



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

INJERTO DE ACRILATO DE ETILO EN XILOGUCANO
OBTENIDO DE SEMILLA DE TAMARINDO MEDIANTE
REACTIVO DE FENTON

QUE PARA OPTAR POR EL TITULO DE:
QUÍMICA

PRESENTA
KAREN GARDUÑO XIMELLO



CIUDAD DE MÉXICO
A 03 DE MARZO DE 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Carlos Guzmán de las Casas**

VOCAL: **Profesor: José Federico del Rio Portilla**

SECRETARIO: **Profesor: Dr. Alfredo Maciel Cerda**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Martha Verónica Escárcega Bobadilla**

2° SUPLENTE: **Profesor: Gustavo Adolfo Zelada Guillén**

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

ASESOR DEL TEMA:

DR. ALFREDO MACIEL CERDA

SUSTENTANTE (S):

Karen Garduño Ximello

Agradecimientos:

Al Dr. Alfredo Maciel por su asesoría y apoyo durante este trabajo, le agradezco por recibirme en su grupo de investigación y confiar en mí.

Al Dr. Ricardo Vera Graciano por su apoyo con el proyecto PAPIIT-IG100220.

Al M. en C. Carlos Guzmán de las Casas por todo el apoyo y asesoría que nos dio durante este trabajo.

A la Dra. Magdalena Trujillo Barragán por su apoyo con el proyecto "Desarrollo de los apuntes de procesamiento de plásticos para el campo del conocimiento en manufactura de la facultad de ingeniería" con número de proyecto DGAPA-PE112916.

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez, a la Ing. Karla Eriseth Reyes Morales, al M. en C. Eliezer Hernández Mecinas, Dra. Elsa Gutiérrez, Maricela Bermúdez Hernández, por los recursos, análisis y pruebas realizadas.

A mis compañeros y amigos, que se volvieron mi familia, Emmanuel, Andrés, Sergio, Erick, Ramsés, Eliza, Josué, Iliana, Denisse, Vladimir y Linda. Con quienes viví la mejor etapa de mi vida.

A Laura y Fernanda que me acompañaron durante esta aventura. Las amo con todo mí ser.

A mis padres por todo su apoyo y sustento, por su comprensión, sus consejos y por aguantar mi mal carácter cuando esto no salía bien. A mi hermana Daniela, por ser mi mayor motivo de felicidad y mi cómplice de vida. A mi familia, con mucho amor.

ÍNDICE GENERAL

Contenido

ÍNDICE GENERAL.....	4
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	7
ÍNDICE DE TABLAS.....	9
ÍNDICE DE GRÁFICAS.....	11
INDICE DE ABREVIATURAS.....	15
RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
MARCO TEÓRICO.....	4
Propiedades de los polímeros	5
Clasificación de los polímeros	9
Polisacáridos	12
Semilla de tamarindo	13
Xiloglucano	15
Acrilato de etilo	18
Reacción por radicales libres	21
Reacción de injerto de acrilato de etilo en xiloglucano de la semilla de tamarindo	21
Mecanismo de reacción	22
Reactivo de Fenton	22
Copolímero	25
Procesos de polimerización	27
Técnicas de análisis	28
<i>Espectroscopia de infrarrojo</i>	28
<i>Análisis térmico</i>	30
<i>Pruebas mecánicas bajo tensión</i>	34
<i>Viscosidad en disolución</i>	37
ESTADO DEL ARTE.....	42

PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA	46
JUSTIFICACIÓN	47
OBJETIVO	48
HIPÓTESIS	49
METODOLOGÍA.....	50
• Obtención de sólidos granulares de la semilla de tamarindo (SGST) y separación de xiloglucano.	50
• Eliminación de inhibidor en el monómero de acrilato de etilo	51
• Síntesis del copolímero	52
• Películas de copolímero.	54
RESULTADOS	55
• Selección de polímero natural: SGST / Xiloglucano	55
• Cobre (II) y Hierro (II).....	56
• Efecto de la proporción de monómero sintético:polímero natural.....	56
• Concentración de iniciador a monómero.....	57
• Calentamiento posterior a la reacción.....	59
• Rendimiento de reacción y porcentaje de injerto	60
CARACTERIZACIÓN.....	62
• Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	62
• Análisis termogravimétrico (TGA).....	70
• Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	76
• Pruebas mecánicas de tensión	79
• Viscosidad en disolución	82
• Pruebas de degradación.....	85
DISCUSIÓN	86
• Porcentaje de injerto.....	86
• Espectroscopia de infrarrojo	86
• Termogravimetría.....	88
Análisis termogravimétrico (TGA).....	88
Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	90
• Pruebas mecánicas de tensión	90

- Viscosidad en disolución 92
- Pruebas de degradación..... 93

CONCLUSIÓN 94

TRABAJO A FUTURO 95

BIBLIOGRAFÍA 96

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1 Comportamiento de la fuerza mecánica con respecto al peso molecular de los polímeros[2].	5
Ilustración 2 Estructura física de los polímeros[3][2].....	6
Ilustración 3 Variación del volumen específico en función de la temperatura para un polímero cristalino y un polímero amorfo[2].	8
<i>Ilustración 4 Clasificación de polímeros según su estructura[2]</i>	<i>10</i>
Ilustración 5. Estructura general del xiloglucano de la semilla de tamarindo [6].....	15
Ilustración 6. Reacción de interés. Injerto de acrilato de etilo en el xiloglucano (R) de la semilla de tamarindo [7].....	21
Ilustración 7. Mecanismo de reacción propuesto de xiloglucano (R) con acrilato de etilo, por medio de radicales libres, con reactivo de Fenton como iniciador.	25
Ilustración 8. Termograma [18].....	34
Ilustración 9 Dimensiones del molde estandarizado, probeta.	35
Ilustración 10 Esquema de la estructura mecánica básica de una maquina universal electromecánica[13].....	36
Ilustración 11 Diagrama tensión vs deformación unitarios[20].....	36
Ilustración 12. Tipos de geometría para reómetros. (En el presente trabajo se utilizó un reómetro de cilindros concéntricos)	38
Ilustración 13. Curvas de flujo para distintos tipos de comportamiento para soluciones de polímeros y de polímeros fundidos. [16].	39
Ilustración 14 Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de cizalla	40

Ilustración 15. Diagrama del proceso para la obtención del sólido granular de semilla de tamarindo.....	50
Ilustración 16. a) Reactivo de Fenton, b) Xiloglucano purificado, c) Sulfato cobre (II), d) Sulfato de hierro (II), e) Sólidos granulares de semilla de tamarindo y f) Sistema de reacción: matraz de bola con tres bocas en baño de aceite y parrilla de agitación, entrada de nitrógeno, entrada de rotor para agitación y entrada de refrigerante, con sistema digital para regulación de temperatura.....	53
Ilustración 17. a) Síntesis de SGST y acrilato de etilo en proporción 30:70 y 2% de reactivo de Fenton como iniciador, b) Síntesis de SGST y acrilato de etilo en proporción 30:70 y 2% de reactivo de Fenton como iniciador. El peróxido de hidrógeno fue adicionado por goteo, c) Síntesis de xiloglucano y acrilato de etilo en proporción 30:70 y 2% de reactivo de Fenton como iniciador.	55
Ilustración 18. Producto de reacción AE: SGST 70:30 y 2% Reactivo de Fenton con Cu^{2+}	56
Ilustración 19. Productos de reacción a diferentes proporciones de monómero:polímero, AEt:xiloglucano (izq. 70:30 der. 50:50) mediante reacción por radicales libres, con 2% de reactivo de Fenton como iniciador de reacción.	56
Ilustración 20. Estructura de copolímero de injerto de acrilato de etilo en xiloglucano (R) de semilla de tamarindo.	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición de la semilla de tamarindo [7].....	14
<i>Tabla 2. Propiedades y características del acrilato de etilo. Los siguientes valores de las propiedades físicas fueron retirados del DIPPR (Instituto de Diseño para Propiedades Físicas) [13].</i>	18
Tabla 3 . Interpretación de curvas por DSC. Cuando las curvas presentan flujo de calor > 0 pertenecen a un proceso endotérmico, de lo contrario representan un proceso exotérmico [17].	33
Tabla 4.Resultados obtenidos a diferentes concentraciones de iniciador de reacción: reactivo de Fenton, en una proporción 50:50 de xiloglucano:acrilato de etilo con xiloglucano purificado.	57
Tabla 5. Resultados de viscosidad y rendimiento de reacción para 2%, 3% y 4% phm de iniciador con calentamiento a 90°C, posterior a una hora de reacción en proporciones 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo.	61
Tabla 6. Comparación de los espectros de infrarrojo de los copolímeros sintetizados con la biblioteca del equipo de infrarrojo Thermo Scientific, Nicolet IS5, con accesorios ID5 para mediciones por ATR.	69
Tabla 7. Propiedades mecánicas de xiloglucano, copolímeros con 0.05% a 5% phm de iniciado, y copolímeros con 2% a 4% phm de iniciador con calentamiento posterior a la reacción (columnas en gris) en una proporción 50:50 de xiloglucano: acrilato de etilo.	79
Tabla 8. Datos de viscosidad de copolímeros con 2%, 3% y 4% de iniciador a 10 RPM, en una proporción 50:50 xiloglucano:acrilatode etilo y con calentamiento posterior a la reacción a 90°C.....	82

