



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ESPUMA BIODEGRADABLE A PARTIR DE LOS SÓLIDOS GRANULARES DE LA
SEMILLA DE TAMARINDO Y ACRILATO DE ETILO

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

IQ. ABEL HUMBERTO CORTÉS ARCE

TUTOR PRINCIPAL:

DR. ALFREDO MACIEL CERDA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

M. en IQ. ALICIA DEL REAL LÓPEZ
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

DRA. ELSA GUTIÉRREZ CORTEZ
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2016



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.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales por la oportunidad de desarrollar este proyecto.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo en el financiamiento en los estudios de maestría desarrollados.

Gracias al Dr. Alfredo Maciel, mi asesor, por brindarme su apoyo y su tiempo para lograr terminar este trabajo.

Gracias a mi comité tutor, la Dra. Elsa Gutiérrez Cortez, por sus consejos y su apoyo en el suministro de los sólidos granulares de la semilla de tamarindo y a la M en IQ Alicia del Real López por sus valiosas críticas y consejos.

Gracias a la M. en C. Daniela Wallander por su asesoría y apoyo en el desarrollo de este trabajo.

Gracias a mi jurado Dr. Ricardo Vera, M. en C. Carlos Guzmán de las Casas, Dra. Magdalena Trujillo y a la Dra. Cristian Jiménez por su valioso tiempo en la revisión de esta tesis.

Gracias al Dr. David Díaz y al M. en C. Fabián Ruíz Ruíz por permitirme usar su Espectrómetro. Gracias a la Dra. María Josefa Bernad por su apoyo en permitirme trabajar en su laboratorio y permitirme el uso de la liofilizadora. Gracias al Fís. Josué Esaú Romero por su apoyo en la obtención de las imágenes de microscopia electrónica de barrido. Gracias a la QFB Damaris Cabrero y a Karla Eriseth Reyes Morales por su valioso apoyo en la elaboración de las pruebas calorimétricas. Gracias al Q. Miguel Ángel Canseco por la obtención de los análisis de FTIR.

Gracias a mis compañeros de grupo de trabajo y amigos del Instituto de Investigaciones en Materiales por compartir y apoyarme para concluir este proyecto.

Gracias a la QA Melina Martínez, por su apoyo en la obtención de las imágenes de la espuma líquida así como su infinita paciencia y aliento.

Gracias a mis padres Abel Cortés y Rosa Arce, de nueva cuenta su apoyo me impulsó a lograr esta meta. Gracias a mi familia y amigos por su tiempo, consejos y comprensión en la conclusión de este proyecto.

Gracias a todos, pues sin ustedes esto no sería realidad

Abel Humberto Cortés Arce

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	I
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABLAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS Y VARIABLES DE ECUACIONES	X
RESUMEN	XII
INTRODUCCIÓN	XIII
OBJETIVOS	XVII
HIPÓTESIS	XVIII
1. MARCO TEÓRICO	1
1.1 Espumas	1
1.1.1 Características de las Espumas	2
1.1.2 Mecanismos de Estabilización de Espumas	5
1.1.3 Caracterización de Espumas	6
1.2 SURFACTANTES	8
1.2.1 Uso de Surfactantes	10
1.2.2 Espumado	13
1.3 POLISACÁRIDOS	15
1.4 XILOGLUCANO	20
1.5 POLIMERIZACIÓN EN CADENA VÍA RADICALES LIBRES	24
1.5.1 Iniciación	24
1.5.2 Propagación	25
1.5.3 Terminación	25
1.5.4 Rapidez de Reacción	26
1.5.5 Descomposición Térmica de Iniciadores	27
1.6 INJERTO DE POLÍMEROS	28
1.6.1 Métodos para la Obtención de Copolímeros Injertados	29
1.6.2 Injerto en Polisacáridos	31
1.7 TÉCNICAS DE ANÁLISIS	32
1.7.1 Análisis Térmico	32
1.7.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	32
1.7.1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	35
1.7.2 Espectroscopia de Infrarrojo	37
1.7.3 Microscopio electrónico de barrido (MEB)	39
1.8 LIOFILIZACIÓN	42
1.8.1 Congelación	42

1.8.2 Secado	43
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	44
2.1 OBTENCIÓN DE SÓLIDOS GRANULARES DE LA SEMILLA DE TAMARINDO (SGST)	44
2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	45
2.3 INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	46
2.4 SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO	47
2.4.1 Preparación de las Materias Primas	47
2.4.2 Síntesis del copolímero	48
2.4.2.1 Factores que influyen en la rapidez de reacción	50
2.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	51
2.4.4 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	52
2.5 OBTENCIÓN DE ESPUMA LÍQUIDA	53
2.5.1 Pruebas de espumabilidad y estabilidad	53
2.6 OBTENCIÓN DE ESPUMA SÓLIDA	55
2.6.1 Liofilización	55
3. RESULTADOS	57
3.1 INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTICULA	57
3.2 RAPIDEZ DE REACCIÓN	60
3.2.1 Tratamiento de datos para la cinética de reacción	60
3.2.1.1 Modelo de la concentración de monómero en función del tiempo	61
3.2.1.2 Obtención de la concentración del monómero	63
3.2.2 Factores que influyen en la rapidez de reacción	65
3.2.3 Aplicación del modelo de la concentración del monómero en función del tiempo	70
3.3 EVALUACIÓN DE PÉRDIDA DE MASA POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	77
3.3.1 Efecto de la temperatura	78
3.3.2 Efecto de la concentración de iniciador	83
3.3.3 Efecto Relación SGST:AE	86
3.4 EVALUACIÓN DE LA PRESENCIA DE INJERTO Y MECANISMOS DE REACCIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR)	88
3.4.1 Efecto de la temperatura	91
3.4.2 Efecto de la concentración de iniciador	94
3.4.3 Efecto de la relación de los Sólidos Granulares de Semilla de Tamarindo y Acrilato de Etilo	96
3.4.4 Mecanismo de reacción	99
3.5 EVALUACIÓN DEL SURFACTANTE	101
3.5.1 Espumabilidad	101
3.5.2 Estabilidad	103
3.6 OBTENCIÓN DE LA ESPUMA POLIMÉRICA	108
3.7 MORFOLOGÍA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	109

4. CONCLUSIONES	116
5. BIBLIOGRAFÍA	118
6. APÉNDICE 1. AJUSTES DE LAS CURVAS DE REACCIÓN	125
7. APÉNDICE 2. TERMOGRAMAS	129

LISTA DE FIGURAS

Fig.	Pág.
1. a) Espuma esférica o húmeda, b) Espuma poliédrica o seca.	1
2. Intervalo de propiedades disponibles para algunos materiales de ingeniería.	3
3. Borde de Plateau.	3
4. Ilustración esquemática de un surfactante.	9
5. Tensión superficial vs concentración de surfactante.	11
6. Micela.	11
7. Estructuras de Haworth para glucopiranososa y fructofuranosa.	16
8. Estructuras tipo silla para: a) β -D-manuronato, b) α -L-guloronato.	17
9. Ángulos de rotación para el enlace glicosídico.	19
10. Estructura general del xiloglucano de la semilla de tamarindo.	23
11. Método "injerto de".	29
12. Método de "injerto en".	29
13. Comparación entre radiación por microondas y el método convencional.	32
14. Dispositivo para la prueba de DSC.	33
15. Esquema general de un DSC.	34
16. Análisis composicional de un TGA.	37
17. Estructura general de microscopio óptico, el TEM y SEM.	40
18. Proceso de obtención de los sólidos granulares de la semilla de tamarindo (SGST).	44
19. Etapas del proceso experimental para la obtención de la espuma polimérica	45
20. Esquema general de reacción.	49
21. Disolución del copolímero en agua.	53
22. Proceso de obtención de espuma líquida.	55
23. Estabilidad de espuma en función del tiempo para SGST retenido malla 80.	57
24. Estabilidad de espuma en función del tiempo para SGST retenido malla 100.	58
25. Estabilidad de espuma en función del tiempo para SGST retenido malla 120.	59
26. Estabilidad de espuma en función del tiempo para SGST retenido malla 140.	60
27. Perfil de sólidos no evaporables en función de la temperatura. Con relación constante de AE: iniciador (500:1) y SGST:AE (50:50).	66
28. Perfil de sólidos no evaporables en función de la concentración de iniciador. Con relación constante SGST:AE (50:50) y temperatura constante de 70°C.	68
29. Perfil de sólidos no evaporables en función de la relación SGST: AE. Con relación constante AE: iniciador (500:10) y temperatura constante de 80°C.	70

Fig.		Pág.
30.	<i>Constante de descomposición en función de la temperatura.</i>	72
31.	<i>Constante de descomposición en función de la proporción monómero a persulfato de amonio (AE:PSA).</i>	73
32.	<i>Constante de descomposición en función de la proporción de SGST y AE.</i>	73
33.	<i>Tiempo de vida media en función de la temperatura.</i>	74
34.	<i>Tiempo de vida media en función de la proporción monómero a persulfato de amonio (AE:PSA).</i>	74
35.	<i>Tiempo de vida media en función de la proporción de SGST y AEA).</i>	75
36.	<i>Relación de constantes k_p y k_t en función de la temperatura.</i>	75
37.	<i>Relación de constantes k_p y k_t en función de la proporción monómero a persulfato de amonio (AE:PSA).</i>	76
38.	<i>Relación de constantes k_p y k_t en función de la proporción de SGST y AE.</i>	76
39.	<i>Termograma SGST.</i>	77
40.	<i>Termograma poli(acrilato de etilo).</i>	78
41.	<i>Termogramas en función de la temperatura a los 10 minutos de reacción.</i>	79
42.	<i>Termogramas en función de la temperatura a los 150 minutos de reacción.</i>	80
43.	<i>Termogramas en función de la concentración de iniciador a los 10 minutos de reacción.</i>	84
44.	<i>Termogramas en función de la concentración de iniciador a los 150 minutos de reacción.</i>	84
45.	<i>Termogramas en función de la relación SGST:AE a los 10 minutos de reacción.</i>	86
46.	<i>Termogramas en función de la relación SGST:AE a los 150 minutos de reacción.</i>	87
47.	<i>Espectro de FTIR por ATR de los SGST.</i>	89
48.	<i>Espectro de FTIR por ATR de PEA.</i>	90
49.	<i>Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la temperatura a los 10 minutos de reacción.</i>	92
50.	<i>Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la temperatura a los 150 minutos de reacción.</i>	92
51.	<i>Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la temperatura a los 150 minutos de reacción.</i>	94
52.	<i>Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la concentración de iniciador a los 10 minutos de reacción.</i>	95
53.	<i>Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la concentración de iniciador a los 150 minutos de reacción.</i>	95
54.	<i>Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la concentración de iniciador a los 150 minutos de reacción.</i>	96
55.	<i>Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la proporción SGST a AE a los 10 minutos de reacción.</i>	97

Fig.		Pág.
56.	<i>Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la proporción SGST a AE a los 150 minutos de reacción.</i>	98
57.	<i>Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la proporción SGST a AE a los 150 minutos de reacción.</i>	99
58.	<i>Espumabilidad en función del tiempo.</i>	102
59.	<i>Estabilidad de acuerdo al cambio del porcentaje de cambio del volumen de las espumas líquidas.</i>	104
60.	<i>Estabilidad de acuerdo al volumen de las espumas líquidas en función del tiempo.</i>	105
61.	<i>Secuencia de burbujas de la espuma líquida en función del tiempo para 3% de SDS.</i>	106
62.	<i>Secuencia de burbujas de la espuma líquida en función del tiempo para 5% de SDS.</i>	107
63.	<i>Secuencia de burbujas de la espuma líquida en función del tiempo para 7% de SDS.</i>	107
64.	<i>Espuma sólida liofilizada.</i>	109
65.	<i>Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) aun aumento de X150.</i>	110
66.	<i>Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) aun aumento de X100.</i>	110
67.	<i>Imagen de SEM con electrones retrodispersados (LBE) aun aumento de X150.</i>	110
68.	<i>Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) aun aumento de X1000.</i>	110
69.	<i>Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) aun aumento de X5000.</i>	111
70.	<i>Imagen de SEM con electrones retrodispersados (LBE) aun aumento de X100.</i>	112
71.	<i>Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) aun aumento de X250.</i>	112
72.	<i>Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) aun aumento de X250.</i>	112
73.	<i>Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) aun aumento de X100.</i>	112
74.	<i>Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) aun aumento de X500.</i>	113
75.	<i>Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) aun aumento de X10000.</i>	113
76.	<i>Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) aun aumento de X100.</i>	113
77.	<i>Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) aun aumento de X250.</i>	113
78.	<i>Imagen de SEM con electrones retrodispersados (LBE) aun aumento de X500.</i>	114

Fig.		Pág.
79.	Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) aun aumento de X2500.	114
80.	Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) aun aumento de X500.	114
81.	Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) aun aumento de X1000.	114
82.	Ajuste para reacción a 60°C.	125
83.	Ajuste para reacción a 70°C.	125
84.	Ajuste para reacción a 80°C.	125
85.	Ajuste para reacción a 90°C.	125
86.	Ajuste para reacción con proporción 500:1 (monómero:iniciador).	126
87.	Ajuste para reacción con proporción 500:2 (monómero:iniciador).	126
88.	Ajuste para reacción con proporción 500:3 (monómero:iniciador).	126
89.	Ajuste para reacción con proporción 500:5 (monómero:iniciador).	126
90.	Ajuste para reacción con proporción 500:8 (monómero:iniciador).	127
91.	Ajuste para reacción con proporción 500:10 (monómero:iniciador).	127
92.	Ajuste para reacción con proporción 30:70 (SGST:AE).	127
93.	Ajuste para reacción con proporción 50:50 (SGST:AE).	127
94.	Ajuste para reacción con proporción 70:30 (SGST:AE).	128
95.	Termograma a 60°C a los 10 minutos de reacción.	129
96.	Termograma a 60°C a los 150 minutos de reacción.	129
97.	Termograma a 70°C a los 10 minutos de reacción.	129
98.	Termograma a 70°C a los 150 minutos de reacción.	129
99.	Termograma a 80°C a los 10 minutos de reacción.	130
100.	Termograma a 80°C a los 150 minutos de reacción.	130
101.	Termograma a 90°C a los 10 minutos de reacción.	130
102.	Termograma a 90°C a los 150 minutos de reacción.	130
103.	Termograma con relación monómero a PSA de 500:1 a los 10 minutos de reacción.	131
104.	Termograma con relación monómero a PSA de 500:1 a los 150 minutos de reacción.	131
105.	Termograma con relación monómero a PSA de 500:2 a los 10 minutos de reacción.	131
106.	Termograma con relación monómero a PSA de 500:2 a los 150 minutos de reacción.	131
107.	Termograma con relación monómero a PSA de 500:3 a los 10 minutos de reacción.	132
108.	Termograma con relación monómero a PSA de 500:3 a los 150 minutos de reacción.	132
109.	Termograma con relación monómero a PSA de 500:5 a los 10 minutos de reacción.	132
110.	Termograma con relación monómero a PSA de 500:5 a los 150 minutos de reacción.	132
111.	Term. con rel. AE a PSA de 500:8 a los 10 minutos de reacción.	133

Fig.		Pág.
112.	<i>Termograma con relación monómero a PSA de 500:8 a los 150 minutos de reacción.</i>	133
113.	<i>Termograma con relación monómero a PSA de 500:10 a los 10 minutos de reacción.</i>	133
114.	<i>Termograma con relación monómero a PSA de 500:10 a los 150 minutos de reacción.</i>	133
115.	<i>Termograma con relación SGST a AE de 70:30 a los 10 minutos de reacción.</i>	134
116.	<i>Termograma con relación SGST a AE de 70:30 a los 150 minutos de reacción.</i>	134
117.	<i>Termograma con relación SGST a AE de 50:50 a los 10 minutos de reacción.</i>	134
118.	<i>Termograma con relación SGST a AE de 50:50 a los 150 minutos de reacción.</i>	134
119.	<i>Termograma con relación SGST a AE de 30:70 a los 10 minutos de reacción.</i>	135
120.	<i>Termograma con relación SGST a AE de 30:70 a los 150 minutos de reacción.</i>	135

LISTA DE TABLAS

Tabla	Pág.
1. Superficie cultivada y producción de tamarindo en México en 2012.	XIV
2. Números de agregación para varios surfactantes.	12
3. Concentración micelar crítica de varios surfactantes.	12
4. Abreviaturas de algunos monosacáridos.	17
5. Algunos arreglos de polisacáridos.	18
6. Composición de la semilla de tamarindo.	21
7. Análisis composicional por TGA.	36
8. Balance de Materia de Tamarindo.	44
9. Composición semilla de Tamarindo	47
10. Perfil de velocidades promedio de la batidora.	54
11. Masas para las muestras antes y después de la evaporación en función de la temperatura. Con relación constante de AE: iniciador (500:1) y SGST:AE (50:50).	65
12. Masas para las muestras antes y después de la evaporación en función de la concentración de iniciador. Con relación constante SGST:AE (50:50) y temperatura contante de 70°C.	67
13. Masas para las muestras antes y después de la evaporación en función de la relación SGST:AE. Con relación constante AE: iniciador (500:10) y temperatura contante de 80°C.	69
14. Resultados de la aplicación del modelo de la ecuación 28.	71
15. Resultados termogramas para reacciones en función de la temperatura.	80
16. Cantidad de injerto obtenido para reacciones en donde se evalúo el efecto de la temperatura.	82
17. Resultados termogramas para reacciones en función de la cantidad de iniciador	85
18. Cantidad de injerto obtenido para reacciones en donde se evalúo el efecto de la cantidad de iniciador.	85
19. Resultados termogramas para reacciones en función de la relación SGST:AE.	87
20. Cantidad de injerto obtenido para reacciones en donde se evalúo el efecto de la relación SGST:AE.	87
21. Principales vibraciones del espectro de IR de los SGST.	89
22. Principales vibraciones del espectro de IR de PEA.	90

LISTA DE ABREVIATURAS Y VARIABLES DE ECUACIONES

Acrilato de etilo	AE	Radio de burbuja	R
Dodecil sulfato de sodio	SDS	Elasticidad superficial	E
Persulfato de amonio	PSA	Área	A
Poli(acrilato de etilo)	PEA	Volumen	V
Sólidos granulares de la semilla de tamarindo	SGST	Parámetro de calidad de espuma	Γ
Sólidos granulares de la semilla de tamarindo retenido de malla 140	ST 140	Concentración molar	M
Sólidos no evaporables	SNE	Porcentaje en masa	% w
Concentración micelar crítica	CMC	Tiempo de vida media	$t_{1/2}$
Óxido de etileno	EO	Iniciador	I
Calorimetría diferencial de barrido	DSC	Radical libre	$R\bullet$
Análisis termogravimétrico	TGA	Constante de rapidez de descomposición	k_d
Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier	FTIR	Constante de rapidez de iniciación	k_i
Microscopía electrónica de barrido	SEM	Constante de rapidez propagación	k_p
Microscopía electrónica de transmisión	TEM	Constante de rapidez de terminación por combinación	k_{tc}
Revoluciones por minuto	RPM	Constante de rapidez de terminación por desproporción	k_{td}
Reflectancia total atenuada	ATR	Constante de rapidez de terminación	k_t
Electrones secundarios	LEI	Fración de terminación por combinación	a
Electrones retrodispersados	LABE	Concentración de monómero	[M]
Diferencia de presión	ΔP	Concentración de cadenas radicáticas	[M\bullet]
Tensión interfasial	γ	Concentración de iniciador	[I]
Concentración inicial de iniciador	[I]₀	Rapidez de propagación	R_p
Rapidez de iniciación	R_i	Rapidez de descomposición	R_d

Fracción de radicales producidos	f	Fracción masa del injerto	X_i
Porcentaje de injerto	$\%G$	Fracción masa del homopolímero	X_h
Porcentaje de eficiencia	$\%E$	Fracción masa de los SGST	X_{SGST}
Masa de muestra de reacción antes de evaporación	A_1	Porcentaje en masa de SGST respecto al TGA	$\%SGST\ TGA$
Masa de muestra de reacción después de evaporación	A_2	Masa del injerto	m_i
Fracción masa evaporables	X_e	Masa del homopolímero	m_h
Fracción masa de agua	X_{agua}	Masa de los SGST	m_{SGST}
Fracción masa monómero	$X_{monómero}$	Masa del medio de reacción	S
Fracción masa inicial de agua	X_{agua0}	Porcentaje de injerto	$\%injerto$
Masa inicial de reacción	S_0	Porcentaje de eficiencia	$\%eficiencia$
Porcentaje en masa de injerto respecto a la masa total de reacción	$\%injerto\ TM$	Porcentaje en masa del homopolímero respecto a la masa total de reacción	$\%homopolímero\ TM$
Porcentaje en masa de los SGST respecto a la masa total de reacción	$\%SGST\ TM$	Porcentaje de sólidos no evaporables	$\%SNE$
Porcentaje en masa de injerto respecto a TGA	$\%injerto\ TGA$	Porcentaje en masa de homopolímero respecto a TGA	$\%homopolímero\ TGA$

RESUMEN

Se elaboró una espuma polimérica a través del secado por liofilización, a partir de un copolímero que se obtuvo del injerto de acrilato de etilo (AE) en el polisacárido de los sólidos granulares de la semilla de tamarindo (SGST), en una reacción por radicales libres con persulfato de amonio como iniciador. Se realizó un análisis de la influencia de la temperatura, de la concentración de iniciador así como de la proporción en masa de los SGST y AE sobre la rapidez de reacción. Con un modelo de cinética de primer orden de reacción, se estimó la constante de descomposición del iniciador así como su tiempo de vida media. Para determinar el rendimiento y la cantidad de injerto después de la reacción, se realizaron estudios de análisis termogravimétrico (TGA) así como espectroscopia de infrarrojo (FTIR). El procesamiento del polímero como espuma se llevó a cabo a través de su dispersión en agua con el uso de dodecilsulfato de sodio (SDS) como surfactante y agitación mecánica. Las condiciones óptimas de reacción fueron a 80°C, con una proporción en masa de monómero a iniciador de 500:10 y una relación en masa de SGST a AE de 30:70. Se encontró que a una concentración del 3% de SDS, el copolímero es capaz de formar una espuma con mayor volumen y estabilidad. Finalmente, el secado por liofilización logró mantener la consistencia de la espuma sólida y una distribución heterogénea de poros.

Palabras Clave: Copolímero, espuma, rapidez, reacción, tamarindo, temperatura, iniciador, liofilización, injerto, surfactante.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los materiales plásticos tradicionales presentan un tiempo muy largo de descomposición ambiental, lo que representa un grave problema debido a la larga vida de la basura plástica. Por ésta razón se ha mostrado gran interés en el estudio de materiales que sean de origen natural y cuya descomposición sea más rápida. La inherente biodegradabilidad de los polímeros naturales (biopolímeros) significa que se debe tomar en cuenta la prevención de la degradación prematura, el control de humedad y la pérdida de propiedades mecánicas [55].

El injerto en polisacáridos se emplea principalmente para mejorar sus propiedades como la resistencia mecánica, la resistencia al calor o a la abrasión, para mejorar sus propiedades hidrofílicas o hidrofóbicas y contrarrestar su susceptibilidad a la degradación [22, 47]. Los principales polisacáridos que se han injertado son la celulosa, el almidón y la quitina, y entre los monómeros sintéticos más comunes que se han usado son la acrilamida, la N-ter-butylacrilamida, el metacrilato de metilo, acrilonitrilo y la metacrilamida [22, 47]

El injerto en polisacáridos se ha logrado mediante la generación de sitios activos con agentes químicos en la cadena principal, que pueden ser combinaciones de iniciadores de radicales libres y sistemas redox, o mediante radiación electromagnética, como pueden ser la radiación γ , UV o microondas. Todos estos injertos se han realizado en solución, en suspensión y, en algunos casos, en fase sólida [22, 47].

Los injertos de polisacáridos realizados por microondas han demostrado ciertas ventajas con respecto a los métodos tradicionales (en solución y con agentes químicos). Algunas de las ventajas que pueden mencionarse son: que el proceso se puede realizar bajo condiciones atmosféricas, que es posible usar o no un iniciador, el tiempo de reacción se encuentra en el orden de minutos o segundos,

la reacción se puede realizar en estado sólido, se obtiene un mayor porcentaje de injerto y rendimiento y se favorece la homopolimerización. [22, 47]

El xiloglucano, es el polisacárido que se encuentra en la semilla de tamarindo y es una hemicelulosa constituida de enlaces β (1-4) glucosídicos. Las unidades de glucosa pueden tener unidas cadenas de xilopiranosas por enlaces α (1-6). Se ha empleado el xiloglucano para la modificación de la celulosa, para la elaboración de nuevos materiales de fibras textiles y pulpa de madera mediante la regeneración de celulosa y nanofibras [50]. Las propiedades de este polisacárido que han llamado la atención son su alta viscosidad, su amplia tolerancia al pH, su mucoadhesividad, su no carcinogenicidad, su biocompatibilidad y su capacidad de retención de fármacos [29]. Esto ha permitido su aplicación en la industria farmacéutica y de alimentos como estabilizador, adelgazador, agente de gelado, aglutinante y como excipiente en sistemas hidrofílicos de liberación de fármacos [29]. También el xiloglucano se ha injertado con acrilonitrilo a través de la radiación por microondas, con y sin iniciador, por radicales libres [34].

Por otra parte, en México la semilla de tamarindo es considerada como desecho. Sin embargo, en el año 2012 se tuvo una producción de tamarindo aproximada de 39 000 Ton, los principales productores fueron Jalisco, Guerrero y Colima, con más de la mitad de la producción anual [38]. Este material tiene múltiples aplicaciones que van desde el ámbito alimenticio hasta el medicinal; sin embargo, las películas de la semilla de tamarindo, por sí solas contienen propiedades de baja resistencia debido a la estructura entrecruzada de los polisacáridos de la semilla. Debido a lo anterior, este desecho presenta el potencial para emplearse en la obtención de un biopolímero modificado [55].

En México, el uso del tamarindo está enfocado principalmente en la industria alimenticia. El polisacárido de la semilla del tamarindo presenta un gran potencial para México, ya que este fruto crece de manera natural en nuestro país. El cultivo del tamarindo se divide en dos categorías: dulce y amargo, donde la producción

del último representa el 95% del total a nivel mundial. El principal productor mundial de tamarindo es la India, con una producción promedio de 300 000 toneladas anuales, mientras que México aporta unas 38 000 toneladas, lo que lo deja muy por debajo a nivel continental pues Costa Rica produce en promedio 220 000 toneladas al año [8]. En México los principales estados productores de tamarindo en el sur son: Campeche, Chiapas, Oaxaca y Yucatán; en el pacífico centro: Colima, Guerrero, Jalisco, Michoacán, Morelos y Nayarit; en el Pacífico noreste: Baja California Sur y Sinaloa; y en el Golfo: Tabasco, Tamaulipas y Veracruz. El mayor productor es Colima, sin embargo otros estados han venido creciendo en producción [8]. Esto se puede apreciar en la Tabla 1, donde se ve que el estado de Jalisco intensificó su producción de 1998 a 2012.

Tabla 1. Superficie cultivada y producción de tamarindo en México en 2012.

Concepto	Superficie (Ha)		Producción 1998		Producción 2012		Valor de la producción
	Sembrada	Cosechada	Ton	%	Ton	%	\$
Chiapas	50	50	1491	5.07	174.32	0.44	\$352,001.00
Colima	1968.3	1961.3	11884	40.40	13472	34.14	\$9,699,855.84
Guerrero	1531.5	1511.5	7824	26.60	7845.5	19.88	\$26,779,290.52
Jalisco	3168.3	2261	1249	4.25	10967.3	27.79	\$66,431,355.00
Michoacán	836	836	1818	6.18	3591.07	9.10	\$22,365,772.61
Nayarit	97.5	87	491	1.67	334.58	0.85	\$1,896,050.19
Oaxaca	367	367	2327	7.91	996.07	2.52	\$2,503,508.04
Veracruz	241.5	241.5	1638	5.57	1612.59	4.09	\$4,871,294.20
Otros	123.5	119	697	2.37	473.36	1.20	\$89,861,453.02
total nacional	8383.6	7434.3	29419	100	39466.79	100	\$224,760,580.42

Fuente SAGARPA, Sistema de Información Agroalimentaria de Consulta (SIACON)

Debido a que muchos biopolímeros modificados con monómeros sintéticos (como los acrilatos) han mostrado un mejor control en los inconvenientes (rápida degradación, adsorción de humedad, baja resistencia mecánica) que presentan los polímeros naturales, en el trabajo efectuado por Wallander en 2012 [55], se hizo reaccionar el polisacárido de la semilla de tamarindo en polvo y el acrilato de

etilo para obtener un injerto de dichos materiales, a través de una polimerización de radicales libres en solución. El biopolímero modificado resultante presentó mejores propiedades mecánicas, así como una alta resistencia a la disolución en solventes orgánicos. Los resultados obtenidos muestran que puede ser utilizado como una espuma de polímero.

Por otra parte, las espumas poliméricas se emplean principalmente en las áreas de empaquetamiento, como aislantes y como protectores de impacto. Sin embargo, los procesos donde se emplean polímeros fundidos y agentes de soplado son muy complejos y es difícil controlar la morfología y propiedades del producto [46]. Métodos alternativos han propuesto el uso de preformas, donde se ha encontrado que las emulsiones son medios para la síntesis de materiales porosos [46].

Finalmente, hay que señalar que la idea de crear una espuma polimérica biodegradable surge de la necesidad de sustituir preformas de poliestireno expandido. Por otra parte, se pensó en el polisacárido de la semilla de tamarindo, debido a que no hay evidencia de que se haya empleado o estudiado en la elaboración de biopolímeros enfocados a una industria diferente a la alimenticia y farmacéutica.

OBJETIVOS

General

Elaborar una espuma polimérica biodegradable con el uso de un copolímero que se obtiene en solución mediante una reacción por radicales libres, a partir de los sólidos granulares de la semilla de tamarindo y acrilato de etilo, para sustituir espumas sintéticas no biodegradables.

Particulares

- ✓ Obtener un copolímero a partir de los sólidos granulares de la semilla de tamarindo y acrilato de etilo a través de una polimerización vía radicales libres en solución con el uso de persulfato de amonio como iniciador, para elaborar una espuma sólida.
- ✓ Determinar la influencia de la temperatura, de la concentración inicial de iniciador y de la proporción entre sólidos granulares de la semilla de tamarindo y acrilato de etilo en la rapidez de reacción a través del análisis por TGA y FTIR, para obtener las condiciones óptimas de ésta.
- ✓ Encontrar la concentración adecuada de surfactante así como el tipo de secado de la espuma polimérica líquida a través de la evaluación de su espumabilidad y estabilidad, para la generación de la espuma polimérica sólida con distribución homogénea de poros.

HIPÓTESIS

“Es posible obtener una espuma polimérica biodegradable por el proceso de liofilización, mediante el uso de un copolímero que se obtiene a través de una reacción por radicales libres en solución, con el empleo de persulfato de amonio como iniciador, a partir de los sólidos granulares de la semilla de tamarindo y acrilato de etilo”

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Espumas

Las espumas tienen una gran importancia en la industria y en la vida cotidiana: las podemos encontrar en extintores, en aislantes poliméricos, en cauchos de espuma, en concreto, en la crema batida, en la crema para afeitarse, en la industria de la panificación, en los detergentes, en productos de cuidado personal, en la separación de minerales, así como en la industria petrolera.

Una espuma es una dispersión de un gas en un líquido o un sólido. De acuerdo a su morfología, las espumas líquidas se pueden clasificar en dos tipos [37]: espumas esféricas o espumas húmedas, las cuales consisten en burbujas esféricas de gas que se encuentran muy separadas entre sí en una matriz líquida; y espumas poliédricas o espumas secas; que se forman por burbujas que adquieren forma de celdas poliédricas y que se encuentran separadas entre sí por una película líquida (Figura 1). Es importante señalar que una espuma húmeda conforme pasa el tiempo tiende a transformarse en una espuma seca.

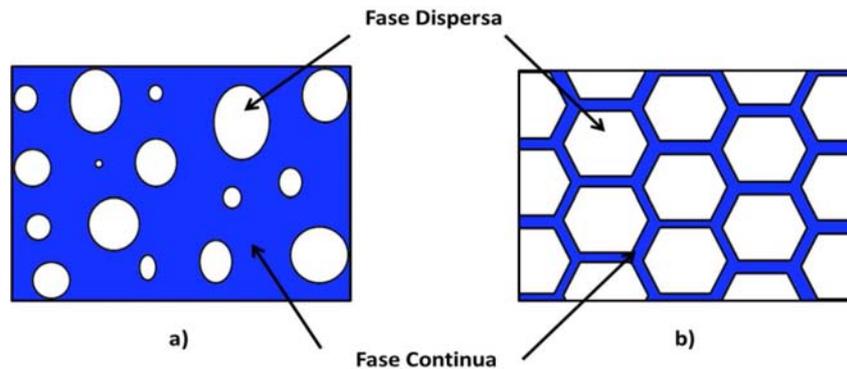


Figura 1. a) Espuma esférica o húmeda, b) Espuma poliédrica o seca

Una espuma líquida se puede formar a través de un proceso de dispersión o un proceso de condensación. En el primer caso, el gas (fase dispersa) se puede introducir en el líquido (fase continua) por agitación o a través de un tubo capilar.

También está la opción de transformar un líquido puro a gas para formar la fase dispersa dentro de la mezcla líquida por algún mecanismo de calentamiento o reducción de presión. En el caso del proceso de condensación, la fase gaseosa se introduce a nivel molecular; un ejemplo, es el caso de la cerveza. Cuando el CO₂ producido por la fermentación que se encuentra solubilizado debido a la presión en el recipiente se libera en el momento en que se abre este último, el exceso de gas produce la formación de espuma en la cima del recipiente.

En el caso de los polímeros industriales, la formación de espuma se logra a través de la introducción de burbujas de gas dentro del monómero líquido o el polímero fundido y, de manera posterior, por un proceso de entrecruzamiento o enfriado se forma la espuma sólida. El gas se puede introducir por agitación mecánica o por el uso de un agente espumante; estos últimos pueden ser físicos o químicos. En los primeros se encuentran algunos gases inertes como el CO₂, el nitrógeno o líquidos con puntos bajos de fusión, como los clorofluorocarbonos, entre otros. Los agentes químicos son aditivos que se descomponen por efecto del calor o que se pueden combinar para liberar gas; un ejemplo es la sodicarbonamida.

1.1.1 Características de las Espumas

Una de las principales características de una espuma es su baja densidad. Para el caso de las espumas sólidas, un parámetro que se reporta es su densidad relativa, la cual es el cociente de la densidad de la espuma sólida entre la densidad del sólido que forman las paredes de ésta. En la Figura 2 se muestran algunas propiedades importantes de las espumas sólidas con respecto a materiales sólidos. La baja densidad de las espumas sólidas las hace aptas para el diseño de materiales ligeros y rígidos como paneles tipo sándwich, estructuras portátiles y de flotación. Su baja conductividad térmica las hace ideales para emplearse como aislantes térmicos. Las espumas flexibles tienen baja resistencia y su amplia

deformación por compresión muestras que pueden emplearse en aplicaciones de absorción de energía [11].

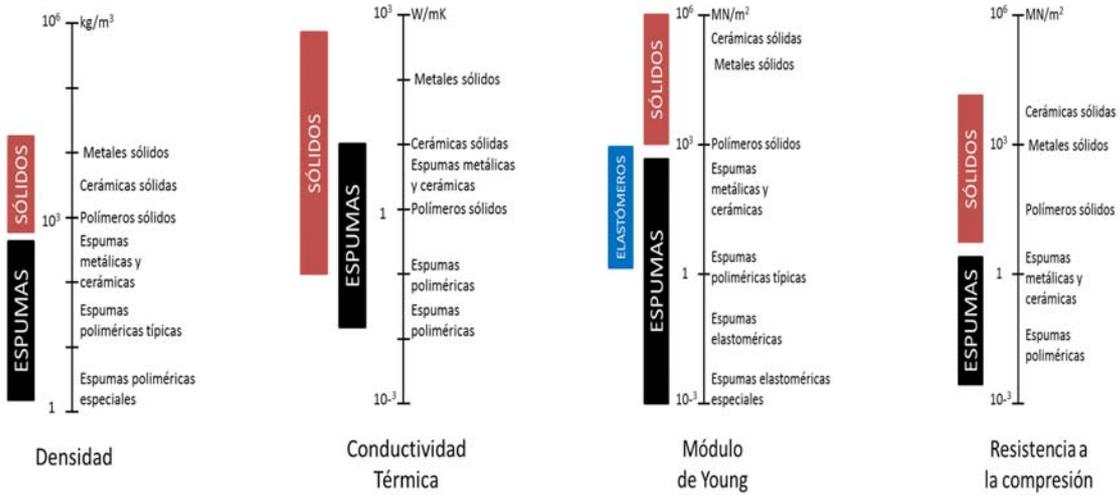


Figura 2. Intervalo de propiedades disponibles para algunos materiales de ingeniería [Gibson, 1988]

Las espumas líquidas son sistemas termodinámicamente inestables debido a que existe una tendencia en disminuir el área interfasial entre la fase dispersa y la fase continua. Por otra parte, para el caso de las espumas secas, en las regiones donde coinciden tres burbujas se formaran tres ángulos iguales de 120°. En esta región, las películas líquidas que separan las burbujas se curvaran hacia las propias burbujas. Dichas zonas se conocen como bordes de Plateau (Figura 3) y en ellas las tensiones interfaciales y fuerzas interfaciales deben ser iguales, ya que el sistema en este punto se encuentra en equilibrio.

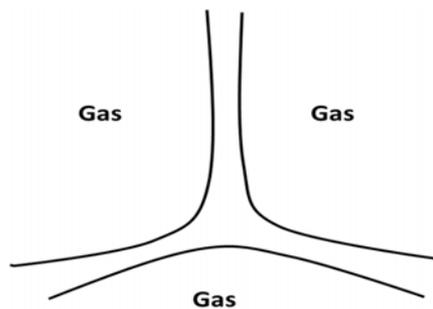


Figura 3. Borde de Plateau

La diferencia de presión en estas regiones curvadas se puede describir a través de la ecuación de Laplace:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

Donde R_1 y R_2 son los radios de mayor curvatura de la interface y γ es la tensión interfacial. Existen tres mecanismos por los cuales se explica el colapso de una espuma líquida:

- a) La difusión de gas de una burbuja pequeña y de alta presión interna a otra más grande y de baja presión interna. Esta difusión se debe al gradiente de presión dentro de las burbujas debida a las diferencias en las curvaturas de la interface.
- b) Coalescencia de las burbujas debido al flujo capilar. Como en el interior de las burbujas, la presión es la misma en todas direcciones. Esto ocasiona que en los bordes de Plateau, al ser zonas curvadas en la película de la fase continua, la presión sea menor que en las zonas planas de la película. Dicha diferencia de presión direcciona el líquido de la película en las zonas planas hacia las zonas donde se encuentran los bordes de Plateau. Como consecuencia de este fenómeno, la película de las zonas planas se adelgaza hasta alcanzar un espesor crítico (entre 5 y 15 nm), el cual no soporta la presión interna de la burbuja y conlleva a su ruptura.
- c) Drenado hidrodinámico. Es similar al fenómeno anterior, sin embargo, este se debe al efecto de la gravedad y es mucho más rápido.

Estos tres mecanismos se presentan durante el proceso completo del colapso de la espuma, donde el tercero es el de mayor impacto. También es importante señalar que las espumas son sensibles a los esfuerzos que genera el entorno que la rodea y que en consecuencia pueden acelerar el colapso de la espuma. Algunos factores externos a considerar pueden ser las vibraciones, la presencia

de partículas sólidas, los contaminantes orgánicos y los gradientes de temperatura [37].

1.1.2 Mecanismos de Estabilización de Espumas

Existen dos condiciones importantes que se deben de cumplir para que un líquido que no es puro logre formar espuma. La primera consiste en que al menos uno de los componentes de la mezcla líquida debe ser superficialmente activo; una medida indirecta de la actividad superficial se logra cuando disminuye la tensión superficial al agregar el segundo componente de la mezcla líquida. La segunda condición se logra cuando la película de la fase continua que forma la espuma muestra elasticidad superficial. La elasticidad superficial se define como el incremento de la energía superficial o el incremento de la tensión superficial conforme incrementa la superficie. Esto se resume en la siguiente ecuación [30]:

$$E = A \frac{d\gamma}{dA} \quad (2)$$

Donde E es la elasticidad superficial, A es el área superficial y γ la tensión superficial.

A continuación se muestran los diferentes mecanismos por los cuales se puede mejorar la estabilidad de una espuma líquida:

- a) Alta viscosidad en la fase líquida. Con este efecto se logra retardar el drenado hidrodinámico en la película de fase continua. También crea una especie de amortiguamiento a los efectos del movimiento o impactos del entorno de la espuma.
- b) Alta viscosidad superficial. En este caso, también se retarda la pérdida de líquido de las interfaces y amortigua la deformación de las películas que forman las paredes de las burbujas para retardar su colapso.

- c) Elasticidad de Gibbs y/o elasticidad de Marangoni. Este efecto aligera el impacto en las zonas adelgazadas por el drenado de líquido. Una explicación con más detalle se encuentra en el tema de surfactantes.
- d) Repulsión electrostática y estérica. Este fenómeno se da entre interfaces adyacentes, debido a la adsorción de surfactantes, polímeros u otro tipo de compuestos.
- e) Retardo en la difusión de la fase gaseosa. En este caso se busca que el compuesto que forma la fase gaseosa tenga una baja difusión en la fase continua, para evitar el colapso de las burbujas que forman la espuma.

La adición de un surfactante y/o un polímero en un sistema de una espuma puede influir en cualquiera de los efectos antes descritos, lo que da como resultado una mejora en la estabilidad de la espuma. La descripción de cómo influye el surfactante en estos mecanismos se describe a detalle en la sección de surfactantes.

Por otra parte, se pueden preparar espumas bastante estables con el uso de polímeros, ya que la estructura del polímero puede impactar en el grado de rigidez o resistencia mecánica de las películas de la fase continua que forman las paredes de las burbujas, con lo que se producirá un incremento en la estabilidad de la espuma. También la estabilidad se ve favorecida debido al incremento de la viscosidad y en consecuencia, se retarda el efecto de drenado. Finalmente, los polímeros no logran mejorar el efecto Marangoni –Gibbs, ya que sus rapidezces de difusión por lo general son más bajas que la de los surfactantes tradicionales, debido a que estos últimos tienen un menor peso molecular.

1.1.3 Caracterización de Espumas

En el caso de las espumas líquidas, su caracterización involucra principalmente su estructura, su espumabilidad y estabilidad así como sus propiedades reológicas.

