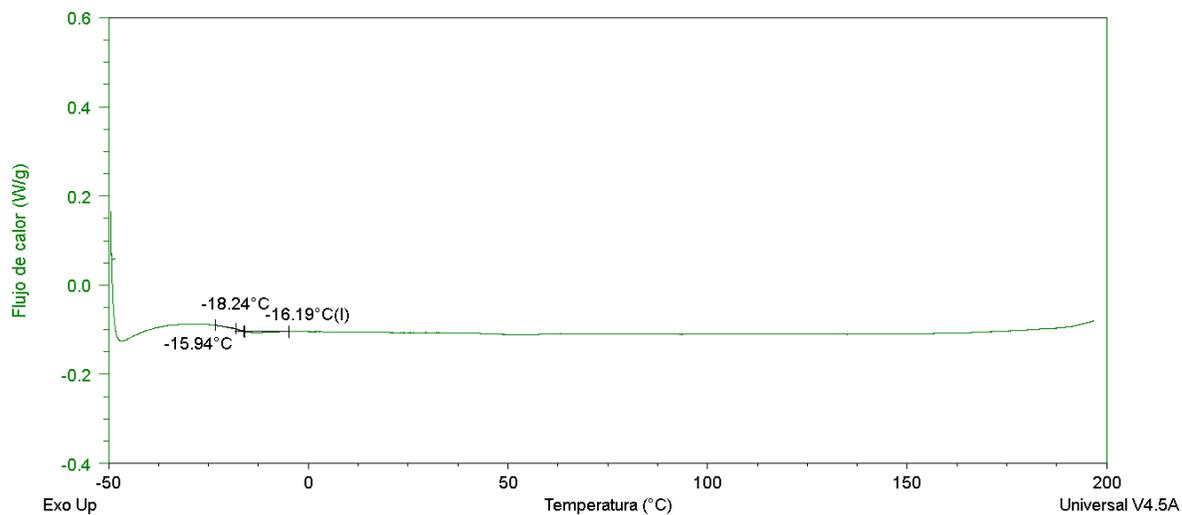


Gráfica 17. Termograma TGA COP 80.

### ANEXO 3

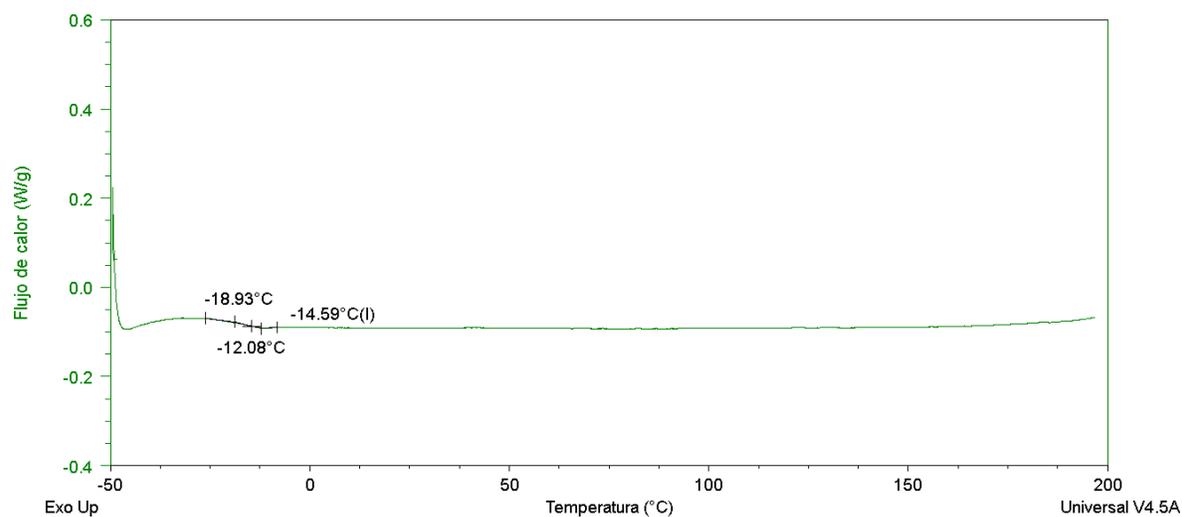
*Análisis de termogramas por DSC de los copolímeros sintetizados a 20 °C, 40 °C, 60 °C, 70 °C y 80 °C.*