Tabla 9. Resultados obtenidos a partir de termogramas TGA y DGA a muestras de copolímero 27, 25 y 26 correspondientes a la síntesis a 2%, 3% y 4% de iniciador, respectivamente. 89

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Viscosidad a diferentes concentraciones (phm) de iniciador de reacción por radicales libres, reactivo de Fenton.	58
Gráfica 2. Módulo de Young vs partes de iniciador en peso por cien de monómero (phm).	58
Gráfica 3. Porcentaje de deformación en la carga máxima vs partes de iniciador en peso por cien de monómero (phm).	59
Gráfica 4. Comparación de resultados de FTIR de materias primas, xiloglucano y poli(acrilato de etilo), además de los copolímeros con 2% (cop 27), 3% (cop 25), 4% (cop 26) de iniciador.	63
Gráfica 5. Espectro de FTIR de xiloglucano de semilla de tamarindo utilizado en la metodología experimental.	64
Gráfica 6. Espectro de FTIR de poli(acrilato de etilo).	65
Gráfica 7. Espectro de FTIR de copolímeros 27 (2% de iniciador).	66
Gráfica 8. Espectro de FTIR de copolímeros 25 (3% de iniciador).	67
Gráfica 9. Espectro de FTIR de copolímero 26 (4% de iniciador).	68
Gráfica 10. Termograma de xiloglucano de la semilla de tamarindo (malla no. 40).....	71
Gráfica 11. TGA de xiloglucano de la semilla de tamarindo (malla no. 40) y derivada.	71
Gráfica 12. Termograma de poli(acrilato de etilo).	72
Gráfica 13. TGA de poli(acrilato de etilo) y derivada.	72

Gráfica 14. Termograma de copolímero 27 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 2 % de iniciador y calentamiento a 90°C posterior a la reacción).....	73
Gráfica 15. TGA de copolímero 27 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 2 % de iniciador y calentamiento a 90°C posterior a la reacción) y derivada.....	73
Gráfica 16. Termograma de copolímero 25 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 3 % de iniciador y calentamiento a 90°C posterior a la reacción).....	74
Gráfica 17. TGA de copolímero 25 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 3 % de iniciador y calentamiento a 90°C posterior a la reacción) y derivada.....	74
Gráfica 18. Termograma de copolímero 26 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 4 % de iniciador y calentamiento a 90°C).....	75
Gráfica 19. DTGA de copolímero 26 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 4 % de iniciador y calentamiento a 90°C posterior a la reacción) y derivada.....	75
Gráfica 20. Termograma por DSC del xiloglucano de la semilla de tamarindo (malla no. 40).....	76
Gráfica 21. Termograma por DSC del poli(acrilato de etilo).	77
Gráfica 22. Termograma por DSC del copolímero 27 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 2 % de iniciador y calentamiento a 90°C posterior a la reacción).....	77
Gráfica 23. Termograma por DSC del copolímero 25 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 3 % de iniciador y calentamiento a 90°C posterior a la reacción).....	78

Gráfica 24. Termograma por DSC del copolímero 26 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 4 % de iniciador y calentamiento a 90°C posterior a la reacción)..... 78

Gráfica 25. Curvas de esfuerzo vs phm de iniciador. Xiloglucano (punto verde), poli(acrilato de etilo) (punto amarillo), copolímeros con dispersión de tamaño de partícula homogéneo e iniciador de 0.5 a 5 RMP a 30°C (azul), copolímeros con iniciador de 2 a 4 phm y calentamiento a 90°C posterior a la reacción (línea naranja). 80

Gráfica 26. Curvas de módulo elástico vs phm de iniciador. Xiloglucano (punto verde), poli(acrilato de etilo) (punto amarillo), copolímeros con dispersión de tamaño de partícula homogéneo e iniciador de 0.5 a 5 RMP a 30°C (línea azul), copolímeros con iniciador de 2 a 4 phm y calentamiento a 90°C posterior a la reacción (línea naranja). 80

Gráfica 27. Curvas de deformación vs phm de iniciador. Xiloglucano (punto verde), poli(acrilato de etilo) (punto amarillo), copolímeros con dispersión de tamaño de partícula homogéneo e iniciador de 0.5 a 5 RMP a 30°C (azul), copolímeros con iniciador de 2 a 4 phm y calentamiento a 90°C posterior a la reacción (línea naranja). 81

Gráfica 28. Curvas de tenacidad vs phm de iniciador. Xiloglucano (punto verde), poli(acrilato de etilo) (punto amarillo), copolímeros con dispersión de tamaño de partícula homogéneo e iniciador de 0.5 a 5 RMP a 30°C (azul), copolímeros con iniciador de 2 a 4 phm y calentamiento a 90°C posterior a la reacción (línea naranja). 81

Gráfica 29. Curva de flujo de copolímero 27, síntesis llevada a cabo con 2% de iniciador y un calentamiento posterior a la reacción. 82

Gráfica 30. Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de cizalla del copolímero 27 a una velocidad de 10 RPM. 83

Gráfica 31. Curva de flujo de copolímero 25, síntesis llevada a cabo con 3% de iniciador y un calentamiento posterior a la reacción.	83
Gráfica 32. Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de cizalla del copolímero 25 a una velocidad de 10 RPM.	84
Gráfica 33. Curva de flujo de copolímero 26, síntesis llevada a cabo con 4% de iniciador y un calentamiento posterior a la reacción.	84
Gráfica 34. Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de cizalla del copolímero 26 a una velocidad de 10 RPM.	85

INDICE DE ABREVIATURAS

- Acrilato de etilo.....AET
- Análisis térmico diferencial.....DTA
- Análisis termogravimétrico.....TGA
- Asociación Nacional de Protección contra el Fuego.....NFPA
- Attenuated Total Reflection- Fourier transform infrared spectroscopy.....ATR-FTIR
- Azobisisobutironitrilo.....AIBN
- Calorimetría diferencial de barrido.....DSC
- Copolímero.....cop
- Infrarrojo.....IR
- Metacrilato de metilo.....MMA
- Microscopia electrónica de barrido.....SEM
- Poli(metacrilato de metilo).....PMMA
- Porcentaje de injerto.....PG
- Porcentaje en peso por monómerophm
- Resonancia magnética nuclear.....RMN
- Sociedad Americana para Pruebas y MaterialesASTM
- Solido granular de semilla de tamarindo.....SGST
- Temperatura de fusión..... T_m
- Temperatura de transición vítrea..... T_g
- Termogravimetría.....TG
- Xiloglucano.....Xilo

RESUMEN

Con la finalidad de modificar el xiloglucano de la semilla de tamarindo para aumentar su flexibilidad, se llevó a cabo el injerto de acrilato de etilo en este polímero natural y así aprovechar un desecho de la industria procesadora de tamarindo. Al injertar el acrilato de etilo en el xiloglucano se espera producir un copolímero flexible, desarrollando un material con propiedades físicas intermedias entre el polisacárido y el acrilato de etilo, para conseguir la resistencia mecánica necesaria que emplea en la industria. La reacción de injerto se llevó a cabo a baja temperatura para ahorrar energía, 30 °C, para ello se utilizó reactivo de Fenton, que consiste en una mezcla de peróxido de hidrógeno y sulfato de hierro (II) como par iniciador de reacción por radicales libres. Se evaluó el uso de semilla de tamarindo sin la testa contra el xiloglucano purificado. Los parámetros que se estudiaron fueron la proporción xiloglucano:acrilato de etilo, la sal empleada en el reactivo de Fenton, las cuales consistieron en sulfato de hierro (II) y sulfato de cobre (II), la concentración del iniciador de reacción y la influencia del incremento en la temperatura después de una hora de reacción. Los copolímeros obtenidos fueron caracterizados mediante ATR-FTIR la cual nos confirmó el injerto de acrilato de etilo en el xiloglucano, ya que se observó la señal a 1728 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo. El grado de injerto se determinó por gravimetría, mediante el cual se obtuvo un injerto de 70.7% y por análisis termogravimétrico se encontró una proporción 50:46 de xiloglucano:acrilato de etilo. Se encontró que el calentamiento a 90°C por dos horas, posterior a una hora de reacción, logró una mayor cantidad de injerto de acrilato de etilo en la cadena de xiloglucano, ya que la resistencia a la tensión (4.025 MPa) y el módulo elástico (0.7 MPa) de estos copolímeros se acerca más a los valores del poli(acrilato de etilo). En el presente trabajo se determinó que el reactivo de Fenton como iniciador de reacción permite un alto grado de injerto de acrilato de etilo en xiloglucano a 30°C.