En el caso de su estructura se puede emplear una técnica de microscopía óptica. Sin embargo, ésta tiene algunas limitaciones debidas a la naturaleza de la muestra: Poca profundidad de observación; la observación de burbujas en el seno de la espuma está limitada a la interferencia de las burbujas más cercanas a la superficie así como por las burbujas que se encuentren por detrás; el contraste entre la fase líquida y la fase gaseosa puede ser baja. Debido a lo anterior, la observación por este método se limita a las burbujas en la superficie de la espuma.

Otra técnica que se puede emplear para la observación de la estructura de la espuma es la microscopía electrónica, la cual mejora el contraste entre las fases dispersa y continua. Sin embargo, el principal problema asociado a esta técnica es el ambiente hostil que se genera en la columna del microscopio electrónico, pues en ella hay una alta generación de calor, un alto vacío así como un alto flujo de radiación. También otro factor que juega en contra es la preparación de la muestra. La preparación se puede dar por fijación y deshidratación de la espuma, la cual implica la fijación de la espuma a algún material conductor y la posterior deshidratación que ocasionará cambios en la estructura real de la espuma, ya que el 80% de la película de la fase continua puede ser agua. Finalmente se encuentran las técnicas de criopreparación, en las cuales la espuma es congelada para mantener su estructura original.

Otra característica importante de las espumas líquidas es su espumabilidad y su estabilidad. La primera se define como el volumen de espuma inmediatamente formado después de la generación de la espuma. La estabilidad de una espuma es el tiempo de vida de dicha espuma [30].

Algunos parámetros que se relacionan con los conceptos anteriores son los siguientes:

Porcentaje de exceso de fase dispersa:

$$\frac{Vol\ gas}{Vol\ liquido} \times 100\% \quad (3)$$

Fracción volumen de la fase dispersa en la espuma:

$$\frac{Vol\ gas}{Vol\ espuma} \quad (4)$$

Fracción volumen del gas en la mezcla líquido-gas:

$$\frac{Vol\ gas}{Vol\ gas + Vol\ líquido} \quad (5)$$

El porcentaje de calidad de la espuma que es un término similar a la fracción volumen de la fase dispersa, esta se relaciona con la siguiente ecuación [30]:

$$Vol\ espuma = Vol\ gas + \Gamma \frac{dV_l}{dt} \quad (6)$$

Donde Γ es un factor asociado a la calidad de espuma (s^{-1}), V_l es el volumen de líquido que contiene la espuma y t el tiempo requerido para generar la espuma.

1.2 SURFACTANTES

Un surfactante es una sustancia que en baja concentración en un sistema tiene la propiedad de adsorberse en las superficies o interfaces de dicho sistema y modificar su energía libre. Los surfactantes son anfifílicos; esto es que consisten de dos partes: una soluble en un fluido en particular (parte liofílica) mientras que la otra es insoluble (parte liofóbica). Cuando el fluido es agua entonces se habla de una parte hidrofílica y una hidrofóbica. La parte hidrofílica se asocia a la parte polar del surfactante (cabeza), mientras que la hidrofóbica se asocia a la parte no polar (cola) como se muestra en la Figura 4.

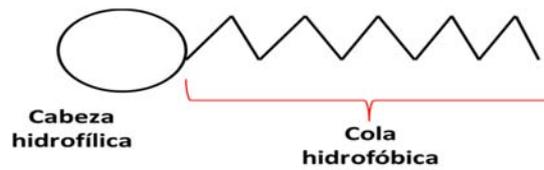


Figura 4. Ilustración esquemática de un surfactante

La parte hidrofóbica de un surfactante puede ser lineal o ramificada; mientras que la parte polar puede ser iónica o no iónica. Los surfactantes se clasifican por la carga de su parte polar (cabeza) en catiónicos, aniónicos, no iónicos y zwitteriónicos. En los surfactantes catiónicos, su cabeza tiene una carga parcial positiva y la mayoría se basa en átomos de nitrógeno los cuales aportan la carga, un ejemplos son la aminas protonadas y productos basados en sales de amonio cuaternario. La cabeza de los surfactantes aniónicos presenta una carga negativa y los grupos que se pueden encontrar son carboxilato, sulfato, sulfonato y fosfato. Estos surfactantes son los que se emplean más, debido a su fácil y bajo costo de manufactura [16]. Los surfactantes no iónicos no presentan ninguna carga aparente y presentan grupos poliéter o polihidroxilo. Por último, los surfactantes zwitteriónicos pueden presentar cargas parciales positivas y negativas en la parte polar, la carga positiva la aporta el grupo amonio mientras que la parte negativa, en la mayoría de los casos, se debe al grupo carboxilato.

La parte hidrofóbica por lo general es un hidrocarburo (alquil o alquilaril) aunque también puede presentarse poldimetilsiloxano o fluorocarbono. Los surfactantes iónicos presentan un contraión el cual influye en sus propiedades fisicoquímicas; para los aniónicos puede ser sodio, litio, potasio, calcio y aminas protonadas; mientras que para los catiónicos por lo general es un haluro o metilsulfato.

1.2.1 Uso de Surfactantes

Los surfactantes son uno de los productos más versátiles de la industria química, se emplean en diversos productos como aceites de motor, productos farmacéuticos y de cuidado personal, en detergentes, en lodos de perforación, como agentes de flotación, en pinturas, en impresión electrónica, etc. [16] Las principales propiedades que caracterizan a un surfactante son:

- Su adsorción
- Abatimiento de la tensión superficial y tensión interfasial
- Formación de micelas
- Capacidad de mojado de sólidos
- Capacidad de dispersión/ agregado de sólidos
- Capacidad espumante/antiespumante
- Capacidad emulsificante/desemulsificante

Un surfactante se caracteriza por dos fenómenos principales: su adsorción en una superficie y la formación de micelas en solución. Estos fenómenos diferencian a un surfactante de otros compuestos químicos y tienen diferentes consecuencias. La adsorción de un surfactante en una superficie se relaciona con su capacidad de espumado, mojado, emulsificación, dispersión de sólidos y detergencia.

Un surfactante se encuentra con mayor concentración en la interface que en el seno de un líquido; este fenómeno se conoce como adsorción y se presenta en las interfases líquido/sólido, líquido/líquido y gas/líquido. La adsorción de un surfactante en una interface aire/líquido conllevará a cambios físicos en el líquido; ya que conforme se incrementa la cantidad de surfactante en la interfase (hasta cubrirla) el cambio es mayor. El principal fenómeno que se presenta es la disminución de la tensión superficial conforme aumenta la concentración de surfactante. En la Figura 5 se observa una caída rápida de la tensión superficial hasta una concentración C del surfactante y después permanece casi constante.

Cuando se alcanza la concentración C implica la formación de una monocapa de surfactante en la interface. Esta concentración es diferente para cada surfactante y depende principalmente del tamaño y forma de los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos.

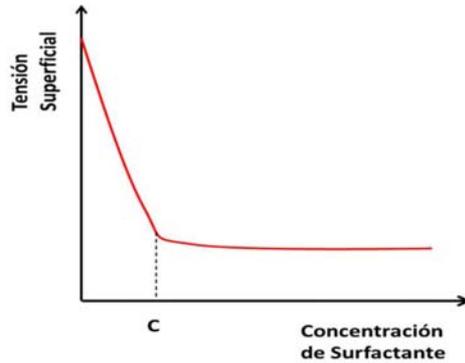


Figura 5. Tensión superficial vs Concentración de surfactante

Una vez saturada la interface aire/líquido, las moléculas de surfactante comienzan a concentrarse en el seno del líquido donde conforman agregados esféricos conocidos como micelas (Figura 6), las cuales se forman debido a la repulsión del líquido hacia la parte hidrofóbica del surfactante e influyen en la solubilidad de hidrocarburos orgánicos y aceites en soluciones acuosas, así como en la viscosidad de la solución. El tamaño de una micela se mide a través del número de agregación, el cual representa el número de moléculas de surfactante asociadas con una micela. En la Tabla 2 se muestran diferentes números de agregación para varios surfactantes en función de la temperatura.

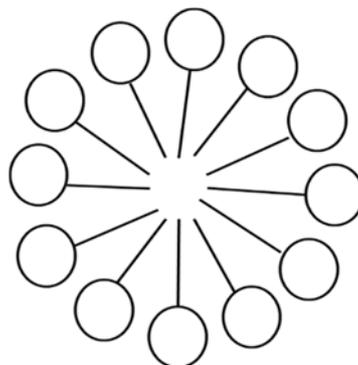


Figura 6. Micela

Tabla 2. Números de agregación para varios surfactantes

Surfactante	Temperatura (°C)	Número de agregación
Dodecilsulfato de sodio	23	71
	54	40
Alcohol dodecílico con 6 unidades de EO	25	400
	35	1400
	45	4000
Bromuro de deciltrimetilamonio	23	36
Sulfonato dinonilnaftaleno de bario (en benceno)	20	15

EO = Óxido de etileno. Porter, 1991 [40]

La concentración a la cual se forman las primeras micelas se conoce como concentración micelar crítica (CMC). La CMC disminuye si incrementa el número de carbonos en la parte hidrofóbica del surfactante o si átomos de flúor reemplazan átomos de carbono en esta parte. La CMC incrementa entre más alejados estén entre si la parte hidrofílica de la hidrofóbica y si se incluyen átomos polares en la parte hidrofóbica. Por otra parte, la CMC de surfactantes iónicos disminuye cuando se agregan electrolitos [40]. En la Tabla 3 se presentan algunas CMC para varios surfactantes en concentración molar (M) y porcentaje masa (%w/w).

Tabla 3. CMC de varios surfactantes

Surfactante	CMC (M)	CMC (% w/w)
Aniónico		
Dodecilsulfato de sodio	8.6×10^{-3}	0.19
Dodecilsulfonato de sodio	1.2×10^{-3}	0.04
No iónico		
Alcohol dodecílico con 4 unidades de EO	4.0×10^{-5}	0.0014
Alcohol dodecílico con 7 unidades de EO	5.0×10^{-5}	0.0025
Catiónico		
Bromuro de dodeciltrimetilamonio	2.0×10^{-2}	0.45
Anfotérico		
Ácido N-dodecylaminopropiónico	1.3×10^{-3}	0.033

EO = Óxido de etileno. Porter, 1991 [40]

1.2.2 Espumado

En la sección de espumas se revisó de manera breve el concepto de espuma así como los factores que influyen en su formación. En esta parte nos enfocaremos en la influencia de los surfactantes en la formación y estabilidad de las espumas líquidas.

Uno de los factores a controlar para que una espuma líquida sea estable, es prevenir el flujo del líquido que forma las paredes de la burbuja hacia la región donde éstas coinciden (drenado). Los efectos que un surfactante puede generar para modificar el flujo del líquido son:

Electrostáticos. Estos solo se presentan cuando se emplean surfactantes iónicos y cuando el espesor de las paredes de la burbuja es menor a 1000 Å. Las monocapas cargadas que forman los surfactantes (y que se encuentran en las películas líquidas que forman las paredes de la burbuja) se repelen unas a otras estabilizando la espuma. Al ser tan delgadas las paredes de las espumas dan una apariencia transparente.

Viscosidad superficial. El aumento de la viscosidad en la interface aire/líquido se debe a la orientación o empaquetado en multicapas de surfactantes.

Viscosidad en masa. En este caso, la viscosidad del líquido se puede incrementar al agregar algún aditivo polimérico (surfactante) para reducir la rapidez con la que se drena el líquido de las paredes de la burbuja.

Una fase sólida o una segunda fase líquida: Cuando se presenta una segunda fase inmisible, la estabilidad de la espuma puede cambiar de manera significativa. El efecto más importante que se puede presentar es el cambio en la distribución de la estabilidad de las moléculas del surfactante, ya que puede ser

adsorbido por las nuevas interfaces que se forman: líquido/líquido o sólido líquido. De esta manera se reduce la concentración del surfactante en la interface aire/líquido. Un ejemplo es la suciedad, la cual puede formar una nueva interface y durante el lavado, la solución pierde surfactante hacia la suciedad y como consecuencia la espuma se desestabiliza [34]. Este fenómeno se debe al efecto Marangoni, el cual ocurre cuando la tensión superficial de una nueva superficie formada es mayor que la de la superficie inicial (sin cambios), lo que origina que las fuerzas resultantes transporten surfactante y líquido (de la superficie inicial) hacia la nueva superficie.

Elasticidad de la película. Si ocurre un cambio en la concentración del surfactante; puede modificar la elasticidad interfasial. Este fenómeno se puede presentar por dos efectos: el efecto de Gibbs, en el cual el estiramiento de la película de líquido produce una menor adsorción de moléculas de surfactante por unidad de área, lo que conlleva a una mayor tensión superficial en el área de menor espesor, la cual resulta del estiramiento de la película líquida (este fenómeno se da en las lámelas que forma el surfactante). El segundo efecto es el de Marangoni, el cual se describió en el párrafo anterior.

A continuación se describen algunas reglas generales entre la capacidad de espumado y la estructura química de un surfactante [40]

- No hay una relación directa entre la habilidad de producir una espuma y la habilidad de estabilizar una espuma.
- El incremento en la concentración del surfactante por arriba de su CMC también incrementa el volumen de espuma formado.
- Surfactantes iónicos producen más espuma y más estable que los surfactantes no iónicos.

- Cadenas lineales hidrófobas muestran mejor espumado que cadenas ramificadas hidrófobas.
- La cantidad de espuma llega a un máximo conforme incrementa la longitud de la cadena hidrófoba en una serie homóloga. Esto se debe a que a mayor longitud de la parte hidrofóbica es menor la tensión superficial y en consecuencia, mayor es la espuma, aunque también la solubilidad del surfactante disminuye.
- Si el grupo hidrofílico se mueve de una posición terminal hacia una posición intermedia en la cadena, se produce una mayor altura de espumado pero con menor estabilidad (a concentraciones por arriba de la CMC del surfactante).
- Surfactantes iónicos espumaran mejor con el incremento de temperatura; mientras que los no iónicos pueden incrementar también o disminuir la espuma producida.
- Aditivos polares orgánicos (otros surfactantes) que disminuyen la CMC del surfactante pueden mejorar la estabilidad de la espuma. Los más efectivos tienen longitudes de cadenas similares a la del surfactante. Como ejemplos se pueden mencionar los alcoholes alquílicos y las alcanolamidas grasas.

1.3 POLISACÁRIDOS

Los polisacáridos son estructuras poliméricas de carbohidratos, los cuales se forman a partir de la unión de unidades repetitivas de sacáridos, a través de enlaces glicosídicos y pueden tener diferentes grados de ramificación. Estas moléculas tienen una jerarquía estructural que se describen a continuación.

Estructura primaria: Esta se refiere a la composición de monosacáridos, que pueden ser de dos tipos; hexosas (de 6 carbonos) o pentosas (de 5 carbonos) y que a la vez pueden presentarse en dos formas enantioméricas (D y L). Dependiendo de su estructura química se clasifican como aldosas (con un grupo carbonilo en el extremo de la molécula para formar un aldehído) o cetosas (con un grupo carbonilo cetónico en el interior de la molécula para formar una cetona). Estos monosacáridos se ciclan a través de una unión hemiacetálica para dar una estructura de anillo ya sea en forma de piranosa, “p” (un anillo de seis miembros incluido el oxígeno) o en forma de furanosa, “f” (un anillo de cinco miembros incluido el oxígeno).

La orientación del grupo OH en la estructura de anillo en el carbono 1 (en piranosas) o en el carbono 2 (en furanosas) se representa por la notación α o β ; la primera se empleará cuando el grupo OH se encuentra por debajo del plano del anillo, mientras que la segunda se ocupará cuando el grupo OH se encuentra por encima de dicho plano en una estructura de Haworth. En la Figura 7 se muestran las estructuras de Haworth α y β de glucopiranosas y fructofuranosas.

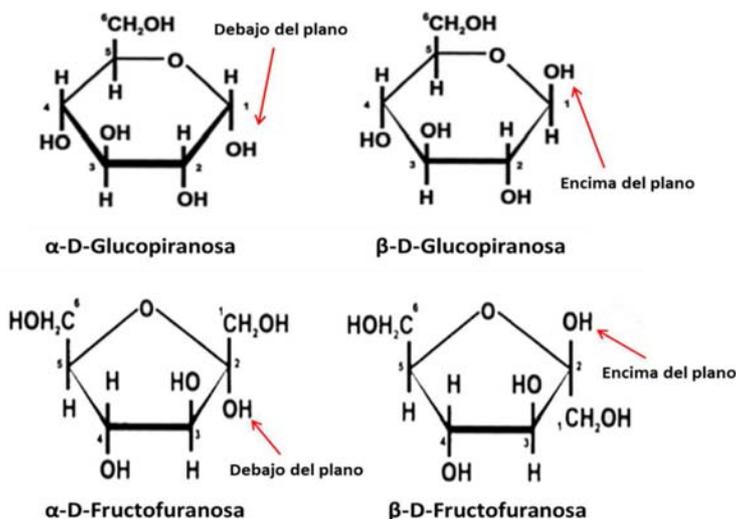


Figura 7. Estructuras de Haworth para glucopiranosas y fructofuranosas

Sin embargo, las estructuras de Haworth no muestran la información completa sobre la estereoquímica de los monosacáridos, por lo que se emplean configuraciones como las de “bote” o “silla”. En particular, para la piranosa existen dos configuraciones estables, ambas en estructura tipo silla llamadas 4C_1 y 1C_4 . Esto dependerá si el monosacárido es D o L (Figura 8).

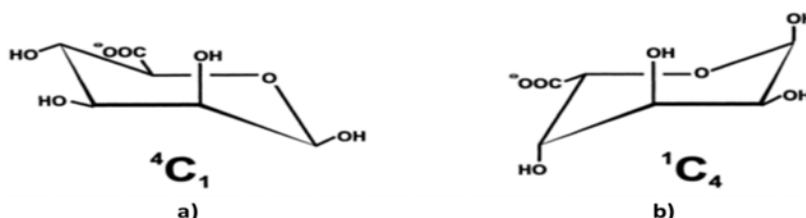


Figura 8. Estructuras tipo silla para: a) β -D-manuronato, b) α -L-glucuronato

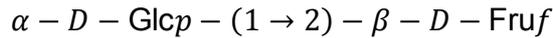
Finalmente, los nombres de glucosa, fructosa, etc. provienen de la orientación de los grupos OH y H en el anillo, así como de la presencia y orientación de grupos como COO^- , NH_3^+ , SO_3^- , CONH , etc. Dichos nombres se pueden abreviar, como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Abreviaturas de algunos monosacáridos

Monosacárido	Símbolo	Monosacárido	Símbolo
Aldohexosas		Amino-azúcares	
Glucosa	Glc	Ácido siálico (Ácido N-acetilneuramínico)	NaNA
Galactosa	Gal	N-acetilglucosamina	GlcNac
Manosa	Man	N-acetilgalactosamina	GalNac
Sorbosa	Sor	Ácidos Urónicos	
Cetohexosa		Ácido glucurónico	GlcA
Fructosa	Fru	Ácido galacturónico	GalA
Deoxihexosas		Ácido manurónico	ManA
Ramnosa	Rha	Ácido gulurónico	GulA
Fucosa	Fuc		
Aldopentosas			
Ribosa	Rib		
Xilosa	Xyl		
Arabinosa	Ara		

Harding S., Adams G., "An Introduction to polysaccharide biotechnology"

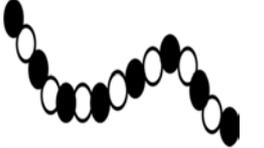
Estructura secundaria: Se basa en el acomodo local de oligosacáridos en la cadena principal de polisacárido. Como ejemplo se menciona un disacárido, el cual se forma a través de la unión de dos monosacáridos a través de un enlace glicosídico y la liberación de agua como subproducto. El disacárido más común es la sacarosa, y cuya nomenclatura se expresa de la siguiente forma:

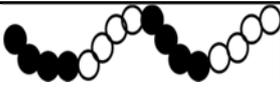
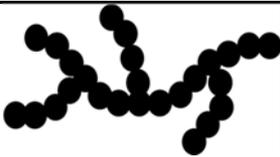


Esta representación con la anotación (1 → 2) indica la unión entre el átomo de carbono 1, con su OH en la posición α de la D-Glucosa (en estructura de piranosa) con el átomo de carbono 2, con su OH en la posición β de la D-Fructosa (en su estructura furanosa).

Por otra parte, un oligosacárido se forma a través de la unión de 3 a 10 monosacáridos, los cuales rara vez pertenecen a más de tres tipos diferentes de monosacáridos y a que solo contienen uno o dos tipos de monosacáridos en toda su cadena. La manera en que se acomodan estas estructuras puede ser lineal, alternadas, interrumpido, en bloque, ramificadas o con estructuras complejas (Tabla 5).

Tabla 5. Algunos arreglos de polisacáridos

Arreglo	Ejemplo	Nomenclatura (Ejemplo)	Imagen
Lineal	Amilosa, celulosa, pululan	<i>Celulosa:</i> $[\beta - \text{Glc}_p - (1 \rightarrow 4)]_n$	
Alternada	Agarosa, carragenina	<i>Carragenina:</i> $[\beta - D - \text{Galp} - 4 - \text{sulfate}(1 \rightarrow 4)3,6 - \text{anhidro} - \alpha - D - \text{Galp}(1 \rightarrow 3)]_n$	
Interrumpido	Pectina, quitosano	<i>Pectina:</i> $[\alpha - D - \text{GalpA} - (1 \rightarrow 4)]_1 \dots (1 \rightarrow 2) - L - \text{Rhap} - (1 \rightarrow 4) - [\alpha - D - \text{GalpA} - (1 \rightarrow 4)]_n$	

En Bloque	Alginato	<i>Alginato:</i> $[\beta - D - \text{ManpA} - (1 \rightarrow 4)]_1 [\alpha - D - \text{GulpA} - (1 \rightarrow 4)]_m [\beta - D - \text{ManpA} - (1 \rightarrow 4) - \alpha - D - \text{GulpA} - (1 \rightarrow 4)]_n$	
Ramificada	Dextran, amilopectina, lignina	<i>Galactomanano:</i> $\dots \rightarrow 4) \beta - D - \text{Manp} - (1 \rightarrow 4) \beta - D - \text{Manp} - (1 \rightarrow \dots$ $\quad \quad \quad \uparrow$ $\quad \quad \quad 6$ $\quad \quad \quad \uparrow$ $\quad \quad \quad 1$ $\quad \quad \quad \alpha - D - \text{Galp}$	

Harding S., Adams G., "An Introduction to polysaccharide biotechnology"

Estructura terciaria: Indica la conformación de la cadena de polisacárido. Un factor que influye en la estructura de un polisacárido es el grado de libertad rotacional en el enlace glucosídico. Es decir, que los enlaces glucosídicos entre átomos de carbono de los anillos (1 → 1, 1 → 2, 1 → 4, etc), la libertad rotacional se especifica por dos ángulos φ y ψ , que se deben al impedimento estérico y fuerzas electrostáticas (Figura 9). Para las uniones de tipo oxígeno-carbono 6 existe un tercer ángulo ω el cual favorece un arreglo enroscado alzar de un polisacárido en solución. En el estado sólido, estos ángulos por lo general son consistentes en todos los enlaces glucosídicos de la cadena de polisacárido.

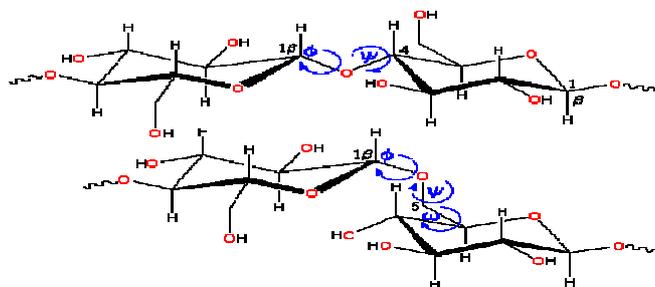


Figura 9. Ángulos de rotación para el enlace glicosídico. Chaplin Martin. *Water Structure and Science*. 21 Julio de 2015 (<http://www1.lsbu.ac.uk/water/polysaccharides.html>)

Estructura cuaternaria: Es la estructura que se forma por un entrecruzamiento complejo de cadena o con la unión de otra macromolécula. En este caso, se habla de estructura cuaternaria para describir arreglos supermoleculares, como el caso del almidón o estructuras conjugadas con péptidos y proteínas.

Los polisacáridos son polímeros que se pueden obtener de fuentes naturales y microbianas. No son tóxicos y son materiales biodegradables así como renovables. Los podemos encontrar en productos como almidón, celulosa y sus derivados, goma xantana, dextrina, carragenina y ácido hidrofúrico. La presencia de grupos funcionales polares, su alto peso molecular así como la rigidez de su cadena principal son las características más importantes que afectan sus propiedades físicas y químicas. Estos polímeros son relativamente estables hasta temperaturas de 200 °C por periodos cortos de tiempo. Debido a las grandes fuerzas de cohesión entre sus cadenas, presentan altas temperaturas de fusión y reblandecimiento. La rigidez de su cadena principal influye en que sean materiales quebradizos y el alto grado de cristalinidad que pueden presentar los hace insolubles en agua y en varios solventes orgánicos.

Los grupos hidroxilo que presentan los proveen de sitios activos para su modificación. Por ejemplo, las principales reacciones que se han empleado para la modificación de pectina, celulosa y quitosano, son: esterificación, eterificación, formación de uretano y entrecruzamiento con reactivos polifuncionales. Por otra parte, la celulosa, quitosano, dextrina y goma guar han sido modificados con diferentes monómeros vinílicos bajo diferentes condiciones de reacción [22].

1.4 XILOGLUCANO

Uno de los xiloglucanos más empleados en la industria y que se empleará en esta investigación, es el proveniente del árbol de tamarindo. Este polisacárido se extrae de los sólidos granulares de la semilla de tamarindo a través de una extracción acuosa o básica. El contenido de xiloglucano en esta semilla es aproximadamente del 60% en masa [59] y hasta el 20% de la masa seca de la membrana celular [36].

El *tamarindus indica* se emplea como un condimento; mientras que sus semillas son el mayor subproducto de la industria de tamarindo y que además contienen xiloglucano. La mayoría de este xiloglucano que se procesa en cantidades pequeñas a nivel industrial no tiene una calidad reproducible. Uno de los países de mayor producción es la India, donde se procesan entre 60 y 80 Ton de xiloglucano [36]. A continuación se muestra (Tabla 6) un análisis de la composición promedio de la semilla de tamarindo cuyos valores se reportan en % masa [28].

Tabla 6. Composición de la semilla de tamarindo

Componente	% masa
Humedad	9.4 – 11.3
Cenizas totales	1.6 – 4.2
Carbohidratos	50.0 – 57.0
Proteínas	13.3 – 26.9
Fibra cruda	7.4 – 8.8
Grasas	4.5 – 16.2

Kumar, et.al., 2008 [28]

Dentro de las cenizas se encuentran presentes los siguientes elementos: Na, K, Ca, Mg, P y Si. También la composición de las proteínas en la semilla de tamarindo está constituida por prolamina, albúmina y glutelina [45].

Los xiloglucanos comprenden una familia de polisacáridos vegetales basados en una alta sustitución por xilosa en las cadenas principales con enlaces $\beta(1 \rightarrow 4)$ glucosídico. En estado natural, los xiloglucanos funcionan como almacenes de carbohidratos en semillas, así como agentes entrecruzantes de microfibrillas de celulosa en las paredes celulares primarias.

A la cadena principal de glucosas, se puede unir xilopiranososa a través de un enlace en el sexto carbono de los anillos de la cadena principal; éstas a su vez pueden ser sustituidas por combinaciones de galactopiranososa, fucopiranososa y arabinofuranosa. Para una fácil identificación de estos grupos en las diferentes estructuras de xiloglucano, son nombrados con las siguientes abreviaciones [59]:

G: Glcp

X: $\alpha - D - Xylp - (1 \rightarrow 6) - Glcp$

L: $\beta - D - Galp - (1 \rightarrow 2) - \alpha - D - Xylp - (1 \rightarrow 6) - Glcp$

S: $\alpha - L - Araf - (1 \rightarrow 2) - \alpha - D - Xylp - (1 \rightarrow 6) - Glcp$

F: $\alpha - L - Fucp - (1 \rightarrow 2) - \beta - D - Galp - (1 \rightarrow 2) - \alpha - D - Xylp - (1 \rightarrow 6) - Glcp$

Para los xiloglucanos se han identificado dos tipos generales de patrones de ramificación, los cuales se basan en la secuencia de repetición de los oligosacáridos anteriores: XXXG y XXGG. Este tipo de estructuras existen principalmente en la mayoría de semillas y en las paredes celulares primarias. Existen otros tipos de secuencias menos comunes como la XXXG y XXXXG en la *Hymenae coubaril* en la cual ambas secuencias existen en proporciones casi equimolares. También se encuentran las secuencias XXGG y XXGGG que pertenecen a la *Nicotiana plumbaginifolia*.

En el estudio de York [50], se estableció que la estructura del xiloglucano de la semilla de tamarindo está compuesta por las secuencias XXXG, XXLG, XLXG y XLLG en una relación molar de 1.4:3:1:5.4 [59]. La estructura del xiloglucano de la semilla de tamarindo se presenta en la Figura 10, en donde si $x = 0$, $y = 0$ y $R = H$, se obtiene la secuencia XXXG. Si $x = 1$, $y = 0$ y $R = H$, se obtiene la secuencia XLXG. Si $x = 0$, $y = 1$ y $R = H$, se obtiene la secuencia XXLG. Si $x = 1$, $y = 1$ y $R = H$, se obtiene la secuencia XLLG. Finalmente, si $x = 0$, $y = 1$ y $R = \alpha - L - Fuc$, se obtiene la secuencia XXFG; ésta última presente en los xiloglucanos que se encuentran en las paredes celulares primarias de las dicotiledóneas [59].

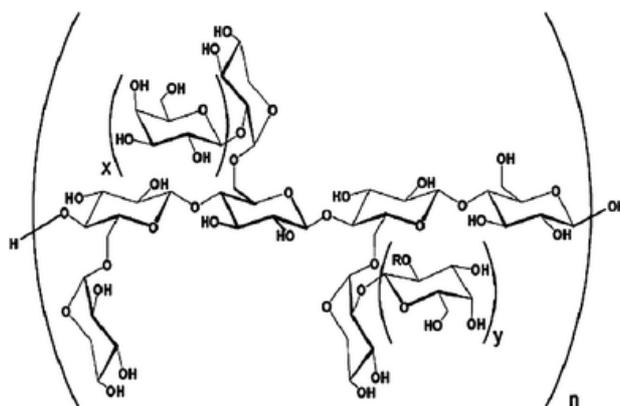


Figura 10. Estructura general del xiloglucano de la semilla de tamarindo

El xiloglucano se comporta como cadenas retorcidas flexibles o semiflexibles, lo que forma soluciones viscosas a altas concentraciones. Debido a la conformación retorcida que forma la cadena principal de glucosas, así como la protección de sus regiones hidrófobas debido al plegamiento de los grupos pendientes de galactosa, se desfavorece la agregación intermolecular [59]. Este polisacárido forma soluciones uniformes en agua caliente mientras se encuentre en agitación. La máxima viscosidad de la solución se puede alcanzar después de hervirla de 20 a 30 min. Por otra parte, puede formar geles en agua fría en presencia de alcoholes o altos niveles de azúcares. El xiloglucano tiene una alta capacidad de retención de agua, así como una alta estabilidad al calor, los ácidos y al esfuerzo cortante. Además, el xiloglucano forma soluciones líquidas no Newtonianas y su viscosidad se reduce con el incremento de la temperatura, aunque en soluciones acuosas a bajas concentraciones (menor a 0.5% en masa) puede mostrar un comportamiento Newtoniano [36].

Debido a las propiedades reológicas de los xiloglucanos, estos se han usado como espesantes, estabilizantes y agentes de gelado en la industria alimenticia. También se ha estudiado como agente para la liberación de fármacos [59]. Se han ocupado como agentes modificadores de celulosa para permitir la incorporación de grupos funcionales en su estructura. En la industria de papel se han empleado

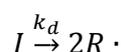
para reemplazar el almidón en aplicaciones adhesivas y, en su fabricación, se agregan a la pulpa para reducir la fricción de las fibras y, en consecuencia facilitar la formación de las hojas. En la industria textil es utilizado en el proceso de impresión. También se han realizado estudios para sus usos en diferentes aplicaciones farmacológicas debido a actividad antimutagénica, actividad antiviral, como mucoadhesivo y como suplemento alimenticio [36].

1.5 POLIMERIZACIÓN EN CADENA VÍA RADICALES LIBRES

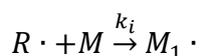
La polimerización en cadena vía radicales libres consiste en tres etapas: Iniciación, propagación y terminación, las cuales se analizan a continuación

1.5.1 Iniciación

Esta etapa consiste de dos procesos. El primero ocurre por la ruptura homolítica del iniciador (I) para producir dos radicales



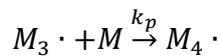
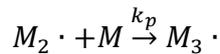
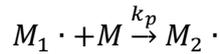
Donde k_d es la constante de rapidez que se involucra en esta reacción. El segundo proceso ocurre cuando una vez formado el radical, este se adiciona a una molécula de monómero (M) para producir la primer radical iniciador de cadena ($M_1 \cdot$)



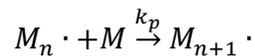
Donde k_i es la constante de rapidez asociada a este proceso.

1.5.2 Propagación

Esta etapa consiste en el crecimiento de $M_1 \cdot$ por la adición de moléculas de monómero:



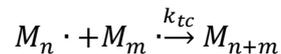
En forma general la reacción se puede representar como



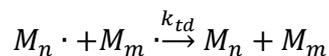
Donde k_p es la constante de rapidez de la propagación.

1.5.3 Terminación

Esta etapa consiste en el fin de la propagación, el cual se puede dar de dos formas: por combinación o por desproporción. En el caso de la combinación, ocurre entre la reacción de dos centros radicales ($M_n \cdot$ y $M_m \cdot$), lo que genera una molécula polimérica, mientras que en la desproporción un hidrógeno que se encuentra en posición beta con respecto a un centro radical se transfiere al centro radical de otra cadena, lo cual genera dos cadenas poliméricas: una saturada y otra insaturada. Estos procesos se pueden representar de modo general como:

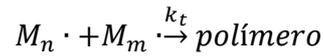


Donde k_{tc} es la constante de rapidez para la terminación por combinación



Donde k_{td} es la constante de rapidez para la terminación por desproporción.

Sin embargo, la terminación de puede representar de modo general por una sola reacción, ya que estará compuesta por ambos procesos (combinación y desproporción):



En donde k_t es la constante de de rapidez de la terminación y que está relacionada con k_{tc} y k_{td} de la siguiente forma:

$$k_t = ak_{tc} + (1 - a)k_{td} \quad (7)$$

Donde a es la fracción de terminación por combinación y $1-a$ es la fracción de terminación por desproporción.

1.5.4 Rapidez de Reacción

La mayor influencia en la polimerización en cadena por radicales libres es la etapa de propagación. El siguiente análisis considera lo siguiente:

- 1.- Se asume que k_p y k_t son independientes del tamaño del radical.
- 2.- A pesar de que los radicales más pequeños son más reactivos, se considerarán todos de igual reactividad, ya que este efecto se desaparece cuando se alcanza el tamaño de dímero y trímeros en las cadenas.

La velocidad de desaparición del monómero se relaciona con la etapa de iniciación y propagación como:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (8)$$

Debido a que el número de moléculas que reaccionan en la etapa de iniciación es mucho menor que el número de moléculas que reaccionan en la propagación, la ecuación anterior se puede aproximar como:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p \quad (9)$$

Por otra parte, la rapidez de propagación se puede expresar como:

$$R_p = k_p[M \cdot][M] \quad (10)$$

Donde $[M \cdot]$ es la concentración de las cadenas radicáticas y $[M]$ es la concentración de monómero.

Por otra parte, si se considera que en la mayor parte de la reacción el cambio en la concentración de radicales es constante debido a que se alcanza un estado estacionario, esto nos permite aproximar que la rapidez de iniciación y terminación de los radicales es la misma:

$$R_i = R_t = k_t[M \cdot]^2 \quad (11)$$

De esta ecuación se despeja $[M \cdot]$

$$[M \cdot] = \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2} \quad (12)$$

Sustituimos (12) en (10)

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2} \quad (13)$$

1.5.5 Descomposición Térmica de Iniciadores

La diferencia en las rapidezces de descomposición entre diferentes iniciadores puede expresarse en términos de su vida media, la cual se define como el tiempo necesario para que la concentración inicial $[I]_o$ de iniciador se reduzca a la mitad. La rapidez con la que desaparece el iniciador se expresa como:

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d[I] \quad (14)$$

Al resolver la ecuación para la concentración de I en función del tiempo:

$$[I] = [I]_0 e^{-k_d t} \quad \text{ó} \quad \ln \frac{[I]_0}{[I]} = k_d t \quad (15)$$

Si se considera $[I] = [I]_0/2$ entonces $t = t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_d} \quad (16)$$

Por otra parte, la rapidez de producción de radicales por homólisis térmica de un iniciador está dada por:

$$R_d = f k_d [I] \quad (17)$$

Donde f es la fracción de radicales producidos en la reacción por homólisis que inician la polimerización de las cadenas, el valor de f es por lo general menor a 1.

Sin embargo, debido a que en la etapa de iniciación, la descomposición del iniciador es más "lenta" que la formación del primer monómero, se puede considerar que $R_d \gg R_i$, por lo que en esta etapa se puede suponer que predomina R_i . Con esta consideración, la ecuación anterior se aproxima a:

$$R_i = f k_d [I] \quad (18)$$

1.6 INJERTO DE POLÍMEROS

Un copolímero injertado implica una cadena principal polimérica a la cual se le unen químicamente cadenas de otro polímero. Tanto la cadena principal como las ramificaciones pueden o no constituirse del mismo monómero. La secuencia en la cual los monómeros se unen depende de sus reactividades relativas. El primer copolímero injertado fue sintetizado por Alferey y Bandel en 1950 [23], cuando se

logró la polimerización de acetato de vinilo en presencia de estireno y cloruro de vinilideno.

Para lograr un injerto es necesaria la presencia de grupos funcionales en la cadena principal, además de que la reacción se puede llevar a cabo en medio homogéneo o heterogéneo (esto depende de la solubilidad del monómero a injertar en el medio de reacción). La obtención del copolímero por injerto puede ocurrir de dos maneras:

a) "Injerto de": En este caso se involucra la generación de sitios activos en la cadena principal donde comienza la polimerización del monómero (Figura 11).



Figura 11. Método "injerto de"

b) "Injerto en": Este método se da cuando una cadena polimérica creciente de un monómero X_2 crece independiente y de manera posterior se une a una cadena principal (Figura 12).

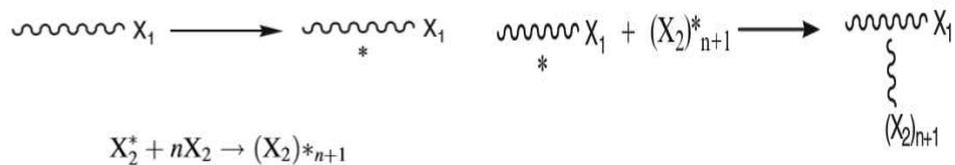


Figura 12. Método de "injerto en"

1.6.1 Métodos para la Obtención de Copolímeros Injertados

La creación de sitios activos en la cadena principal polimérica es el método principal para la obtención de copolímeros injertados. A continuación se muestran los principales métodos para la obtención de estos sitios activos.

Métodos químicos. La característica principal es el uso de agentes químicos conocidos como iniciadores para la creación de sitios activos en la cadena

principal. Se han usado en la investigación algunos ácidos de Lewis, bases fuertes y carbonilos metálicos. En el caso particular del injerto de monómeros vinílicos se ha hecho uso de iniciadores a base de radicales libres como peróxido de dibenzoilo, azobis(isobutironitrilo), nitrato de cerio y amonio, persulfato de potasio, permanganato de potasio [23].

Por radiación electromagnética. Cuando la radiación electromagnética pasa a través de la cadena principal se puede dar la formación de sitios activos. Con esta técnica se puede tener un alto control en la longitud y número de cadenas injertadas [23]. La generación de sitios activos puede ser a través de radiación de baja energía como la luz UV, luz visible y las microondas, o por radiación de alta energía como rayos X o rayos gama. Otra ventaja de este método es que puede emplearse o no un fotoiniciador.

Injerto enzimático. En este caso se emplean enzimas como iniciadores, la ventaja de esta técnica es que se requieren condiciones de reacción menos agresivas, además de contar con una alta selectividad superficial.

Injerto iniciado por plasma. Esta técnica es similar a la generación de sitios activos por radiación electromagnética. Sin embargo, en este caso los electrones excitados son acelerados desde el plasma. La alta energía con la que cuentan estos electrones les permite formar radicales macromoleculares para iniciar la copolimerización por injerto.

1.6.2 Injerto en Polisacáridos

El uso de polisacáridos y sus derivados representa un amplio campo de investigación para su uso en el área farmacéutica y biomédica. La combinación de polímeros sintéticos con polímeros naturales ha resultado de gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en el campo de la liberación de fármacos, como agentes para el incremento de viscosidad y como agentes floculantes para el tratamiento de aguas. Los principales monómeros que se han injertado a los polisacáridos son los vinílicos por la generación de sitios activos mediante radicales libres a través de iniciación química o radiación electromagnética. A continuación se muestran algunos nuevos reactivos que se han investigado para la generación de sitios activos [23]:

- ✓ Ion Cerio:
- ✓ Manganeso trivalente
- ✓ Reactivo de Fenton (Sistema peróxido de hidrógeno/Fe²⁺)
- ✓ Ion Cu (II)
- ✓ Ion Cromo (VI)
- ✓ Ion V⁵⁺
- ✓ Radiación electromagnética. Principalmente a través de la generación por microondas, la cual permite un mejor control en el grado de injerto en el polisacárido. En la Figura 13 se muestra un comparativo entre el método tradicional para el injerto en polisacáridos

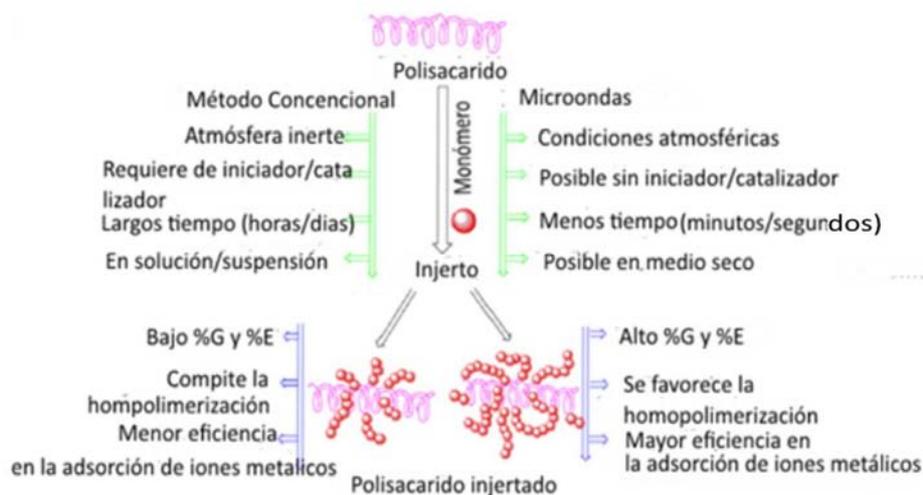


Figura 13. Comparación entre Radiación por Microondas y el Método Convencional (%G = porcentaje de injerto, %E = porcentaje de eficiencia).Singh et al, 2012 [47].