#### **COP 20**



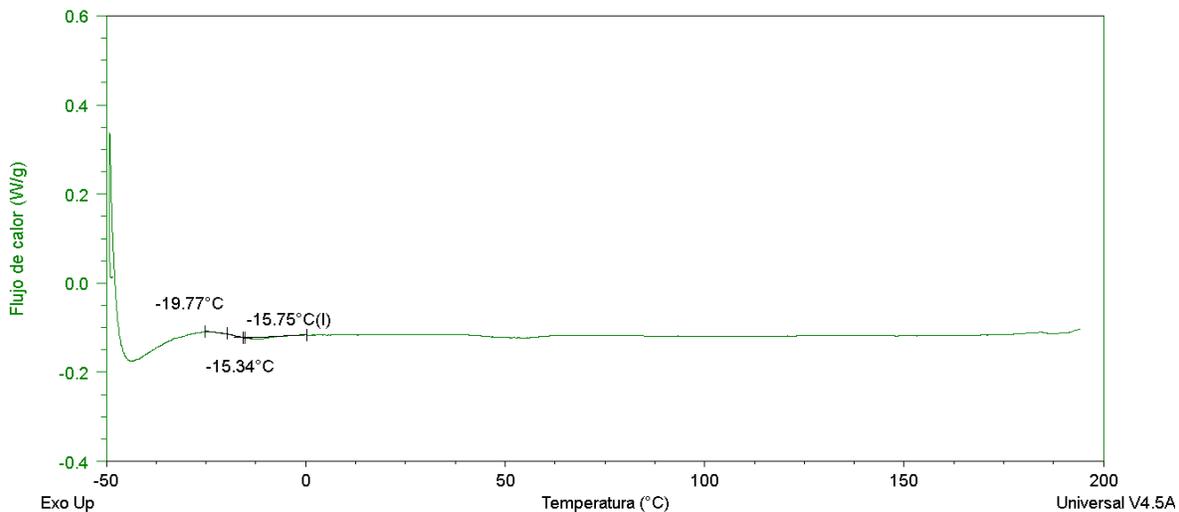
*Gráfica 18. Termograma DSC COP 20.*

#### **COP 40**



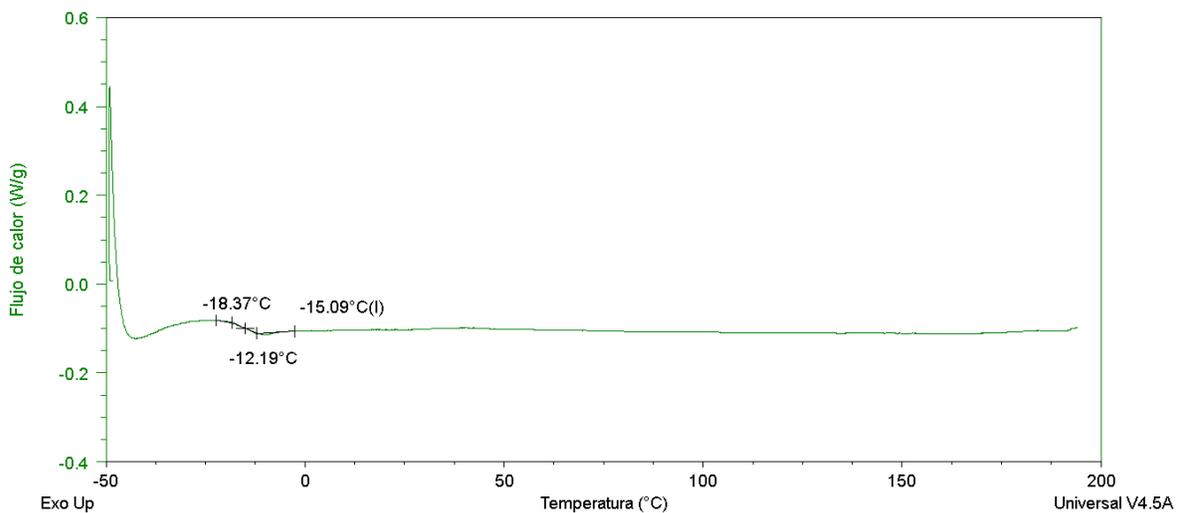
*Gráfica 19. Termograma DSC COP 40.*

## COP 60



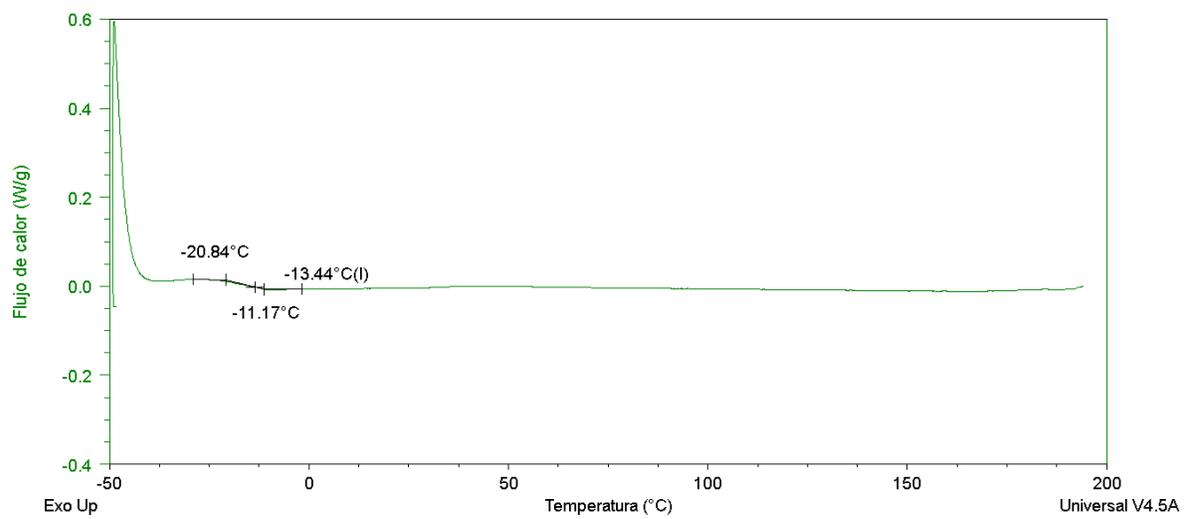
Gráfica 20. Termograma DSC COP 60.

## COP 70



Gráfica 21. Termograma DSC COP 70.

## COP 80



*Gráfica 22. Termograma DSC COP 80.*