INTRODUCCIÓN

Con el objetivo de aminorar el impacto ecológico que se tiene por la enorme cantidad de desechos plásticos producidos por el ser humano, se ha realizado un esfuerzo considerable para desarrollar nuevos materiales biodegradables, en este caso, un polímero de mayor rapidez de degradación en el medio ambiente por descomposición. Una técnica utilizada para obtener estos materiales biodegradables es la copolimerización por injerto de monómeros sintéticos a polímeros naturales.

La copolimerización, como reacción química modificadora, se ha utilizado para transformar las propiedades de las materias primas naturales. De hecho, la copolimerización por injerto se ha convertido en un recurso importante para el desarrollo de materiales avanzados, ya que puede mejorar las propiedades funcionales de los polisacáridos de fuentes naturales y ha generado un nuevo interés en la industria.

Se han estudiado metodologías alterna para injertar monómeros a xiloglucano de semilla de tamarindo, como la síntesis asistida por microondas para injertar carboximetilato en el xiloglucano. Los resultados revelaron que las concentraciones de persulfato de amonio y acrilonitrilo fueron los factores determinantes para la eficiencia de la reacción. También se han estudiado diferentes iniciadores de reacción como es el ion cerio, para la copolimerización de metacrilato de metilo (MMA) y xiloglucano. Este material tiene potencial como sistemas de administración de fármacos. En otros trabajos previos se ha intentado el injerto de otros monómeros sintéticos como la acrilamida, N-terbutilacrilamida, el acrilonitrilo y la metacrilamida.

En el grupo de investigación donde se desarrolló el presente trabajo, se realizó previamente el injerto de acrilato de etilo en la semilla de tamarindo utilizando

como iniciador de reacción por radicales libres el azobisisobutironitrilo (AIBN), al cual se le realizaron pruebas de biodegradación. Posteriormente se elaboró una espuma polimérica por liofilización, a partir de un copolímeros de injerto de acrilato de etilo en SGST con persulfato de amonio como iniciador de reacción. El último trabajo realizado en el grupo de investigación del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM, se presenta la evaluación de la influencia de la temperatura en el injerto de acrilato de en el polisacárido de la semilla de tamarindo, en presencia de un sistema iniciador redox: persulfato de potasio $K_2S_2O_8$ y metabisulfito de sodio $Na_2S_2O_5$.

En el presente trabajo se realizó el injerto de acrilato de etilo en el xiloglucano de la semilla de tamarindo mediante reacción por radicales libres, con reactivo de Fenton como iniciador de reacción, con la finalidad de ahorrar energía ya que esta se lleva acabo a una temperatura de 30°C. La concentración de iniciador donde se logra el mayor grado de injerto es de 2% con una proporción 50:50 de xiloglucano:acrilato de etilo.

MARCO TEÓRICO

Muchos productos agrícolas pueden ser utilizados para la fabricación de copolímero a través de modificación con uno o más materiales adicionales. El principal componente de estos biopolímeros son los polisacáridos, ya sea de almacenamiento o estructurales. Los polisacáridos de almacenamiento incluyen almidón y glucógeno, mientras que los polisacáridos estructurales incluyen celulosa, quitina y glucano (estos polisacáridos difieren en los tipos de enlaces entre los monómeros). Los polímeros naturales que se están investigando actualmente son celulosa, quitina, y productos agrícolas como almidón, trigo y soja, entre otras. Las fibras de almidón y celulosa son los polisacáridos más utilizados como recursos renovables[1].

Polímeros

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de grandes cantidades de moléculas mucho más pequeñas. Las pequeñas moléculas se denominan monómeros: son la unidad repetitiva de las grandes cadenas que conforman a un polímero. Estas se unen mediante enlaces formados durante reacciones conocidas como polimerizaciones. En algunos casos la repetición es lineal, de forma semejante a como una cadena conformada por eslabones. En otros casos, las cadenas son ramificadas o interconectadas en forma de estructuras tridimensionales. La longitud de la cadena del polímero viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena, a lo que se le llama grado de polimerización (DP). Cuando se habla de polímeros, se trata de materiales cuyo peso molecular se encuentra entre los cientos de miles o millones[2].

Propiedades de los polímeros

Peso molecular

El peso molecular de un polímero es de primordial importancia en la síntesis y aplicación del polímero. Los químicos usualmente usan el término peso molecular para describir el tamaño de una molécula. El término más preciso es masa molar, generalmente en unidades de g mol^{-1} . Las propiedades mecánicas de interés y útiles que están asociadas únicamente con los materiales poliméricos son una consecuencia de su alto peso molecular. Las propiedades mecánicas más importantes dependen y varían considerablemente con el peso molecular como se ve en la ilustración 2. Hay un peso molecular mínimo del polímero (A), generalmente de un millar, para producir una resistencia mecánica significativa. Por encima de A, la resistencia mecánica aumenta rápidamente con el peso molecular hasta que se alcanza un punto crítico (B). La resistencia mecánica aumenta más lentamente por encima de B y eventualmente alcanza un valor límite (C).

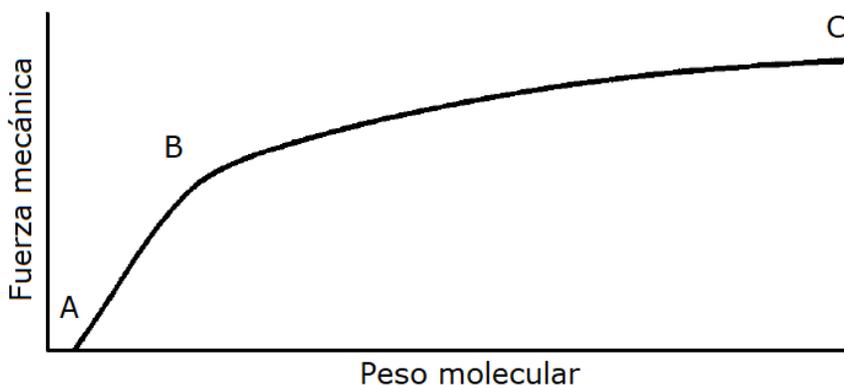


Ilustración 1 Comportamiento de la fuerza mecánica con respecto al peso molecular de los polímeros[2].

El punto crítico B generalmente corresponde al peso molecular mínimo para que un polímero comience a mostrar suficiente resistencia para ser útil. La mayoría de las aplicaciones prácticas de los polímeros requieren pesos moleculares más altos para obtener mayores resistencias. El peso molecular mínimo útil (B), generalmente está en el rango de 5000 a 10,000, aunque difiere para diferentes polímeros[2].

A menudo se tiene como objetivo obtener un peso molecular alto específico. El control del peso molecular es esencial para la aplicación práctica del polímero[2].

Estructura física

Los términos cristalino y amorfo se utilizan normalmente para indicar las regiones ordenadas y desordenadas de los polímeros, respectivamente. La ilustración 2 muestra un esquema de un sistema amorfo, uno semicristalino y otro cristalino. En estado sólido, algunos polímeros son completamente amorfos, lo cual depende de las condiciones de cristalización; un polímero con capacidad de cristalizar puede ser cristalino o semicristalino, aunque ningún polímero es completamente cristalino[2].



Ilustración 2 Estructura física de los polímeros[3][2]

Los polímeros con capacidad de cristalizar son aquellos cuyas moléculas son química y geoméricamente regulares en su estructura. Las irregularidades, tales como las ramificaciones de la cadena o la copolimerización de una pequeña cantidad de otro monómero, limitan el acomodo regular que da lugar a la

cristalinidad, pero no evita que ocurra. Por el contrario, los polímeros no cristalinos típicos son aquellos en los que existe una clara irregularidad en la estructura, como son los polímeros ramificados o copolímeros con cantidades significativas de dos o más constituyentes monoméricos bastante diferentes[3].

Transiciones térmicas

Los polímeros se caracterizan por tener dos temperaturas de transición: la temperatura de fusión cristalina T_m (crystalline melting temperatura) y la temperatura de transición vítrea T_g (glass transition temperature).