1.7 TÉCNICAS DE ANÁLISIS

1.7.1 Análisis Térmico

Debido a que los polímeros en diversas etapas de su procesamiento, y en su uso o aplicación pueden exponerse a elevadas temperaturas, es necesario contar con información acerca de su comportamiento térmico. Lo anterior se debe a que muchas aplicaciones de los polímeros están limitadas por su estabilidad dimensional y/o química.

1.7.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Emplea un servosistema para suministrar energía a una muestra y a un material de referencia, de tal forma que ambos experimentan un aumento lineal de la temperatura. La diferencia en la energía suministrada entre la muestra y la referencia, es una medida de varios eventos térmicos, de los cuales los más

comunes son la transición vítrea, la cristalización y la fusión. Otros procesos también pueden llevarse a cabo como la evaporación y las reacciones químicas.

En el equipo, la muestra polimérica es colocada en un platillo de aluminio (Figura 14). La referencia, la mayoría de las veces es un platillo vacío. Tanto la muestra como la referencia son calentadas con una resistencia de platino por separado. La diferencia en la potencia necesaria para mantener ambas a la misma temperatura es amplificada y provee la información de los diferentes eventos térmicos.

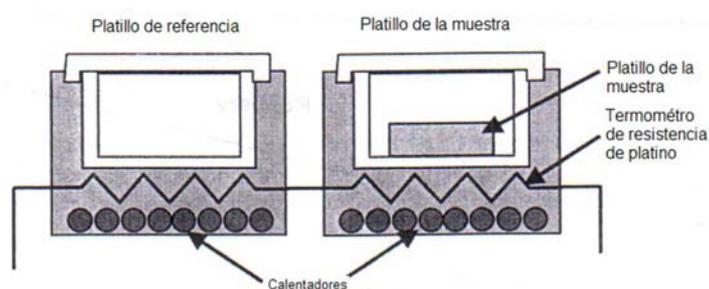


Figura 14: Dispositivo para la prueba de DSC

La información que se puede obtener a través de esta técnica dependerá de varios factores, entre ellos el tipo de atmósfera (inerte o no inerte), la rapidez de calentamiento, el historial térmico de la muestra y el transporte térmico entre la muestra, el platillo y el sensor. Una vez superados estos factores, los eventos térmicos solo dependerán de la estructura del polímero.

Se debe tomar en cuenta que la experimentación con DSC debe comenzar por lo menos a 20 a 50°C más baja de la región de interés y continuar, aproximadamente, hasta 20°C por arriba de la transición de temperatura más alta. Finalmente, todos los fenómenos térmicos se aprecian en curvas de flujo de calor contra temperatura llamadas termogramas (Figura 15).

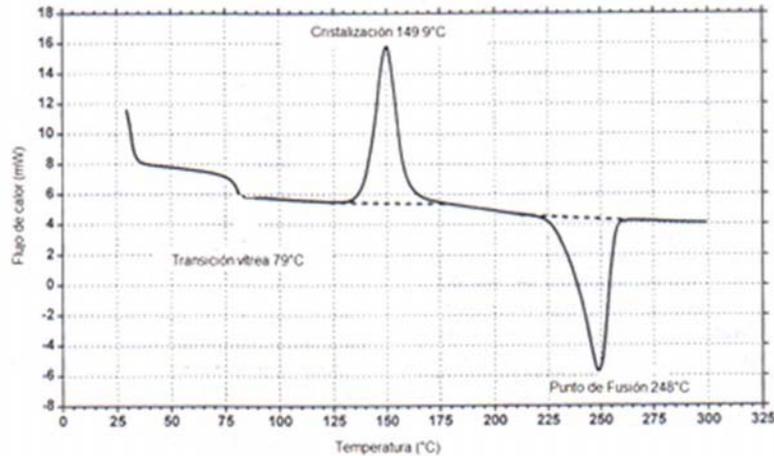


Figura 15: Esquema general de un DSC

La Figura 15 muestra un análisis por DSC para el politereftalato de etileno, el cual cristaliza durante el análisis. Desde la temperatura más baja, la primera discontinuidad que se aprecia es la transición vítrea, la cual aparece como un cambio en la línea base y que corresponde a un cambio en la capacidad calorífica de la muestra antes y después de la transición. La magnitud del cambio en la línea base durante la transición vítrea se relaciona con la concentración de cadenas amorfas en la muestra y es afectada por otros factores, como la movilidad molecular y el volumen libre. Conforme la temperatura se incrementa, en algunos polímeros puede aparecer un pico de cristalización (T_c que corresponde a un proceso exotérmico), seguido por un pico de fusión (T_m que corresponde a un proceso endotérmico). La intensidad del pico de cristalización dependerá de la historia térmica de la muestra. La entalpía es el área bajo cada pico y el área bajo el pico de fusión está directamente relacionada con la cantidad de material cristalino en el polímero, es decir con su grado de cristalinidad. Por arriba del punto de fusión, las transiciones que ocurren son debidas a cambios físicos que son reversibles. Por ejemplo, a altas temperaturas (150- 220°C), si el polímero es un elastómero (formulado con los ingredientes de vulcanización o con un monómero termofijo no curado), deberá ocurrir un proceso exotérmico que indicaría la reacción de curado.

A mayores temperaturas (250-500°C), el polímero experimentará degradación, el cual es el resultado de una ruptura de cadenas, de una reticulación, de una ciclación y de una pérdida de fragmentos volátiles. En una atmósfera inerte, el patrón de degradación puede ser endotérmico, exotérmico o ambos. En atmósferas de oxígeno o aire el patrón siempre es exotérmico. Debido a lo anterior, los patrones de degradación en nitrógeno y en oxígeno han sido empleados para la identificación de polímeros.

1.7.1.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En el análisis termogravimétrico, una muestra es pesada continuamente conforme la temperatura se eleva. La volatilización, reacciones químicas y deshidratación son algunos de los procesos que pueden ocasionar cambios en el peso de la muestra. Los componentes del instrumento para TGA son una microbalanza, un horno, el control de programación y el sistema de adquisición de datos. La muestra puede ser colocada en la balanza de tres diferentes modos: arriba de la balanza, debajo de la balanza, o al lado de la balanza como una extensión horizontal. Los datos obtenidos se analizan en curvas de % de pérdida de masa contra temperatura. La masa y la temperatura son los parámetros más importantes que se deben determinar con exactitud para la propia caracterización del material por TGA así como el tipo de atmósfera a la cual se trabajará la muestra. Los factores que afectan la determinación de la masa son la fuerza de sustentación, la turbulencia atmosférica, la condensación y posibles reacciones químicas, fuerzas electrostáticas y magnéticas, y la deriva electrónica; En cuanto a la temperatura encontramos que influyen: la rapidez de calentamiento, la conductividad térmica, la entalpía del proceso, el arreglo de la muestra, el horno y el sensor, además de la deriva electrónica.

Las principales aplicaciones del TGA en polímeros son la determinación de la estabilidad térmica del polímero, el análisis composicional y la identificación del

polímero por su patrón de descomposición. Una comparación de la estabilidad térmica solamente puede ser hecha cuando todas las muestras son evaluadas bajo las mismas condiciones, esto puede ayudar cuando se analizan mezclas de polímeros y se comparan con las curvas correspondientes a los polímeros puros, logrando apreciar si las mezclas incrementan la estabilidad, la empeoran o la mantienen.

Respecto al análisis composicional, en copolímeros, debido a que los distintos segmentos tienen estabilidades térmicas diferentes es posible relacionar la pérdida de masa con el porcentaje que contiene la muestra de cada una de las unidades repetitivas que forman el copolímero. También el método estándar para el análisis composicional por TGA provee un método para la determinación de cuatro componentes definidos arbitrariamente que se muestra en la Tabla 7:

Tabla 7. Análisis composicional por TGA

Componentes	Definición
Materia Altamente Volátil	Referente a humedad, diluyentes, aceites, emulsificantes, curativos, antioxidantes, antiozonantes, otros compuestos de bajo punto de ebullición (de 300°C o menor).
Materia de Volatilidad Media	Como ejemplos aceite de procesamiento, elastómeros, resinas, materiales degradables de 300 a 750°C.
Materiales Combustibles	Referente a materiales oxidables no volátiles, ejemplo negro de humo, grafito.
Cenizas	Referente a residuos no volátiles en una atmósfera oxidante, estos pueden incluir óxidos metálicos, material inerte reforzante.

Larkin, et al., 1988 [29].

Un ejemplo de la aplicación de este método es el análisis de la composición de un elastómero vulcanizado. La Figura 16 muestra un ejemplo de TGA y su análisis composicional.

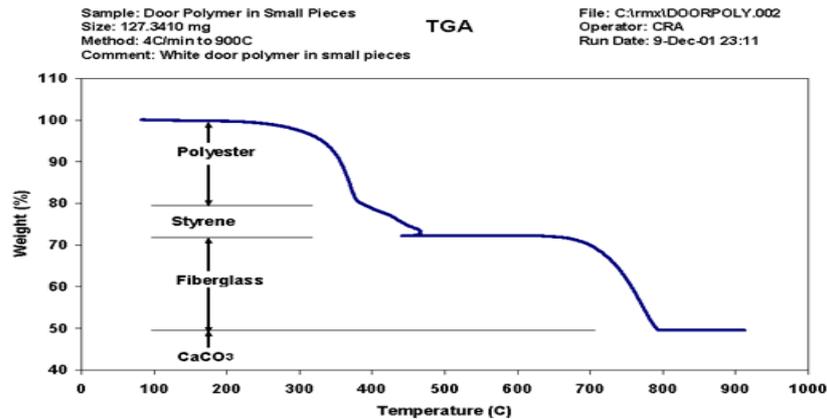


Figura 16: Análisis Composicional de un TGA [29]

1.7.2 Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica basada en la vibración de átomos de una molécula. Un espectro de infrarrojo se obtiene por el paso de radiación infrarroja a través de una muestra y determina que fracción de la radiación incidente es absorbida en una energía particular. La energía a la cual cualquier pico en el espectro de absorción aparece, corresponde a la frecuencia de una vibración de una parte de una molécula de la muestra.

Para que una molécula muestre absorción en el infrarrojo, su momento dipolar eléctrico debe cambiar durante su vibración. La interacción de la radiación de infrarrojo con la materia, se entiende como los cambios en los dipolos moleculares asociados con vibraciones y rotaciones. Las vibraciones pueden involucrar cambios en la longitud de enlace (stretching) o en el ángulo de enlace (bending). Algunos enlaces pueden extenderse en fase o fuera de fase. Las bandas asociadas con la vibración conforman un patrón o huella de una molécula como un todo.

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) ha mejorado la calidad del espectro y minimizado el tiempo requerido para obtener los datos. Esto

se basa en la idea de que la interferencia de la radiación entre dos haces produce un interferograma. Un interferograma es una señal producida como una función del cambio de la longitud de paso entre los dos haces. Los dos dominios de distancia y frecuencia son interconvertibles por el método matemático de la transformada de Fourier.

La información que se puede obtener con la espectroscopia de infrarrojo es muy variada, por lo que se enuncia la más importante: En primer lugar la identificación de compuestos orgánicos, la composición de polímeros, monitorear el proceso de polimerización, caracterizar estructuras poliméricas, examinar superficies poliméricas e investigar el proceso de degradación polimérico.

Con el FTIR se puede analizar el proceso de polimerización, con lo cual se logra determinar el orden de reacción y los procesos químicos que ocurren en el sistema reactante. También se pueden estudiar los cambios estructurales producidos por reacciones químicas como oxidaciones, reducciones e hidrólisis. Esto se obtiene a través de la eliminación del espectro de las absorciones de las regiones no reaccionantes.

Otras aplicaciones de la FTIR para polímeros es la caracterización de copolímeros. Es decir, determinar tanto su composición como su microestructura. Sin embargo, para el caso de unidades repetitivas largas, la FTIR no dará información de la distribución secuencial del copolímero. También con esta técnica es posible determinar una medida de la estereoregularidad, ya que la presencia de estereoisómeros es indicada en el espectro de infrarrojo por la aparición de nuevas frecuencias de absorción, por el cambio de las frecuencias de absorción y por la ampliación de las bandas. Con el FTIR es posible medir la conformación del polímero. Es decir, al arreglo geométrico de los grupos químicos a lo largo de la cadena.

Finalmente, hay que señalar que con la FTIR también se puede obtener una medida de las ramificaciones en el polímero (lo cual es importante ya que las ramificaciones pueden disminuir la cristalinidad de un polímero). También se puede caracterizar mezclas poliméricas. Es decir, se analizan las interacciones en la mezcla cuando se compara su espectro con el de los polímeros puros. Por otra parte, es posible hacer estudios de la orientación molecular y relacionarlo con la resistencia que presenta el polímero; principalmente se pueden analizar en el espectro las bandas correspondientes a las fases amorfas. Así también, con FTIR se logran apreciar las interacciones intermoleculares y realizar estudios de difusión.

1.7.3 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

En un microscopio de barrido se hace incidir un haz de electrones con una energía entre 1 y 50 keV y un vacío de 10^{-7} bar sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz electrónico se enfoca sobre la superficie de la muestra [13].

Como resultado de la interacción de los electrones incidentes con la muestra, se producen una serie de fenómenos, entre los que cabe destacar la emisión de electrones secundarios con energías de unas pocas decenas de electrón-volts y la reflexión de los electrones primarios que dan lugar a un haz de electrones retrodispersados de alta energía. La intensidad de emisión de estos dos haces depende fuertemente del ángulo de incidencia del haz de electrones sobre la superficie del material. La corriente electrónica emitida por la muestra se recoge y se amplifica. Los aumentos se consiguen al variar el tamaño del área barrida en la muestra [13]. La Figura 17 da el esquema general de un MET, de un MEB y de un microscopio óptico.

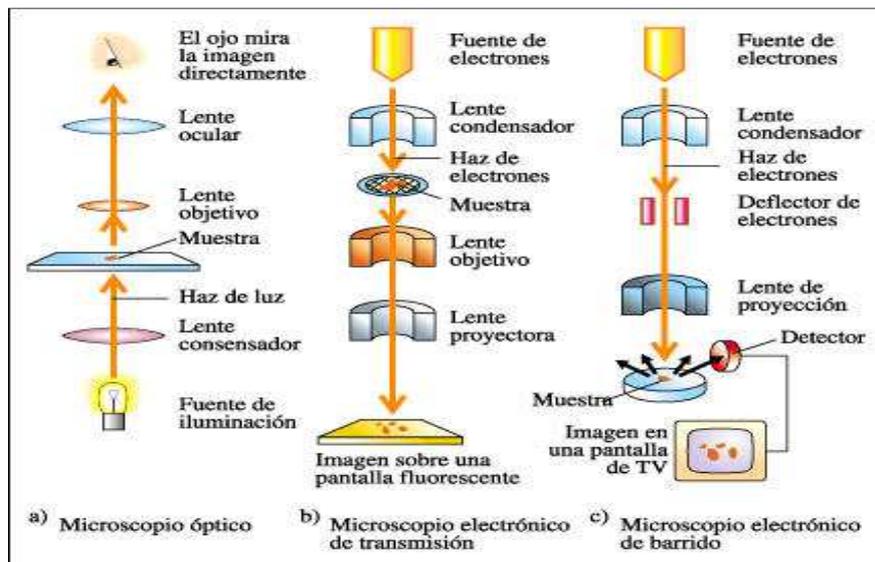


Figura 17. Estructura general de microscopio óptico, el MET y MEB

Los elementos del microscopio de barrido son: 1) sistema de iluminación, formado por el cañón de electrones, un conjunto de lentes condensadoras y el sistema de deflexión responsable del barrido del haz electrónico; 2) portamuestras; 3) sistema de detección de las diferentes emisiones; 4) sistema de visualización de las imágenes. A continuación se hace una descripción más detallada.

Cañón de electrones. La fuente de electrones es generalmente un filamento caliente de tungsteno o un cristal de LaB_6 el cual emite electrones por efecto termiónico. Los electrones emitidos por el filamento son acelerados por un potencial negativo, típicamente de 100kV. Dicho filamento proporciona una corriente electrónica de hasta $250\mu\text{A}$ con energías ajustables entre 1 y 50keV [13].

Lentes condensadoras. El sistema de lentes condensadoras, como ya se dijo antes, permite variar la intensidad de la iluminación, es decir, la densidad de corriente del haz. La máxima intensidad de corriente se obtiene cuando el haz de electrones se focaliza en el plano de la muestra. Se pueden obtener densidades más bajas focalizando por arriba o por debajo de este plano. La iluminación que

suministra una lente condensadora cubre un área de la muestra mucho mayor que la que se observa en la imagen final. Debido a esto, la iluminación que queda fuera de la zona de observación puede dañar la muestra. Por ello la mayor parte de microscopios disponen de un sistema de dos lentes condensadoras que reducen del tamaño del haz hasta 10^4 veces [13].

Tercera lente condensadora. Llamada también lente objetivo, su misión es focalizar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra [13].

Sistema de deflexión. Produce el barrido del haz de electrones. Se encuentra en el espacio hueco de la tercera lente condensadora. El tiempo de barrido de una línea se puede variar, así como el número de líneas; cuanto más despacio se barre una línea, con menos ruido aparece una imagen [13].

Portamuestras. Permite mover la muestra en tres direcciones perpendiculares entre sí (X, Y, Z). El eje Z es paralelo al eje óptico de la columna [13].

Sistema de detección de las distintas emisiones. El haz de electrones incidentes produce una serie de emisiones que pueden ser analizadas con un sistema de detección apropiado, basado en la naturaleza de las mismas [13].

Sistema de visualización de la imagen. En el microscopio de barrido, el registro de la imagen y observación de ésta se realizan secuencialmente, en comparación del de transmisión, en el que ocurren al mismo tiempo. En general, la imagen se registra a través de un tubo de rayos catódicos, con un tiempo de exposición igual al de barrido de todas las líneas que forman la imagen; este número de líneas es superior al que puede resolver la pantalla, por lo que no se ven en las fotografías. El detalle de la imagen es comparable al tamaño del filamento del tubo de rayos catódicos, por lo que, si se desea observar una estructura más fina que esta, hay

que ampliar la imagen en el microscopio antes de hacer la fotografía y no después, a diferencia del de trasmisión [13].

1.8 LIOFILIZACIÓN

La liofilización es un proceso de secado en el cual el material primero se congela y el solvente (principalmente el agua) es retirado por sublimación.

El principal uso de la liofilización se da en la industria de alimentos, en el secado de leche, sopas, huevos, levaduras, frutos, café, etc. Así como en la industria farmacéutica.

La liofilización involucra las siguientes etapas:

- 1.- Congelación a bajas temperaturas
- 2.- Secado por sublimación del hielo del líquido congelado a baja presión.

El líquido, al inicio de la liofilización, está constituido por un núcleo congelado. El líquido congelado se sublima de la capa externa hacia el interior, lo cual genera una corteza porosa en el material. Por otra parte, se conoce que el agua congelada se sublima por debajo de 0°C y a una presión menor a 627 Pa. El tiempo total de secado debe ser lo suficientemente largo para que la humedad final en el material sea inferior al 5% en peso.

1.8.1 Congelación

En esta etapa se debe garantizar que el material en la sublimación sufrirá pocas alteraciones en su estructura. Para este fin se debe conocer la temperatura a la cual ocurre la máxima solidificación y la rapidez óptima de enfriamiento.

En este proceso se debe considerar que a mayor porosidad, la difusión de vapor aumenta, mientras que una menor rapidez de congelación provoca una mayor rapidez de secado. Lo anterior se debe a que se producen cristales voluminosos y, en consecuencia, tras la sublimación, provocan poros de mayor tamaño.

1.8.2 Secado

El proceso de sublimación resulta mucho más eficiente cuando se realiza a presiones bajas, ya que el agua pasa de sólido a vapor debido al gradiente de presión total. El proceso de secado se divide en dos tipos:

Secado primario. Éste se da en tres etapas. En la primera, la transferencia de calor en el material se da por conducción y el tiempo es menor. Además, es la etapa en donde se da la mayor remoción de agua (entre el 75 y 90 %). En la segunda etapa, el secado se produce por un fenómeno de difusión. En esta etapa, la rapidez de secado disminuye drásticamente. Finalmente, la tercera etapa se caracteriza también por un proceso de difusión y presenta la menor velocidad de secado debido a la gran cantidad de energía que exige este proceso.

Secado secundario. En este tipo de secado se trata de eliminar la humedad remanente la cual, en la mayor parte de las muestras, se desorbe en la superficie de la muestra.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 OBTENCIÓN DE SÓLIDOS GRANULARES DE LA SEMILLA DE TAMARINDO (SGST)

La obtención de los SGST se realizó en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán con el equipo y dirección de la Dra. Elsa Gutiérrez Cortez. Cabe señalar que la obtención de los SGST no es un objetivo, son actividades preliminares para la materia prima del presente trabajo y solo se reporta un esquema resumido de su obtención. El proceso de obtención de los SGST a partir de la semilla de tamarindo se presenta a continuación en la Figura 18:

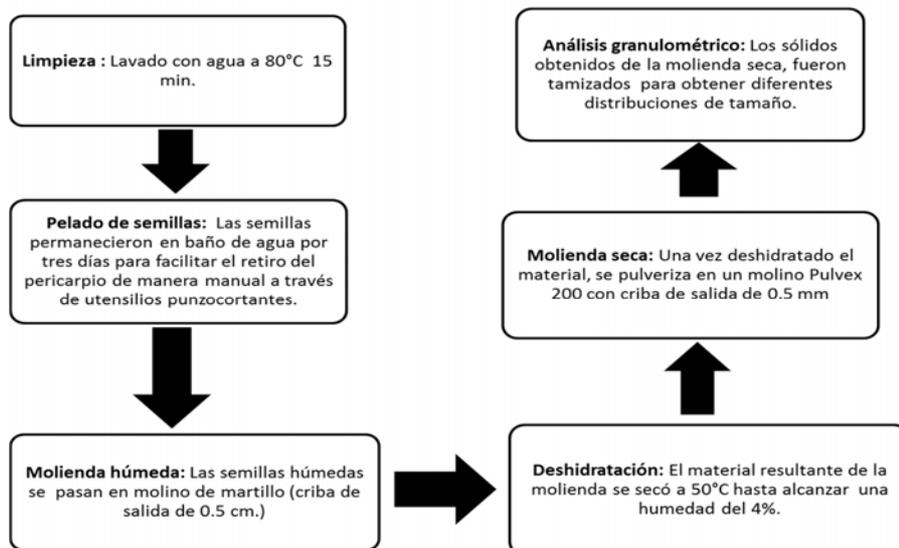


Figura 18. Proceso de obtención de los sólidos granulados de la semilla de tamarindo

La primera etapa es la separación de la semilla de los demás componentes de tamarindo. A continuación se presenta, en la Tabla 8, el balance de materia de 100 g de tamarindo.

Tabla 8. Balance de materia para la separación de los componentes de la semilla de tamarindo

100 g de Tamarindo			
Cáscara	Fibra	Semilla	Pulpa
20.04 g	3.48 g	24.13 g	52.35 g

2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la Figura 19 se muestra un esquema general de las etapas del proceso experimental que se desarrolló para la obtención de la espuma polimérica a partir del copolímero de los SGST y AE.

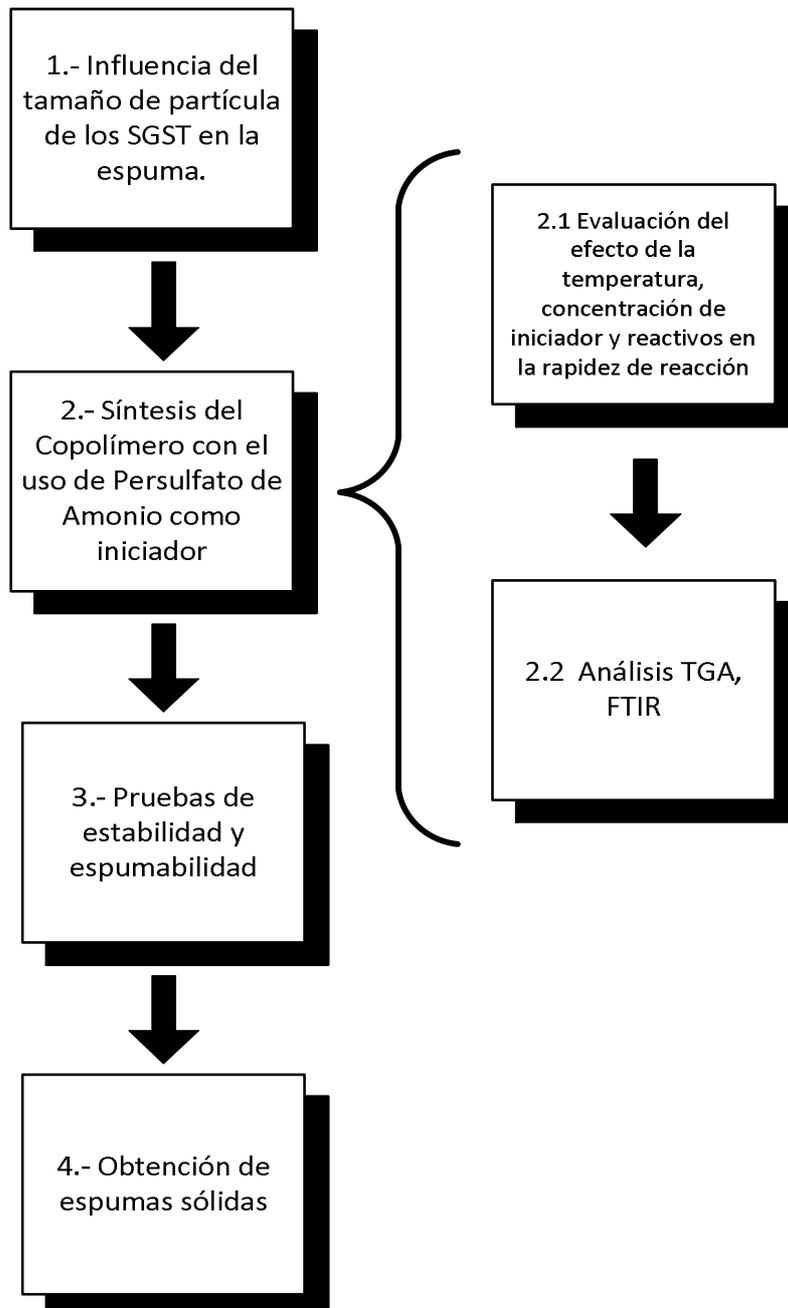


Figura 19. Etapas del proceso experimental para la obtención de la espuma polimérica

A continuación se hace una descripción de cada una de las etapas de este proceso experimental.

2.3 INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Primero se realizaron pruebas previas para encontrar la mejor relación de agua y sólidos granulares de la semilla de tamarindo (SGST) que permitiera una agitación contante, ya que los SGST tienden a gelarse. La relación óptima que se encontró fue de 1 g de SGST por cada 20 mL de agua a 50°C.

Se evaluaron 4 tamaños de partícula de acuerdo al tipo de malla en donde fueron retenidos los SGST

- ✓ Retenido 80 (ST 80)
- ✓ Retenido 100 (ST 100)
- ✓ Retenido 120 (ST 120)
- ✓ Retenido 140 (ST 140)

A continuación se describe el procedimiento empleado:

- a) Se mezclaron 2 g de SGST con 40 mL de agua a 50°C
- b) Se agitaron por 10 min.
- c) Se agregaron 5% w SDS (dodecilsulfato de sodio) y 10 % w de acrilato de etilo respecto a la cantidad de SGST (Una relación 90:10)
- d) Se agitaron por 5 min más
- e) La mezcla se colocó en un baño de ultrasonido por 30 min a 50°C y,
- f) La mezcla se agitó de manera manual por 10 min para espumar.

Este procedimiento se repitió por cada tamaño de SGTS

Una vez obtenidas las espumas, se procedió a evaluar de manera cualitativa la apariencia de las burbujas, el color de la mezcla y la separación de fases en un

periodo de 2 h. Esta etapa tuvo la finalidad de definir el tamaño de partícula adecuado para poder realizar la síntesis del copolímero injertado.

2.4 SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO

2.4.1 Preparación de las Materias Primas

Sólidos granulares de la semilla de tamarindo (SGST)

Los SGST que se emplearon fueron los obtenidos por el proceso descrito en la sección 3.1 y el tamaño seleccionado fue el que corresponde al retenido 140 (ST 140), el cual se seleccionó mediante el procedimiento indicado en el punto 3.3. El análisis bromatológico efectuado por Wallander de la semilla de tamarindo muestra la composición de este material en la Tabla 9 [55].

Tabla 9. *Composición semilla de tamarindo [55]*

Componente	% en masa
Carbohidratos	69.21
Cenizas	2.36
Fibra cruda	1.08
Grasas	3.008
Humedad	8.69
Proteínas	15.65

Acrilato de etilo

El acrilato de etilo que se ocupó fue del proveedor Sigma- Aldrich con una pureza del 99%, el cual contiene de 10 a 20 ppm de monometil éter de hidroquinona como inhibidor. Debido a esto fue necesario destilar el acrilato de etilo para poder separarlo del inhibidor. Para ello, el acrilato de etilo se vertió en un matraz bola de cuello esmerilado con perlas de ebullición. El matraz se conectó a un refrigerante

el cual se unió con una trampa de vapor. Todo el sistema se acopló a una bomba de vacío con la finalidad de realizar la destilación a una menor temperatura (La temperatura de ebullición del acrilato es alrededor de 100°C a 1 atm de presión). La temperatura de ebullición fue de 50°C. El acrilato de etilo se condensó en un matraz en baño de hielo, de manera posterior se resguardó en un recipiente de vidrio sellado y se almacenó en ausencia de luz. La solubilidad del acrilato de etilo en agua es del 1.5% en masa.

Persulfato de amonio

El persulfato de amonio que se ocupó fue del proveedor Sigma-Aldrich grado reactivo y al 98%.

El persulfato de amonio se utilizó debido a su fácil adquisición, bajo costo y solubilidad en agua.

2.4.2 Síntesis del copolímero

Todas las reacciones se llevaron a cabo en solución acuosa en un reactor de tres vías con agitación constante y atmósfera de nitrógeno. El suministro de calor se llevó a través de un baño de aceite con agitación constante, en una parrilla de calentamiento, la cual permitió mantener la temperatura constante en cada reacción a través de un sistema de control. Se acopló a un sistema de condensación para contrarrestar la elevada volatilidad del monómero (Figura 20):



Figura 20. Esquema general de reacción.

El procedimiento para la síntesis del copolímero fue el siguiente:

- a) Se mezclaron los SGST retenido malla 140 con agua desionizada en una proporción de 1 g de SGST a 21.3 mL de agua. El tiempo de agitación fue de 1 hora a temperatura ambiente.
- b) La solución de SGST se vertió en el matraz de tres bocas, el cual de manera previa ya está montado en el dispositivo de la Figura 19.
- c) La mezcla se mantuvo a agitación constante de 170.4 rpm y en atmósfera de nitrógeno, mientras se alcanzó la temperatura de reacción.
- d) Se agregó la proporción correspondiente de acrilato de etilo (AE), el cual se destiló como se mencionó antes.
- e) Una vez que se alcanzó la temperatura de reacción, se agregó la proporción correspondiente del iniciador (persulfato de amonio) diluido en 5 mL de agua desionizada.

2.4.2.1 Factores que influyen en la rapidez de reacción

Para determinar el efecto de la temperatura, de la concentración de iniciador y de los reactivos en la rapidez de la reacción, se probaron las siguientes condiciones:

Efecto de la temperatura

En este caso se mantuvo constante la relación en masa de SGST y AE (50:50), así como la proporción de AE a iniciador (PSA) como (500:1) respectivamente. Las temperaturas evaluadas fueron:

- ✓ 60°C
- ✓ 70°C
- ✓ 80°C
- ✓ 90°C

Para cada reacción, se tomaron muestras cada 10 minutos durante la primera hora de reacción. Posteriormente se tomaron muestras cada 15 minutos hasta completar 2.5 horas totales de reacción. Cada muestra se depositó en una charola de aluminio y se pesó de manera inmediata, enseguida, se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas. Una vez seca la muestra, se procedió de nueva cuenta a determinar su peso.

Efecto de la concentración de iniciador

Para este punto, se decidió mantener constante la temperatura de reacción a 70°C, así como la relación SGST y AE como (50:50), respectivamente. Las proporciones AE a Iniciador fueron:

- ✓ 500:1
- ✓ 500:2
- ✓ 500:3

- ✓ 500:5
- ✓ 500:8
- ✓ 500:10

Finalmente, el proceso de recolección de muestras fue el mismo que se describió en la parte anterior (efecto de la temperatura).

Efecto de la concentración de los reactivos

De manera práctica se determinó el % de sólidos no evaporables, que como se apreciará más adelante, está asociado con el rendimiento de la reacción. Para ello se trazaron gráficos de sólidos no evaporables (%) vs tiempo (s) en el caso de las evaluaciones de temperatura y concentración de iniciador. Debido a este análisis, se consideró que las condiciones de 80°C y la proporción de monómero a iniciador de (500:10) aseguraban un mejor rendimiento de la reacción. Estas condiciones fueron las que se fijaron para evaluar el efecto de la proporción en masa SGST a AE. Dichas condiciones evaluadas fueron:

- ✓ 50:50
- ✓ 70:30
- ✓ 30:70

2.4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis de TGA se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico TGA Q5000 de TA Instruments y el tratamiento de datos se realizó en el software TA Universal Analysis. El análisis se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, con un flujo de 25 mL/min, con una rapidez de calentamiento de 10°C/min y un intervalo de temperatura de 25°C a 600°C.

Las muestras que se analizaron por esta técnica fueron las obtenidas en cada reacción en función del tiempo. Para esto, cada una se recolectó del medio de reacción y una vez determinada su masa, se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h. Finalmente se determinó de nueva cuenta su masa. Las muestras secas fueron las que se sometieron al análisis de TGA, con la finalidad de determinar la presencia de SGST (en particular de xiloglucano), de injerto y en su caso, de homopolímero. Se analizaros dos tiempos de reacción, a 10 minutos del comienzo y a 150 min. Al inicio y final de la reacción respectivamente.

Para cada reacción se construyeron dos termogramas (10 min. y 150 min.), en los cuales se determinó la masa (%) de los siguientes componentes: agua, xiloglucano, polímero injertado y homopolímero a través del cálculo de su DTGA (derivada del TGA).

2.4.4 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia se llevó a cabo por ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy) en un Espectrómetro Thermo Scientific, Nicolet IS5, con accesorios ID5 para mediciones por ATR. Cada espectro se tomó como el promedio de 40 barridos y con un tamaño de paso de 0.964 cm^{-1} . Cabe mencionar que el método ATR es una técnica de muestreo utilizada en el IR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito.

Las muestras que se analizaron por esta técnica, corresponden a las tomadas a diferentes intervalos de tiempo para cada reacción en función de la temperatura, concentración de iniciador y relación SGST y acrilato de etilo. La finalidad del

análisis consistió en corroborar la presencia de la formación del injerto a través de la ubicación de la banda descrita por Wallander [55].

2.5 OBTENCIÓN DE ESPUMA LÍQUIDA

Para determinar la concentración de surfactante (dodecilsulfato de sodio), se realizaron pruebas de espumabilidad y estabilidad. Cabe mencionar que el dodecilsulfato de sodio (SDS) que se ocupó tiene un grado técnico, pues es similar al que se ocupa en la industria.

2.5.1 Pruebas de espumabilidad y estabilidad

Para realizar estas pruebas, el copolímero obtenido en la reacción que se efectuó con 50% de SGST y 50% de acrilato de etilo se lavó tres veces con acetona y se dejó secar a temperatura ambiente por 48 horas, con la finalidad de eliminar el remanente de monómero sin polimerizar. En seguida, una porción del polímero se depositó en un vaso de precipitados con agua desionizada y agitación constante, en una proporción de 3 g de copolímero por 40 mL de agua. La agitación se dejó por 24 horas para asegurar una mezcla homogénea y sin grumos (Figura 21).

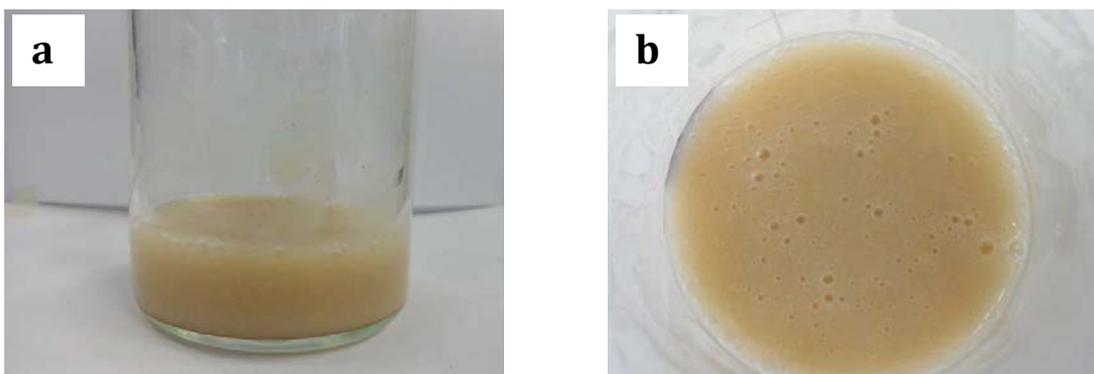


Figura 21. Disolución del copolímero en agua. a) vista lateral. b) vista superior

Una vez que logró una solución homogénea del polímero y agua desionizada, se procedió a la obtención de la espuma líquida de acuerdo al siguiente proceso:

1.- Se prepararon tres espumas con tres concentraciones diferentes de dodecilsulfato de sodio (3, 5 y 7% en masa), con respecto a la concentración de agua.

2.- Las disoluciones de copolímero en agua se vertieron en vasos de precipitados de 250 mL. En seguida se agregó la cantidad correspondiente de SDS.

3.- Cada muestra se agitó a través de una batidora con aspas de globo durante 5 min. La rapidez de agitación se incrementó de forma gradual hasta la velocidad máxima de la batidora. (Ver Tabla 10).

Tabla 10. Perfil de rapidezces promedio de la batidora

Posición en batidora	Rapidez de agitación promedio (RPM)
1	668.9
2	724.1
3	857.0
4	907.3
5	919.2
6	948.4
Max.	1209.6

4.- Un vez que se obtuvo la espuma (Ver Figura 22), se colocó en tubos de ensaye de vidrio (diámetro de 35 mm).

5.- A través de la geometría de los tubos de ensaye, se determinó el volumen inicial de cada espuma (espumabilidad).

6.- Para el estudio de estabilidad, se midió la altura de la espuma en la pared de cada tubo en función del tiempo. Se registraron 9 lecturas a intervalos de 30 min. Con la altura del tubo y su geometría se logró cuantificar el volumen de la espuma en función del tiempo.

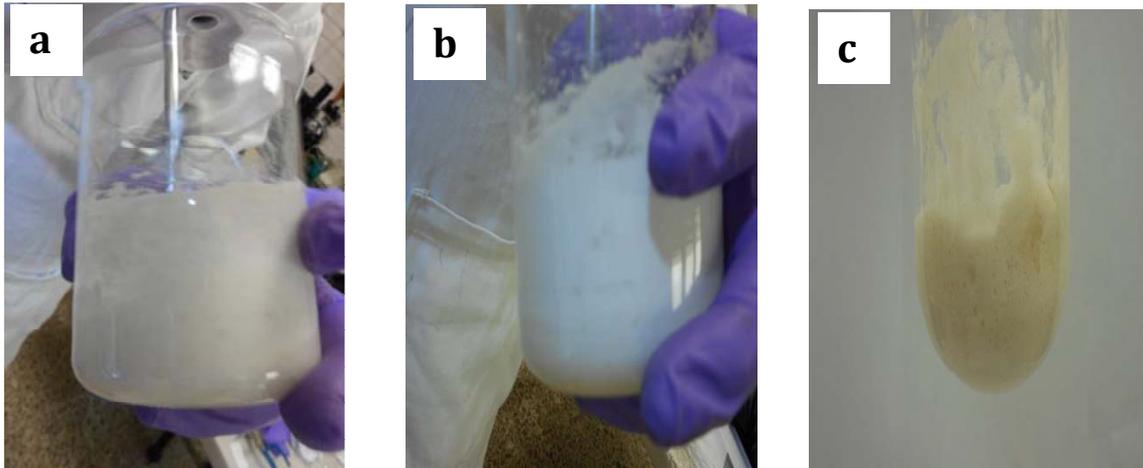


Figura 22. *Proceso de obtención de espuma líquida. a) Inicio del proceso de agitación, b) Fin del proceso de agitación, c) Espuma en tubo de ensaye para su estudio de espumabilidad y estabilidad.*

2.6 OBTENCIÓN DE ESPUMA SÓLIDA

Una vez que se determinó la concentración idónea de SDS, se procedió a obtener la espuma polimérica sólida. Para esto, se probaron varios procesos, entre ellos, el secado a temperatura ambiente, secado por vacío y secado por convección en estufa de vacío. Sin embargo, los resultados obtenidos no fueron los esperados. El proceso que logró mejores resultados fue el secado por liofilización. Este proceso se describe a continuación.

2.6.1 Liofilización

Una vez que se obtuvo la espuma líquida a través del proceso descrito en la sección 3.5.1, con la concentración mejor evaluada de surfactante (3% de SDS), se procedió a realizar el secado por liofilización en un equipo Labconco. El proceso se describe a continuación:

1.- El equipo se enciende aproximadamente 3h antes del proceso de secado, con la finalidad de que alcance la temperatura de trabajo requerida. En este caso se realizó el secado a una temperatura de -45°C de charola y -81°C de colector.

2.- Una vez que la liofilizadora alcanza la temperatura programada, se introduce la espuma líquida en recipientes de aluminio (previamente pesados). En este instante comienza el periodo de congelación de la muestra, el cual durará de 5 a 10 minutos.

3.- Después de congelar la muestra, se enciende el vacío, con lo cual comienza la etapa de secado. En este caso se trabajó a una presión de 0.021 mbar.

4.- El tiempo de secado que se trabajó fue aproximado de 24 horas.

5. Después del tiempo de secado, se libera el vacío lentamente y se pesa la muestra para determinar la cantidad de agua que se retiró. En nuestro caso, a las condiciones de trabajo antes descritas, se logró retirar entre el 86 y el 92 % de agua de la muestra.