En el estado líquido o fundido, las moléculas de polímeros se encuentran por lo general enmarañadas o en forma de bobina si no hay una fuerza externa que las obligue a orientarse en una dirección. Si la energía disponible es deficiente, las moléculas podrán moverse y los átomos de la cadena rotarán alrededor de los ángulos de enlace, lo que ocasiona cambios de conformación. En esta situación, el volumen no ocupado asociado a cada molécula es alto. En el caso de cadenas ramificadas, la capacidad de rotación de los enlaces de cadena está más o menos limitada por impedimentos estéricos. A temperaturas elevadas, los polímeros termoplásticos se encuentran en estado líquido o fundido en el cual pueden pasar rápidamente de una conformación a otra, ya que para que un segmento de la cadena polimérica se mueva con respecto a otro se requiere de energía térmica. A medida que la temperatura desciende y hay menos energía disponible, el cambio de conformación es más lento, y el volumen específico disminuye gradualmente. Para el caso de un polímero capaz de cristalizar, se puede presentar una zona de temperatura de cristalización T_c , en la cual se produce un cambio de fase desde el estado fundido amorfo al estado sólido cristalino, y una temperatura de fusión T_m , muy próxima a la temperatura de cristalización[3].

Las moléculas poliméricas que poseen una estructura muy compleja e irregular (ramificaciones, fuertes interacciones entre cadenas, etc.) presentan viscosidades muy elevadas en el estado líquido. Cuando estas moléculas se enfrían, a la

temperatura a la que se esperaría que el estado cristalino fuese más estable que el amorfo, la viscosidad es demasiado elevada y su geometría es muy compleja para adquirir una formación cristalina. De modo que, en este caso, en el estado sólido, en el polímero persiste la conformación desordenada típica de los líquidos[3].

Existe otro caso en el que, en un polímero amorfo, el volumen específico disminuye de forma gradual con la temperatura. Estos polímeros se caracterizan por tener una temperatura de transición vítrea T_g a partir de la cual el material sufre un marcado cambio de propiedades. A una temperatura por encima de la T_g , algunos segmentos relativamente grandes, de 10 a 50 unidades repetidas, se pueden mover con libertad en movimientos conjuntos y logran modificar su conformación; mientras que por debajo de esta temperatura los movimientos quedan limitados a segmentos muy pequeños que impiden una reorganización. Por debajo de la temperatura de transición vítrea, los polímeros amorfos tienen muchas propiedades similares al vidrio inorgánico, incluida la rigidez, la fragilidad y la transparencia. Mientras que, por arriba de su T_g , los polímeros amorfos se comportan como cauchos o elastómeros[3].

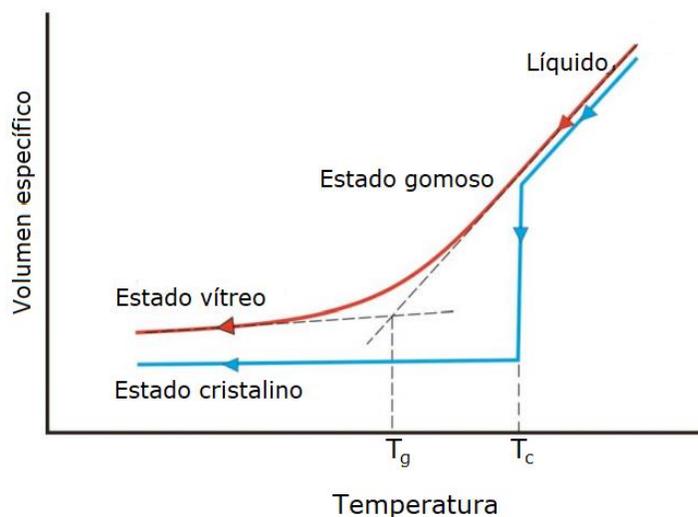


Ilustración 3 Variación del volumen específico en función de la temperatura para un polímero cristalino y un polímero amorfo[2].

El término temperatura de fusión se debe emplear sólo para los polímeros cristalinos o semicristalinos. En el caso de los polímeros amorfos, a temperaturas por arriba de la T_g , las cadenas adquieren mayor movilidad, llegan a ser fluidas, si bien realmente no hay fusión, por lo que se habla de un intervalo de reblandecimiento mas no de una fusión[2].

Clasificación de los polímeros

Una de las clasificaciones de los polímeros está basada en su estructura o composición y los clasifica en polímeros por condensación y polímeros por adición. Mientras que otra clasificación se basa en el mecanismo de polimerización y los divide en polimerización por pasos o polimerización en cadena. El término "condensación" y "por pasos" son comúnmente usados sin distinción, así como los términos "por adición" y "en cadena". A pesar de usarse ambos términos como sinónimos, la mayoría de polímeros por condensación se producen por polimerización en pasos, y la mayoría de polímeros por adición se producen por polimerización en cadena[2].

Los polímeros también se clasifican basados en el monómero del cual fueron sintetizados. Los polímeros por condensación son aquellos formados por monómeros bi, tri o polifuncionales, por lo que se requiere de varias condensaciones en las que se eliminan pequeñas moléculas como el agua. Los polímeros por adición son aquellos formados por monómeros sin pérdida de moléculas, por ello la unidad repetitiva es similar al monómero que lo conforma. La mayoría de los polímeros por adición se dan a partir de polimerización de monómeros que tienen dobles enlaces carbono-carbono[2].

Los polímeros se pueden clasificar como polímeros lineales, ramificados o reticulados, de acuerdo a su estructura. En la discusión anterior sobre los diferentes tipos de polímeros y polimerizaciones hemos considerado solo aquellos

polímeros en los que las moléculas de monómero se han enlazado entre sí en una forma continua, para formar la molécula de polímero. Tales polímeros se denominan polímeros lineales. Bajo ciertas condiciones de reacción o con ciertos tipos de monómeros, los polímeros pueden ser bastante diferentes[2].

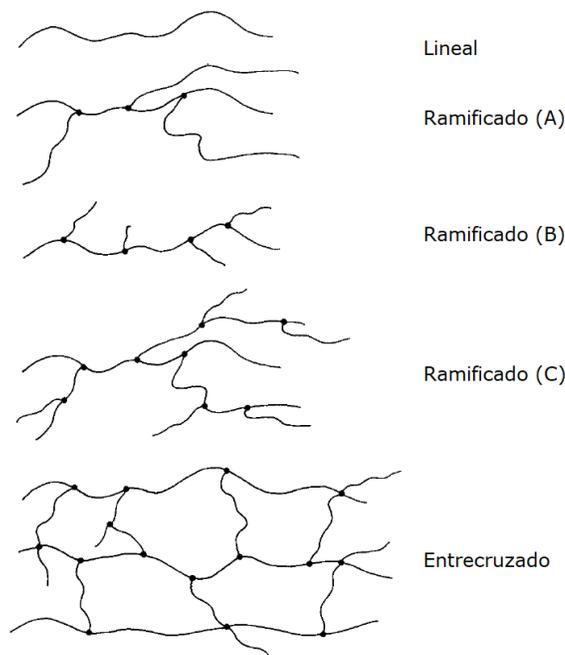


Ilustración 4 Clasificación de polímeros según su estructura[2]

Los polímeros ramificados, polímeros con más de dos extremos de cadena por molécula, pueden formarse tanto en la polimerización en etapas como en la polimerización por radicales libres o en cadena. Las moléculas poliméricas ramificadas son aquellas en las que hay ramas laterales de moléculas monoméricas enlazadas que sobresalen de varios puntos de la rama central a lo largo de la cadena polimérica principal. La diferencia entre las formas de las moléculas poliméricas lineales y ramificadas se puede ver a partir de las representaciones estructurales en la ilustración 1. Los puntos de ramificación están indicados por puntos gruesos. Las ilustraciones muestran que hay varios tipos diferentes de polímeros ramificados. El polímero ramificado puede ser de estructura similar a la de las ramas largas (A) o cortas (B). Cuando hay una

ramificación extensa, el polímero puede tener una estructura dendrítica en la que las ramificaciones se llevan a cabo sobre otras, es decir, ramas ramificadas (C). La presencia de ramificación en un polímero generalmente tiene un gran efecto en muchas propiedades importantes del polímero. El cambio de propiedad más significativo provocado por la ramificación es la disminución de la cristalinidad. Los polímeros ramificados no se empaquetan tan fácilmente en una red cristalina como los polímeros lineales[2].