3. RESULTADOS

3.1 INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTICULA

Para evaluar la estabilidad de las espumas en función del tamaño de los SGST, se tomaron imágenes de cada preparado en intervalos de 30 min. por un lapso de 2h [46]. En la Figura 23 se muestra la secuencia para la espuma elaborada con SGST retenido en malla 80, el cual es el tamaño más grande de sólidos granulares. Después de media hora, se observó que el abatimiento de la espuma es notorio debido a la formación de una segunda fase líquida color café en la parte inferior del recipiente que contiene a la espuma. El color de ésta fase se debe a los sólidos granulares de la semilla que comenzaron a precipitar. Por otra parte, al hacer un análisis de la vista superior del recipiente, se apreció que el tamaño de los poros comienza a crecer conforme incrementa el tiempo.

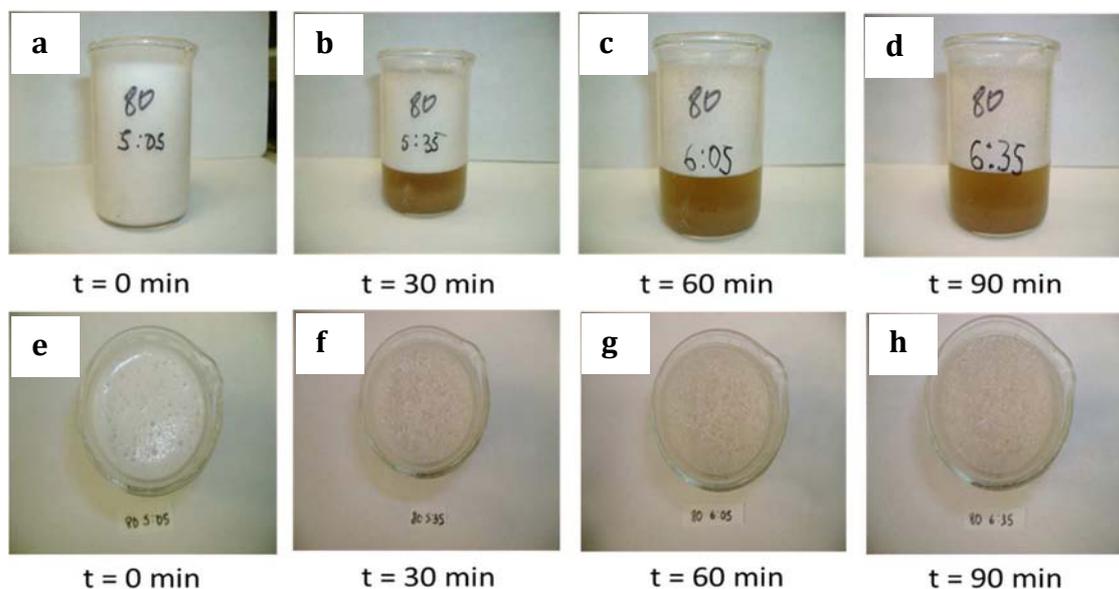


Figura 23. Estabilidad de la espuma en función del tiempo para SGST retenido en malla 80. a) vista lateral a 0 min., b) vista lateral a 30 min., c) vista lateral a 60 min., d) vista lateral a 90 min., e) vista superior a 0 min., f) vista superior a 30 min., g) vista superior a 60 min., h) vista superior a 90 min.

En la Figura 24 se aprecia la serie para los SGST retenido en malla 100, los cuales son sólidos de menor tamaño que los retenidos en malla 80, sin embargo,

su comportamiento para esta prueba fue similar, ya que después de media hora se aprecia la formación de una importante cantidad de la fase inferior caracterizada por su coloración café. Es importante resaltar que el patrón de crecimiento de las burbujas es similar a la muestra anterior.

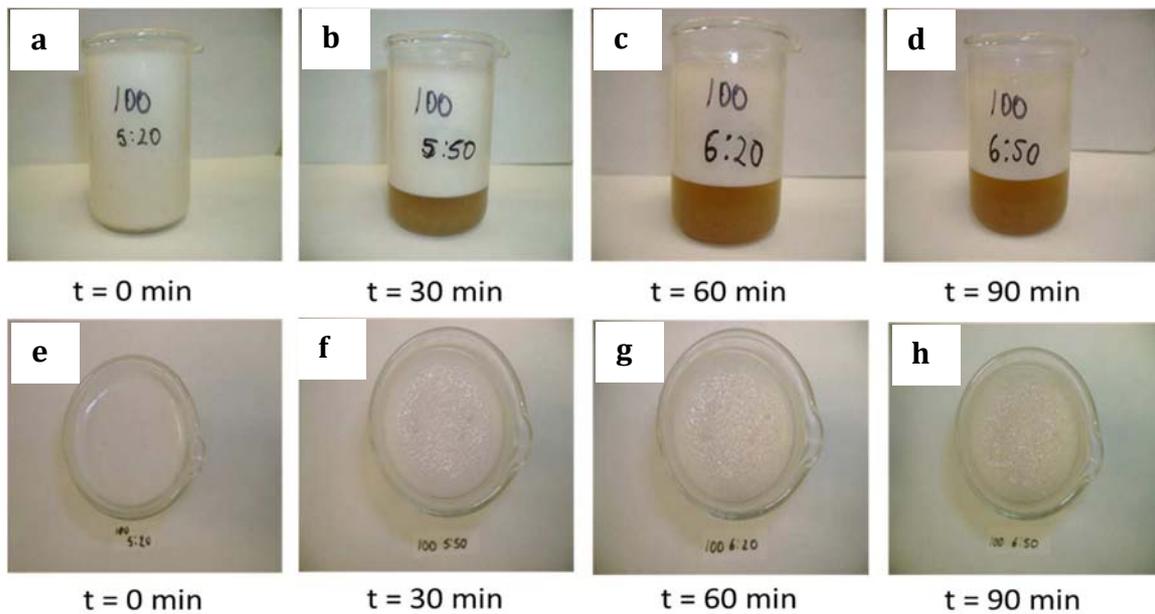


Figura 24. Estabilidad de espuma en función del tiempo para SGST retenido en malla 100. a) vista lateral a 0 min., b) vista lateral a 30 min., c) vista lateral a 60 min., d) vista lateral a 90 min., e) vista superior a 0 min., f) vista superior a 30 min., g) vista superior a 60 min., h) vista superior a 90 min.

En la Figura 25 se observó el comportamiento para los SGST retenido en malla 120, en este caso se aprecia que la formación de la fase café también comienza a darse después de 30 min, pero a diferencia de las dos muestras anteriores, la cantidad de esta fase es menor, lo que indica una mayor estabilidad de las partículas dentro de la espuma. Puede apreciarse que dicha estabilidad es mayor, ya que aun después de 90 min, la fase inferior es menor que la que se observa para los retenidos 80 y 100. Otro punto a resaltar es que la espuma se aprecia más clara y uniforme, lo que indica que el colapso de ésta es más lento debido a su mejor estabilidad.

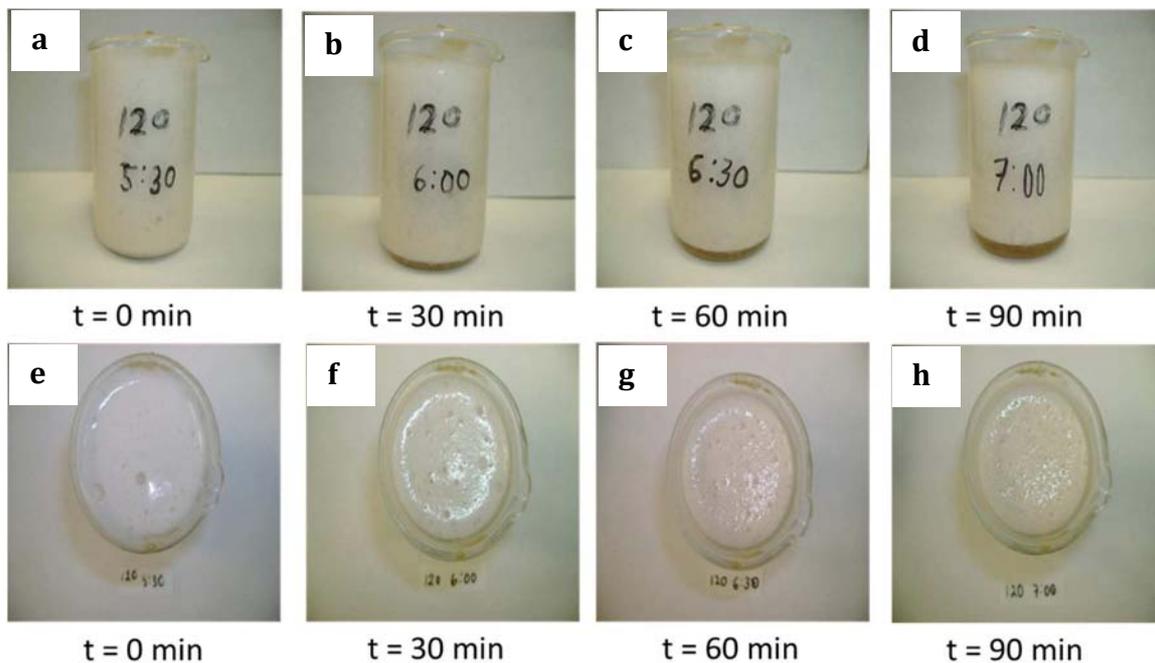


Figura 25. Estabilidad de espuma en función del tiempo para SGST retenido en malla 120. a) vista lateral a 0 min., b) vista lateral a 30 min., c) vista lateral a 60 min., d) vista lateral a 90 min., e) vista superior a 0 min., f) vista superior a 30 min., g) vista superior a 60 min., h) vista superior a 90 min.

Finalmente, en la Figura 26, se observó de igual manera que el retenido en malla 120 una mayor estabilidad, ya que la formación de la fase café se dio en menor cantidad y a mayor tiempo. Si se aprecia con detenimiento, es posible ver que la formación de la fase en cuestión es menor para el retenido en malla 140 después de 90 min. También se observaron pequeños agregados de sólidos dispersos dentro de la espuma. Esto se debe a que, de las cuatro muestras, la que corresponde al retenido en malla 140 resultó más complicada para dispersar. Lo anterior se explica por qué la muestra presentó mayor viscosidad. Este comportamiento quizá se debió a dos factores, el primero se origina por el menor tamaño de los SGST, lo cual conlleva al incremento del área de contacto entre las partículas y en consecuencia al aumento de las fuerzas de atracción entre ellas. El otro fenómeno que pudo ocurrir, es que la concentración de polisacárido es mayor en las partículas de menor tamaño, lo que dió un incremento más visible de la viscosidad, ya que las soluciones de xiloglucano (el polisacárido de la semilla de tamarindo) pueden ser empleadas como agentes espesantes.

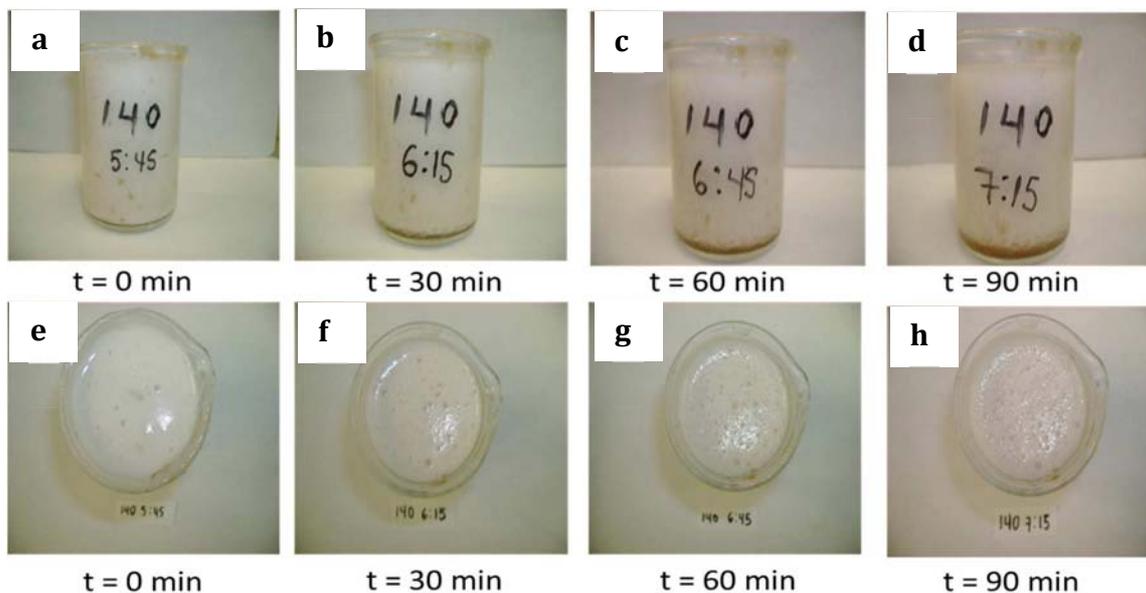


Figura 26. Estabilidad de la espuma en función del tiempo, para SGST retenido en malla 140. a) vista lateral a 0 min., b) vista lateral a 30 min., c) vista lateral a 60 min., d) vista lateral a 90 min., e) vista superior a 0 min., f) vista superior a 30 min., g) vista superior a 60 min., h) vista superior a 90 min.

En resumen, el tamaño de los SGST afecta directamente la estabilidad de la espuma, ya que a mayor tamaño de partículas, la estabilidad empeora. De las cuatro muestras evaluadas, la que mostró una mejor estabilidad fue el retenido en malla 140. Sin embargo, presenta una mayor dificultad para su dispersión en la solución. Debido a lo anterior, el tamaño que se seleccionó para las siguientes etapas de la investigación fue el retenido en malla 140.

3.2 RAPIDEZ DE REACCIÓN

3.2.1 Tratamiento de datos para la cinética de reacción

Con este estudio se analizó la influencia de la temperatura, concentración de iniciador y la relación SGST y AE en el tiempo de reacción, debido a que no existen trabajos anteriores que indiquen las condiciones óptimas para este tipo de reacción.

3.2.1.1 Modelo de la concentración de monómero en función del tiempo

A partir del estudio teórico de la rapidez de reacción de una polimerización por radicales libres, así como de la rapidez de descomposición térmica de un iniciador (sección 1.5), se desarrolló el siguiente modelo matemático para describir el cambio de la concentración del monómero (acrilato de etilo) en función del tiempo.

Primero se parte de la expresión general para la velocidad de reacción (ecuación 13, sección 1.5.4):

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2}$$

Del modelo de la velocidad de iniciación se obtiene (ecuación 18, sección 1.5.5):

$$R_i = f k_d [I]$$

Si se sustituye la ecuación (18) en (13), se encuentra:

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (19)$$

Donde f es una constante de proporcionalidad. Así como (ecuación 15, sección 1.5.5):

$$[I] = [I]_0 e^{-k_d t}$$

Sustituimos (15) en (19) y simplificamos

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{f k_d [I]_0 e^{-k_d t}}{k_t} \right)^{1/2} \quad (20)$$

Por otra parte, se conoce que la rapidez de la reacción se asocia con (ecuación 9, sección 1.5.4):

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p$$

Finalmente, igualamos (9) y (20)

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \left(\frac{fk_d[I]_0 e^{-k_d t}}{k_t} \right)^{1/2} \quad (21)$$

Al resolver la ecuación anterior, se encuentra:

$$\ln \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) = \frac{2k_p}{k_d} \sqrt{\frac{fk_d[I]_0}{k_t}} \left(1 - e^{-\frac{k_d}{2}t} \right) \quad (22)$$

Si simplificamos la expresión anterior:

$$\ln \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) = \sqrt{\frac{4fk_p^2[I]_0}{k_d k_t}} \left(1 - e^{-\frac{k_d}{2}t} \right) \quad (23)$$

Esta expresión resulta en un modelo no lineal, el cual se puede simplificar como:

$$A = C(1 - e^{-nt}) \quad (24)$$

Donde

$$A = \ln \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) \quad (25)$$

$$C = \sqrt{\frac{4fk_p^2[I]_0}{k_d k_t}} \quad (26)$$

$$n = \frac{k_d}{2} \quad (27)$$

3.2.1.2 Obtención de la concentración del monómero

Para obtener la concentración del monómero que no reacciona en cada muestra, se realizó el siguiente análisis:

1.- Al tomar cada muestra en función del tiempo se considera que está compuesta por: monómero (acrilato de etilo), agua, SGST y polímero. La masa de cada muestra antes de la evaporación la llamaremos A_1 .

2.- La parte que se evapora de cada muestra es agua y monómero. La masa de la muestra después de la evaporación la llamaremos A_2 .

3.- La fracción masa de la parte evaporable (agua y monómero) será:

$$\chi_e = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \quad (28)$$

4.- La fracción de agua y el monómero, factible de evaporar se puede expresar como:

$$\chi_e = \frac{\text{masa agua} + \text{masa monómero}}{A_1} = \frac{\text{masa agua}}{A_1} + \frac{\text{masa monómero}}{A_1} \quad (29)$$

Las fracciones masa de agua y monómero son:

$$\chi_{\text{agua}} = \frac{\text{masa agua}}{A_1} \quad (30)$$

$$\chi_{\text{monómero}} = \frac{\text{masa monómero}}{A_1} \quad (31)$$

Por lo tanto, la fracción de la masa evaporable se puede expresar como:

$$\chi_e = \chi_{\text{agua}} + \chi_{\text{monómero}} \quad (32)$$

5.- Si se considera que el agua en el transcurso de la reacción no se evapora (el sistema de reacción cuenta con un condensador), se puede considerar que la

fracción masa del agua al inicio (antes de comenzar la reacción) χ_{agua_o} , es la misma en cada una de las muestras:

$$\chi_{agua} = \chi_{agua_o} \quad (33)$$

Por otra parte, si la masa inicial de reacción es:

$$S_o = masa\ agua_o + masa\ monómero_o + masa\ iniciador_o + masa\ SGST_o \quad (34)$$

Donde la masa de reacción se puede considerar constante durante el tiempo que dura la reacción. Con esta aproximación se puede obtener la fracción masa de agua:

$$\chi_{agua} = \chi_{agua_o} = \frac{masa\ agua_o}{S_o} \quad (35)$$

6.- Con las expresiones anteriores se puede obtener la fracción masa del monómero, si igualamos (29) y (33) y sustituimos (36):

$$\chi_{monómero} = \frac{A_1 - A_2}{A_1} - \frac{masa\ agua_o}{S_o} = \frac{A_1 - A_2}{A_1} - \chi_{agua_o} \quad (36)$$

Para obtener la masa de monómero se necesita:

$$masa\ monómero = \chi_{monómero} S_o \quad (37)$$

El número de moles se obtiene con:

$$número\ de\ moles\ del\ monómero = \frac{masa\ monómero}{masa\ molecular\ monómero} \quad (38)$$

7.- La concentración de monómero se expresa con unidades de molaridad (mol/L). También podemos considerar constante el volumen de la mezcla reaccionante.

3.2.2 Factores que influyen en la rapidez de reacción

De acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.4.2.1, se trazaron gráficos del de sólidos no evaporables (%) de cada muestra contra el tiempo (s) para cada parámetro evaluado (temperatura, concentración iniciador y relación SGST a AE). En la Tabla 11 se muestran las diferentes masas de las muestras antes y después de su evaporación en función de la temperatura. El porcentaje de sólidos no evaporables se obtuvo por la relación de A_2 entre A_1 que se muestra en la ecuación 39.

$$\% \text{ sólidos no evaporables} = \frac{A_2}{A_1} \times 100 \quad (39)$$

Tabla 11. Masas para las muestras antes y después de la evaporación en función de la temperatura. Con relación constante de AE: iniciador (500:1) y SGST:AE (50:50)

Tiempo (s)	T = 60°C			T = 70 °C			T = 80 °C			T = 90 °C		
	A ₁ (g)	A ₂ (g)	% sólidos no evaporables	A ₁ (g)	A ₂ (g)	% sólidos no evaporables	A ₁ (g)	A ₂ (g)	% sólidos no evaporables	A ₁ (g)	A ₂ (g)	% sólidos no evaporables
600	0.409	0.016	3.912	0.381	0.018	4.724	0.401	0.018	4.489	0.808	0.036	4.455
1200	0.419	0.019	4.535	0.358	0.015	4.190	0.332	0.018	5.422	0.936	0.045	4.808
1800	0.408	0.018	4.412	0.463	0.022	4.752	0.553	0.030	5.425	0.702	0.035	4.986
2400	0.476	0.021	4.412	0.477	0.021	4.403	0.418	0.025	5.981	0.960	0.049	5.104
3000	0.696	0.031	4.454	0.684	0.032	4.678	0.488	0.029	5.943	0.728	0.035	4.808
3600	0.570	0.025	4.386	0.678	0.031	4.572	0.490	0.029	5.918	1.117	0.056	5.013
4500	0.687	0.030	4.367	0.978	0.047	4.806	0.617	0.038	6.159	0.905	0.046	5.083
5400	0.729	0.033	4.527	0.727	0.035	4.814	0.353	0.021	5.949	1.038	0.052	5.010
6300	0.771	0.035	4.540	0.619	0.029	4.685	0.441	0.028	6.349	1.013	0.052	5.133
7200	0.713	0.032	4.488	0.893	0.042	4.703	0.478	0.028	5.858	1.227	0.063	5.134
8100	0.814	0.036	4.423	0.979	0.048	4.903	0.477	0.028	5.870	0.933	0.048	5.145
9000	0.751	0.034	4.527	0.900	0.043	4.778	0.568	0.035	6.162	1.070	0.054	5.047

Los resultados de la Tabla 11 se observan en la Figura 27, en donde se muestran las curvas para cada reacción en función de la temperatura. Es importante recordar que todas las reacciones se llevaron a relación constante de monómero a iniciador (500:1) y a relación constante de SGST a monómero (50:50). Como se aprecia en la Figura 27, el porcentaje de sólidos no evaporables permanece casi constante después de los 2000 s: Este puede ser un indicativo de que la reacción a las condiciones antes mencionadas llega a su conversión máxima para cada temperatura aproximadamente después de 30 min de reacción. Por otra parte, es

notorio que los sólidos no evaporables (%) incrementan conforme lo hace la temperatura, a excepción de la reacción a 90°C, ya que en este caso se aprecia una disminución de éstos. Lo anterior se debe a que a los 90°C se está muy cerca de la temperatura de ebullición del agua para la zona donde se realizó el experimento (aprox. 92°C para la Ciudad de México). Esto combinado con la alta volatilidad del acrilato de etilo, se manifiesta en una menor producción de polímero al tener menos control en la volatilidad del monómero. Sin embargo, se conoce que para monómero acrílicos se puede producir el efecto de autoaceleración [38], en el cuál se da un incremento drástico del grado de polimerización debido al crecimiento desmesurado de las cadenas, esto como consecuencia del incremento de la temperatura de reacción; sin embargo, este efecto es frecuente en homopolímeros. En este caso se maneja un polisacárido que con el incremento de temperatura, forma geles en solución acuosa, esto se refleja en un incremento de la viscosidad del medio de reacción, lo cual dificulta la difusión del monómero dentro de las cadenas del polisacárido y trae como consecuencia que el grado de polimerización no se incremente, dando por terminada la reacción en un menor tiempo (Figura 27).

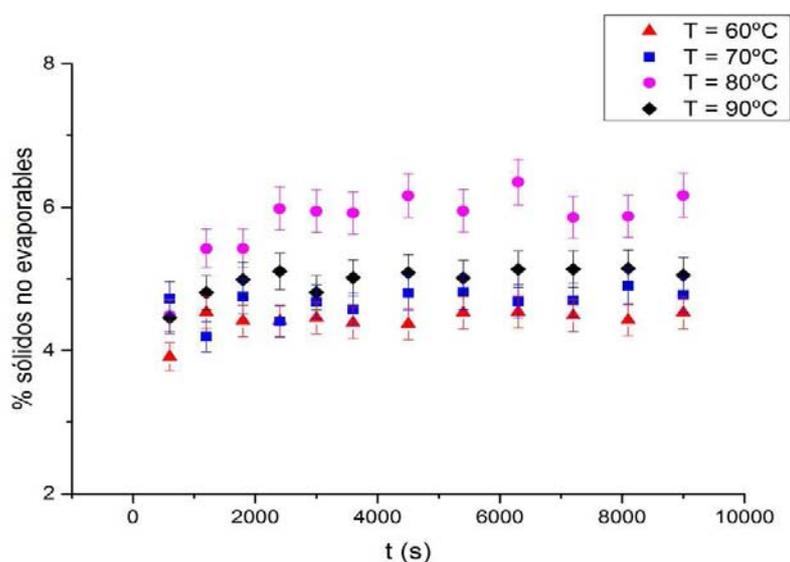


Figura 27. Perfil de sólidos no evaporables en función de la temperatura. Con relación constante de AE: iniciador (500:1) y SGST:AE (50:50)

Hay que señalar, que los sólidos no volátiles (%) está relacionado con la conversión del monómero, sin embargo, no se puede afirmar que al incrementar estos también ocurra un incremento del polisacárido injertado. Lo anterior se debe a que en la reacción se puede producir el copolímero y/o un homopolímero poliacrilato de etilo. Esto se confirmará con estudios de TGA descritos más adelante. Finalmente, para el análisis de la reacción en función de la temperatura, se puede afirmar que a 80°C, se alcanzó la mayor proporción con un tiempo de reacción de 30 min. La siguiente evaluación que se realizó, fue el efecto de la relación de monómero a iniciador en sólidos no volátiles (%) en función de la temperatura. Para ello las reacciones se realizaron a 70°C y relación SGST a AE de 50:50. En la Tabla 12 se muestran los resultados para estas reacciones.

Tabla 12. Masas para las muestras antes y después de la evaporación en función de la concentración de iniciador. Con relación constante SGST:AE (50:50) y temperatura constante de 70°C

Tiempo (s)	500:1			500:2			500:3		
	A1 (g)	A2 (g)	% sólidos no evaporables	A1 (g)	A2 (g)	% sólidos no evaporables	A1 (g)	A2 (g)	% sólidos no evaporables
600	0.381	0.018	4.724	0.522	0.024	4.598	0.330	0.015	4.545
1200	0.358	0.015	4.190	0.417	0.019	4.556	0.301	0.016	5.316
1800	0.463	0.022	4.752	0.561	0.026	4.635	0.277	0.014	5.054
2400	0.477	0.021	4.403	0.623	0.031	4.976	0.383	0.020	5.222
3000	0.684	0.032	4.678	0.765	0.040	5.229	0.402	0.020	4.975
3600	0.678	0.031	4.572	0.674	0.035	5.193	0.298	0.015	5.034
4500	0.978	0.047	4.806	0.848	0.045	5.307	0.418	0.021	5.024
5400	0.727	0.035	4.814	0.840	0.045	5.357	0.513	0.027	5.263
6300	0.619	0.029	4.685	0.642	0.031	4.829	0.452	0.023	5.088
7200	0.893	0.042	4.703	0.811	0.042	5.179	0.503	0.027	5.368
8100	0.979	0.048	4.903	0.922	0.047	5.098	0.482	0.025	5.187
9000	0.900	0.043	4.778	0.752	0.037	4.920	0.520	0.029	5.577
Tiempo (s)	500:5			500:8			500:10		
	A1 (g)	A2 (g)	% sólidos no evaporables	A1 (g)	A2 (g)	% sólidos no evaporables	A1 (g)	A2 (g)	% sólidos no evaporables
600	0.425	0.019	4.471	0.724	0.031	4.282	0.605	0.027	4.463
1200	0.573	0.027	4.712	0.940	0.045	4.787	0.616	0.029	4.708
1800	0.650	0.031	4.769	0.791	0.041	5.183	0.636	0.033	5.189
2400	0.679	0.037	5.449	0.879	0.046	5.233	0.793	0.046	5.801
3000	0.758	0.042	5.541	0.757	0.039	5.152	0.806	0.048	5.955
3600	0.823	0.046	5.589	1.303	0.069	5.295	0.842	0.051	6.057
4500	1.033	0.057	5.518	0.903	0.049	5.426	0.795	0.048	6.038
5400	0.764	0.043	5.628	0.789	0.044	5.577	0.957	0.059	6.165
6300	0.651	0.038	5.837	1.052	0.058	5.513	0.866	0.053	6.120
7200	0.791	0.046	5.815	1.190	0.066	5.546	0.976	0.060	6.148
8100	0.735	0.043	5.850	1.138	0.063	5.536	0.985	0.060	6.091
9000	1.119	0.066	5.898	1.021	0.057	5.583	1.008	0.062	6.151

En la Figura 28, se muestran las curvas correspondientes para cada relación monómero iniciador del porcentaje de los sólidos no evaporables en función de la temperatura.

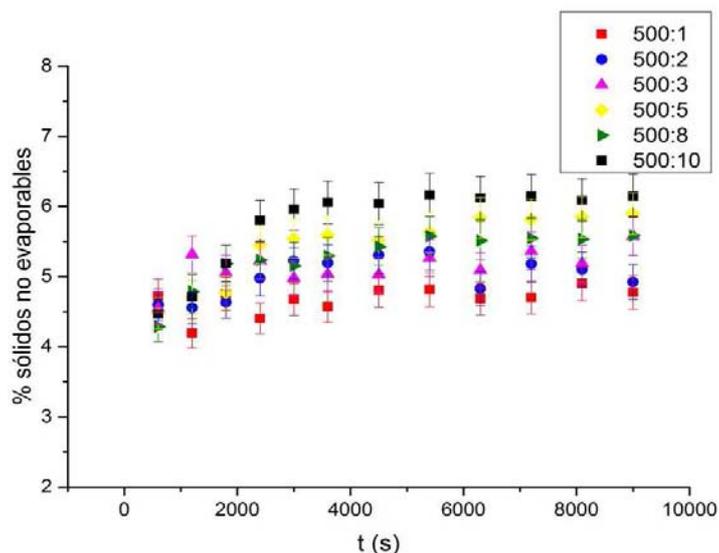


Figura 28. Perfil de sólidos no evaporables en función de la concentración de iniciador. Con relación constante SGST:AE (50:50) y 70°C

Como se observa (Figura 28), la relación en masa con mejores resultados fue la de 500:10. En este estudio la concentración de iniciador es directamente proporcional a los sólidos no evaporables. Lo anterior se debe a que conforme se incrementa la concentración de iniciador en reacciones por radicales libres hay una mayor probabilidad de generar sitios activos y como consecuencia, una mayor producción de polímero, aunque puede haber un menor peso molecular. Cabe mencionar que ya no se evaluaron mayores concentraciones de iniciador a la de 500:10, debido a que a pesar de que parecía mejorar la polimerización del injerto, no se pudo corroborar con una medida a la par del peso molecular. También hay que señalar que el incremento de la concentración de iniciador no necesariamente mejorará la cantidad de polisacárido injertado, ya que lo que se cuantificó fueron los sólidos no evaporables que incluyen el injerto y los SGST que aún no reaccionan. Finalmente, se observa en las curvas mencionadas que el tiempo de

reacción para que el porcentaje de sólidos permanezca constante es aproximadamente de 50 min.

El último parámetro que se evaluó fue la relación en masa de SGST respecto a AE. Para esto, las reacciones se llevaron a cabo a temperatura constante de 80°C y relación constante de monómero a iniciador de 500:10 (condiciones en las que se obtuvieron mayor porcentaje de sólidos no volátiles en los estudios anteriores). Los resultados para esta evaluación se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Masas para las muestras antes y después de la evaporación en función de la relación SGST:AE. Con relación constante AE: iniciador (500:10) y temperatura constante de 80°C

Tiempo (s)	70:30			50:50			30:70		
	A ₁ (g)	A ₂ (g)	% sólidos no evaporable	A ₁ (g)	A ₂ (g)	% sólidos no evaporable	A ₁ (g)	A ₂ (g)	% sólidos no evaporable
600	1.408	0.054	3.835	0.878	0.047	5.353	1.139	0.098	8.604
1200	1.191	0.057	4.786	1.105	0.073	6.606	1.341	0.123	9.172
1800	1.617	0.080	4.947	1.457	0.100	6.863	0.980	0.090	9.184
2400	1.403	0.070	4.989	0.857	0.059	6.884	1.157	0.106	9.162
3000	1.068	0.053	4.963	0.863	0.061	7.068	1.165	0.107	9.185
3600	1.585	0.079	4.984	1.298	0.090	6.934	1.168	0.108	9.247
4500	1.343	0.069	5.138	0.942	0.065	6.900	1.380	0.128	9.275
5400	1.196	0.062	5.184	1.498	0.104	6.943	1.108	0.101	9.116
6300	1.564	0.080	5.115	1.123	0.078	6.946	1.144	0.107	9.353
7200	1.197	0.061	5.096	1.133	0.078	6.884	1.090	0.102	9.358
8100	1.376	0.070	5.087	0.930	0.065	6.989	0.959	0.090	9.385
9000	1.952	0.100	5.123	0.950	0.066	6.947	1.131	0.105	9.284

En la Figura 29 se aprecian las curvas de porcentaje de sólidos no volátiles en función del tiempo y que corresponden a las tres concentraciones SGST a AE que se estudiaron (70:30, 50:50 y 30:70). Y se observa que conforme se incrementa la proporción de monómero, el porcentaje de sólidos no volátiles también lo hace. Lo anterior se puede explicar en términos de los sitios activos, ya que un incremento en la concentración del monómero también generará una mayor cantidad de sitios activos, los cuales influirán en una mayor producción de polímero. Por otra parte, la reducción de los SGST deberá influir en una reducción en la viscosidad del medio reaccionante, lo cual facilitará la difusión del monómero y teóricamente debería reflejarse en un incremento en el grado de polimerización. Por otra parte,

es importante resaltar que en los tres casos estudiados, el porcentaje de sólidos no volátiles permanece constante después de 30 minutos de reacción (1800 s).

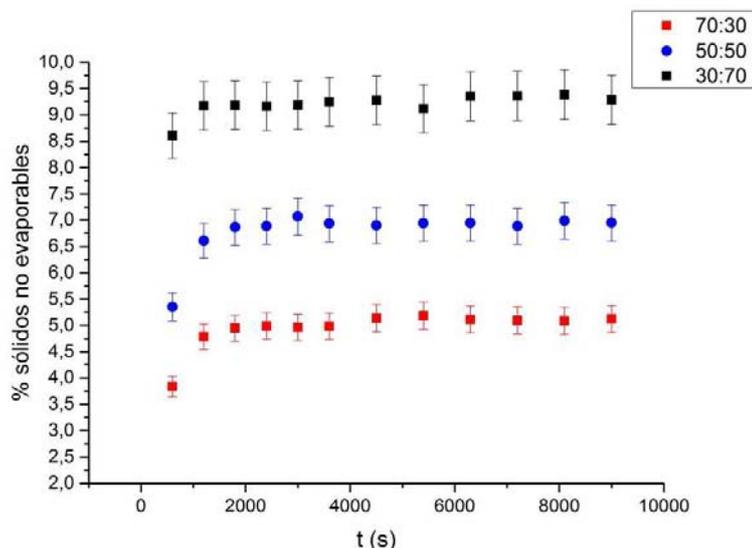


Figura 29. Perfil de sólidos no evaporables en función de la relación SGST: AE. Con relación constante AE: iniciador (500:10) y temperatura constante de 80°C

3.2.3 Aplicación del modelo de la concentración del monómero en función del tiempo

Con base en estudios previos [6], la descomposición térmica del iniciador se puede considerar de primer orden. Por otra parte, la constante de descomposición (K_d) para el persulfato de amonio que se encontró [31] reporta un valor de $1.71 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 60°C en un medio no acuoso, lo cual implicaría un tiempo de vida media de 7 min aproximadamente. Sin embargo, como se muestra en los resultados anteriores, el tiempo mínimo de reacción que se requiere para alcanzar una concentración constante de sólidos no evaporables es de 30 minutos, por lo que la constante antes mencionada, no es un parámetro adecuado para la descripción de esta reacción.

Debido a lo anterior, se decidió describir la constante de descomposición del iniciador, el tiempo de vida media así como la relación entre las constantes de propagación y terminación en función de la temperatura, de la relación monómero: iniciador y de la relación SGST:AE. Con los datos de las masas antes y después de evaporar las muestras de cada reacción en función del tiempo, se determinó la concentración del monómero en el medio de reacción y construyeron las curvas experimentales del factor A en función de la temperatura (ver sección 3.2.1.2 y ecuación 25). En el Apéndice 1 se muestran las curvas teóricas de A vs tiempo, así como los ajustes del modelo descrito por la ecuación 24. En la Tabla 14 se muestran los resultados de la aplicación del modelo antes mencionado. Cabe mencionar que los valores de n y C se obtuvieron del ajuste a cada gráfico del apéndice 1. El valor de k_d se encontró al despejar en la ecuación 27. La relación entre k_p y k_t se obtuvo de la ecuación 26. Finalmente el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) se encontró con el modelo para una cinética de primero orden [38, 54].

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_d} \quad (40)$$

Tabla 14. Resultados de la aplicación del modelo de la ecuación 24.

Temperatura (oC)	AE:Iniciador	SGST:AE	Iniciador (g)	Iniciador (mol)	n	C	k_d (s ⁻¹)	$\frac{k_p^2 * f}{k_t}$ (L*s ⁻¹ *mol ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$t_{1/2}$ (min)
60	500:1	50:50	0.01	0.000043821	2.45E-04	0.06365	4.89E-04	0.011	1416.96	23.62
70	500:1	50:50	0.01	0.000043821	3.18E-04	0.13374	6.36E-04	0.065	1089.82	18.16
80	500:1	50:50	0.01	0.000043821	5.97E-04	0.54817	1.19E-03	2.047	580.35	9.67
90	500:1	50:50	0.01	0.000043821	7.11E-04	0.20643	1.42E-03	0.346	487.18	8.12
70	500:1	50:50	0.01	0.000043821	3.18E-04	0.13374	6.36E-04	0.065	1089.82	18.16
70	500:2	50:50	0.02	0.000087642	5.98E-04	0.21908	1.20E-03	0.164	579.60	9.66
70	500:3	50:50	0.03	0.000131464	1.06E-03	0.23907	2.12E-03	0.230	326.96	5.45
70	500:5	50:50	0.05	0.000219106	2.63E-04	0.50763	5.26E-04	0.155	1318.51	21.98
70	500:8	50:50	0.08	0.000350570	3.98E-04	0.3463	7.95E-04	0.068	871.77	14.53
70	500:10	50:50	0.10	0.000438212	3.64E-04	0.58912	7.27E-04	0.144	953.00	15.88
80	500:10	70:30	0.06	0.000262927	5.46E-04	0.46257	1.09E-03	0.222	635.26	10.59
80	500:10	50:50	0.10	0.000438212	1.05E-03	0.93791	2.10E-03	1.054	330.07	5.50
80	500:10	30:70	0.14	0.000613497	2.84E-03	0.75696	5.68E-03	1.326	122.03	2.03

En las Figuras 30, 31 y 32 se observa la variación de la constante de descomposición del iniciador (k_d) en función de la temperatura (Figura 30), de la relación monómero a iniciador (Figura 31) y de la relación SGST a AE (Figura 32). Como se aprecia en la Figura 30, k_d incrementa conforme aumenta la temperatura. Sin embargo, para el caso de la Figura 31, no se muestra una tendencia clara con los resultados, esto probablemente se deba a las condiciones de la experimentación o a la naturaleza propia del polisacárido, ya que en una cinética de primer orden la constante de descomposición del iniciador no cambia con la concentración inicial de iniciador [38]. Lo anterior es más evidente para las proporciones 500:5, 500:8 y 500:10, la razón más factible para esto quizá se deba a la dispersión de los datos experimentales para estas tres reacciones, sin embargo, también puede ser producto de la naturaleza de la reacción, ya que al incrementar la concentración de iniciador, hay una generación más rápida de polímero, el cual eleva súbitamente la viscosidad y en consecuencia dificulta el calentamiento homogéneo. Esto indicaría la presencia de un máximo en k_d ubicado en la proporción 500:3 de la Figura 31. Finalmente, k_d crece conforme disminuye la proporción de SGST, de acuerdo a la Figura 32. Lo anterior tampoco debería de ocurrir ya que para una cinética de primer orden, k_d no depende de la concentración de monómero [38], quizá esto se deba a la disminución de la viscosidad al reducir la concentración de SGST.

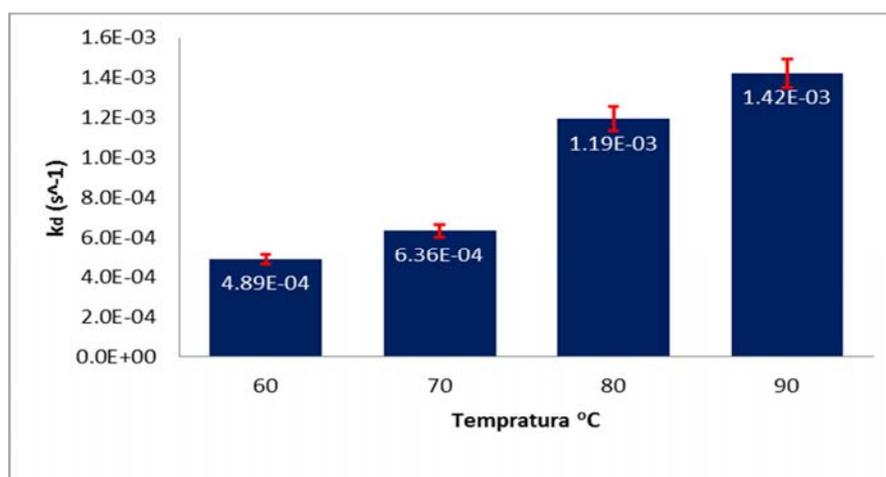


Figura 30. Constante de descomposición en función de la temperatura

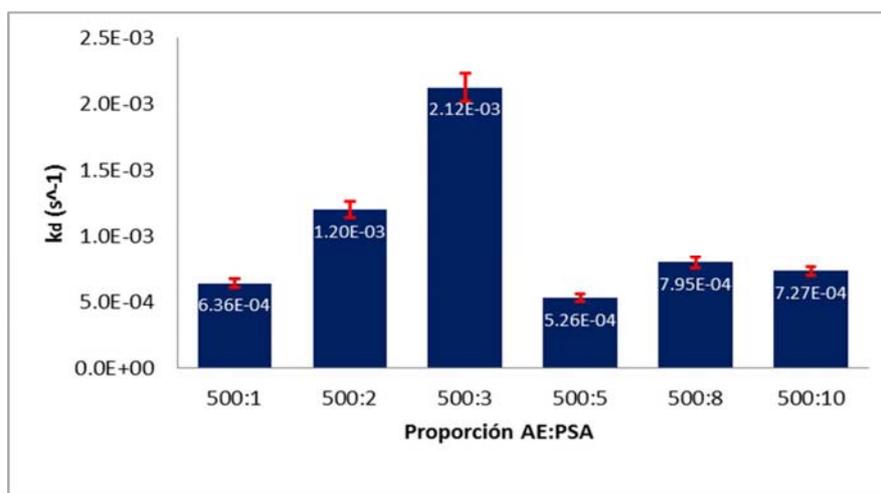


Figura 31. Constante de descomposición en función de la proporción monómero a persulfato de amonio (AE:PSA)

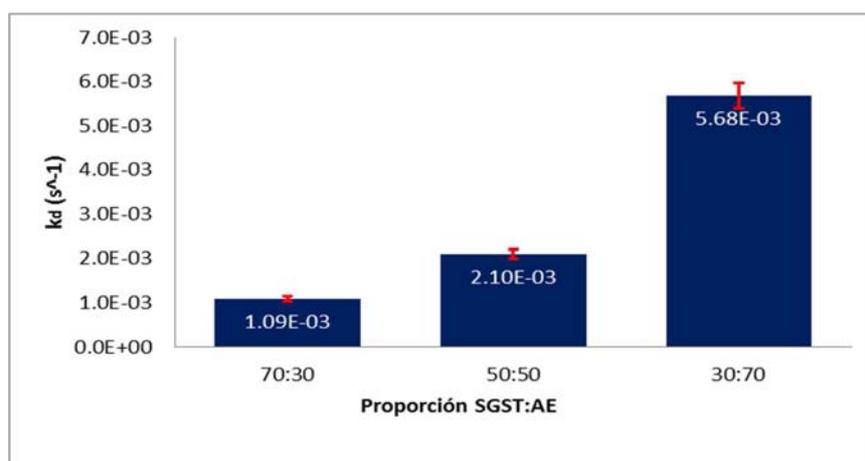


Figura 32. Constante de descomposición en función de la proporción de SGST y AE

Respecto a las Figuras 33, 34 y 35, se presentó la variación del tiempo de vida media del iniciador. En el caso de la evaluación de la temperatura, es claro notar que la descomposición del iniciador mejora notablemente al incrementar la temperatura de la reacción. Cabe señalar que el tiempo de vida media para la reacción a 60°C fue de 24 min aproximadamente, lo cual presentó una gran diferencia con respecto al valor calculado a través del dato teórico de k_d (7 minutos). Para la Figura 34, se repite el comportamiento descrito en la Figura 31. En este caso el tiempo de vida media disminuyó y alcanzó un mínimo con la

relación 500:3. Finalmente, en la Figura 35 se observó que el tiempo de vida media del iniciador disminuyó notablemente conforme disminuyen los SGST y aumenta la concentración de monómero.

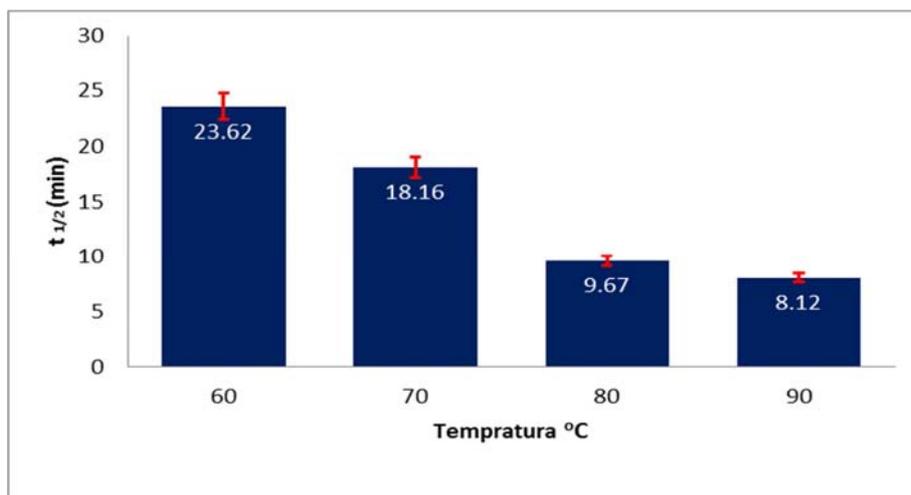


Figura 33. Tiempo de vida media en función de la temperatura

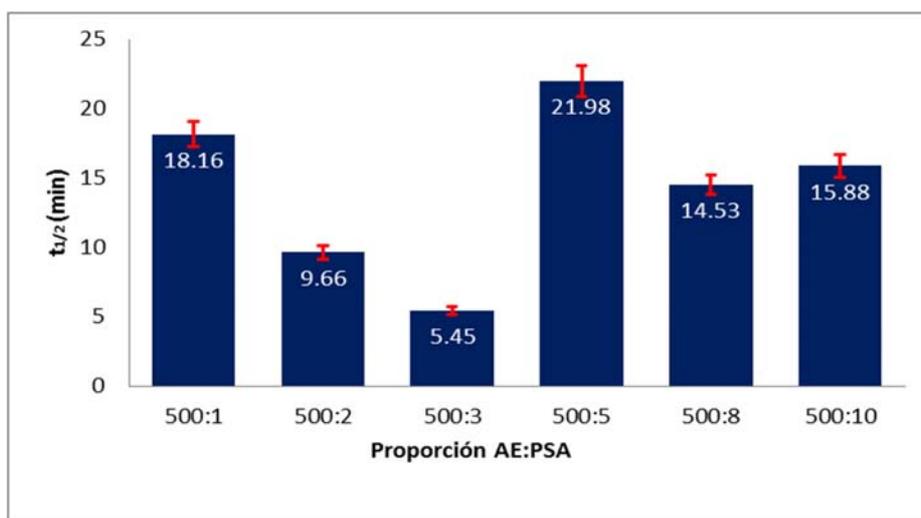


Figura 34. Tiempo de vida media en función de la proporción monómero a persulfato de amonio (AE:PSA)

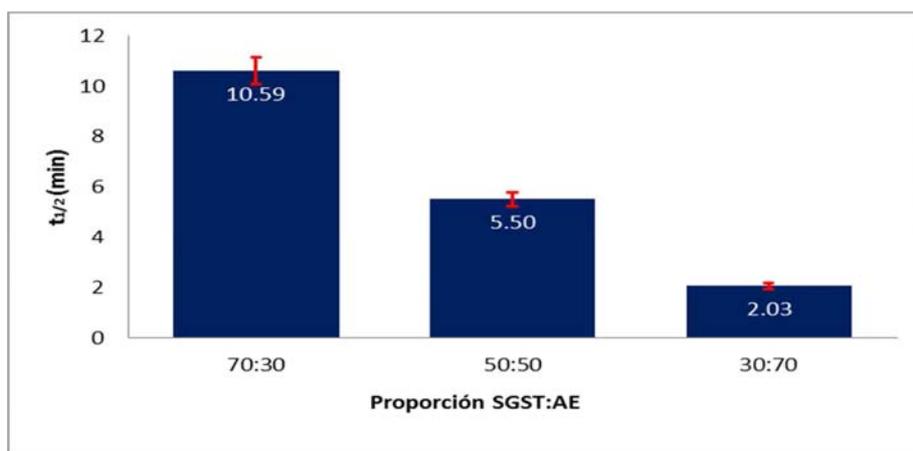


Figura 35. Tiempo de vida media en función de la proporción de SGST y AE

Las Figuras 36, 37 y 38 muestran la evaluación de la constante $k_p^2 f / k_t$, donde k_p es la constante de propagación y k_t la constante de terminación, por otra parte, f es un factor relacionado con la eficiencia del iniciador y que debe ser menor a uno [38]. De acuerdo a los resultados, la relación de constantes no muestra una tendencia clara con respecto a la temperatura (Figura 36) y con respecto a la concentración inicial de iniciador (Figura 37). Finalmente en la Figura 38, se aprecia que conforme incrementa la concentración de monómero la relación de constantes aumenta.

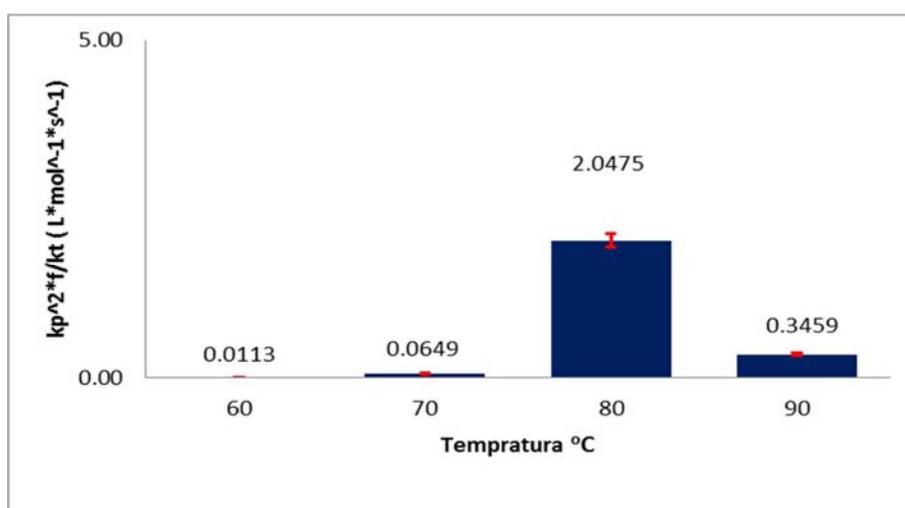


Figura 36. Relación de constantes k_p y k_t en función de la temperatura

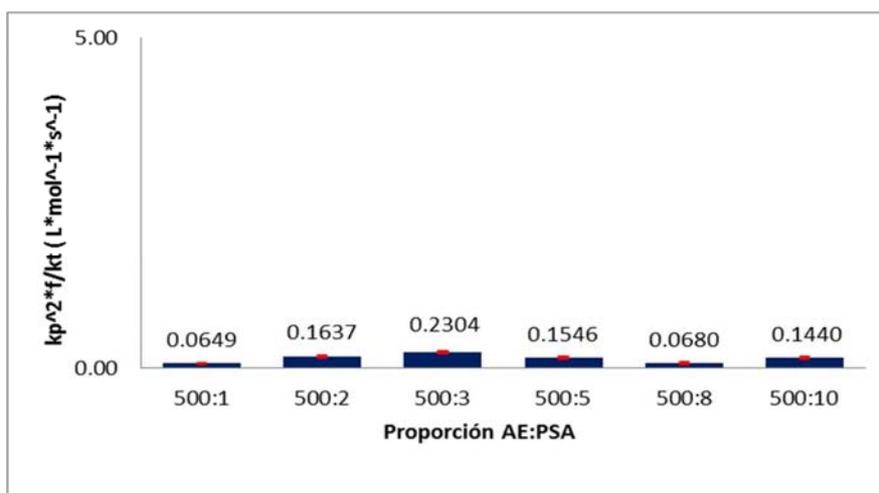


Figura 37. Relación de constantes k_p y k_t en función de la proporción monómero a persulfato de amonio (AE:PSA)

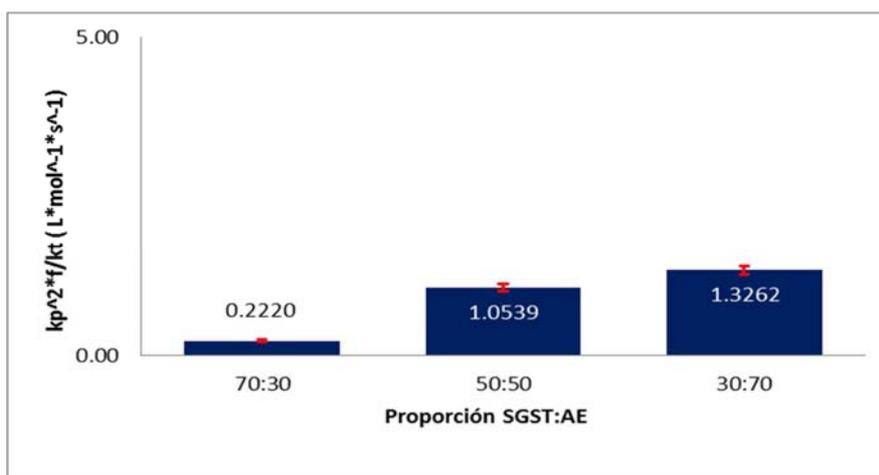


Figura 38. Relación de constantes k_p y k_t en función de la proporción de SGST y AE

De acuerdo a los resultados anteriores se confirma que k_d aumenta conforme incrementa la temperatura. Por otra parte, la influencia de la concentración del indicador sobre k_d no es clara, y de acuerdo a una cinética de primer orden ésta no debería de verse afectada. El mismo fenómeno ocurre con respecto a la concentración de monómero. Finalmente, el comportamiento sobre la relación de constantes k_p y k_t no es claro tampoco. Una probable explicación a estos resultados puede encontrarse en la presencia de fenómenos difusivos que estén ocurriendo,

además de que es necesario un mejor control de las condiciones de reacción y de la toma de muestras.

3.3 EVALUACIÓN DE PÉRDIDA DE MASA POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Para poder comparar los resultados de análisis termogravimétrico de las diferentes reacciones y poder identificar los diferentes componentes, se determinaron los TGA y DTGA de los SGST retenido 140 (Figura 39) y del poliacrilato de etilo (Figura 40). En el caso de los SGST se apreció que antes de los 200°C presenta dos escalones, el primero corresponde al agua que ha adsorbido la muestra, el segundo escalón se debió a la presencia de otro componente se los SGST diferente al polisacárido; el tercer escalón señaló al xiloglucano que es el componente con mayor proporción en la los sólidos de la semilla de tamarindo. Con respecto al termograma del poliacrilato de etilo, se observa que su degradación comenzó después de los 300°C y continuó por arriba de los 400°C.

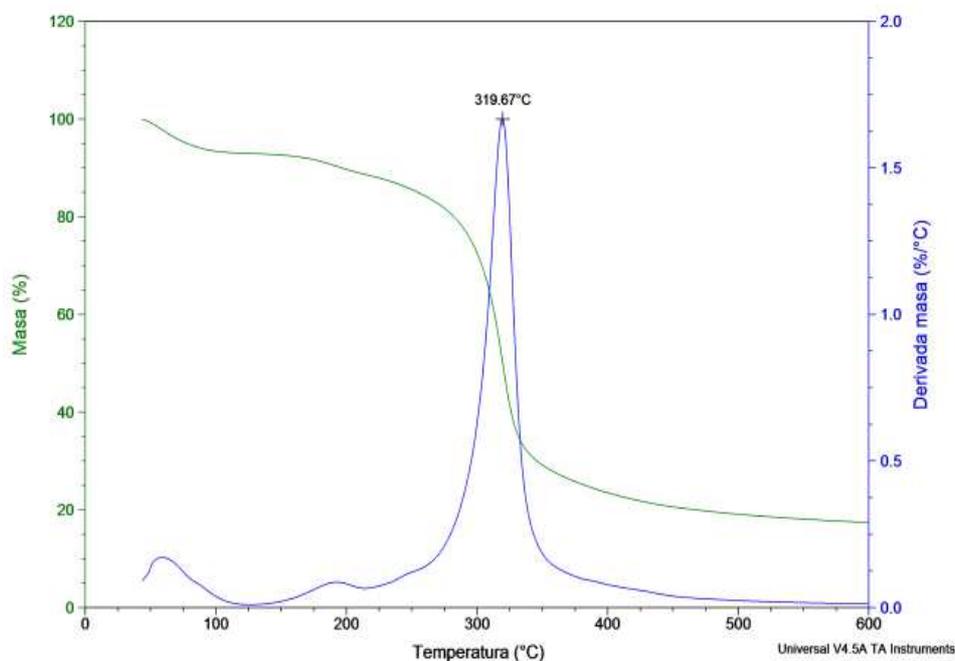


Figura 39. Termograma SGST

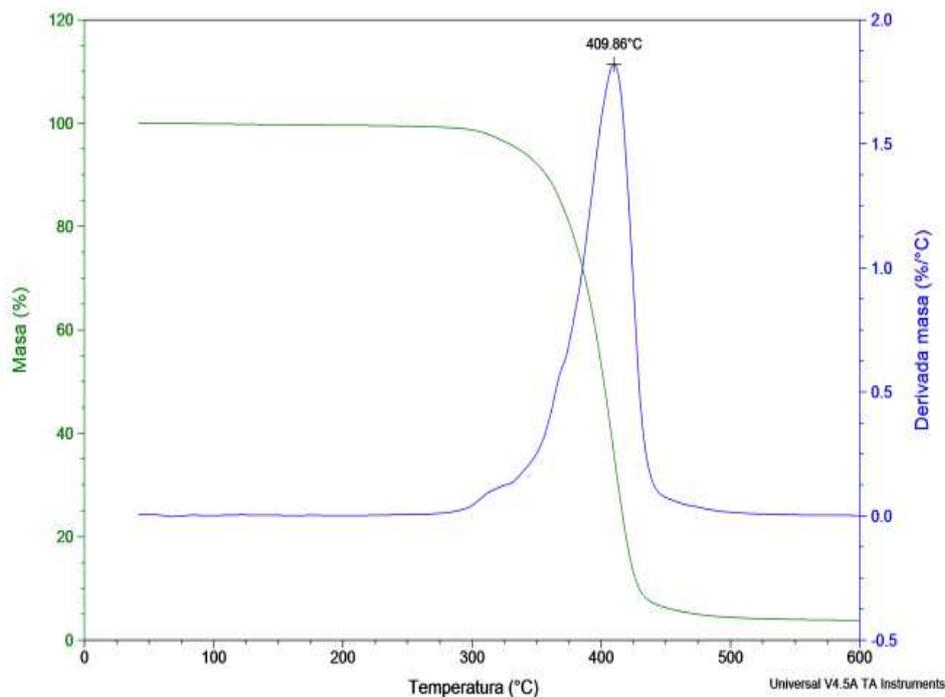


Figura 40. Termograma Poli(acrilato de etilo)

Una vez determinados los termogramas para SGST y poliacrilato de etilo, estos se compararon con los termogramas de cada reacción. A continuación se hace un análisis de los resultados a partir de la temperatura de reacción, concentración de iniciador y relación SGST a AE.

3.3.1 Efecto de la temperatura

Cabe recordar que en la evaluación de la temperatura, las reacciones se llevaron a cabo a proporción constante monómero a iniciador (500:1) y SGST a AE (50:50). En la Figura 41 se muestran los termogramas de SGST retenido 140 (ST 140 en rojo) y poliacrilato de etilo (PEA en azul), además de los termogramas de las muestras de reacción a los 10 min para cada temperatura que se evaluó. En esta figura, se aprecia que a este tiempo de reacción, las curvas se asemejan más a la de ST 140 antes de los 300°C, sin embargo después de los 400°C las curvas

presenta un segundo escalón, el cual indica la presencia de poliacrilato de etilo (homopolímero). En el caso de la Figura 42, se aprecian los termogramas para las mismas reacciones de la Figura 41 pero a un tiempo de 150 minutos, es claro ver que la curvas se han desplazado en dirección del PEA, y que se ha formado un tercer escalón entre las curvas de ST 140 y PEA (300 y 400°C). Este tercer escalón debe corresponder a la presencia del polímero injertado (Los TGA y DTGA para las reacciones de manera individual se muestran en el Apéndice 2).

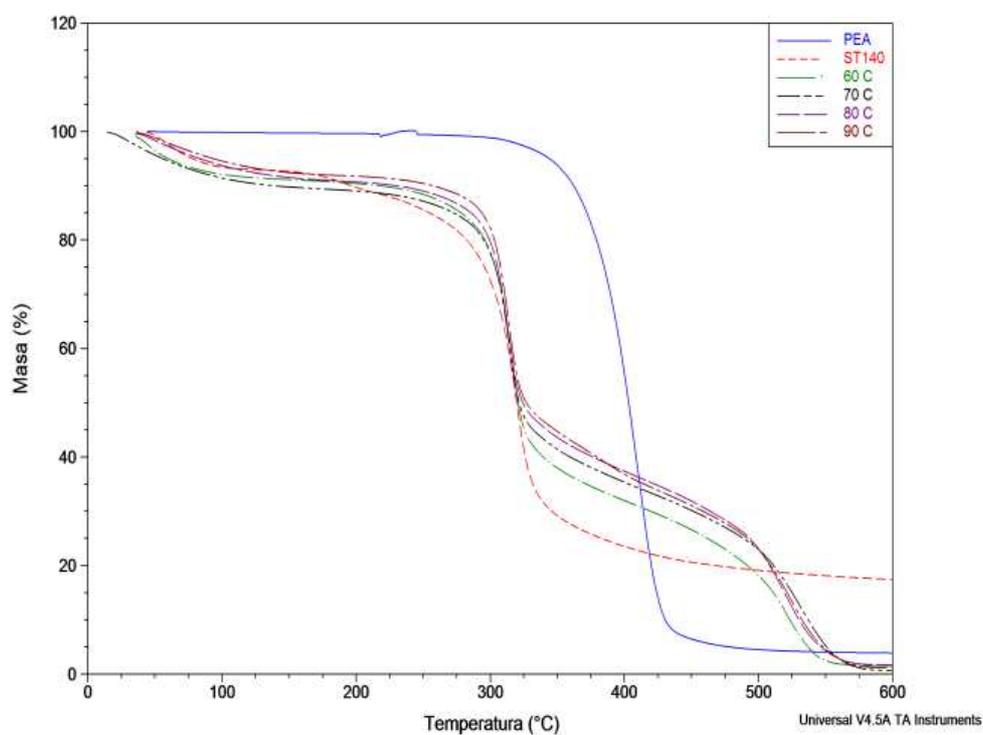


Figura 41. Termogramas en función de la temperatura a los 10 minutos de reacción

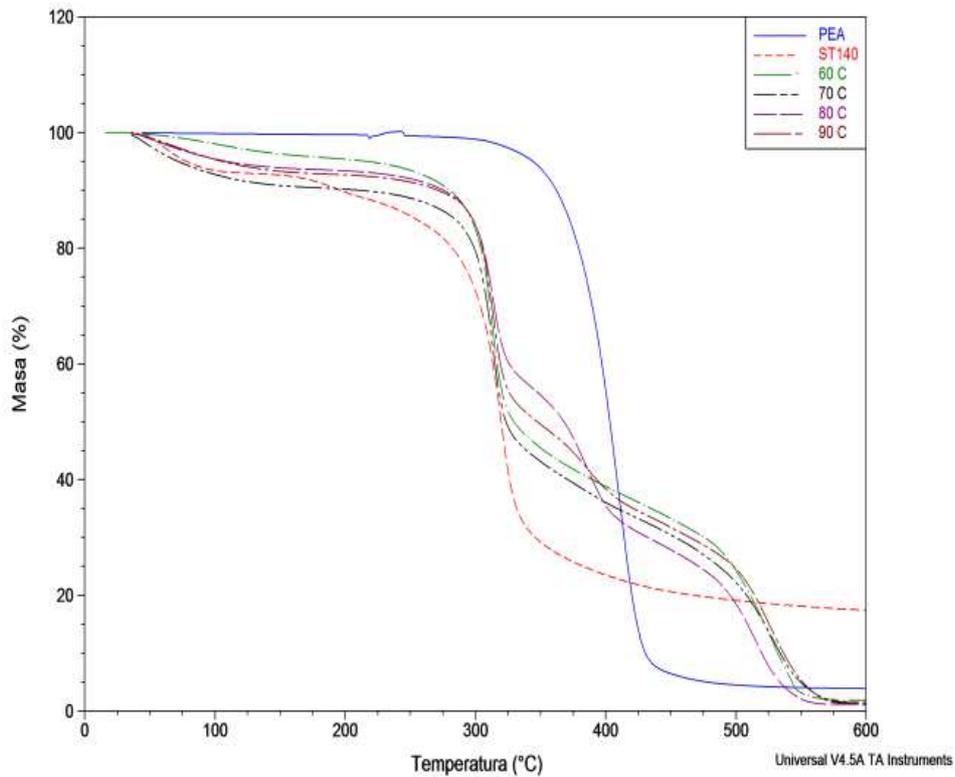


Figura 42. Termogramas en función de la temperatura a los 150 minutos de reacción

Cabe señalar que para un estudio más detallado, se analizaron los porcentajes en masa y los intervalos de temperatura a los cuales se presentaron para cada muestra de reacción en ambos tiempos (10 y 150 minutos de reacción). Las curvas se pueden observar en el apéndice 2, sin embargo, en la Tabla 15, se presenta una síntesis de los resultados obtenidos.

Tabla 15. Resultados termogramas para reacciones en función de la temperatura

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Agua		SGST		Injerto		Homopolimero	
		% masa	Intervalo de Temp. C	% masa	Intervalo de Temp. C	% masa	Intervalo de Temp. C	% masa	Intervalo de Temp. C
60	10	8.687	36-145	59.779	145-394	0.000		31.534	394-
	150	4.090	36-162	59.714	162-412	0.000		36.195	412-
70	10	10.571	36-182	55.729	182-413	0.000		33.700	413-
	150	9.534	36-185	47.538	185-347	9.921	347-418	33.008	418-
80	10	9.140	36-190	55.223	190-406	0.000		35.637	406-
	150	6.408	36-178	38.044	178-342	26.540	342-434	29.009	434-
90	10	8.106	36-186	49.689	186-360	8.822	360-422	33.383	422-
	150	7.208	36-182	44.728	182-354	15.132	354-432	32.931	432-

Con los datos anteriores, los porcentajes en masa de cada TGA se normalizaron y con ellos se logró determinar: la fracción masa del injerto (X_i), la fracción masa del homopolímero (X_h), la fracción masa de SGST (X_{SGST}), la masa de injerto (m_i), la masa de homopolímero (m_h), la masa de SGST (m_{SGST}), el injerto (% injerto) y la eficiencia (% eficiencia). A continuación se describe el proceso por el cual se obtuvieron estos datos:

1.- Las fracciones en masa se obtuvieron por [29]:

$$\%injerto TM = (\% SNE) \left(\frac{\% injerto TGA}{100} \right) \quad (41)$$

$$\%homopolimero TM = (\% SNE) \left(\frac{\% homopolimero TGA}{100} \right) \quad (42)$$

$$\%SGST TM = (\% SNE) \left(\frac{\% SGST TGA}{100} \right) \quad (43)$$

Donde el % injerto TM, % homopolímero TM y % SGST TM son el porcentaje en masa del injerto, homopolímero o SGST con respecto a la masa total de reacción. % SNE es el porcentaje de sólidos no evaporables.

$$X_i = \frac{\%injerto TM}{100} \quad (44)$$

$$X_h = \frac{\%homopolimero TM}{100} \quad (45)$$

$$X_{SGST} = \frac{\%SGST TM}{100} \quad (46)$$

2.- Determinar las masas de injerto, homopolímero y SGST en el medio de reacción. Para esto consideramos que la masa del medio de reacción (S) es constante.

$$m_i = (X_i)S \quad (47)$$

$$m_h = (X_h)S \quad (48)$$

$$m_{SGST} = (X_{SGST})S \quad (49)$$

3.- Determinar del % de injerto con respecto a la cantidad inicial de SGST para cada reacción

$$\%injerto = \frac{m_i}{masa\ inicial\ SGST} \quad (50)$$

4.- Determinar el % eficiencia del injerto

$$\%Eficiencia = \frac{m_i}{m_i + m_h} \quad (51)$$

En la Tabla 16 se muestran los resultados del procedimiento antes descrito para las reacciones en donde se evaluó el efecto de la temperatura.

Tabla 16. Cantidad de injerto obtenido para reacciones en donde se evaluó el efecto de la temperatura.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	% SNE	X _i	X _h	X _{SGST}	m _i (g)	m _h (g)	m _{SGST} (g)	%injerto	% Eficiencia
60	10	3.912	0.000	0.012	0.023	0.000	1.438	2.727	0.000	0.000
	150	4.527	0.000	0.016	0.027	0.000	1.911	3.152	0.000	0.000
70	10	4.724	0.000	0.016	0.026	0.000	1.857	3.070	0.000	0.000
	150	4.778	0.005	0.016	0.023	0.553	1.839	2.648	11.054	23.110
80	10	4.489	0.000	0.016	0.025	0.000	1.865	2.891	0.000	0.000
	150	6.162	0.016	0.018	0.023	1.907	2.084	2.734	38.140	47.778
90	10	4.455	0.004	0.015	0.022	0.458	1.734	2.582	9.167	20.904
	150	5.047	0.008	0.017	0.023	0.891	1.938	2.632	17.811	31.485

En la Tabla 16 se muestra que la temperatura que favorece el injerto es a 80°C. Ese resultado confirma el obtenido en la sección 3.2.2, en donde a 80°C se obtuvo un mayor porcentaje de sólidos no volátiles; sin embargo, también es interesante notar que a pesar de que a 90°C el porcentaje de sólidos no volátiles disminuyó

considerablemente respecto a la reacción a 80°C, se obtuvo una cantidad muy superior de injerto con respecto a los 70 y 60°C. Debido a esto, se puede afirmar que el incremento de la temperatura también favorece la cantidad de injerto obtenido y que existe un valor máximo de temperatura para que ocurra esto, ya que la viscosidad de la solución comienza a reducir la cantidad de injerto obtenido. El incremento de la viscosidad se debe a la tendencia del xiloglucano a formar geles a la temperatura de ebullición del agua [36].

3.3.2 Efecto de la concentración de iniciador

La evaluación de la concentración del iniciador, obtenida a 70°C y relación constante de SGST a AE (50:50) se observa en la Figura 43, en la que se muestran los termogramas de las reacciones que se efectuaron con la variación en la concentración de iniciador, comparadas con los termogramas de ST 140 y PEA después de 10 min de reacción y se observa que los termogramas de las reacciones muestran un comportamiento similar al de los SGST. Sin embargo, también se aprecia la formación de homopolímero y la nula presencia de injerto. En la Figura 44 se aprecian las curvas de las mismas reacciones de la Figura 43, pero a un tiempo de 150 min de reacción. En este caso, se repite el comportamiento descrito en la evaluación del efecto de la temperatura, en donde las curvas se desplazan en dirección del PEA, además de que se da la formación de un escalón intermedio entre 300 y 400°C, el cual indica la presencia del injerto.

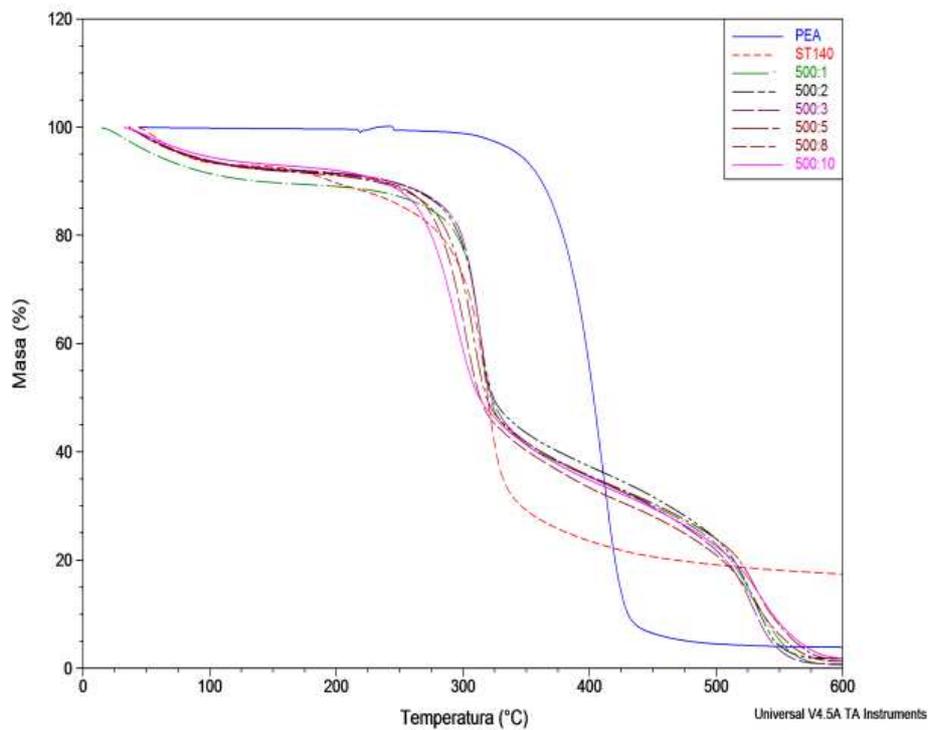


Figura 43. Termogramas en función de la concentración de iniciador a los 10 minutos de reacción

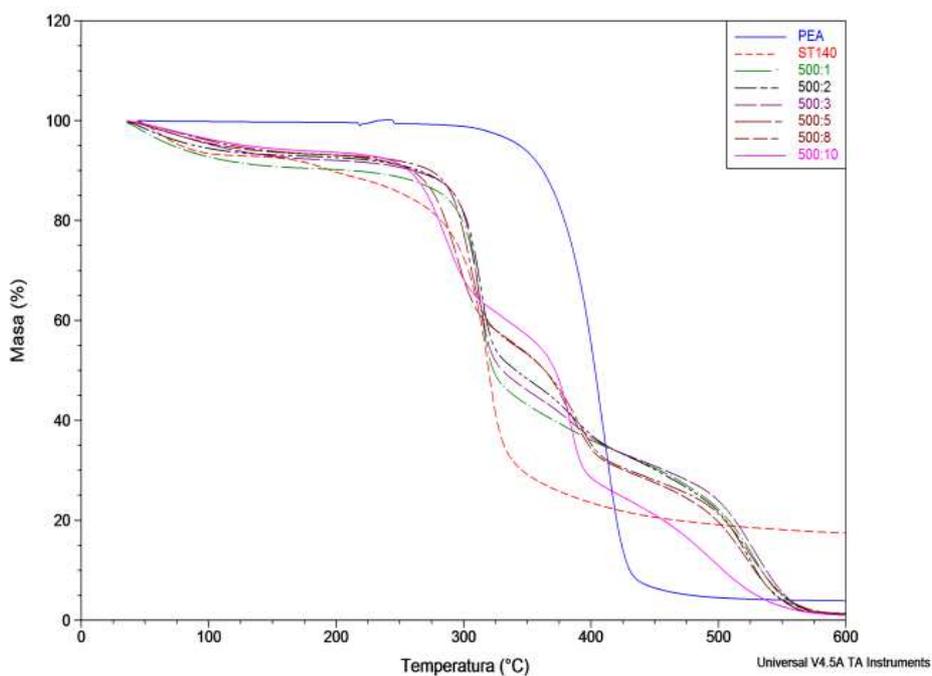


Figura 44. Termogramas en función de la concentración de iniciador a los 150 minutos de reacción

Un análisis a mayor detalle de los termogramas se presenta en el Apéndice 2, sin embargo, en la Tabla 17 se presenta un resumen de los resultados de estos gráficos.

Tabla 17. Resultados termogramas para reacciones en función de la cantidad de iniciador (Relaciones AE:PSA de 500:1, 500:2, 500:3, 500:5, 500:8 y 500:10)

AE:PSA	Tiempo (min)	Agua		SGST		Injerto		Homopolímero	
		% masa	Intervalo de Temp. C	% masa	Intervalo de Temp. C	% masa	Intervalo de Temp. C	% masa	Intervalo de Temp. C
500:1	10	10.571	36-182	55.729	182-413	0.000		33.700	413-
	150	9.534	36-185	47.538	185-347	9.921	347-418	33.008	418-
500:2	10	7.834	36-164	56.921	164-409	0.000		35.244	429-
	150	6.949	36-170	45.538	170-351	15.582	351-429	31.931	429-
500:3	10	8.229	36-168	58.368	168-412	0.000		33.403	412-
	150	7.764	36-185	47.155	185-352	13.168	352-432	31.913	432-
500:5	10	8.033	36-159	58.616	159-411	0.000		33.351	411-
	150	6.870	36-191	38.402	191-339	26.808	339-443	27.920	443-
500:8	10	8.147	36-161	54.331	161-363	7.458	363-422	30.064	422-
	150	6.767	36-183	36.407	183-328	28.387	328-432	28.438	432-
500:10	10	7.167	36-156	58.500	156-392	0.000		34.333	392-
	150	6.017	36-178	31.951	178-321	37.696	321-421	24.335	421-

En la Tabla 18, se muestran los resultados del procedimiento descrito en la sección 3.3.1 para la obtención de porcentaje de injerto y eficiencia de las reacciones en función de la concentración de iniciador.

Tabla 18. Cantidad de injerto obtenido para reacciones en donde se evaluó el efecto de la cantidad de iniciador.

AE:PSA	Tiempo (min)	% SNE	X _i	X _h	X _{SGST}	m _i (g)	m _h (g)	m _{SGST} (g)	%injerto	% Eficiencia
500:1	10	4.724	0.000	0.016	0.026	0.000	1.857	3.070	0.000	0.000
	150	4.778	0.005	0.016	0.023	0.553	1.839	2.648	11.054	23.110
500:2	10	4.598	0.000	0.016	0.026	0.000	1.890	3.052	0.000	0.000
	150	4.920	0.008	0.016	0.022	0.894	1.832	2.613	17.882	32.795
500:3	10	4.545	0.000	0.015	0.027	0.000	1.771	3.094	0.000	0.000
	150	5.577	0.007	0.018	0.026	0.856	2.076	3.067	17.130	29.210
500:5	10	4.471	0.000	0.015	0.026	0.000	1.739	3.057	0.000	0.000
	150	5.898	0.016	0.016	0.023	1.844	1.921	2.642	36.889	48.984
500:8	10	4.282	0.003	0.013	0.023	0.373	1.502	2.714	7.452	19.877
	150	5.583	0.016	0.016	0.020	1.849	1.852	2.372	36.983	49.955
500:10	10	4.463	0.000	0.015	0.026	0.000	1.788	3.047	0.000	0.000
	150	6.151	0.023	0.015	0.020	2.706	1.747	2.293	54.117	60.770

SNE = Sólidos no evaporables

De nueva cuenta se pudo apreciar que para la proporción 500:10 se cuenta con la mayor concentración de injerto y eficiencia. Estos resultados confirman los obtenidos anteriormente en la evaluación de sólidos no volátiles, en donde la reacción que presentó mayor proporción de éstos fue la que correspondió a la proporción 500:10 (monómero a iniciador). Con estos valores es posible afirmar

que al incrementar la concentración de iniciador en la reacción, también se da un incremento en el porcentaje de injerto y en la eficiencia con respecto a las concentraciones evaluadas. Lo anterior se puede explicar debido a que el aumento de los sitios activos está relacionado con el aumento de la concentración de iniciador.

3.3.3 Efecto Relación SGST:AE

Finalmente se presenta a continuación los resultados de la evaluación con respecto a la relación SGST a AE. Es importante recordar que estas reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de 80°C y una proporción monómero iniciador 500:10. En la Figura 45, se muestran los termogramas de las reacciones a un tiempo de 10 minutos. En esta imagen se puede apreciar que a una mayor concentración de monómero, las curvas tienden a acercarse más al comportamiento del PEA, además de que se observa el incremento de la etapa intermedia entre 300 y 400°C, y la disminución de la tercera etapa (después de los 400°C). Conforme incrementa el tiempo de reacción, este comportamiento se acentúa; lo que se demuestra en la Figura 46.

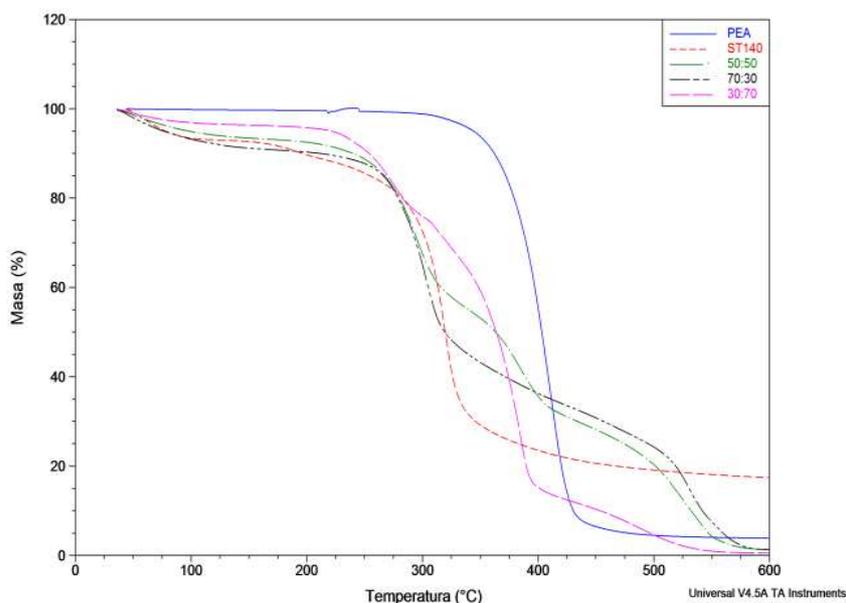


Figura 45. Termogramas en función de la relación SGST:AE a los 10 minutos de reacción

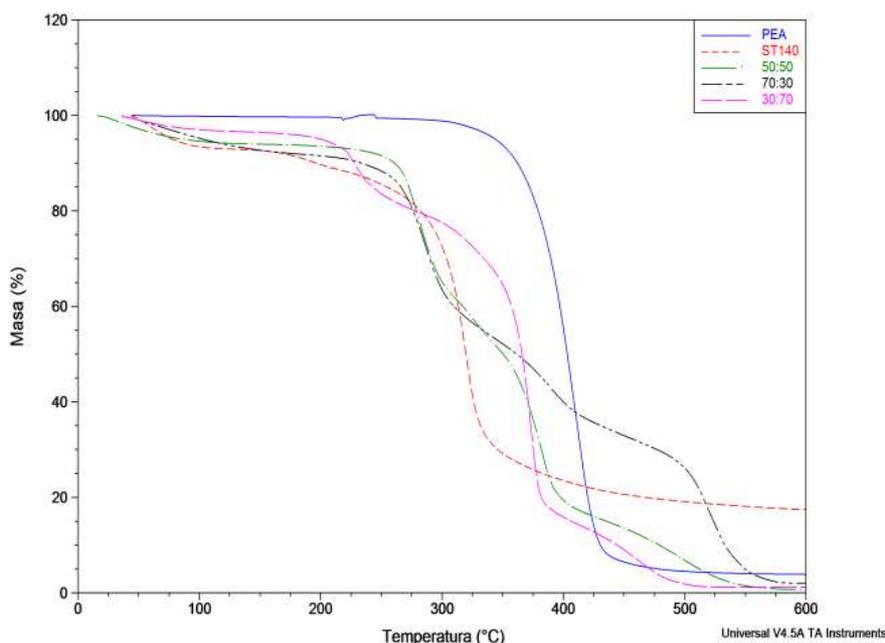


Figura 46. Termogramas en función de la relación SGST:AE a los 150 minutos de reacción

De nueva cuenta, para la evaluación de los % en masa, en el Apéndice 2 se muestran los termogramas para las reacciones mencionadas. En la Tabla 19 se resumen estos resultados.