Cuando se producen polímeros en los que sus cadenas están unidas entre sí en puntos distintos a sus extremos, se dice que los polímeros están reticulados o entrecruzados. Se puede hacer que la reticulación ocurra durante el proceso de polimerización mediante el uso de monómeros apropiados. También puede producirse después de la polimerización por diversas reacciones químicas. Las reticulaciones entre las cadenas de polímero pueden ser de diferentes longitudes, según el método de reticulación y las condiciones específicas empleadas. También se puede variar el número de reticulaciones para obtener polímeros ligeramente entrecruzados o altamente entrecruzados. Cuando el número de entrecruzamientos es suficientemente alto, se produce un polímero de red tridimensional o espacial en el que todas las cadenas de polímero en una muestra se han unido para formar una molécula gigante. La reticulación ligera se utiliza para lograr una alta capacidad de deformación en los polímeros, como es el caso de las gomas. Se utilizan altos grados de reticulación para impartir una alta rigidez (elasticidad) y estabilidad dimensional (en condiciones de calor y estrés)[2].

Otra clasificación está dada por la naturaleza de los polímeros: estos pueden ser naturales, sintéticos o modificados. Los polímeros sintéticos son primordialmente materiales utilizados para plásticos, fibras y elastómeros. En cuanto a los polímeros naturales, se pueden clasificar en cuatro grupos: polisacáridos, proteínas, ácidos nucleicos y caucho natural.

En este trabajo nos enfocaremos en los polisacáridos, ya que nuestra materia prima es uno de ellos.

Polisacáridos

Los polisacáridos son largas moléculas de hidratos de carbono formadas por la unión de numerosas unidades individuales de monosacáridos unidas entre sí por enlaces glicosídicos. Los polisacáridos son carbohidratos y, por lo tanto, contienen carbono, hidrógeno, y oxígeno y tienen la fórmula general $C_x(H_2O)_y$ [4].

Convencionalmente se ha considerado polisacárido a aquel polímero constituido por más de 10 monosacáridos unidos por distintos enlaces glucosídicos; los compuestos de menos de 10 monosacáridos (entre 2 y 9) son los oligosacáridos. A pesar de esta distinción, la gran mayoría de los polisacáridos naturales contienen cientos de unidades repetitivas y, en ocasiones, varios miles. No producen verdaderas soluciones, sino más bien dispersiones de tamaño coloidal. Puros no tienen color, aroma o sabor. Su peso molecular, que puede llegar a ser hasta de millones, es en realidad un promedio de los pesos de las moléculas que los forman, puesto que las moléculas no son iguales y siempre presentan una distribución de valores [4].

Los polisacáridos se encuentran como cadenas lineales, o bien, ramificadas, que a su vez pueden estar integradas por un solo tipo de monosacárido (homopolisacárido); por ejemplo, el almidón y la celulosa, o también por varios tipos de monosacáridos (heteropolisacárido), como es el caso de la mayoría de las gomas. De cualquier manera, sus componentes siempre están unidos regularmente con una secuencia y estructura repetitivas para formar polímeros con un alto grado de orden.

Interaccionan fuertemente con las proteínas en los sistemas biológicos, lo cual determina muchas de las funciones celulares. La unión entre estos polímeros se efectúa principalmente por enlaces iónicos, aun cuando pueden existir puentes de hidrógeno, hidrófobos y, en ocasiones, covalentes. Algunos de estos complejos forman geles cuando se calientan y producen una estructura ordenada tridimensional en la que queda atrapada el agua[4].

De acuerdo con su función biológica, los polisacáridos se han dividido en dos grandes grupos:

1. Los que constituyen la estructura celular y le confieren rigidez a las fibras, a las plantas y a los árboles (celulosa, pectinas, gomas).
2. Los que representan la reserva energética de los vegetales y alimento para los animales (glucógeno, inulina y almidón).

Al utilizar polisacáridos comestibles en la industria de los materiales se crea una competencia en cuanto al uso de recursos, lo que generaría problemas a futuro: se requiere una nueva fuente de polímeros naturales[1] que no compita con los alimentos, como es el caso de la semilla de tamarindo en México.

Semilla de tamarindo

En este proyecto aprovecharemos el polisacárido presente en la semilla de tamarindo para el desarrollo de un biopolímero de mayor rapidez de degradación. En México se producen 39 mil toneladas al año de tamarindo, y una tercera parte de este fruto son semillas, por lo que se desechan alrededor de 12 mil toneladas de esta producción[5].

Las semillas de tamarindo son un subproducto de la industria de la pulpa del propio tamarindo: son duras y de color café rojizo brillante o marrón púrpura. Las semillas tienen aproximadamente 1.2 cm de largo y 0.4 cm de espesor. Constituyen el 33 % del fruto entero. Las semillas están incrustadas en la pulpa del tamarindo, y están forradas con una capa dura y seca que actúa como membrana [6].

El análisis de composición del polvo de semilla de tamarindo (PST) muestra que contiene carbohidratos (61,5-72,2%), proteína (15-20,9%), humedad (11,4-22,7%), extracto etéreo (3,9-8%), fibra cruda (2,5-8,2%) y un contenido de cenizas de 2,4-4,2%. En cuanto a su estructura de carbohidratos, los hidroxilos constituyen los principales grupos funcionales y se consideran puntos de reacción disponibles para desarrollar un polímero natural[7].

Tabla 1. Composición de la semilla de tamarindo [7].

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

El propósito de esta investigación es poder aprovechar esta enorme cantidad de desechos, ya que la semilla de tamarindo posee una hemicelulosa de manera abundante en la pared de sus células vegetales, se trata del xiloglucano.

Mediante análisis bromatológico realizado en estudios anteriores se determinó la composición del sólido granular de la semilla de tamarindo (SGST) que se muestra en la tabla 4 [7].

Xiloglucano

El xiloglucano es la hemicelulosa más abundante en la pared celular en la semilla del tamarindo. Es un polímero de glucosa unida mediante enlaces beta glucosídicos 1-4 y que, además, presenta cadenas laterales ramificadas por inserción de una xilosa mediante un enlace 1-6. Estas xilosas pueden estar enlazadas con una galactosa y después una fucosa ((3S,4R,5R,6S)-6-metiloxano-2,3,4,5-tetrol) [6].

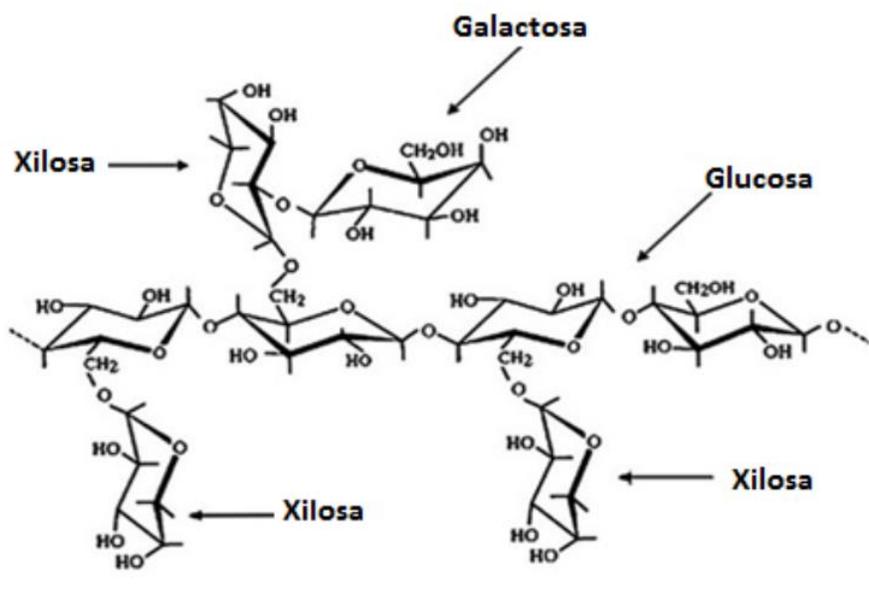


Ilustración 5. Estructura general del xiloglucano de la semilla de tamarindo [6].

En estado natural, el xiloglucano funciona como almacén de carbohidratos en las semillas. El xiloglucano confiere propiedades mecánicas a la pared celular vegetal, aunque permite la expansión y previene la ruptura de la célula, en el caso de que ocurra algún cambio en la presión osmótica. Las variaciones en los

grados de sustitución o ramificación determinan la solubilidad, la funcionalidad y las propiedades fisicoquímicas de dichos compuestos [8].

El xiloglucano suele formar un gel en algunas condiciones, una de las cuales puede ser a altas concentraciones de azúcares. El xiloglucano es soluble en agua y forma una solución uniforme con la ayuda de calor y agitación [6].

La máxima viscosidad es obtenida después de 30 min de ebullición de la dispersión. Se forma una dispersión viscosa, la cual produce películas transparentes y elásticas mediante evaporación. El xiloglucano puede formar geles con agua, en presencia de alcohol o altos niveles de azúcares; el gel también tiene una buena estabilidad cuando se calienta. Reológicamente, las soluciones de xiloglucano forman un fluido no-newtoniano; aunque su viscosidad se reduce cuando éstos sufren un incremento en la temperatura. Las soluciones acuosas de xiloglucano exhiben un comportamiento de un fluido newtoniano a bajas concentraciones (< 0.5 %w/w). La estabilidad del polisacárido de la semilla de tamarindo ante el calor, medios ácidos y básicos pueden atribuirse a su alto grado de sustitución del esqueleto, lo cual en cierta medida lo escuda de agentes que puedan hidrolizarlo[6].

El xiloglucano es procesado en pequeña o mediana escala y el producto no es uniforme. Generalmente, el xiloglucano es un polvo fino que en su mayoría puede pasar a través de mallas, en donde las aperturas son de 60 micras. En la industria, el polvo es mezclado con algunos preservativos, como benzoatos y bisulfatos, para evitar el enranciamiento. El xiloglucano es utilizado en la industria alimenticia y farmacéutica[6].

El xiloglucano puede modular las propiedades reológicas de los alimentos y son generalmente empleadas como espesantes, modificadores de textura, estabilizantes y emulsificantes en el área alimenticia. La harina de semilla de tamarindo se utiliza como agente espesante, estabilizante y gelificante. Los polisacáridos de las semillas de tamarindo pueden ser empleados para sustituir a

la pectina en la fabricación de jaleas y mermeladas. Puede usarse en la conservación de fruta con o sin ácidos y puede usarse también como un estabilizante en helado, mayonesa y queso [9]. En cuanto a la conservación de los alimentos, la Universidad Autónoma de Querétaro, a través de la carrera de ingeniería agroindustrial, desarrollaron un recubrimiento natural y comestible con base en el mucílago de nopal (*Opuntia ficus-indica*), xiloglucano de tamarindo (*Tamarindus indica*) y aceite esencial de clavo (*Syzygium aromaticum*) [10].

Así mismo, se han desarrollado nuevos productos antidiarreicos, formulados con base en componentes de origen natural con un mecanismo de acción único. Los antidiarreicos incorporan como principal ingrediente al xiloglucano, extraído del tamarindo, que forma una biobarrera mucoprotectora en el intestino. También es utilizado con fines terapéuticos para tratar el meteorismo y los cólicos flatulentos en lactantes y niños; se trata de un producto sanitario formulado con base en xiloglucano, ya que se aprovechan sus propiedades mucoprotectoras y microorganismos que contribuyen a prevenir la invasión bacteriana patógena. La película protectora previene la adhesión a la pared intestinal y la replicación de bacterias formadoras de gas, al tiempo que los microorganismos saludables inhiben el crecimiento de bacterias patógenas y contribuyen a la restauración de la flora intestinal [11].

El xiloglucano es usado como agente de protección ultravioleta en combinación con otros compuestos protectores en la industria cosmética. Además, este tipo de polímero ha sido usado en productos para mejorar la estética del cabello. En la industria farmacéutica es empleado para el desarrollo de fármacos de liberación prolongada. Finalmente, el xiloglucano y sus compuestos derivados son usados dentro de los productos fitosanitarios y en biofertilizantes [8].

En el caso del xiloglucano, presente en todos los vegetales, tienen uso potencial en la industria del papel, para aumentar su resistencia mecánica. Pruebas

realizadas por la industria de celulosa mostraron un aumento del 40% en la resistencia al rasgado [12].

Acrilato de etilo

Mientras que el acrilato de etilo (AEt), es un monómero acrílico utilizado en la fabricación de una variedad de polímeros y copolímeros como componentes de muchos productos comercialmente importantes [13].

Debidamente inhibido, el acrilato de etilo es estable cuando es almacenado bajo las condiciones recomendadas. El periodo de estabilidad disminuye con el aumento de la temperatura; las altas temperaturas pueden causar polimerización. El contacto con ácidos fuertes, agentes oxidantes, iniciadores de polimerización, calor o llamas, luz solar, rayos X o radiación ultra violeta genera su polimerización [13].

Tabla 2. Propiedades y características del acrilato de etilo. Los siguientes valores de las propiedades físicas fueron retirados del DIPPR (Instituto de Diseño para Propiedades Físicas) [13].

Propiedades	Acrilato de etilo
Peso molecular (g/mol)	100,12
Estado Físico	Líquido
Color	Incoloro
Olor	Acre
Limite odorífico (detección), ppb	0,2-1,3
Densidad a 20°C, (g/cm ³)	0,923
Tasa de Evaporación (acetato n-butilo = 1)	3,3
Solubilidad a 25°C, g/100g del éster en el agua	1,5

Solubilidad a 25°C, g/100g del agua en el éster	1,5
Higroscopicidad	Es higroscópico
Limites inflamabilidad al aire a 25°C:	
• Limite bajo, vol.%	1,1
• Limite alto, vol.%	14,0
Punto de Llama (°C):	
Frasco cerrado	9
Frasco abierto	19
Temperatura de auto ignición, °C	383
Punto de ebullición, °C 760 mm Hg	100
Presión del vapor, mm Hg a 20°C	28,8
Punto de congelación, °C	-71
Presión crítica, atm	36
Temperatura crítica, °C	280
Densidad del vapor (aire =1) (kg/m ³)	3,5
Viscosidad a 25°C, centipoise	0,55
Calor de combustión a 25°C, cal/g	-6099
Calor de polimerización, Kcal/mol	18,6
Calor de vaporización, cal/g a presión normal	80,9
Calor especifico a 25°C, cal/g/°C	0,41
Conductividad eléctrica	esencialmente no conductor
Conductividad térmica, W/m/K a	
20°C	0,147
100°C	0,122
Índice de refracción a 20°C	1.4068

Tensión superficial en aire a 20°C, dinas /cm	25,3
Clasificación del grupo eléctrico	Clase I, Div.II, Grp.D
Sensibilidad a luz	La luz promueve la polimerización
Reactividad	Altamente reactivo por si solo y a una gran variedad de productos químicos. Estable cuando se usa inhibidor, almacenado debidamente.
Clasificación de peligro NFPA (salud, inflamabilidad, reactividad)	2-3-2

El acrilato de etilo se utiliza para mejorar las propiedades físicas de los polímeros sintéticos, también, para mejorar las propiedades de los polímeros a partir de recursos naturales, tales como fibras de celulosa de pulpa de madera y otros materiales renovables [13].

Por ello, el propósito en el presente proyecto es injertar químicamente acrilato de etilo al xiloglucano de la semilla de tamarindo, para así producir un copolímero constituido por los dos monómeros: el acrilato de etilo y la glucosa. El método a utilizar se trata de una reacción por medio de radicales libres.

Reacción por radicales libres

Como se veía anteriormente en el apartado de polímeros, para el caso de los polímeros por reacción en cadena, es necesaria la presencia de un iniciador de reacción que genere los radicales libres, los cuales se irán propagando durante la reacción para que ésta tenga lugar. La propagación de este centro reactivo o radical libre permite la polimerización por medio de adiciones sucesivas de cadenas largas de monómeros, que, conforme van reaccionando, regeneran el centro activo[2].

Reacción de injerto de acrilato de etilo en xiloglucano de la semilla de tamarindo

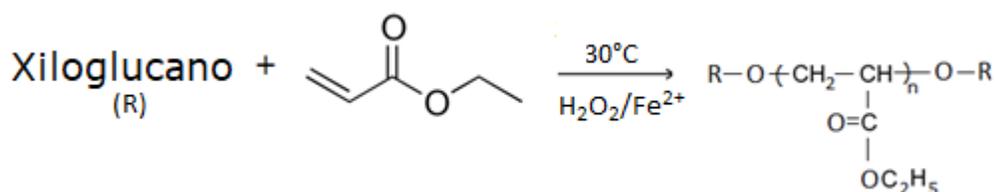


Ilustración 6. Reacción de interés. Injerto de acrilato de etilo en el xiloglucano (R) de la semilla de tamarindo [7].

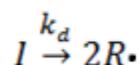
El injerto de polisacárido se ha logrado mediante la generación de sitios activos con agentes químicos en la cadena principal, que pueden ser combinaciones de iniciadores de radicales libres y sistemas redox, o mediante radiación electromagnética, como puede ser la radiación- γ , ultravioleta o microondas. Todos estos injertos se han realizado en solución, en suspensión y, algunos casos, en fase sólida [7].