Tabla 19. Resultados termogramas para reacciones en función de la relación SGST:AE

SGST:AE	Tiempo (min)	Agua		SGST		Injerto		Homopolimero	
		% masa	Intervalo de Temp. C	% masa	Intervalo de Temp. C	% masa	Intervalo de Temp. C	% masa	Intervalo de Temp. C
70:30	10	9.033	36-170	49.351	170-356	8.627	356-422	32.989	422-
	150	8.066	36-182	38.716	182-338	21.639	338-450	31.579	450-
50:50	10	6.801	36-176	38.292	176-337	26.009	337-435	28.897	435-
	150	7.026	36-227	31.580	227-311	45.685	311-422	15.709	422-
30:70	10	3.710	36-160	20.917	160-301	63.794	301-430	11.579	430-
	150	3.375	36-152	17.173	152-282	65.516	282-406	13.937	406-

Finalmente, podemos apreciar los resultados de la aplicación del modelo para la obtención del porcentaje de injerto y eficiencia en la Tabla 20.

Tabla 20. Cantidad de injerto obtenido para reacciones en donde se evaluó el efecto de la relación SGST:AE.

SGST:AE	Tiempo (min)	% SNE	X _i	X _h	X _{SGST}	m _i (g)	m _h (g)	m _{SGST} (g)	%injerto	% Eficiencia
70:30	10	3.835	0.003	0.013	0.019	0.543	2.078	3.109	10.870	20.731
	150	5.123	0.011	0.016	0.020	1.821	2.657	3.258	36.418	40.661
50:50	10	5.353	0.014	0.015	0.020	1.625	1.805	2.392	32.496	47.370
	150	6.947	0.032	0.011	0.022	3.704	1.274	2.560	74.079	74.412
30:70	10	8.604	0.055	0.010	0.018	4.338	0.787	1.422	86.767	84.637
	150	9.284	0.061	0.013	0.016	4.807	1.023	1.260	96.150	82.459

Como se puede notar, la proporción SGST:AE con los mejores resultados fue la de 30:70, lo cual indica una mayor cantidad de acrilato de etilo que SGST. El alto porcentaje de injerto y eficiencia, también se deben a la combinación del efecto de la temperatura y concentración de iniciador, ya que las reacciones se llevaron a cabo a las condiciones que mejores resultados arrojaron (80°C y 500:10). Estos resultados confirman los obtenidos en la evaluación del porcentaje de sólidos no volátiles. Con la proporción 30:70 se obtuvieron los valores más altos. Debido a lo anterior, es posible decir que conforme incrementa la concentración de monómero sintético (o disminuye la concentración de SGST), el porcentaje de injerto y eficiencia se incrementan. Lo anterior se puede explicar por la disminución de la proporción de SGST, ya que esto impacta directamente en la disminución de la viscosidad de la solución y permite una mejor difusión del monómero e iniciador.

3.4 EVALUACIÓN DE LA PRESENCIA DE INJERTO Y MECANISMOS DE REACCIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR)

El empleo de la espectroscopia de infrarrojo tuvo la finalidad de corroborar los resultados anteriores, así como confirmar la formación del injerto a nivel molecular. La determinación por separado de la estructura molecular de los sólidos granulares de la semilla de tamarindo y del poli(acrilato de etilo) ya se ha estudiado en varios trabajos, sin embargo el antecedente directo a este proyecto fue el realizado por Wallander en 2012 [55]. A continuación se presentan los espectros de los SGST y de PEA. En la Tabla 21 y en la Figura 47 se muestran las principales vibraciones del espectro de FTIR por ATR de los SGST identificados por Wallander. En este caso cabe resaltar, que no solamente se encuentran grupos funcionales correspondientes al polisacárido presente en estos sólidos, sino además se pueden identificar grupos -NH correspondientes a amidas presentes en proteínas a los números de onda 3355 y 1541 cm^{-1} . También es posible identificar grupos C-O-C asociados a las unidades glucopiranosil y

xilopiranosil en los valores 1151 cm^{-1} , mientras que los enlaces glucosídicos de presentan a los 947 cm^{-1} . El grupo C=O a los 1740 cm^{-1} se debe a las cadenas abiertas de aldehídos, mientras que las vibraciones a 1636 cm^{-1} corresponden a grupos presentes en proteínas.

Tabla 21. Principales vibraciones del espectro de IR de los SGST [46]

Grupo funcional	Número de Onda (cm^{-1})	Tipo de vibración
N-H	3355	Es
OH	3200-3000	Es
C-H	2930-2800	Es
C=O	1740	E
Humedad de la muestra/C=O de proteínas	1636	E
N-H	1541	Ddp
O-H	1372	Ddp
C-O-C	1151	Eas, Es
C-O	1034	Es
C-O-C/enlaces glucosídicos	947	Es
C-H	895	Ddp
N-H	750-700	Es
O-H	620	Dfp

E = estiramiento, *D* = Deformación, *s* = simétrico, *a* = asimétrico, *dp* = dentro del plano, *fp* = fuera del plano

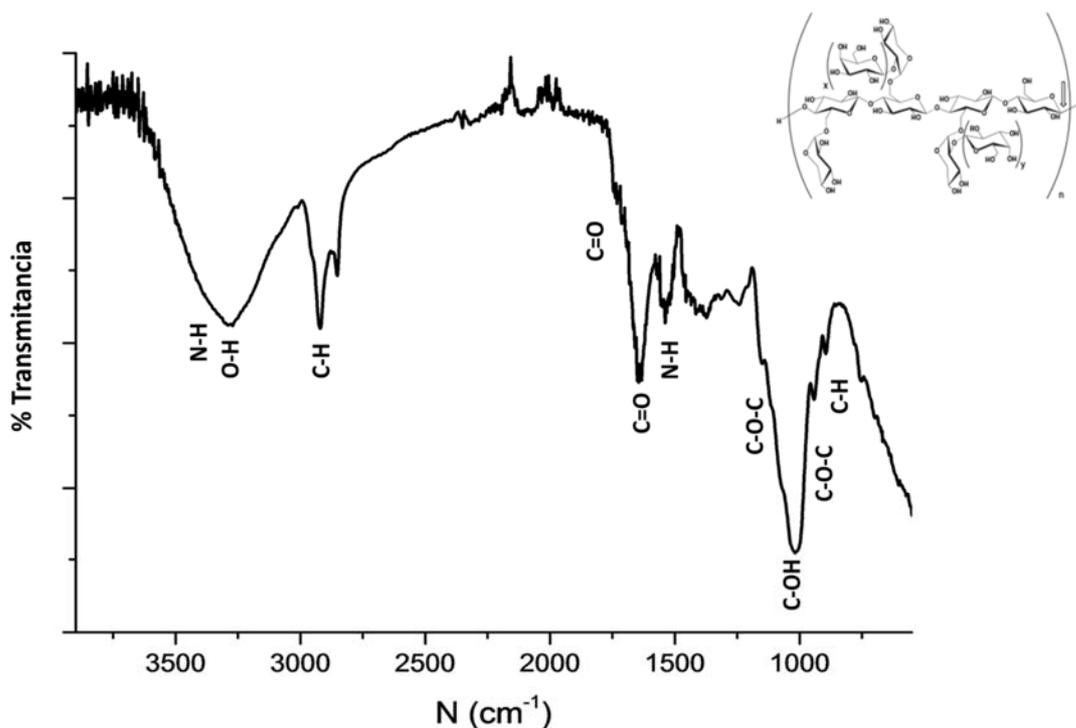


Figura 47. Espectro de FTIR por ATR de los SGST

En la Tabla 22 y Figura 48 se muestran las principales vibraciones para el espectro de FTIR del poliacrilato de etilo (PEA) identificados por Wallander. Las principales grupos funcionales son el C=O que aparece a 1728 cm^{-1} , mientras que el grupo R-CO-OR' se presenta a 1258 cm^{-1} .

Tabla 22. Principales vibraciones del espectro de IR de PEA [46]

Grupo funcional	Número de Onda (cm-1)	Tipo de vibración
C-H	2800-2900	C-H
C=O	1728	Es, de ésteres saturados
CH ₂ modo tijera	1448	Modo tijera
C-CH ₃	1378	Ddp, de ésteres saturados
R-CO-OR'	1258, 1021	Ea, Es, ésteres saturados
C-O	1156	Ea, ésteres saturados
C-C	853	Ea, ésteres saturados
C-O	710	Es

E = estiramiento, *D* = Deformación, *s* = simétrico, *a* = asimétrico, *dp* = dentro del plano, *fp* = fuera del plano

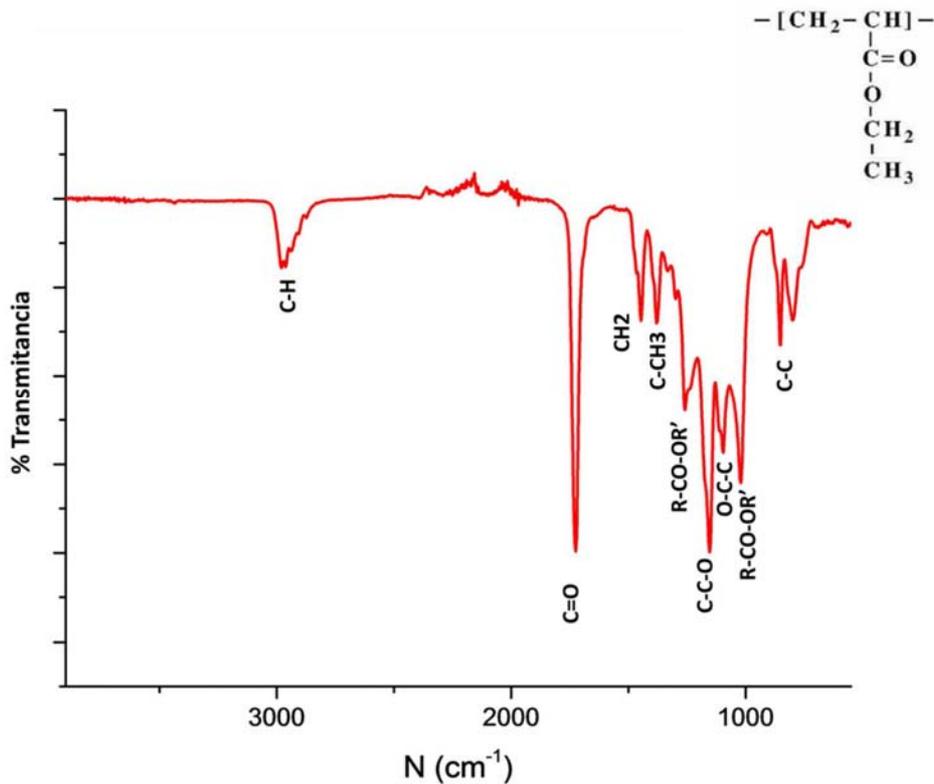


Figura 48. Espectro de FTIR por ATR de PEA

3.4.1 Efecto de la temperatura

Las muestras fueron lavadas 3 veces con acetona para retirar el exceso el monómero residual así como el homopolímero que se formó en la reacción. Estas muestras se analizaron por espectroscopia de infrarrojo por ATR. En la Figura 49 se muestran las reacciones estudiadas a las temperaturas antes mencionadas (60, 70, 80 y 90°C) a los 10 min de reacción, y se comparan con los espectros de los sólidos granulares de la semilla de tamarindo (SGST 140) y de poliacrilato de etilo (PEA); mientras que la Figura 50 presenta las mismas reacciones pero a un tiempo de 150 minutos.

De acuerdo con Wallander, la formación del injerto se puede presentar los siguientes fenómenos: un ensanchamiento y corrimiento de la banda que corresponde a los grupos -OH, lo cual se origina al número desigual de puentes de hidrógeno en el polímero injertado. Este fenómeno no se presenta aún en la figura 49. Sin embargo, en la Figura 50 es claro ver el ligero ensanchamiento y corrimiento del pico en las dos reacciones de mayor temperatura. Por otra parte, se puede apreciar en la Figura 50 el crecimiento de los picos que corresponden a los grupos C=O, -CH₂, -CH₃, C-C-O y R-CO-OR' (1728, 1448, 1378, 1156 y 1021 cm⁻¹ respectivamente) conforme incrementa la temperatura de reacción. Un acercamiento que se muestra en la Figura 51 indica que la temperatura que muestra un mayor crecimiento en los picos mencionados es la reacción a 80°C

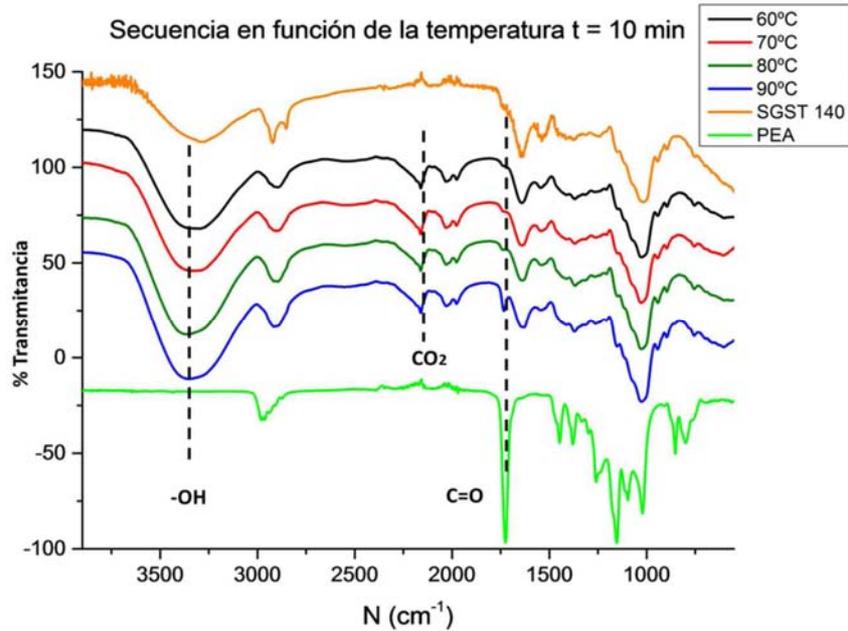


Figura 49. Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la temperatura a los 0 minutos de reacción

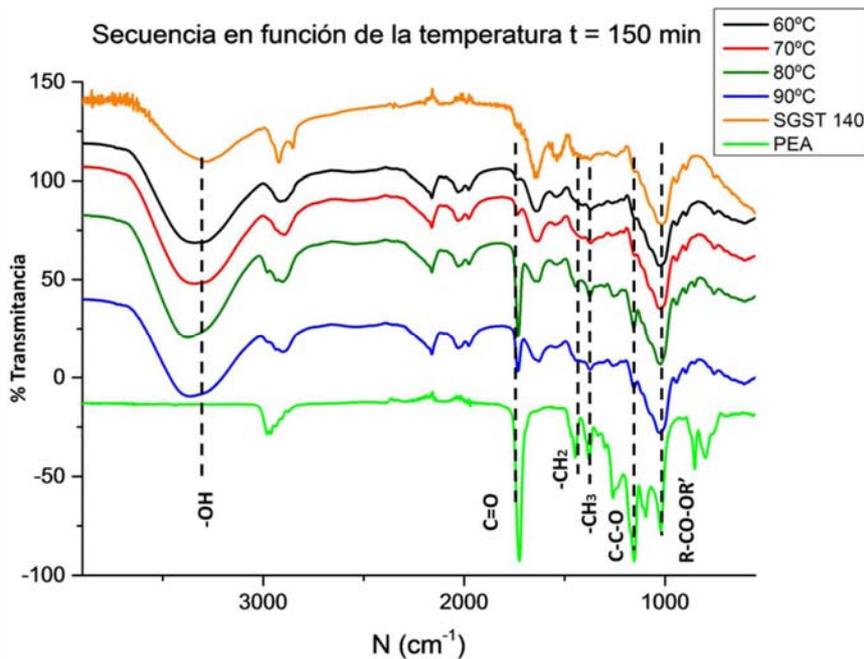


Figura 50. Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la temperatura a los 150 minutos de reacción

Wallander mencionó que para identificar la presencia del injerto en la reacción entre SGST y acrilato de etilo, se debe presentar un ensanchamiento y un ligero

corrimiento a la derecha de la banda correspondiente al grupo R-CO-OR', e cual se presenta a los 1258cm^{-1} en el poliacrilato de etilo. En otros estudios se reporta que la reducción de intensidad y ampliación correspondiente a los picos de los grupos OH, se pueden asociar con la cantidad de grupos OH que se han injertado con el monómero [49]. Por otra parte, el injerto en un polisacárido puede ocurrir en OH primarios o secundarios de la cadena de polisacárido [22]. También se debe mencionar que el incremento en las intensidades de picos característicos del homopolímero en muestras que fueron lavadas para retirar homopolímero no injertado, es una confirmación de que se obtuvo un injerto [18, 19, 24,34,47, 48, 49].

Al analizar la Figura 51, es posible notar que para las reacciones a 60 y 70°C la presencia del pico a 1258 cm^{-1} es nula; mientras que para las reacciones a 80 y 90°C se observa con baja intensidad. En particular, la reacción que ocurrió a 80°C es en donde se observa con más claridad el fenómeno descrito por Wallander, así como el incremento en los demás picos que corresponden al homopolímero. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en TGA, ya que la temperatura a la cual se obtuvo un mayor porcentaje de injerto fue a los 80°C. Sin embargo, la proporción no alcanzó el 40%, lo que puede explicar la poca intensidad del pico.

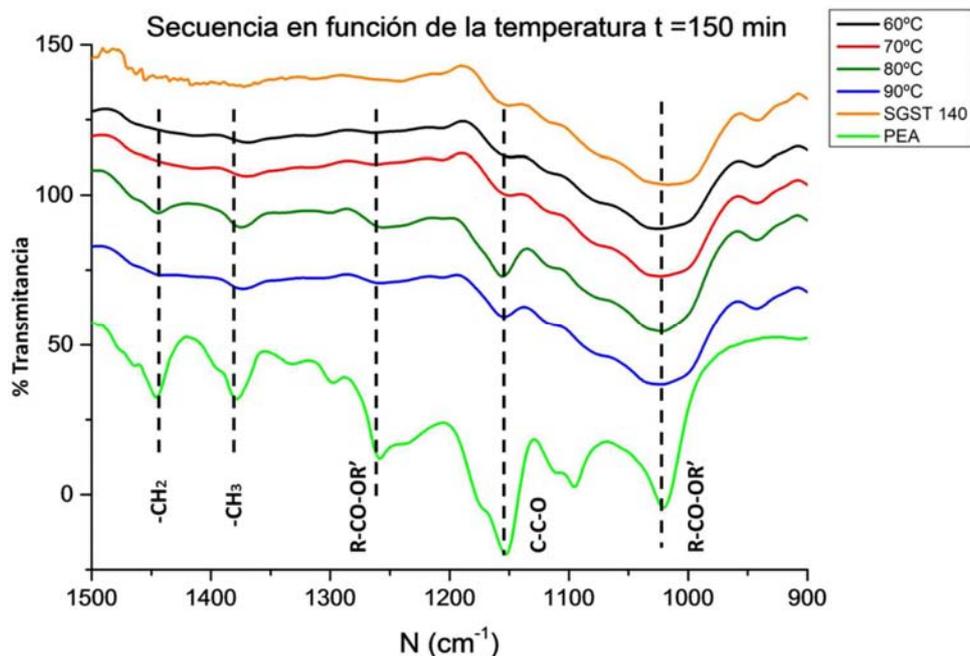


Figura 51. Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la temperatura a los 150 minutos de reacción.

3.4.2 Efecto de la concentración de iniciador

En el caso de la evaluación de la concentración del iniciador, fueron analizadas las mismas muestras que se estudiaron con TGA. Cabe recordar que las reacciones se llevaron a temperatura constante de 70°C y proporción SGST a AE de 50:50.

Los espectros para las reacciones a los 10 minutos de iniciada la reacción se muestran en la Figura 52; mientras que en la Figura 53 se aprecian las mismas reacciones a los 150 minutos. En estas se observó el mismo comportamiento descrito en la sección anterior; es decir, el aumento de tamaño de la intensidad de las principales bandas indicadas en cada imagen. El incremento de los picos principales es directamente proporcional a la concentración de iniciador; en donde la proporción monómero a iniciador que muestra una mayor intensidad de los picos es la de 500:10

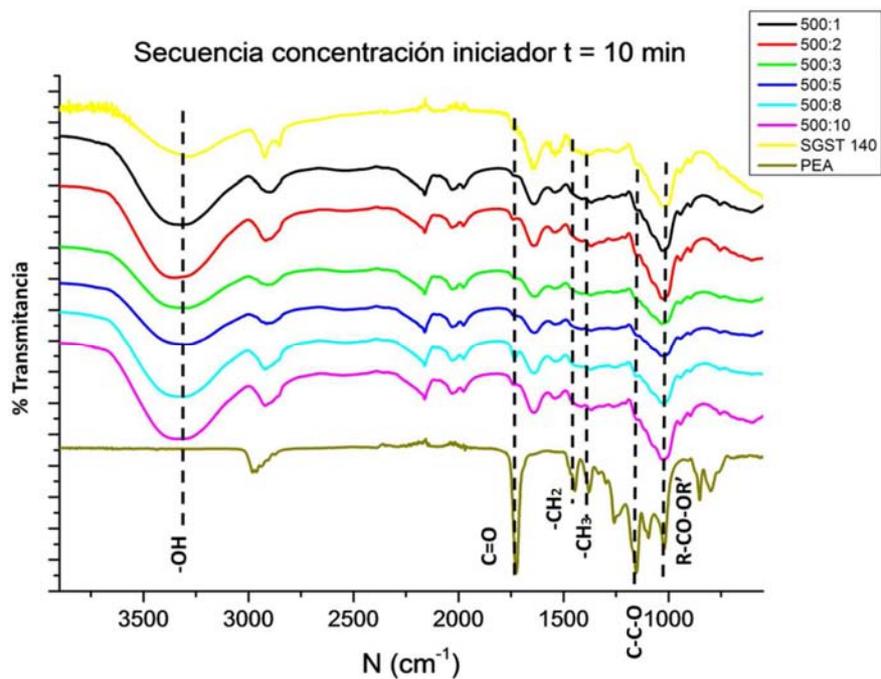


Figura 52. Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la concentración de iniciador a los 10 minutos de reacción

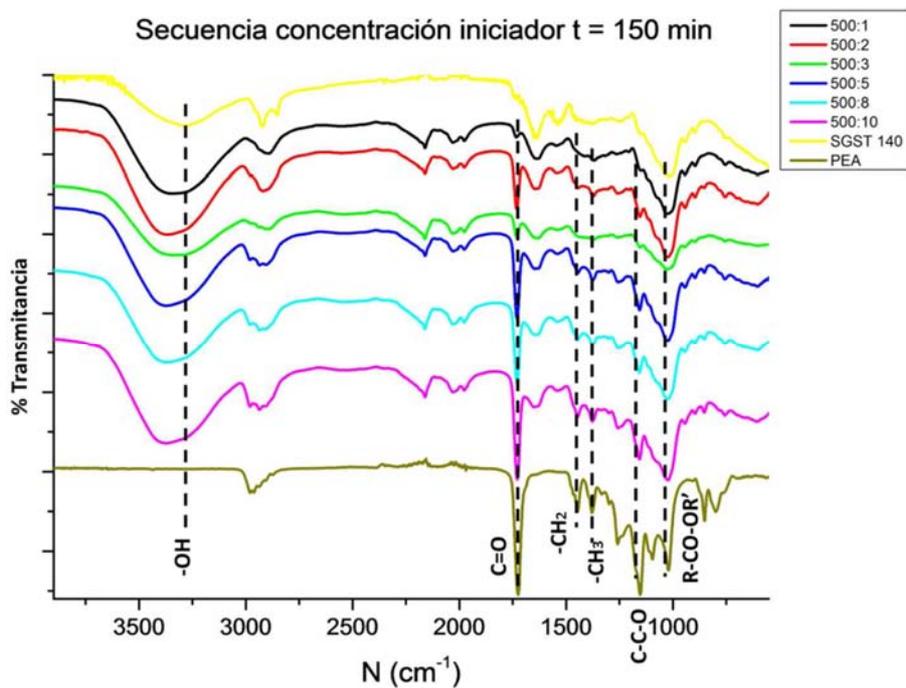


Figura 53. Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la concentración de iniciador a los 150 minutos de reacción

En la Figura 54 (acercamiento de los espectros de la Figura 53), se confirmó de nueva cuenta lo descrito por Wallander y otros autores, en donde la presencia del injerto se determina por el desplazamiento y ensanchamiento de la banda correspondiente al grupo R-CO-OR', que se registra a los 1258 cm^{-1} para el espectro del poliacrilato de etilo, así como el incremento en las intensidades que corresponden al homopolímero. El mayor tamaño para el pico a 1258 cm^{-1} lo muestra la reacción con proporción 500:10, lo cual confirma los resultados obtenidos por TGA, ya que esta proporción fue la que demostró un mayor porcentaje de injerto. De nueva cuenta se confirma que la intensidad de esta banda está directamente relacionada con el porcentaje de polímero injertado.

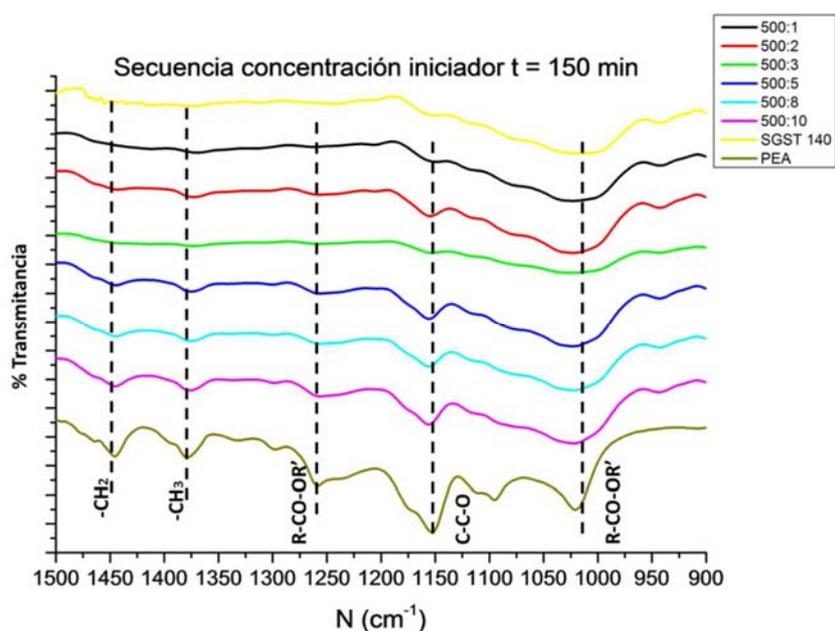


Figura 54. Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la concentración de iniciador a los 150 minutos de reacción

3.4.3 Efecto de la relación de los Sólidos Granulares de Semilla de Tamarindo y Acrilato de Etilo

En el caso del estudio de la relación de SGST a AE, de nueva cuenta se analizaron las mismas muestras que se evaluaron en TGA. Todas las reacciones

se llevaron a una temperatura constante de 80°C y en proporción constante de monómero a iniciador de 500:10.

Los resultados se muestran en la Figura 55 y 56. En la primera se encontraron los espectros de las reacciones a los 10 minutos; mientras que en la segunda se observaron los espectros para las mismas reacciones a los 150 minutos. De nueva cuenta se presentaron los mismos resultados para los picos característicos que se encontraron en las dos anteriores evaluaciones (sección 3.4.1 y 3.4.2). Sin embargo, en este caso resultó evidente que conforme disminuye la concentración de SGST (o aumenta la concentración de acrilato de etilo), el tamaño de las bandas se incrementa. Debido a lo anterior, la proporción SGST a AE que muestra el mayor tamaño de picos, es la proporción 30:70, en donde las bandas para C=O, -CH₂, -CH₃, C-C-O y R-CO-OR' son casi idénticas a las que presenta en PEA.

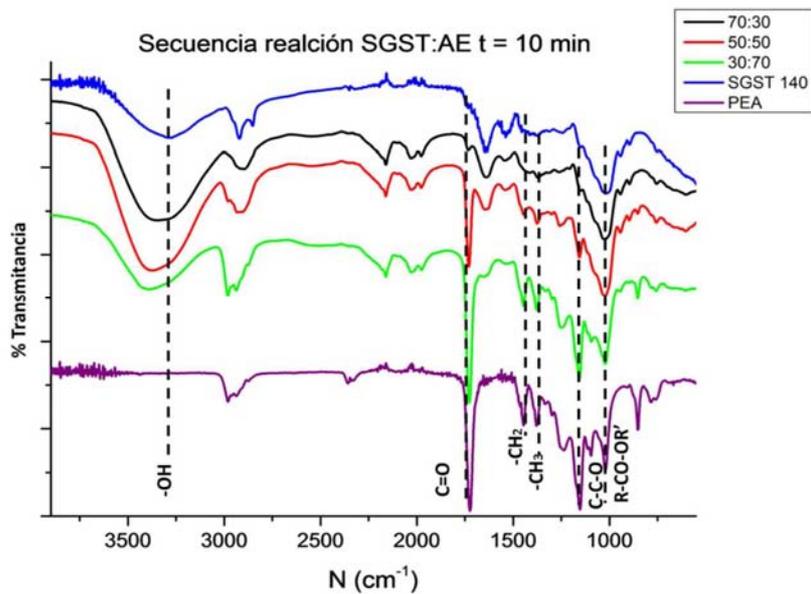


Figura 55. Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la proporción SGST a AE a los 10 minutos de reacción

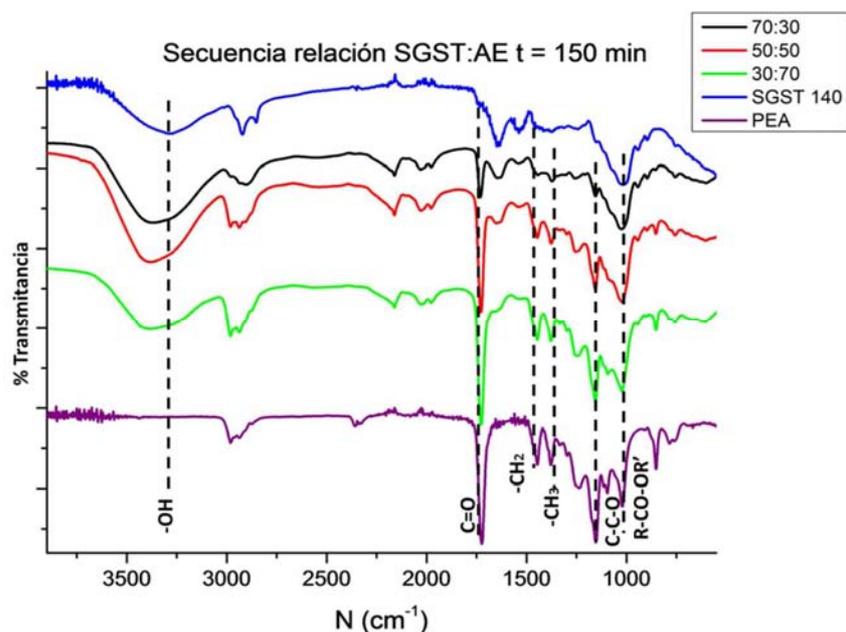


Figura 56. Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la proporción SGST a AE a los 150 minutos de reacción

En la Figura 57, la cual corresponde a un acercamiento de la Figura 56, resultan más evidentes los resultados descritos en el párrafo anterior. De igual manera se cumple con lo descrito por Wallander para esta reacción, en donde la banda para el grupo R-CO-OR' (1250 cm^{-1}) presenta un mayor corrimiento y ensanchamiento para la proporción 30:70, además de que en esta muestra se aprecian las mayores intensidades de los picos característicos del homopolímero, lo cual indica una mayor presencia de injerto. Este resultado confirma lo descrito por el análisis termogravimétrico, en donde la proporción mencionada es la que presenta un mayor porcentaje de injerto. Por lo tanto se puede afirmar que a mayor concentración de monómero, la cantidad de injerto que se obtiene es mayor.

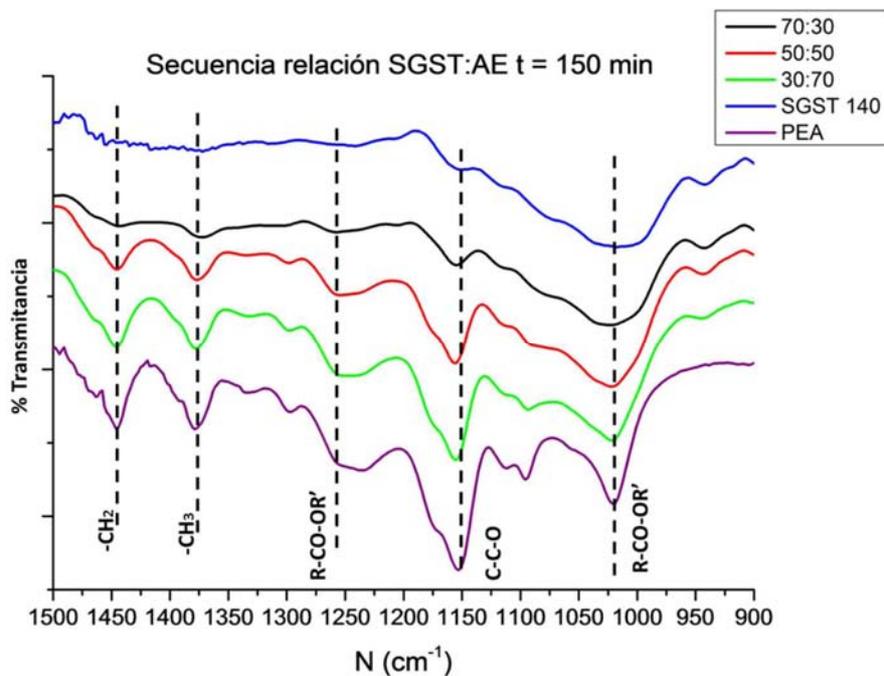
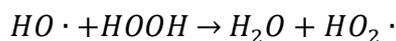
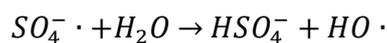
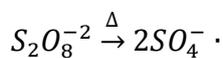
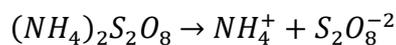


Figura 57. Espectros de FTIR para la secuencia de reacciones en función de la proporción SGST a AE a los 150 minutos de reacción

3.4.4 Mecanismo de reacción

Con los resultados anteriores se puede proponer un mecanismo de reacción para la síntesis que se llevó a cabo. En primer lugar, se describe la descomposición del iniciador (persulfato de amonio) a través del siguiente esquema [15, 22]:

Iniciación (formación de radicales libres)

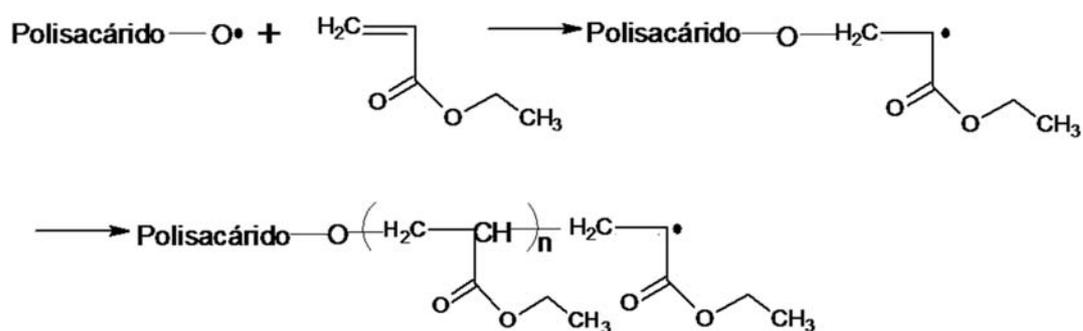


El mecanismo referente a la obtención del injerto se describe a continuación [22, 55]:

Iniciación

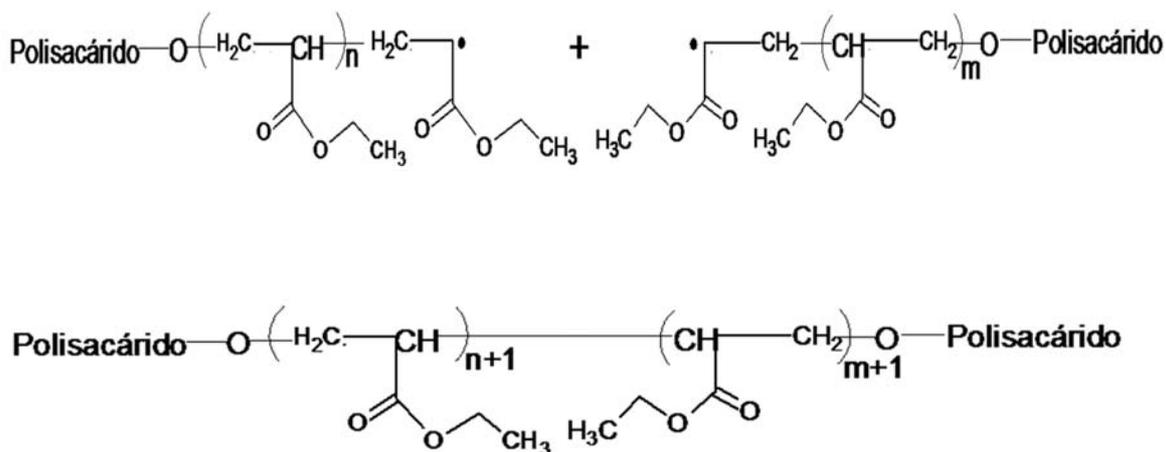


Propagación

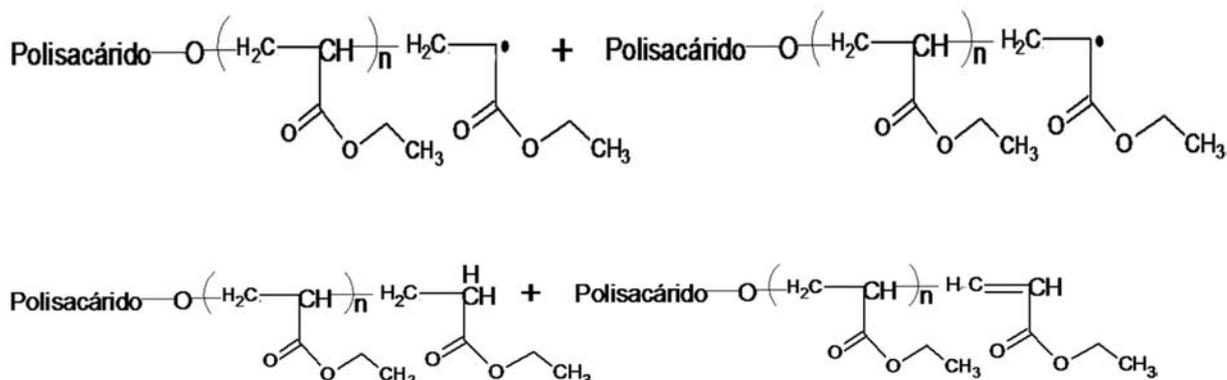


Terminación

Combinación



Desproporción



3.5 EVALUACIÓN DEL SURFACTANTE

Cabe recordar que el surfactante que se empleó fue dodecilsulfato de sodio (SDS), el cual, de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas, presenta una alta capacidad para la generación de espumas. Para la evaluación del comportamiento del surfactante, se evaluó su espumabilidad, su estabilidad y el diámetro de las burbujas obtenidas de la espuma líquida. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

El polímero obtenido con las siguientes condiciones: temperatura de 80°C, proporción monómero a iniciador 500:10, y relación SGST a AE de 30:70 fue el que se empleó para realizar este estudio. El procedimiento para la elaboración de las espumas líquidas se muestra en la sección de procedimiento experimental. Cabe recordar que las concentraciones de SDS que se evaluaron fueron 3%, 5% y 7% en masa con respecto a la cantidad de agua.

3.5.1 Espumabilidad

El volumen de espuma líquida en función del tiempo para cada concentración de SDS se muestra en la Figura 58 [56]. En este gráfico se aprecia que para el

tiempo inicial de cero minutos, la concentración con la que se logró un mayor volumen de espuma fue la de 3% de SDS. Es decir, esta concentración es la que genera un mayor volumen de espuma inicial. Por otra parte, conforme avanza el tiempo, la concentración de 3% es la que tiene un mayor volumen de espuma para todos los tiempos analizados. Cabe mencionar que los tiempos estudiados fueron en intervalos de 30 minutos hasta completar un tiempo total de 240 minutos. La concentración que generó el menor volumen de espuma fue la que se elaboró con el 7% de SDS; sin embargo, en el caso de los tiempos de 120 y 150 minutos, la espuma que contó con menor volumen fue la de 5% de SDS.

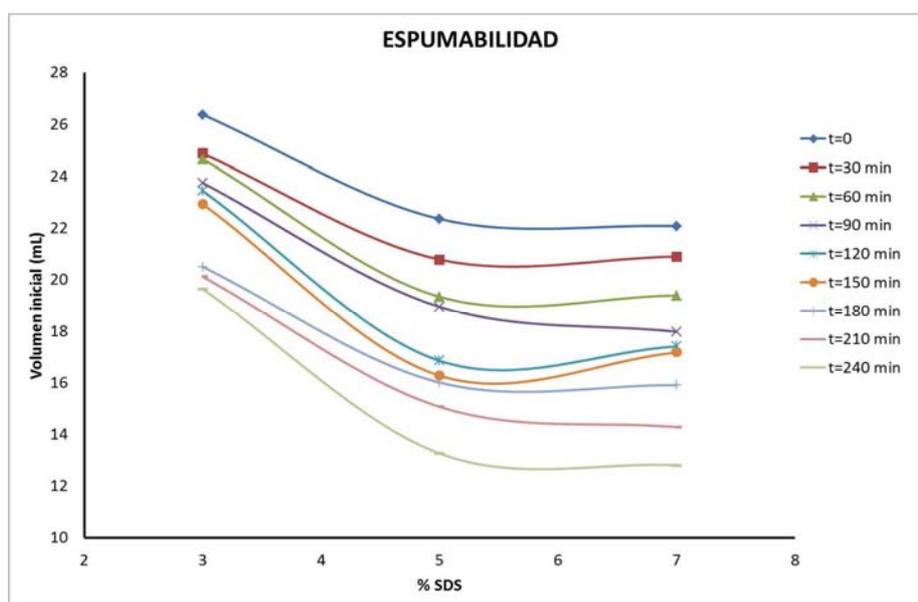


Figura 58. Espumabilidad en función del tiempo

Los resultados anteriores, muestran que para esta mezcla, no se genera más espuma al agregar una mayor concentración de surfactante. Cabe mencionar que para que el surfactante genere espuma su concentración con respecto a la cantidad en agua debe ser mayor a su concentración micela crítica (CMC); sin embargo, una vez que se ha alcanzado dicha concentración, el exceso de surfactante se va depositando en la superficie de la solución (interfase líquido-gas). En nuestro caso la concentración de 3% de SDS está muy por encima de la CMC del dodecilsulfato de sodio, por lo que las concentraciones de 5% y 7%

quedan bastante excedidas. Debido a lo anterior, el gran exceso de SDS que se deposita en la superficie, ya no contribuye en la generación de espuma en el seno del líquido y, por el contrario, afecta la formación de espuma, ya que al depositarse en la superficie genera un aumento de la presión interna de las burbujas que se encuentran en el fondo del recipiente que contiene a la espuma. Esto trae como consecuencia que las burbujas generadas sean poco estables y colapsen de manera inmediata con cualquier esfuerzo aplicado (como la agitación mecánica). Con base a estas observaciones se puede afirmar que las concentraciones de 5 y 7% en masa de SDS están excedidas. Finalmente, la concentración evaluada que generó una mayor espumabilidad (volumen inicial de espuma) fue la que se elaboró a partir del 3% en masa de SDS con respecto a la cantidad de agua.