Mecanismo de reacción

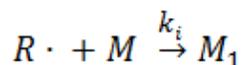
La polimerización en cadena vía radicales libres consiste en tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

- *Iniciación*

Esta etapa consiste en dos pasos. 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, éste se adiciona a una molécula de monómero (M) para producir el primer radical iniciador de cadena (M_1).



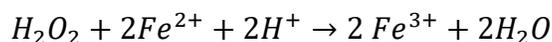
Donde k_i es la constante de rapidez asociada a este proceso[7].

Como iniciador de reacción en este proyecto se utiliza el reactivo de Fenton.

Reactivo de Fenton

La combinación de peróxido de hidrógeno con una sal de hierro se ha utilizado durante muchos años como agente oxidante en reacciones. Esta combinación es mejor conocida como reactivo de Fenton. El mecanismo de la interacción entre el peróxido de hidrógeno y el hierro (II) ha sido ampliamente estudiado. La principal característica de la interacción entre estos dos compuestos está fundamentada en la ley de Medalia y Kolthoff, que dice:

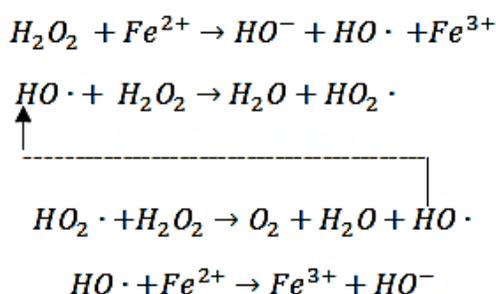
1. En las soluciones acuosas que contienen sales de hierro (II), peróxido de hidrógeno, así como sales inorgánicas estables y ácidos, la reacción estequiométrica será:



Y ocurre si se encuentra un exceso de hierro (II) sobre el peróxido.

2. Cuando el peróxido se encuentra en exceso, se oxida una menor cantidad de hierro del que correspondería a la cantidad de peróxido consumido. El peróxido se descompone en oxígeno y agua.

El siguiente mecanismo fue propuesto por Haber y Weiss para dicha reacción:



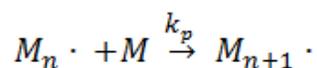
Esta es una reacción en cadena que consta a su vez de iniciación, propagación y terminación. De acuerdo con este mecanismo, el hierro (II) es determinante para la iniciación y terminación. Evidentemente, cuando el hierro (II) está presente en concentración similar al peróxido, la terminación ocurre tan rápido que la longitud efectiva de la cadena cinética es la unidad.

Con base en este mecanismo fue estudiada la polimerización de compuestos vinílicos en solución acuosa con reactivo de Fenton como iniciador. Se concluye que el monómero compite con el hierro (II) por los radicales hidroxilos producidos; por lo tanto, cuando el monómero se encuentre en exceso suficiente, la reacción con hierro es completamente suprimida.

En el caso del acrilato de metilo, éste es un secuestrante bastante menos eficiente para los radicales hidroxilos. En este caso, la especie iniciadora para la polimerización es el radical hidroxilo. Se encontró que son necesarias dos moléculas de hidroxilo por molécula de polímero [14].

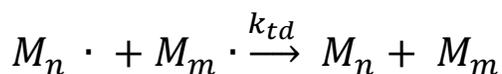
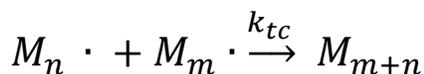
- *Propagación*

Esta etapa consiste en el crecimiento de $M_1\cdot$ por la adición de moléculas de monómero. En forma general, la reacción se puede presentar como:



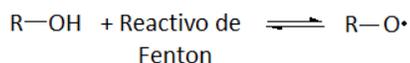
- *Terminación*

Esta etapa pone fin a la propagación y se puede dar de dos formas: por combinación o por descomposición. La combinación ocurre cuando reaccionan entre si dos centros radicales ($M_n\cdot$ y $M_m\cdot$), lo que genera una molécula polimérica. Mientras que en la descomposición, un hidrógeno que se encuentra en la 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. Este proceso se puede representar de forma general como:

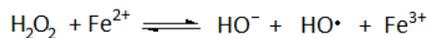


Donde k_{tc} es la constante de rapidez de terminación por acoplamiento y k_{td} es la constante de rapidez de terminación por dismutación [7].

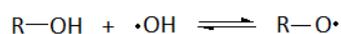
• Iniciación



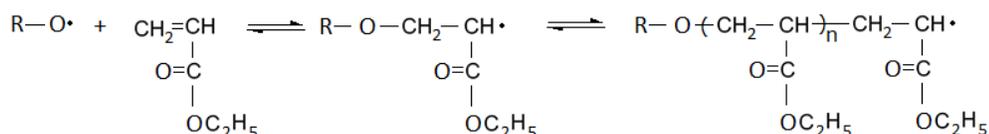
Reactivo de Fenton



Por lo tanto tenemos



• Propagación



• Terminación

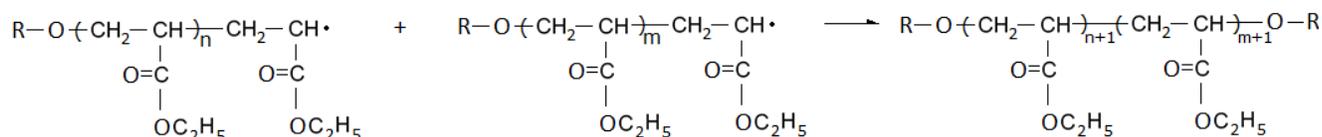


Ilustración 7. Mecanismo de reacción propuesto de xilogucano (R) con acrilato de etilo, por medio de radicales libres, con reactivo de Fenton como iniciador.

Copolímero

La polimerización por pasos es un medio versátil para sintetizar un gran número de polímeros diferentes. La estructura química de un polímero puede variar en un amplio rango, para obtener un producto con una combinación particular de propiedades. Esto se logra mediante la selección del grupo funcional adecuado. Además, para cualquier clase específica de polímeros, existe una amplia posibilidad de estructuras poliméricas que se pueden producir. Otro factor

determinante en las propiedades del material será la longitud de la cadena de hidrocarburos presentes [2].

Un polímero con dos unidades repetitivas diferentes es denominado copolímero; el proceso mediante el cual es sintetizado es referido como copolimerización. Existen diferentes tipos de copolímeros con respecto a la secuenciación de las unidades poliméricas que se repiten entre sí para conformarlo. Un copolímero puede tener una estructura alternada, donde las unidades repetitivas R, R', R'', etc. se alternan de forma ordenada una y otra vez a lo largo de la cadena polimérica. Otra estructura posible es *en bloques*, en donde los segmentos de cadena de un solo homopolímero están unidos a un bloque de otro tipo de homopolímero. En cuanto al tipo de estructura estadística, la distribución de las unidades repetitivas es aleatoria e irregular a lo largo de la cadena polimérica [2].

Un cuarto tipo de copolímero es el copolímero de injerto, en el que uno o más bloques de homopolímero B se injertan como ramas en una cadena principal de homopolímero A. Como es el caso del copolímero sintetizado al injertar cadenas de la semilla de tamarindo [2].

La cuantitatividad de la copolimerización depende de la reactividad del monómero. La composición global del copolímero obtenido en una polimerización por pasos casi siempre será la misma que la composición de la mezcla de monómeros, ya que estas reacciones se llevan a cabo esencialmente a una conversión del 100% (útil para obtener un polímero de alto peso molecular). Sin embargo, en las reacciones de polimerización por pasos, frecuentemente se obtienen copolímeros aleatorios. Esto ocurre tanto porque la reactividad de ambos monómeros es igual o porque la polimerización se realiza en condiciones de reacción donde hay un intercambio extenso [2].

Ha habido un enorme éxito comercial en la síntesis de varios copolímeros. La intensa actividad de investigación continúa en esta área de la ciencia de los

polímeros, ya que hay un enorme número de combinaciones diferentes de unidades de repetición en estudio. La síntesis de copolímeros ofrece la capacidad de alterar las propiedades de un homopolímero en una dirección deseada mediante la introducción de una segunda unidad de repetición elegida apropiadamente. Así se tiene la posibilidad de combinar las propiedades deseables de dos homopolímeros diferentes en un solo copolímero. La copolimerización se utiliza para modificar propiedades tales como la cristalinidad, la flexibilidad y la Tg. La cristalinidad de los copolímeros estadísticos es inferior a la de cualquiera de los homopolímeros respectivos (es decir, los homopolímeros correspondientes a las dos unidades de repetición diferentes) debido a la disminución de la regularidad estructural. La temperatura de fusión de cualquier material cristalino formado es generalmente más baja que la de cualquiera de los homopolímeros. El valor de Tg estará entre los de los dos homopolímeros. Tanto los valores de Tm como los de Tg de un copolímero alterno están entre los valores correspondientes para los homopolímeros[2].