3.5.2 Estabilidad

La estabilidad de la espuma se evaluó a través del volumen de ésta en función del tiempo [56]; para ello, los resultados se pueden mostrar analizando tres conceptos: el porcentaje de cambio de la espuma con respecto al volumen inicial (Figura 59), el volumen real de espuma en función del tiempo (Figura 60) y el cambio del tamaño de las burbujas en función del tiempo a través de un análisis cualitativo de su morfología (Figuras 61, 62 y 63). De nueva cuenta, los tiempos evaluados fueron por intervalos de 30 minutos hasta completar un tiempo total de 240 minutos.

En el caso de la Figura 59 se observó lo siguiente: la concentración que presentó un menor cambio del volumen de la espuma con respecto al inicial fue la que se elaboró con 3% de SDS con un cambio del 25%. A ésta le siguió la espuma elaborada con 5% de SDS con un cambio del 40% y, por último, la espuma con un contenido del 7% de SDS con un valor del 42%. Es interesante notar que el comportamiento para las concentraciones de 5 y 7% son bastante similares y el

decaimiento de la espuma en estas muestras es mucho más rápido con respecto a la concentración del 3%, ya que después de los primeros 30 minutos de formadas la espumas, las curvas de 5 y 7% comienza a separarse de la curva de 3% de manera drástica.

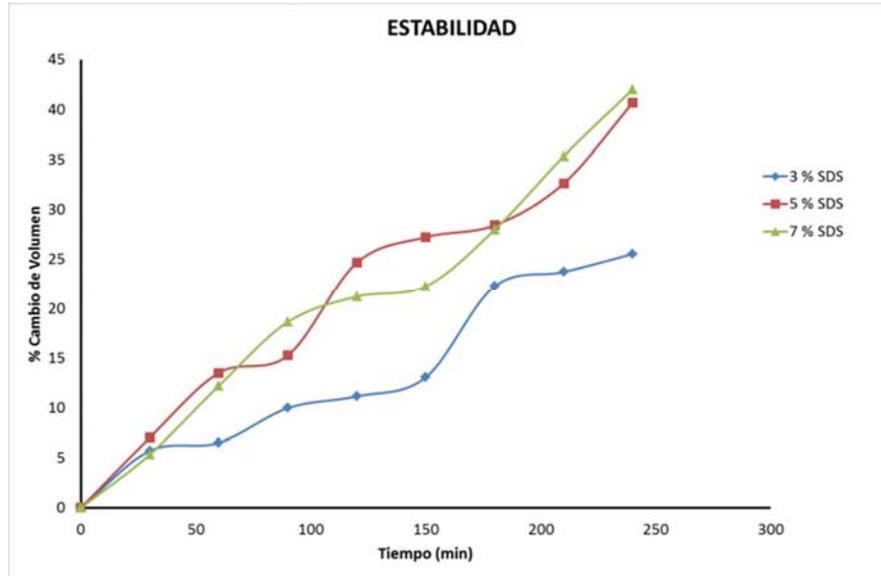


Figura 59. Estabilidad de acuerdo al porcentaje de cambio del volumen de las espumas líquidas

Los resultados anteriores fueron apreciados cuando se graficó el volumen real de cada espuma en función del tiempo (Figura 60). En este caso se observó que en todas las concentraciones de SDS, el volumen de espuma disminuye conforme avanza el tiempo. Sin embargo, en los casos en que la concentración de SDS es de 5 y 7%, la reducción es mucho más rápida que con respecto a la concentración de 3%. Lo anterior fue corroborado al determinar la pendiente asociada al ajuste lineal de cada concentración, ya que una mayor pendiente indica una disminución más lenta del volumen de espuma con respecto al tiempo y cuya explicación se asocia a la mayor estabilidad de la espuma. Como se puede apreciar, la curva con una mayor pendiente fue la correspondiente a la concentración del 3% (-0.0279), seguida de la asociada a la concentración de 5% (-0.0349), mientras que la espuma con la menor pendiente (-0.036) corresponde a la elaborada con el 7% de SDS. Con respecto a estos resultados es posible afirmar que la espuma más

estable evaluada fue la que se elaboró con 3% en masa de SDS con respecto a la cantidad de agua.

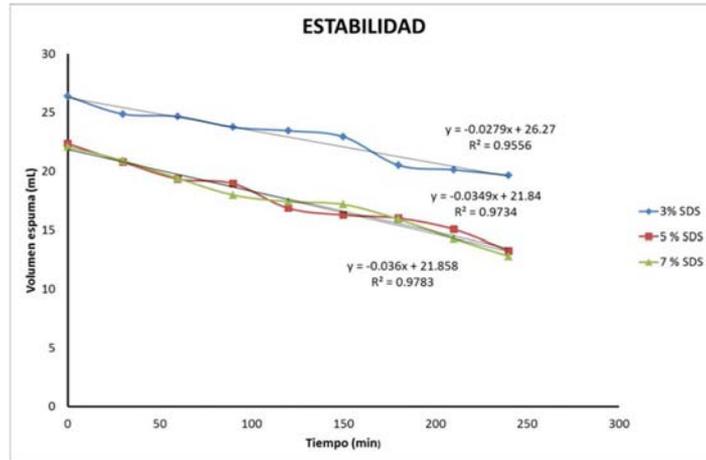


Figura 60. Estabilidad de acuerdo al volumen de las espumas líquidas en función del tiempo

Finalmente, se sabe que la disminución del volumen de la espuma está directamente relacionada con la coalescencia de las burbujas [56]. Como se revisó en el marco teórico, las burbujas crecen debido a que las presiones internas en cada burbuja disminuyen, lo que genera que una burbuja grande se combine con una burbuja chica y se produzca una burbuja aún más grande con menor estabilidad, pues las paredes que la forman sufren un adelgazamiento y drenado de fase líquida, el cual es originado por factores como la gravedad, el tamaño de partículas o fuerzas entre las fases que forman las burbujas. Este adelgazamiento llega a un valor crítico ya que por arriba de este valor el colapso de la burbuja es inevitable.

Al observar las secuencias fotográficas para las espumas con 3% de SDS (Figura 61), con 5% (Figura 62) y con 7% (Figura 63), se puede apreciar en todos los casos que el tamaño de las burbujas va incrementando, lo cual confirma que el volumen de espuma va en decremento por la disminución en la estabilidad de las burbujas que forman la espuma [46].

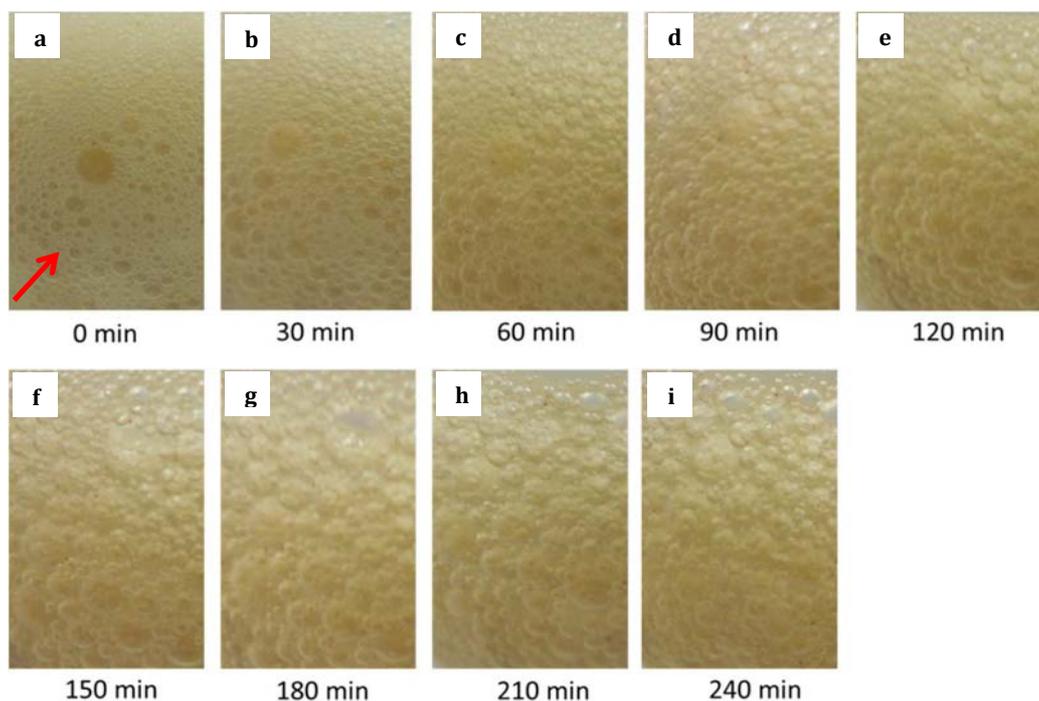


Figura 61. Secuencia fotográfica de las burbujas de la espuma líquida en función del tiempo para 3% de SDS. a) espuma a 0 min., b) espuma a 30 min., c) espuma a 60 min., d) espuma a 90 min., e) espuma a 120 min., f) espuma a 150 min., g) espuma a 180 min., h) espuma a 210 min., i) espuma a 240 min.

Por otra parte, cuando se compara la imagen del tiempo a cero minutos (con flecha roja) para los tres casos (3, 5 y 7% de SDS), podemos apreciar de manera cualitativa que el tamaño de las burbujas es más fino en la concentración de 3% de SDS, esto ratifica nuestros resultados, ya que al tener las burbujas menor tamaño existe una mayor área de contacto entre la fase gaseosa y la líquida, lo cual se traduce en un mayor volumen inicial de espuma.

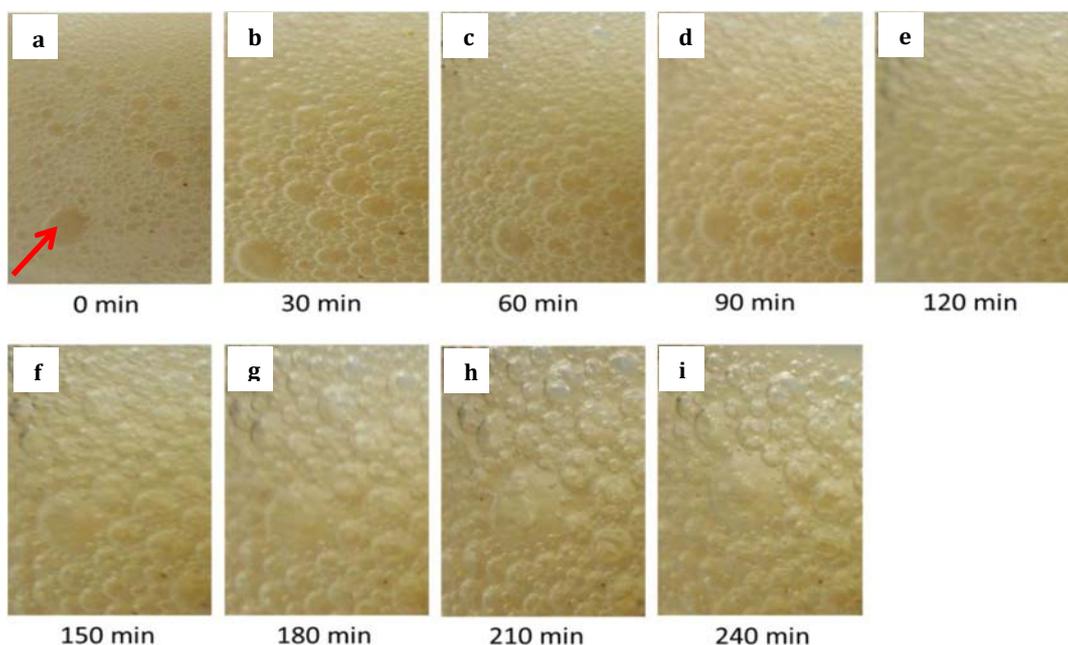


Figura 62. Secuencia fotográfica de las burbujas de la espuma líquida en función del tiempo para 5% de SDS. a) espuma a 0 min., b) espuma a 30 min., c) espuma a 60 min., d) espuma a 90 min., e) espuma a 120 min., f) espuma a 150 min., g) espuma a 180 min., h) espuma a 210 min., i) espuma a 240 min.

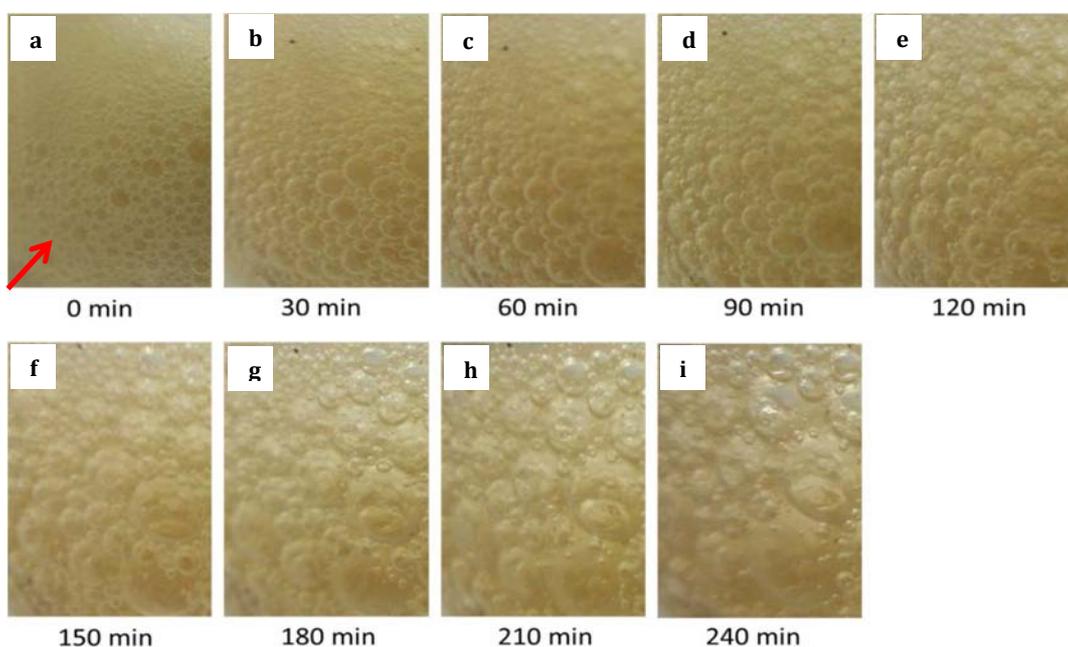


Figura 63. Secuencia fotográfica de las burbujas de la espuma líquida en función del tiempo para 7% de SDS. a) espuma a 0 min., b) espuma a 30 min., c) espuma a 60 min., d) espuma a 90 min., e) espuma a 120 min., f) espuma a 150 min., g) espuma a 180 min., h) espuma a 210 min., i) espuma a 240 min.

Por otra parte, cuando se realizó la misma comparación entre espumas, pero ahora al tiempo de 240 minutos, se puede apreciar que para las espumas elaboradas con concentraciones de 7% y 5% el tamaño de burbuja aumentó considerablemente y se muestra mucho mayor que el tamaño de las burbujas con 3% de SDS al mismo tiempo. Este crecimiento corroboró que las espumas menos estables son aquellas de mayor tamaño y, en consecuencia, la disminución del volumen total de espuma es más rápido.

Con estos resultados fue posible afirmar que, de las concentraciones evaluadas de SDS, la que muestra una mejor espumabilidad y estabilidad fue la que ocupó 3 % en masa con respecto al total de agua.

3.6 OBTENCIÓN DE LA ESPUMA POLIMÉRICA

La obtención de la espuma polimérica sólida se realizó por liofilización de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2 de este trabajo. Cabe mencionar que se probaron diferentes técnicas para el secado de la espuma líquida. Sin embargo, la que arrojó resultados significativos fue por el método de liofilización. La Figura 64, muestra las espumas obtenidas con las mejores condiciones que se obtuvieron con los resultados anteriores. Para la síntesis del copolímero fue a 80°C, con una proporción de monómero a iniciador de 500:10 y una relación en masa de SGST a AE de 30:70. Cabe mencionar que el injerto que se obtuvo es insoluble en solventes orgánicos como la acetona [55]. Sin embargo logró dispersarse en agua después de un proceso de agitación de más de 24 horas y a una concentración idónea de agua (ver la segunda sección de este trabajo).

La Figura 64 muestra imágenes de la espuma sólida obtenida por el proceso de liofilización.

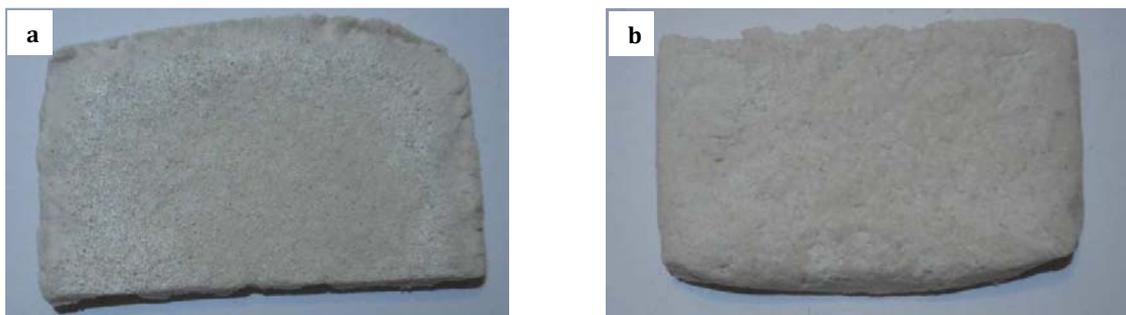


Figura 64. Espuma sólida liofilizada. a) Vista superior, b) Vista posterior.

3.7 MORFOLOGÍA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La morfología de la espuma seca que se obtuvo por el proceso de liofilización se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) [46,56]. Para esto, la muestra se analizó desde tres perspectivas, la primera corresponde a la superficie externa de la espuma (vista superior), la segunda corresponde a la vista de un corte transversal (vista transversal) y la tercera a un corte horizontal (tipo sándwich que corresponde a una vista horizontal interna). A continuación se muestra el análisis de cada una de las vistas mencionadas.

Vista superior

En las Figuras 65 y 66, se observan imágenes de SEM de la misma área de la vista superior de la espuma con aumentos de X150 y X100 respectivamente. Los huecos en forma circular que se apreciaron corresponden a los poros de la espuma sólida, el diámetro del poro más grande que se encontró en estas imágenes es de 288 μm (círculo rojo en Figura 66) y el menor tamaño corresponde con un diámetro de 99.6 μm (círculo color amarillo en Figura 65). En estas imágenes fue posible notar dos tipos de huecos, los primeros correspondieron a los espacios semicirculares de mayor tamaño, los cuales se deben a las burbujas formadas en la espuma líquida. El segundo tipo de poros correspondieron a los pequeños poros o huecos alargados que se distribuyen en el área que se

encuentra entre los huecos de mayor tamaño (encerrados en rectángulos rojos en las Figuras 65 y 66).

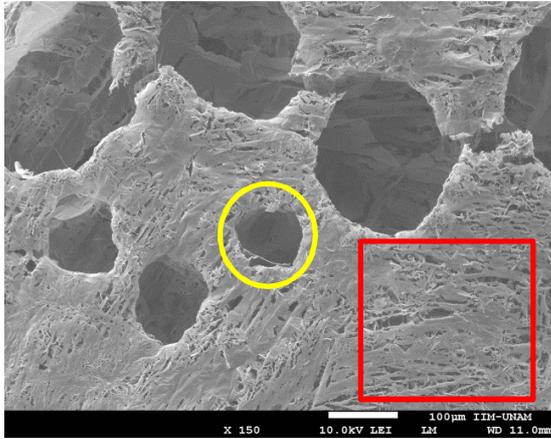


Figura 65. Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) a un aumento de X150

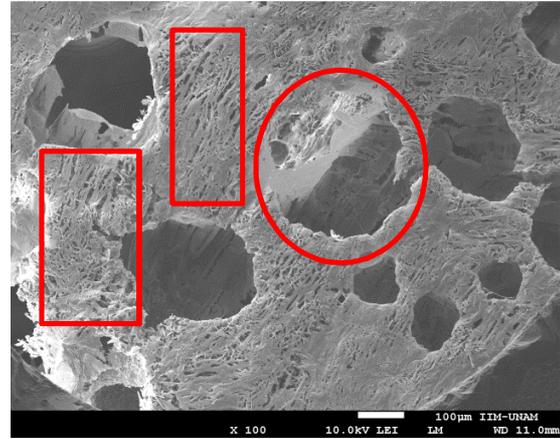


Figura 66. Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) a un aumento de X100

Estos poros alargados mostraron una orientación particular, lo cual indica que su formación es debida a la evaporación forzada del agua por el proceso de lixiviación. Su orientación indicó que se generaron esfuerzos, los cuales, es probable que se hayan dado por el escape de vapor de agua de regiones internas de la espuma. También se presentaron algunas fracturas originadas por su manejo, lo que indica la alta fragilidad de estas espumas.

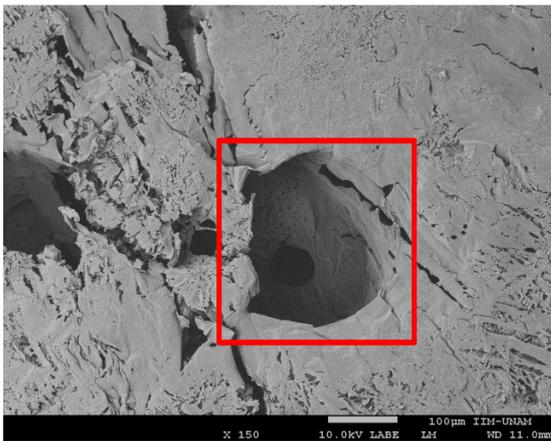


Figura 67. Imagen de SEM con electrones retrodispersados (LABE) a un aumento de X150

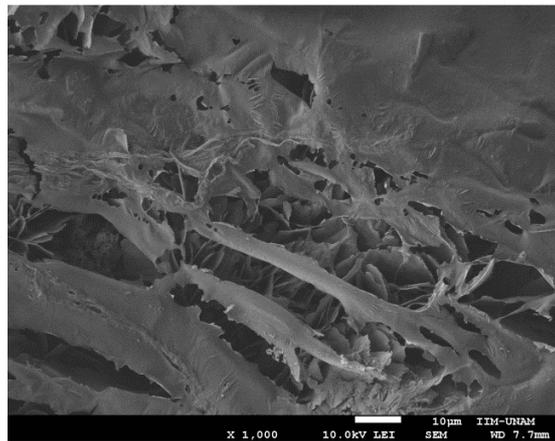


Figura 68. Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) a un aumento de X1000

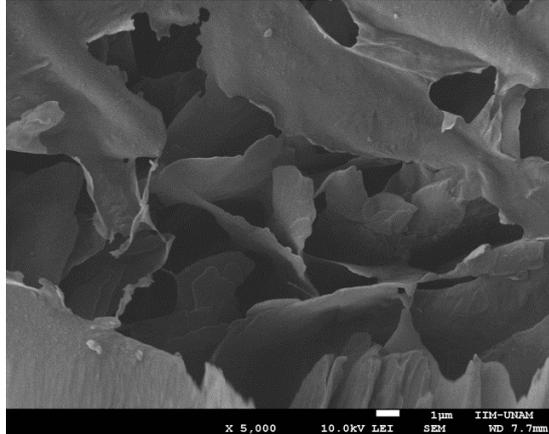


Figura 69. Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) a un aumento de X5000

En la Figura 67, se muestra la conexión que se formó entre los huecos que dejaron las burbujas (encerrada en rectángulo rojo), estas conexiones probablemente se originen por la evaporación de agua. La Figura 68 detalla un acercamiento a X1000 de una de las regiones donde se presentan las agujas antes mencionadas. Es posible apreciar que por debajo de los poros alargados se observó una distribución de películas de polímero en forma de pétalos. Esta morfología se observó mejor en la Figura 69, y se originaron debido a la interconexión de conductos formados durante la evaporación de agua.

Vista transversal

A las muestras de espuma polimérica se les realizó un corte transversal (ortogonal a la vista superior), con el objetivo de apreciar la morfología del interior de la espuma.

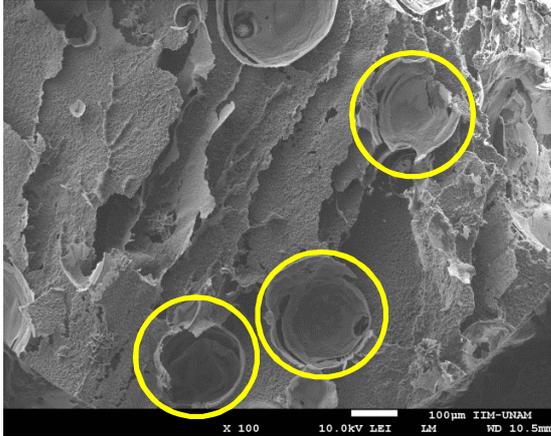


Figura 70. Imagen de SEM con electrones retrodispersados (LBE) a un aumento de X100

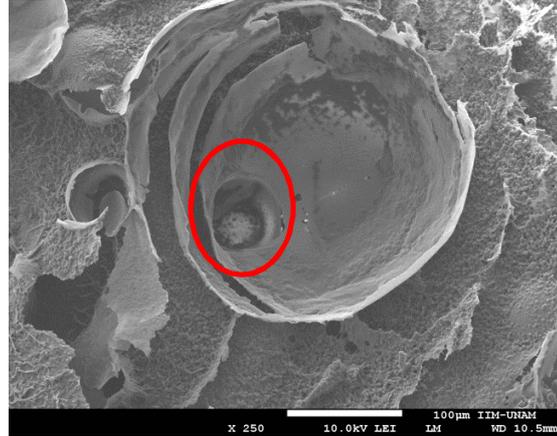


Figura 71. Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) a un aumento de X250

En la Figura 70 se aprecian huecos casi esféricos (encerrados en amarillo), los cuales corresponden a las burbujas de la espuma líquida. La figura 71 y 72 muestra un acercamiento a uno de los huecos de la Figura 70, cuyo diámetro fue aproximadamente de 305.3 μm . Sin embargo, en este hueco se aprecia un orificio de menor tamaño con diámetro de 69.7 μm (encerrado en un círculo rojo en la Figura 71), el cual muestra de nueva cuenta las interconexiones que se forman entre los huecos que dejan las burbujas al evaporarse el agua.

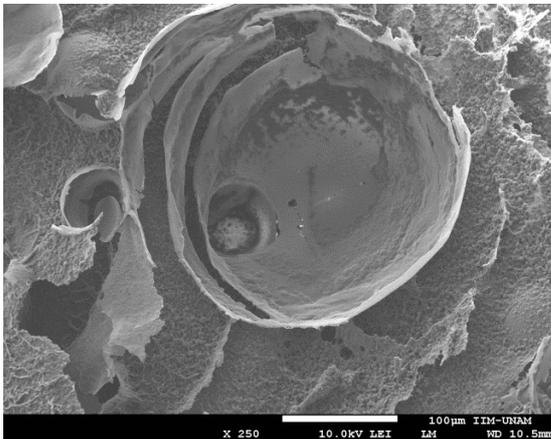


Figura 72. Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) a un aumento de X250

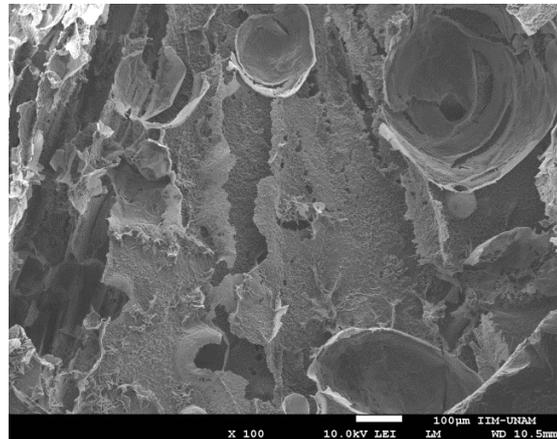


Figura 73. Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) a un aumento de X100

En la Figura 72 y 73, se muestra que las regiones entre los huecos esféricos, se asemejan a largas paredes delgadas interconectadas entre sí. Estas paredes

deben corresponder a la vista lateral de los pétalos que se encontraron en la vista superficial de la espuma polimérica.

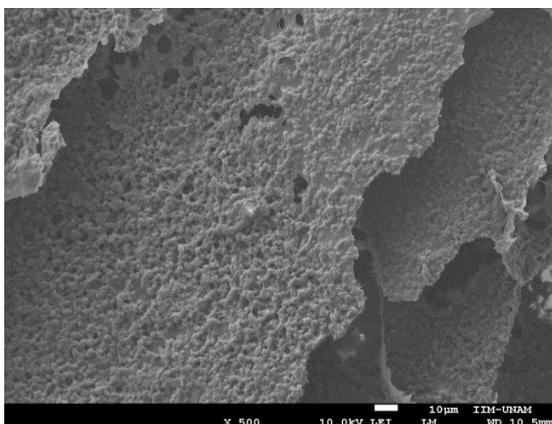


Figura 74. Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) a un aumento de X500

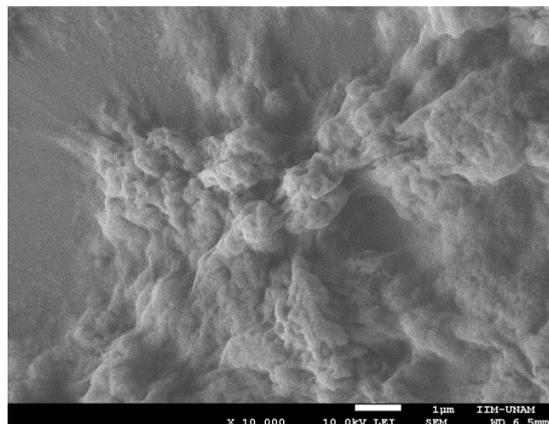


Figura 75. Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) a un aumento de X10000

La Figura 74 y 75, muestran un acercamiento a las paredes delgadas descritas en las Figuras 72 y 73. El relieve de estas paredes tiene una forma granulada como lo confirma la figura 75.

Vista horizontal

El último análisis que se realizó de la espuma fue a partir de un corte interno horizontal.

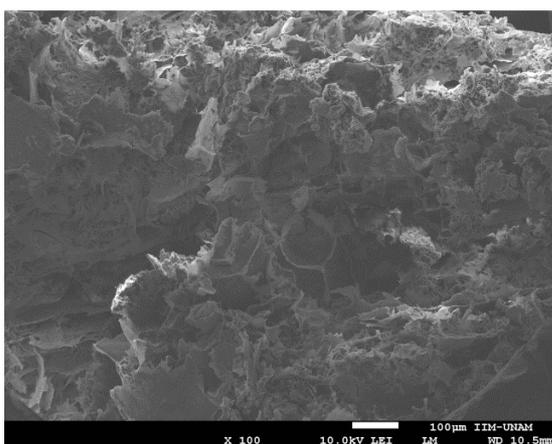


Figura 76. Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) a un aumento de X100



Figura 77. Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) a un aumento de X250

En la Figura 76 se muestra la morfología general de la zona, la cual se aprecia bastante irregular debido al corte mecánico que se realizó en la muestra. Sin embargo, en el acercamiento de la Figura 77, se aprecia de nueva cuenta la presencia de huecos esféricos. En esta imagen se observó la frontera entre tres burbujas (Borde de Plateau en color rojo en la Figura 77).

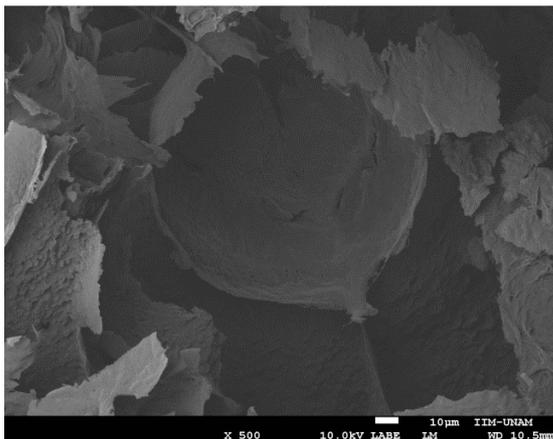


Figura 78. Imagen de SEM con electrones retrodispersados (LBE) a un aumento de X500

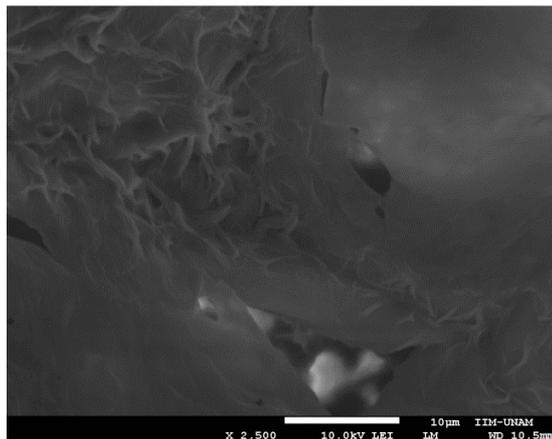


Figura 79. Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) a un aumento de X2500

Un acercamiento de la Figura 77 (Figura 78), reveló de nueva cuenta las paredes alargadas con textura granulada que en este caso formó las fronteras de los huecos esféricos dejados por las burbujas. En la Figura 79 se puede apreciar un mayor aumento de la pared del hueco esférico.

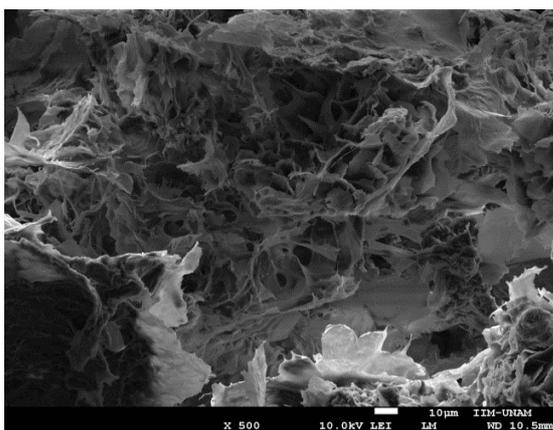


Figura 80. Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) a un aumento de X500

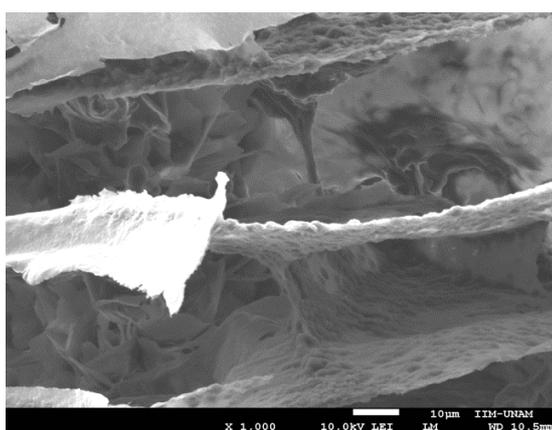


Figura 81. Imagen de SEM con electrones secundarios (LEI) a un aumento de X1000

En la Figura 80 se observaron una serie de conductos, rodeados por paredes laminares que asemejan pétalos (como los vistos en la vista superficial), estos conductos se interconectan entre si y entre los huecos esféricos de la burbujas. La Figura 81 confirmó que las paredes en forma de pétalos en realidad encierran conductos que interconectan los poros en la espuma polimérica sólida.

Finalmente, se debe señalar que la espuma obtenida es bastante frágil, ya que con el simple esfuerzo de las manos, su estructura tiende a colapsar. Debido a esto se sugiere mejorar las propiedades mecánicas de las espumas obtenidas mediante un mayor injerto de acrilato de etilo. Para ello se sugiere incrementar la concentración de acrilato de etilo respecto a los SGST. Otra posibilidad también radica en probar diferentes agentes plastificantes que permitan un mejor comportamiento mecánico de la espuma.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, se logran las siguientes conclusiones de este trabajo experimental:

1.- Se logró obtener un copolímero injertado a través de la reacción en solución por radicales libres entre SGST y AE con el uso de persulfato de amonio como iniciador. Esto se comprobó con los estudios de TGA y FTIR. También se tuvo éxito para moldear este polímero en forma de espuma.

2.- El incremento de la temperatura de reacción, de la concentración de iniciador y de monómero mejora el porcentaje de injerto (respecto a la temperatura desde 0 hasta 38%, respecto a la concentración de iniciador desde 11 hasta 54%, respecto a la concentración de monómero desde 36 hasta 96%) y eficiencia de la reacción (respecto a la temperatura desde 0 hasta 47%, respecto a la concentración de iniciador desde 23 hasta 60%, respecto a la concentración de monómero desde 40 hasta 82%). Las condiciones óptimas de reacción fueron a una temperatura de 80°C, una proporción en masa monómero a iniciador de 500:10 y una relación en masa SGST a AE de 30:70

3.- De acuerdo a una cinética de primero orden, un incremento de temperatura favorece la descomposición del persulfato de amonio y disminuye el tiempo de vida media de la reacción.

4.- El incremento en la concentración de sólidos no volátiles en las muestras de reacción en función del tiempo, se asocia tanto con el incremento del injerto obtenido así como con la presencia de homopolímero.

5.- La concentración de surfactante (dodecilsulfato de sodio) que genera una mayor espumabilidad y estabilidad es la de 3% en masa de SDS con respecto al total de agua. A menor tamaño de los SGST la estabilidad de la espuma aumenta desde 30 min hasta 2 h.

6.- Es posible obtener espumas sólidas a partir del copolímero generado por el injerto de AE y SGST a través del proceso de liofilización. Esta espuma muestra una distribución heterogénea de poros que van de 100 a 300 μm y cuenta con una red de conductos que interconecta sus poros, esto la clasifica como una espuma abierta.

Es necesario mejorar las propiedades mecánicas de la espuma sintetizada para lograr compararla con una espuma de poli(estireno). La fragilidad de esta espuma es muy alta, por lo cual se requiere compensar este efecto, probablemente con la adición de un agente plastificante en el proceso de espumado.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. ©2014PeroyChem [En línea]. Technical document search [Consulta: 10 de enero de 2016]. Disponible en: http://www.peroxychem.com/media/90826/AOD_Brochure_Persulfate.pdf
2. ©2016Sigma-Aldrich Co. LLC. [En línea]. Support: Technical Service. [Consulta: 10 de enero de 2016]. Disponible en: http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/General_Information/thermal_initiators.pdf.
3. Almansa Carrascosa, Cristina. "Microscopia Electrónica de Transmisión".[En línea] *Universidad de Alicante*, [Consulta 10 de enero 2016]. Disponible en: http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/microscopia/tem.html.
4. Arruda, Isabel R.S.; et al. "Structure and rheological properties of a xyloglucan extracted from *hymenaea courbaril* var. *courbaril* sedes". *International Journal of Biological Macromolecules*, vol 73 (2015), p. 31 – 38.
5. Bailey, J.; Pidgeon, S.; Seidel, A.; Bickford, M.; Carter, C.; Thomas, S.; Chu, K.; Gonzalez, D.; Alexander, S. *Characterization Analysis of Polymers*. New Jersey: John Wiley and Sons. 2008.
6. Bukias, George; Durand, Alain; Hourdet, Dominique. "Molar mass control of poly(N-isopropyl acrylamide) and poly(acrylic acid) in aqueous polymerizations initiated by redox initiators based on persulfates". *Macromol. Chem. Phys.* Vol. 199 (1998), p. 1387 – 1392.
7. Crevecoeur, J. J.; Nelissen, L.; Lemstra, P. J. "Water expandable polystyrene (WEPS) Part 1. Strategy and procedures". *Polymer*, vol. 40 (1999), p. 3685 – 3689.

8. Dirección de innovación y calidad [En línea]. Perfil comercial del tamarindo. [Consulta 10 de enero de 2016]. Disponible en: <http://www.innovacion.gob.sv/inventa/attachments/article/2610/Tamarindo.pdf>.
9. Fry, Stephen C. "The structure and functions of xyloglucan". *Journal of Experimental Botany*, vol. 40, n°. 210 (1989), p. 1 – 11.
10. Ghost, Sandipta; Pal, Sagal. "Modified tamarind kernel polysaccharide: A novel matrix for control release of aspirin". *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 58 (2013), p. 296 – 300.
11. Gibson, Lorna J.; Ashby, Michael F. *Cellular Solids: Structure and Properties* (2a Ed.). Cambridge University Press, 1997.
12. Goddard, E. Desmond; Ananthapadmanabhan, K. P. "Applications of polymer surfactants systems". En: Jan C. T. Kwak (Ed.). *Polymer-surfactant systems. Surfactant science series volumen 77*. New York: Macerl Dekker, Inc., 1998, p. 47 – 64.
13. Gonzalez, Roberto; Pareja, Ramiro; Ballesteros, Carmen. *Microscopía Electrónica*. Madrid: Eudema, 1991. pp 36 – 75.
14. Gutam, R.; Bassi, A. S.; Yanful, E. K. "A review of biodegradation of synthetic plastic and foams". *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 141 (2007), p. 85 – 108.
15. Herman J. J. "Chemical Mechanism in the grafting of cellulose". *Pure and Applied Chemistry*, vol. 5 (1962), p. 147 – 164.
16. Holmberg, Krister; Jönsson, Bo; Kronberg, Bengt; Lindman, Björn. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. New York: Wiley, 2002.

17. Hsieh, Yves S.Y.; Harris, Philip J. "Xyloglucans of monocotyledons have diverse structures". *Molecular Plant*, vol. 2, n° 5 (2009), p. 943 – 965.
18. Huacai Ge, Wan Pang, Dengke Luo. "Graft copolymerization of chitosan with acrylic acid under microwave irradiation and its water absorbency". *Carbohydrate Polymers*, vol. 66 (2006), p. 372 – 378.
19. Ibrahim NA., Wan Yonus WMZ., Abu-Ilaiwi FAF., Rahaman MZA., Ahmad MB., Dahlan KZM. "Optimized condition for grafting reaction of poly(butyl acrylate) onto oil palm empty fruit bunch fibre". *Polymer International*, vol. 52 (2003), p. 1119 – 1124.
20. Jó, Tatiane A.; Petri, Denise F. S.; Beltramini, Leila M.; Lucyszyn, Neoli; Sierakowski, Maria Rita. "Xyloglucan nano-aggregates: Physico-chemical characterization in buffer solution and potential application as a carrier for camptothecin, an anti-cancer drug". *Carbohydrate Polymers*, vol. 82 (2010), p. 355 – 362.
21. Kacuráková, M.; Capek, P.; Sasinková, N.; Wellner, N.; Ebringerová, A. "FT-IR study of plant cell Wall model compounds: pectin polysaccharides and hemicelluloses". *Carbohydrate Polymers*, vol. 43 (2000), p. 195 – 203.
22. Kalia, Susheel; Sabaa, Magdy W. (ed.). *Polysaccharide based graft copolymers*. Springer, 2013.
23. Kalia, Susheel; Sabaa, Magdy W.; Kango, Sarita. "Polymer grafting: A versatile means to modify the polysaccharides". En: Susheel Kalia, M. W. Sabaa (ed.). *Polysaccharide based graft copolymers*. Springer, 2013, p. 1 – 14.
24. Khan, Ferdous. "characterization of methyl methacrylate grafting onto preirradiated biodegradable lignocellulose fiber by γ -Radiation". *Macromolecular Bioscience*, vol. 5 (2005), p. 78 – 89.

25. Kochumalayil, Joby; Sehaqui, Houssine; Zhou, Qi; Berglund, Lars A. "Tamarind seed xyloglucan –a thermostable high-performance biopolymer from non-food feedstock". *Journal of material chemistry*, vol. 20 (2010), p. 4321 – 4327.
26. Koenig, Jack L.; *Spectroscopy of Polymers*. 2ed. NY: Elsevier Science. 1999.
27. Kralchevsky, Peter Atanassov; Danov, Krassimir Dimitrov; Ivanov, Ivan Boyanov. "Thin Liquid Film Physics". En: Robert K. Prud'homme; Saad A. Khan (Ed.). *Foams theory, measurements, and applications. Surfactant science series vol. 57*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996, p. 1 – 98.
28. Kumar, Chandini S.; Bhattacharya, Sila. "Tamarind seed: Properties, processing and utilization". *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 48 (2008), p. 1 – 20.
29. Larkin, D.E., Eanest, C.M. *Compositional Analysis in Thermogravimetry. ASTM STP 997*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials. P 1988.
30. Lindman, Jönson; Kronberg, Holmberg. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. England: John Wiley & Sons, 1998.
31. Mariani, Alberto; Nuvoli, Daniele; Alzari, Valeria; Pini, Mario. "Phosphonium-based ionic liquids as a new class of radical initiators and their use in gas-free frontal polymerization". *Macromolecules*, vol. 41 (2008), p. 5191 – 5196.
32. Menczel, Joseph D.; Bruce, Prime R.; *Thermal Analysis of Polymers Fundamentals and Applications*. New Jersey: John Wiley and Sons Inc. 2009.
33. Mirhosseini, Hamed; Ping Tan, Chin; Hamid, Nazimah S. A.; Yusof, Salmah. "Effect of arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on ζ - potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 315 (2008), p. 47 – 56.

34. Mishra, A.; Clark, J.; Vij, A.; Daswal S. "Synthesis of graft copolymers of xyloglucan and acrylonitrile". *Polymer for Advanced Technologies*, vol. 19 (2008), p. 99-104.
35. Mishra, Anuradha; Malhotra, Annu Vij. "Graft copolymers of xyloglucan and methyl methacrylate". *Carbohydrate Polymers*, vol. 87 (2012), p. 1899 – 1904.
36. Mishra, Anuradha; Malhotra, Annu Vij. "Tamarind xyloglucan: a polysaccharide with versatile application potential". *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19 (2009), p. 8528 – 8536.
37. Myers, Drew. *Surfaces, interfaces, and colloids: Principles and applications*. 2^a Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1999.
38. Odian, George. *Principles of polymerization*. 4^a Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
39. Pal, Sagar; Das, Raghunath. "Polysaccharide-based graft copolymers for biomedical applications". En: Susheel Kalia, M. W. Sabaa (ed.). *Polysaccharide based graft copolymers*. Springer, 2013, p. 325 – 345.
40. Porter, M.R. *Handbook of surfactants*. New York: Springer Science, 1991.
41. Rodríguez, Ferdinand; Cohen, Claude; Ober, Christopher K.; Archa, Lynden A. *Principles of Polymer Systems*. 5ed. New York: Taylor and Francis Group, 2003.
42. Rosen, Milton J.; Kunjappu, Joy T. *Surfactants and interfacial phenomena*. 4^a Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
43. Rubler, Axel; Bogolitsyna, Anna; Zuckerstättler, Gerhard; Potthast, Antje; Rosenau, Thomas. "Chemical characterization of polysaccharides". En: P. Navard (ed.). *The european polysaccharide network of excellence (EPNOE). Research initiatives and results*. Springer Verlag Wien, 2012, p. 65 – 89.

44. SAGARPA, *Sistema de Información Agroalimentaria de Consulta*, 2014.
45. Savur, G. R.; Sreenivasan, A. "Isolation and characterization of tamarind seed (tamarindus indica l.) polysaccharide". *The Journal of Biological Chemistry*, vol. 172 (1948), p. 501 – 509.
46. Schüler, Fabian; Scamel, Debora, Salonen, Anniina; Drenckhan, Wiebke; Gilchrist, Michael D.; Stubenrauch, Cosima. "Synthesis of macroporous polystyrene by the polymerization of foamed emulsions". *Angewandte Chemie*, vol. 51 (2012), p. 2213 – 2217.
47. Singh, V.; Kumar, P.; Sanghi, R. "Use of microwave irradiation in the grafting modification of the polysaccharides-A review". *Progress in Polymer Science*, vol. 37 (2012), p. 340-364.
48. Singh, V.; Tiwari, A.; Narayan Tripathi, D. "Microwave promoted grafting of acrylonitrile onto cassia siamea seed gum". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 101 (2006), p. 2384 – 2390.
49. Singh, V.; Tiwari, A.; Narayan Tripathi, D.; Sanghi, R. "Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide". *Polymer*, vol. 47 (2006), p. 254 – 260.
50. Tombs M., Harding S.E. (Ed.). *An introduction to polysaccharide biotechnology*. London: Taylor and Francis, 1997.
51. Torres-Sánchez, C.; Corney, J. "Identification of formation stages in polymeric foam customized by sonication via electrical resistivity measurements". *Journal of Polymer Research*, vol. 16 (2009), p. 461 – 470.
52. Vincent, B. "Emulsions and foams". En: Th. F. Tadros (Ed.). *Surfactants*. London: Academic Press, 1984, p. 175 – 196.

53. Vodenicarová, M., Drimalová, G.; Hromádková, Z.; Malovíková, A., Ebringerová, A. "Xyloglucan degradation using different radiation sources: A comparative study". *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 13 (2006), p. 157 – 164.
54. Vorsina, I.A.; Mikhailov, Yu I. "Kinetics of thermal decomposition of ammonium persulfate". *Russian Chemical Bulletin*, vol. 45, nº. 3 (1996), p. 539 – 542.
55. Wallander Romero, Daniela. *Tesis de Maestría: Síntesis y caracterización de polímeros biodegradables a partir de la semilla de tamarindo*. Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM, 2012.
56. Wilson, Ashley J. "Experimental techniques for the characterization of foams". En: Robert K. Prud'homme; Saad A. Khan (Ed.). *Foams theory, measurements, and applications. Surfactant science series vol. 57*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996, p. 243 – 337.
57. Yañez, María Julia; Sorrivas, de Lozano Viviana. "Apuntes Microscopía Electrónica". [En línea]. CCT-BBca CONICET, [Consulta 10 de enero 2016]. Disponible en: http://www.criba.edu.ar/cribabb/servicios/secegrin/microscopia/apunte_col.htm
58. Zana, Raoul. "Polymer/surfactant systems". En: Robert K. Prud'homme; Saad A. Khan (Ed.). *Foams theory, measurements, and applications. Surfactant science series vol. 57*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996, p. 547 – 598.
59. Zhou, Qi; Rutland, Mark W.; Teeri, Tuula T.; Brummer, Harry. "Xyloglucan in cellulose modification". *Cellulose*, vol. 14 (2007), p. 625 – 641.

6. APÉNDICE 1. AJUSTES DE LAS CURVAS DE REACCIÓN

En función de la temperatura

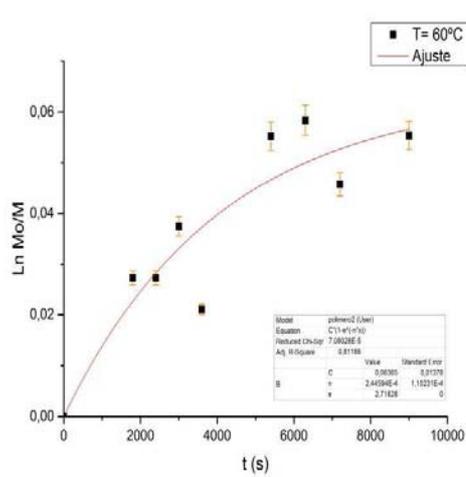


Figura 82. Ajuste para reacción a 60°C.

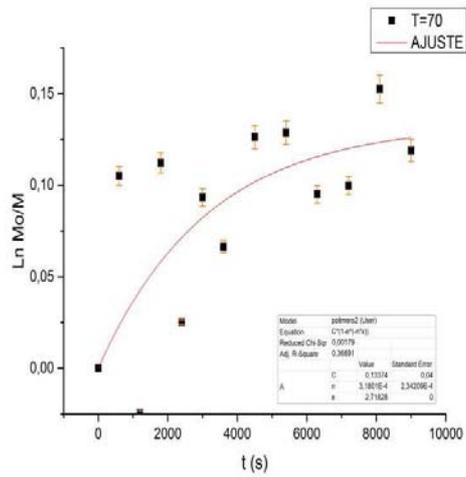


Figura 83. Ajuste para reacción a 70°C.

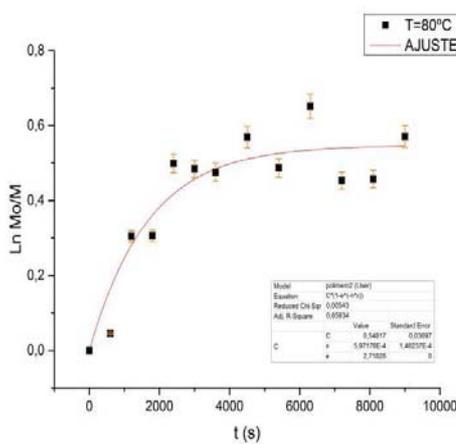


Figura 84. Ajuste para reacción a 80°C.

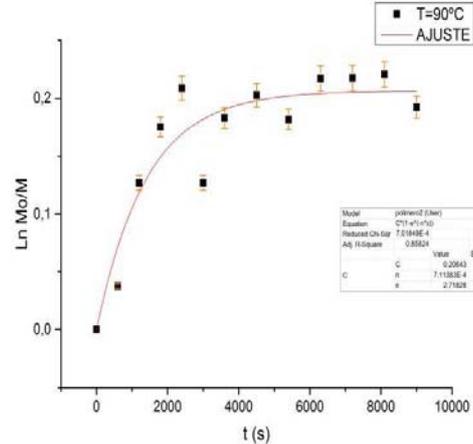


Figura 85. Ajuste para reacción a 90°C.

En función de la concentración de iniciador

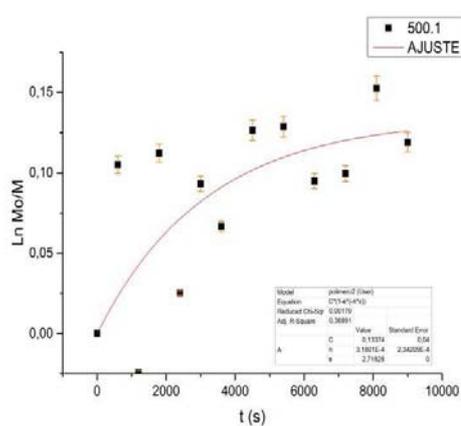


Figura 86. Ajuste para reacción con proporción 500:1 (monómero:iniciador).

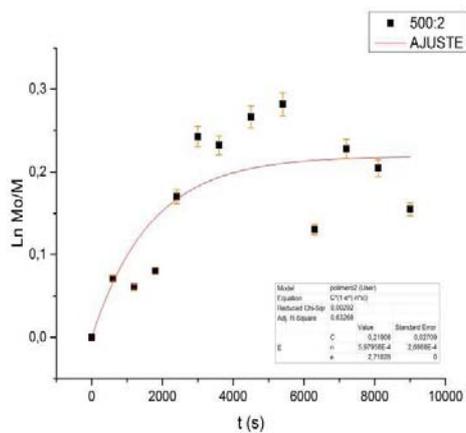


Figura 87. Ajuste para reacción con proporción 500:2 (monómero:iniciador).

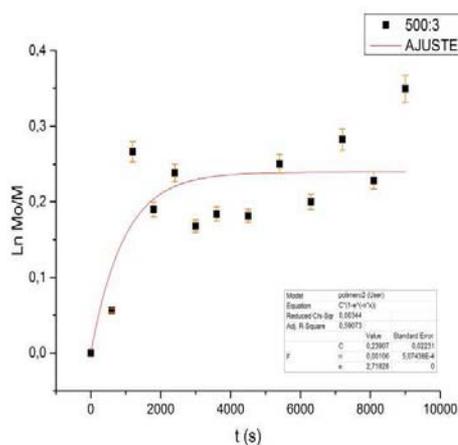


Figura 88. Ajuste para reacción con proporción 500:3 (monómero:iniciador).

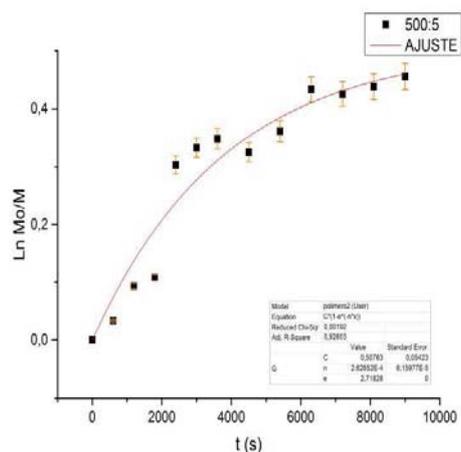


Figura 89. Ajuste para reacción con proporción 500:5 (monómero:iniciador).

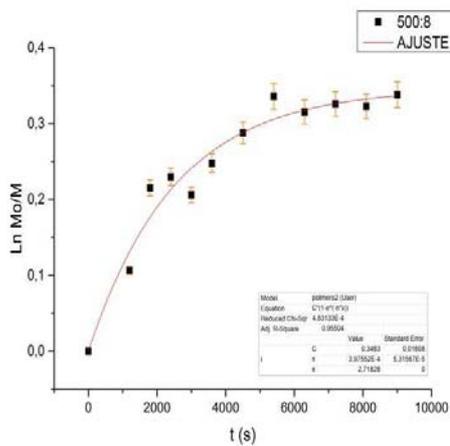


Figura 90. Ajuste para reacción con proporción 500:8 (monómero:iniciador).

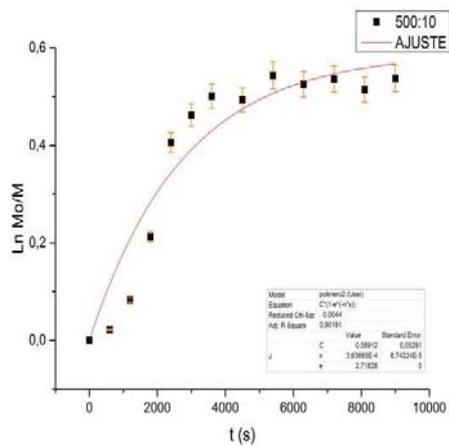


Figura 91. Ajuste para reacción con proporción 500:10 (monómero:iniciador).

En función de la relación SGST:AE

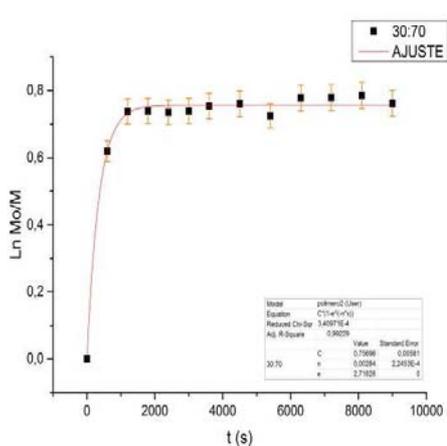


Figura 92. Ajuste para reacción con proporción 30:70 (SGST:AE).

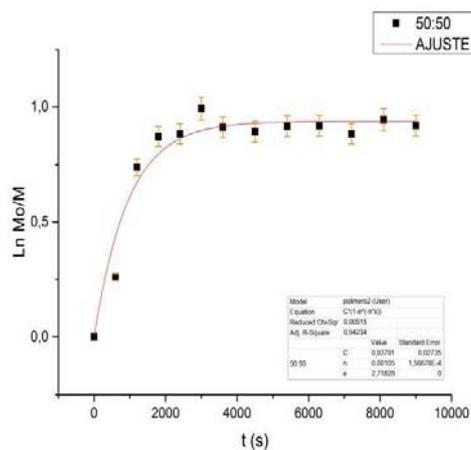


Figura 93. Ajuste para reacción con proporción 50:50 (SGST:AE).

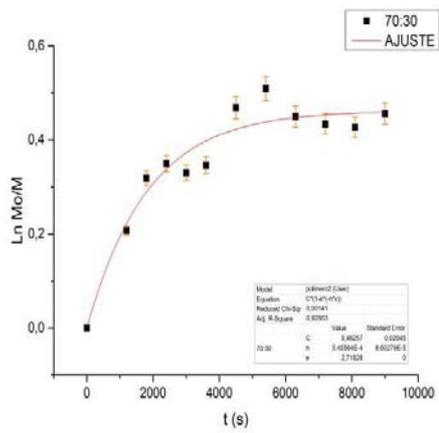


Figura 94. Ajuste para reacción con proporción 70:30 (SGST:AE).

7. APÉNDICE 2. TERMOGRAMAS

Efecto temperatura

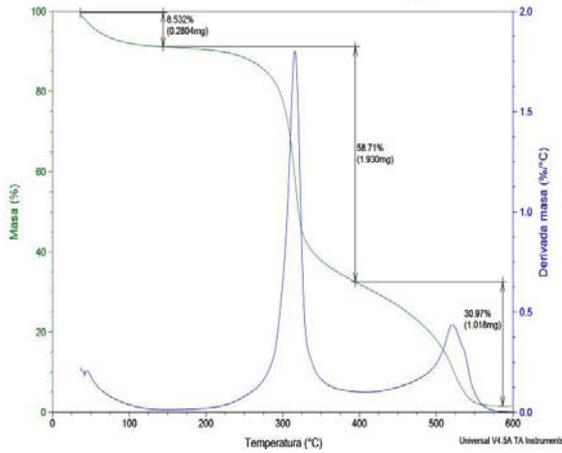


Figura 95. Termograma a 60°C a los 10 minutos de reacción.

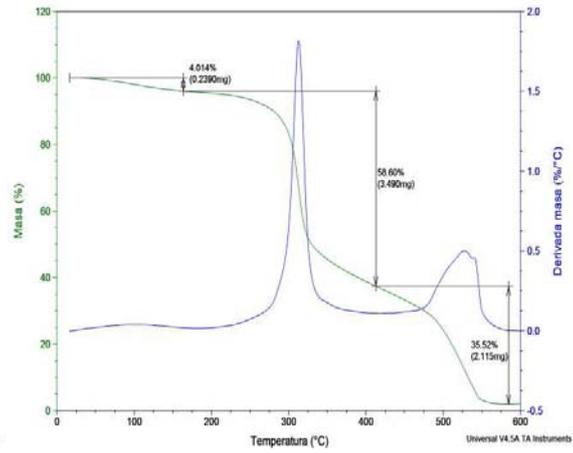


Figura 96. Termograma a 60°C a los 150 minutos de reacción.

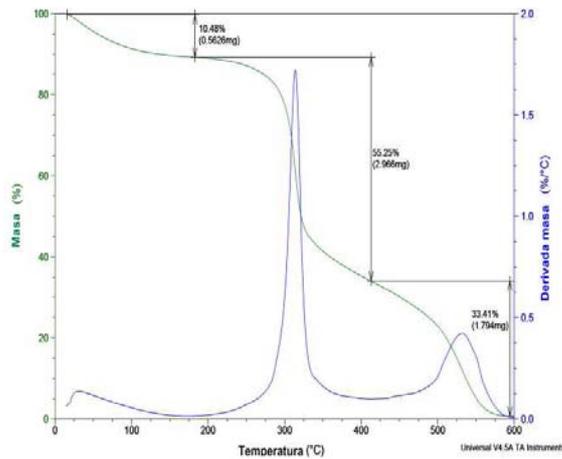


Figura 97. Termograma a 70°C a los 10 minutos de reacción.

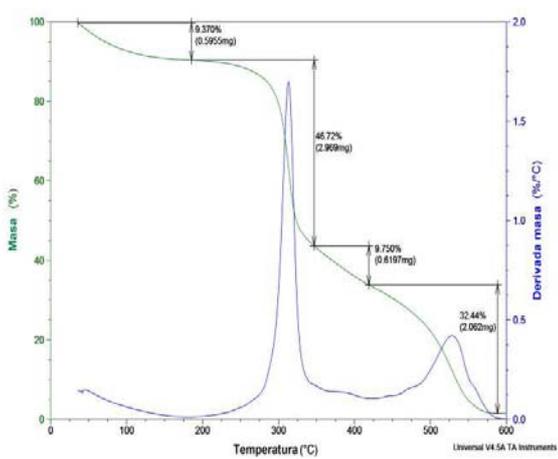


Figura 98. Termograma a 70°C a los 150 minutos de reacción.

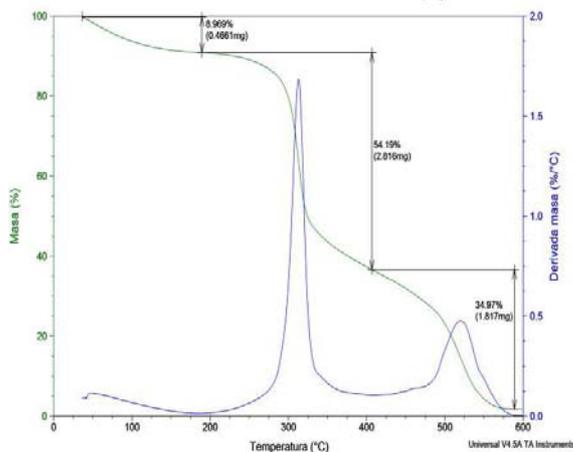


Figura 99. Termograma a 80°C a los 10 minutos de reacción.

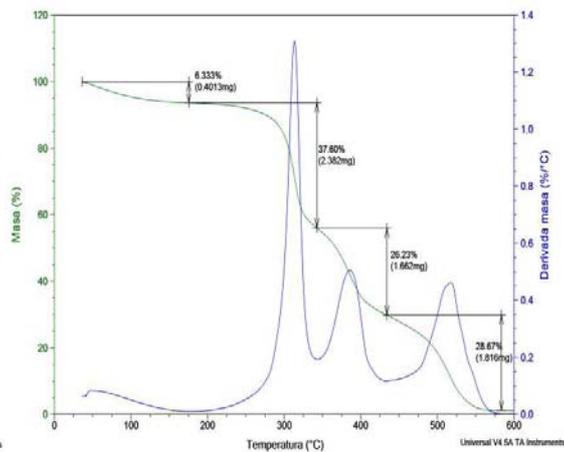


Figura 100. Termograma a 80°C a los 150 minutos de reacción.

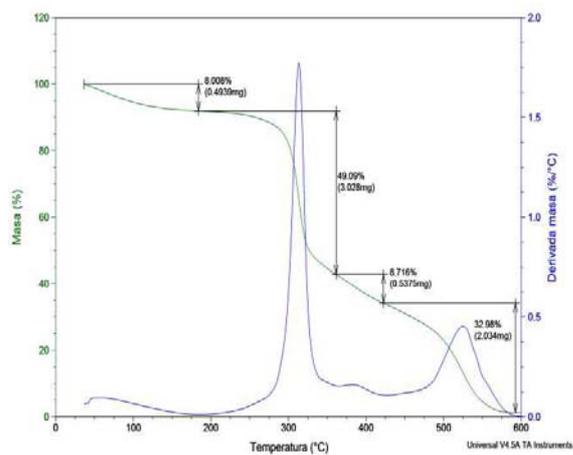


Figura 101. Termograma a 90°C a los 10 minutos de reacción.

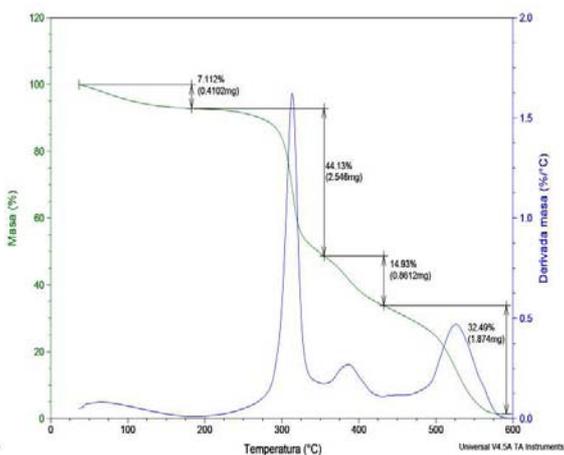


Figura 102. Termograma a 90°C a los 150 minutos de reacción.

Efecto de la concentración de iniciador

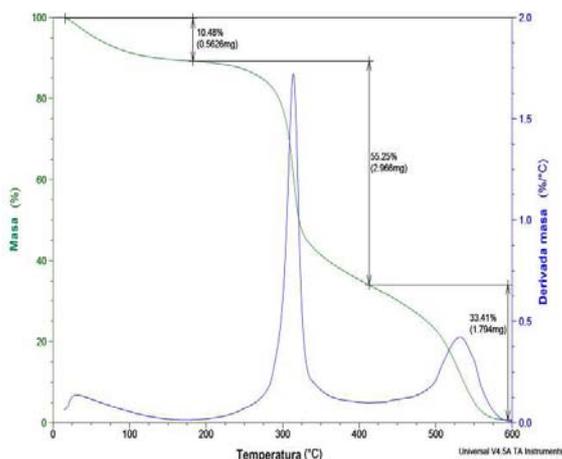


Figura 103. Termograma con relación monómero a PSA de 500:1 a los 10 minutos de reacción.

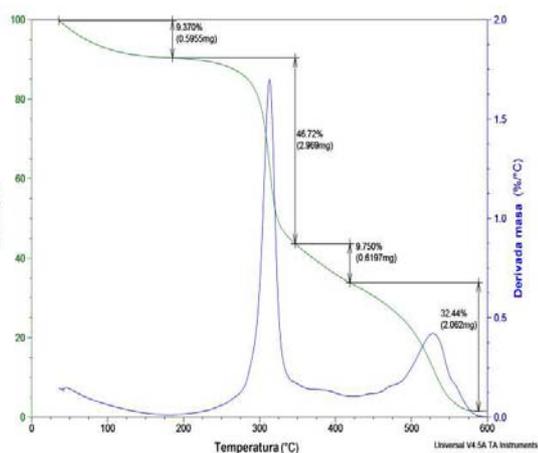


Figura 104. Termograma con relación monómero a PSA de 500:1 a los 150 minutos de reacción.

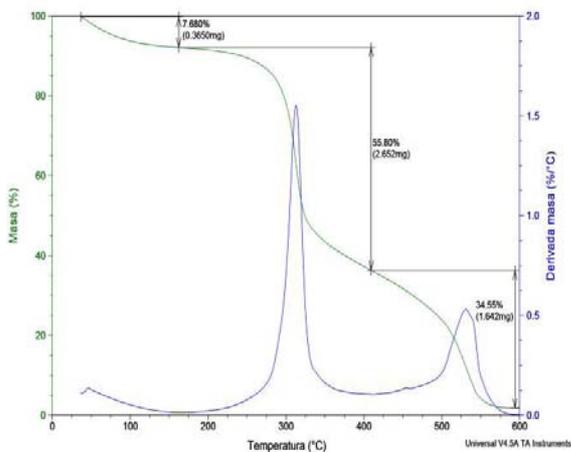


Figura 105. Termograma con relación monómero a PSA de 500:2 a los 10 minutos de reacción.

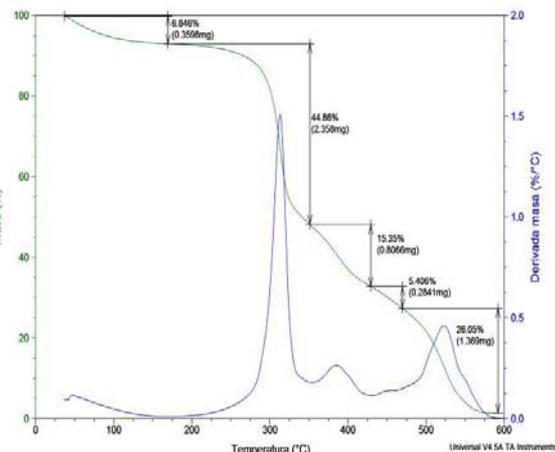


Figura 106. Termograma con relación monómero a PSA de 500:2 a los 150 minutos de reacción.

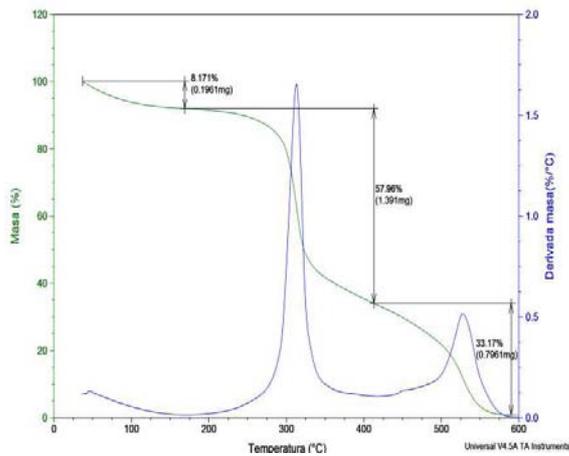


Figura 107. Termograma con relación monómero a PSA de 500:3 a los 10 minutos de reacción.

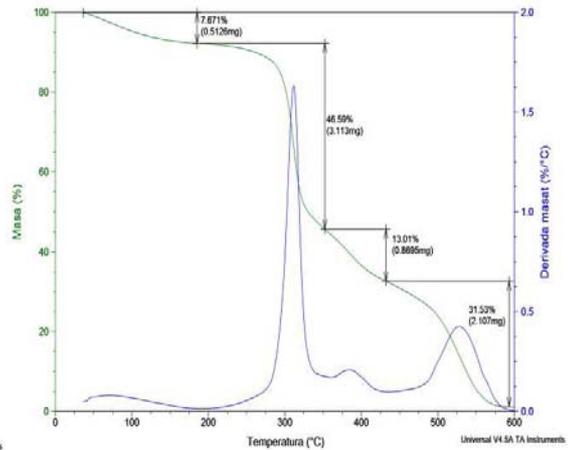


Figura 108. Termograma con relación monómero a PSA de 500:3 a los 150 minutos de reacción.

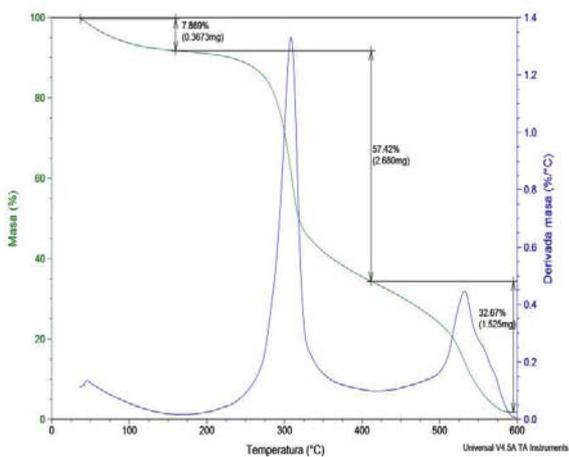


Figura 109. Termograma con relación monómero a PSA de 500:5 a los 10 minutos de reacción.

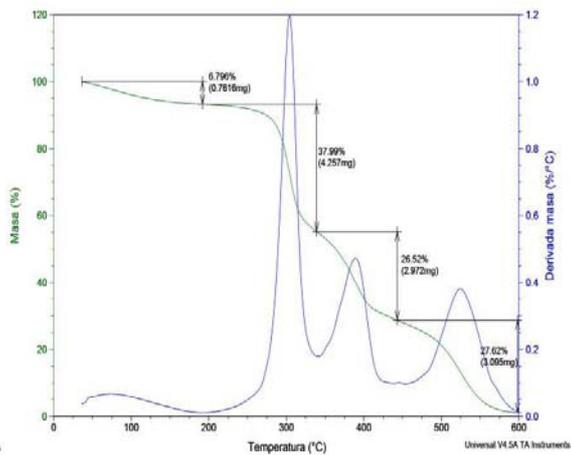


Figura 110. Termograma con relación monómero a PSA de 500:5 a los 150 minutos de reacción.

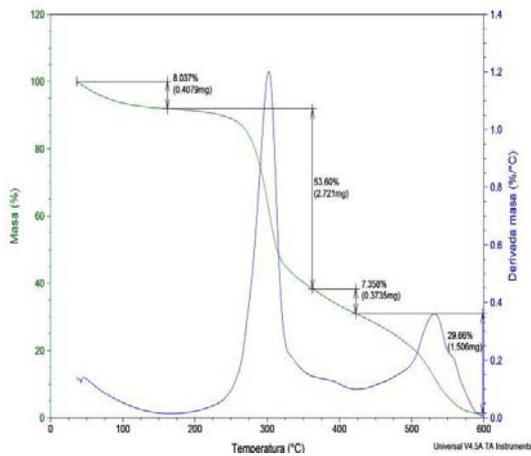


Figura 111. Termograma con relación monómero a PSA de 500:8 a los 10 minutos de reacción.

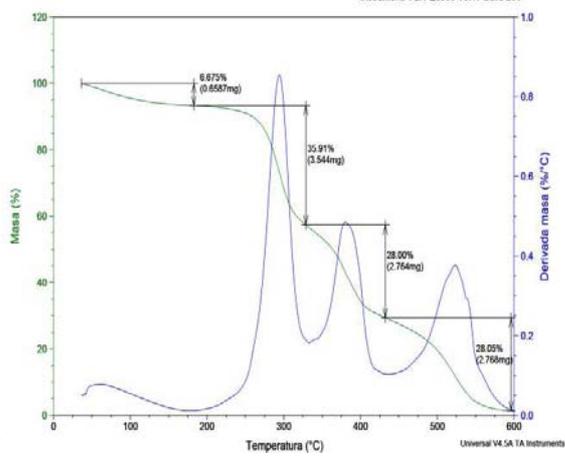


Figura 112. Termograma con relación monómero a PSA de 500:8 a los 150 minutos de reacción.

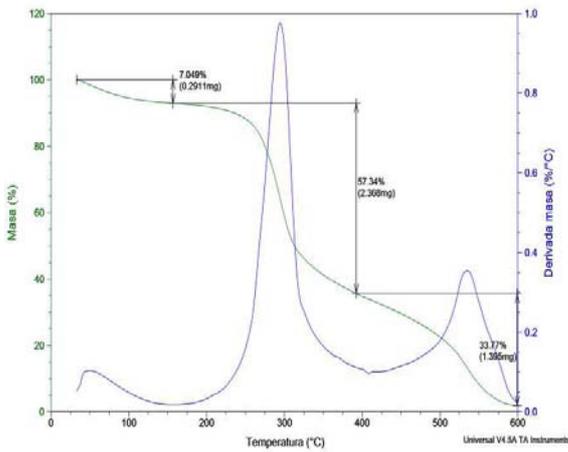


Figura 113. Termograma con relación monómero a PSA de 500:10 a los 10 minutos de reacción.

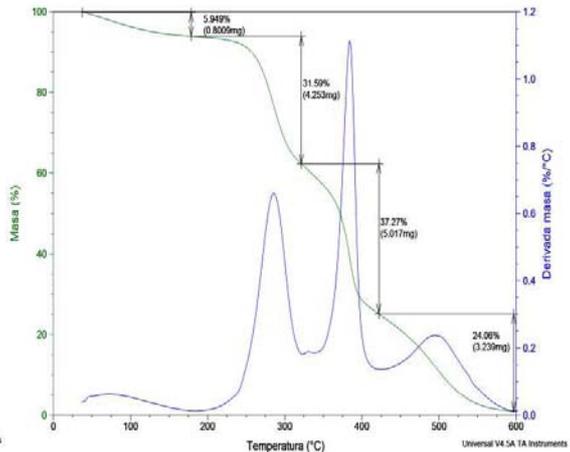


Figura 114. Termograma con relación monómero a PSA de 500:10 a los 150 minutos de reacción.

Efecto Relación SGST:AE

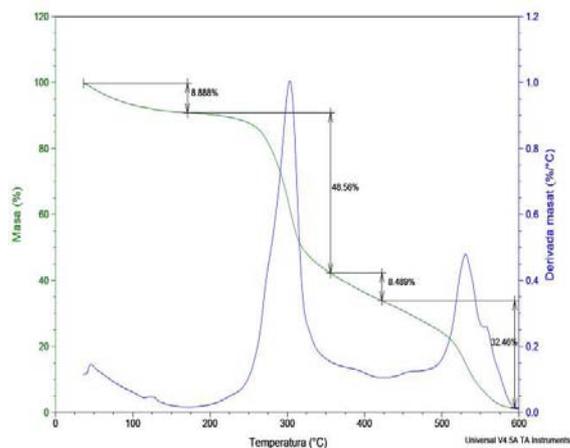


Figura 115. Termograma con relación SGST a AE de 70:30 a los 10 minutos de reacción.

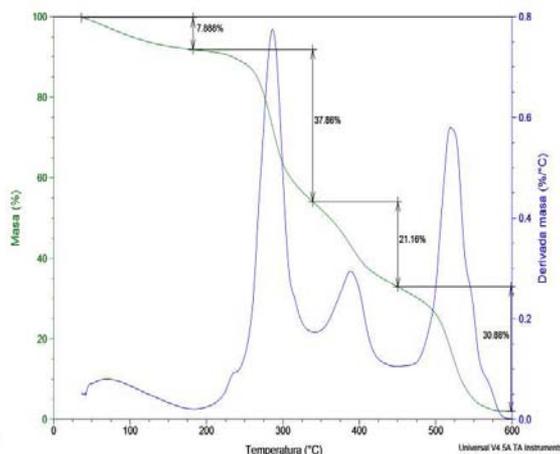


Figura 116. Termograma con relación SGST a AE de 70:30 a los 150 minutos de reacción.

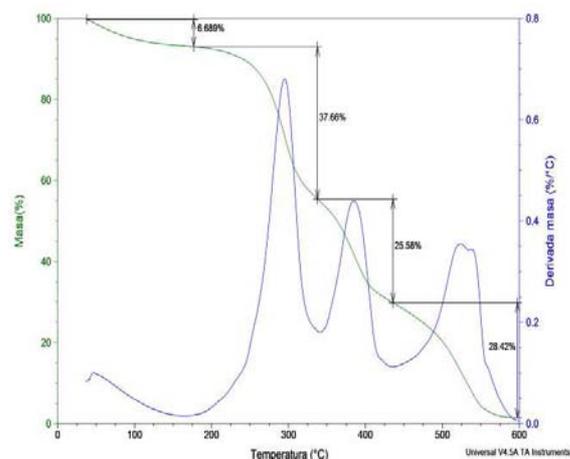


Figura 117. Termograma con relación SGST a AE de 50:50 a los 10 minutos de reacción.

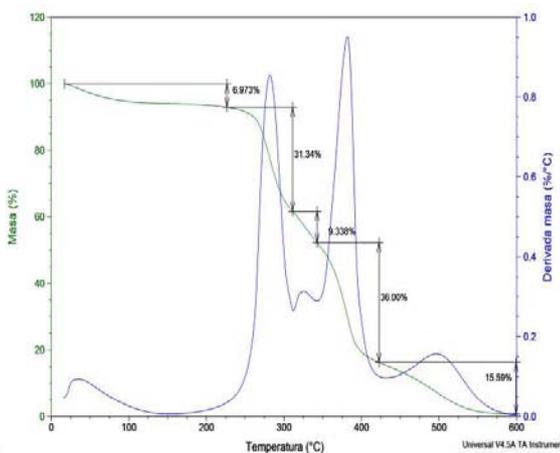


Figura 118. Termograma con relación SGST a AE de 50:50 a los 150 minutos de reacción.

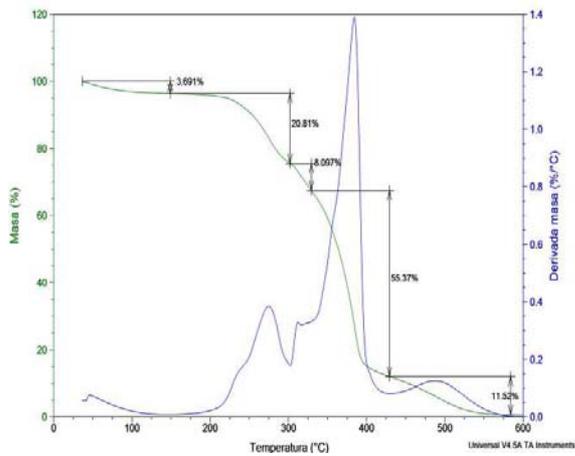


Figura 119. Termograma con relación SGST a AE de 30:70 a los 10 minutos de reacción.

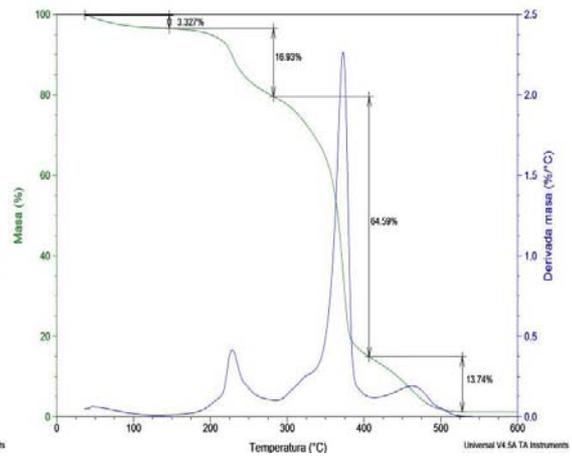


Figura 120. Termograma con relación SGST a AE de 30:70 a los 150 minutos de reacción.