Procesos de polimerización

Para la industria es de suma importancia el medio en el cual se lleva a cabo la polimerización, por lo que surgen distintas formas como son: directa o en masa, en solución, en suspensión y en emulsión, de los cuales el directo o en masa y el de solución se consideran sistemas homogéneos, mientras que el método de suspensión y emulsión como sistemas heterogéneos[15].

Para este diseño experimental nos centraremos en el método de polimerización en solución.

Polimerización en solución

Permite realizar una reacción más regular. El polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de cierto grado de polimerización. En este último

caso, la polimerización de la solución da polímeros con buena homogeneidad desde el punto de vista de los grados de polimerización. Este método exige sin embargo, una cantidad de disolvente bastante grande en proporción al polímero sintetizado, para limitar la viscosidad del medio. El disolvente debe ser eliminado del polímero y recuperado cuidadosamente para evitar un alto costo de fabricación. Este método tiene la ventaja de que mantiene la temperatura de reacción con el punto de ebullición bajo, se obtienen polímeros de peso molecular muy elevado en el caso de polimerizaciones muy exotérmicas. Este tipo de polimerización se emplea, sobre todo, cuando el polímero final va a aplicarse en forma disuelta, como en el caso de adhesivos o barnices[15].

Técnicas de análisis

A continuación se describen las técnicas de análisis y fundamentos utilizados para la caracterización y estudio de los materiales sintetizados, cuyas técnicas son: espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), por sus siglas en inglés), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), viscosimetría intrínseca de soluciones y pruebas mecánicas de tensión[16].

Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia infrarroja es, probablemente, el método más ampliamente utilizado para la investigación de la estructura de los polímeros y el análisis de grupos funcionales. Es capaz de identificar cualitativamente la estructura de los materiales. Los datos de FTIR se han utilizado para obtener información acerca de la composición química, la configuración y la cristalinidad de los materiales poliméricos [15].

La radiación infrarroja es un tipo de radiación electromagnética de mayor longitud de onda que la luz visible, pero menor que las microondas [16].

Consecuentemente tiene menor frecuencia que la luz visible y mayor que las microondas. Su rango de longitud de onda va desde 700 nm hasta 1 mm. La región de la radiación infrarroja se divide aproximadamente en tres regiones: el infrarrojo cercano, el infrarrojo medio y el infrarrojo lejano [16].

La espectroscopia de infrarrojo se basa en los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos de una molécula. Al llevarse a cabo la interacción con la radiación infrarroja, parte de la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda específicas; la multiplicidad de vibraciones que ocurren simultáneamente producen un espectro de absorción muy complejo que es característico de cada grupo funcional [15]. Esto gracias a que los átomos no se encuentran estáticos dentro de la molécula, sino que están en movimiento constante unos respecto a otros y vibran en torno a los enlaces a frecuencias constantes. Mediante la interpretación del espectro se pueden conocer los tipos de enlaces presentes en la molécula. La mayoría de los grupos funcionales provocan absorciones características en el infrarrojo que cambian poco de un compuesto a otro.

1. La región de 4000 a 2500cm^{-1} corresponde a los movimientos de estiramiento de los enlaces N-H, C-H y O-H.
2. La región de 2500 a 2000 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los triples enlaces, tanto de nitrilos como de alquinos.
3. En la región de 2000 a 1500 cm^{-1} absorben los dobles enlaces de todo tipo.
4. La zona por debajo de 1500 cm^{-1} es la región de huellas dactilares en el intervalo del infrarrojo[16].

Como se mencionó anteriormente, para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse al hacer un barrido en el espectro infrarrojo con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo o con una transformada de Fourier para medir todas las

longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda las moléculas presentes absorben el IR, y permite la identificación de los enlaces presentes.

Esta técnica funciona exclusivamente con enlaces de tipo covalente y como tal es de gran utilidad para moléculas orgánicas, las cuales tienen una gran cantidad de diferentes estiramientos de enlaces y movimientos de doblamiento y, por lo tanto, una gran cantidad de absorciones [16].

Análisis térmico

El análisis térmico abarca un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema, ya sea una sustancia o un material, en función de la temperatura, mientras se somete a un programa de calentamiento controlado. Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades.

En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). La termogravimetría nos dice cuando una muestra pierde o gana peso, y cuanto; mientras que el DTA y DSC nos dicen si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico: a menudo es capaz de medir la variación de calor [16]. En este trabajo incluiremos TGA y DSC como análisis térmico para la caracterización del copolímero sintetizado.

- *Análisis termogravimétrico (TGA)*

En el análisis termogravimétrico se registra de manera continua la masa de una muestra bajo atmosfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo.

En este caso específico de un experimento dinámico, la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada, normalmente de forma lineal con el tiempo. La representación de la masa o porcentaje de masa en función de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Estos pueden ser también en su forma diferencial, donde se registra la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura. Los instrumentos modernos constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de purga para proporcionar una atmósfera inerte, o algunas veces reactiva, y un procesador para el control del instrumento, adquisición y visualización de datos [16].

Dentro de las aplicaciones que se tiene del TGA en el ámbito de los polímeros se encuentra la determinación de la estabilidad térmica del polímero, el análisis composicional y la identificación del polímero por su patrón de descomposición, así como una comparación de la estabilidad térmica, siempre y cuando todas las muestras sean evaluadas bajo las mismas condiciones: útil en el caso de mezclas de polímeros, las cuales pueden ser comparadas con las curvas correspondientes de los polímeros puros. Es posible analizar la composición de un copolímero, ya que los distintos polímeros que lo conforman tienen diferentes descomposiciones: el termograma presenta diferentes segmentos para la pérdida de masa de cada uno de los componentes, además del porcentaje de masa que contiene la muestra de cada uno de ellos [7].

- *Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, differential scanning calorimetry) es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, mientras es mantenida a temperatura constante durante un tiempo determinado, o cuando se calienta o enfría a velocidad constante, en un determinado intervalo de tiempo, puede ser utilizada en amplios rangos de temperatura que van desde los -200 °C hasta

aproximadamente los 800°C. Esta técnica permite el estudio de procesos en los que se produce una variación en la entalpía, determina la temperatura donde ocurren cambios físicos o químicos, puntos de cristalización y ebullición, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primero y segundo orden [17].

En la técnica de calorimetría diferencial de barrido se dispone de dos cápsulas: una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra se encuentra vacía, ya que funcionará como cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales regulan el desequilibrio, de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas [17].

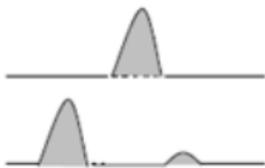
Como regla general puede decirse que todas las transformaciones o reacciones en sustancias en estado sólido o líquido, que involucren cambios de energía, pueden medirse por la técnica de DSC. La técnica de DSC nos permite tener medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural); determinar temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, entre otras. También conocer la estabilidad térmica de los materiales y llevar a cabo estudios de la cinética de cristalización de los materiales[17].

En la calorimetría diferencial de barrido se tienen en cuenta dos metodologías básicas para la realización del estudio: isotérmico, donde se calienta la muestra inicialmente hasta una temperatura que se mantiene constante durante el transcurso del ensayo. Así se obtiene la variación del flujo del calor como función

del tiempo. En el proceso dinámico, donde la muestra es sometida a procesos de calentamiento (o enfriamiento) constante controlado. De esta manera se obtiene la variación de flujo del calor como función de la temperatura. [17].

La interpretación de las curvas del termograma se establece de acuerdo a parámetros determinados por el Sistema Nacional de Ensayos que reporta información importante acerca de las transiciones que sufren los materiales mediante la lectura de las curvas obtenidas [17].

Tabla 3 . Interpretación de curvas por DSC. Cuando las curvas presentan flujo de calor > 0 pertenecen a un proceso endotérmico, de lo contrario representan un proceso exotérmico [17].

INTERPRETACIÓN DE CURVAS DE DSC		
TRANSFORMACIÓN	CURVA DE DSC	TIPO DE TRANSICIÓN
Fusión múltiple (diferentes fases o tamaños de los cristales, mezcla de polímeros semicristalinos, etc.)		FUSIÓN
Fusión de un polímero orientado		
Cristalización en condiciones isoterma		CRISTALIZACIÓN
Cristalización desde el fundido		
Cristalización con un calentamiento		
Enfriamiento desde el fundido		TRANSICIÓN VÍTREA
Polimerización		

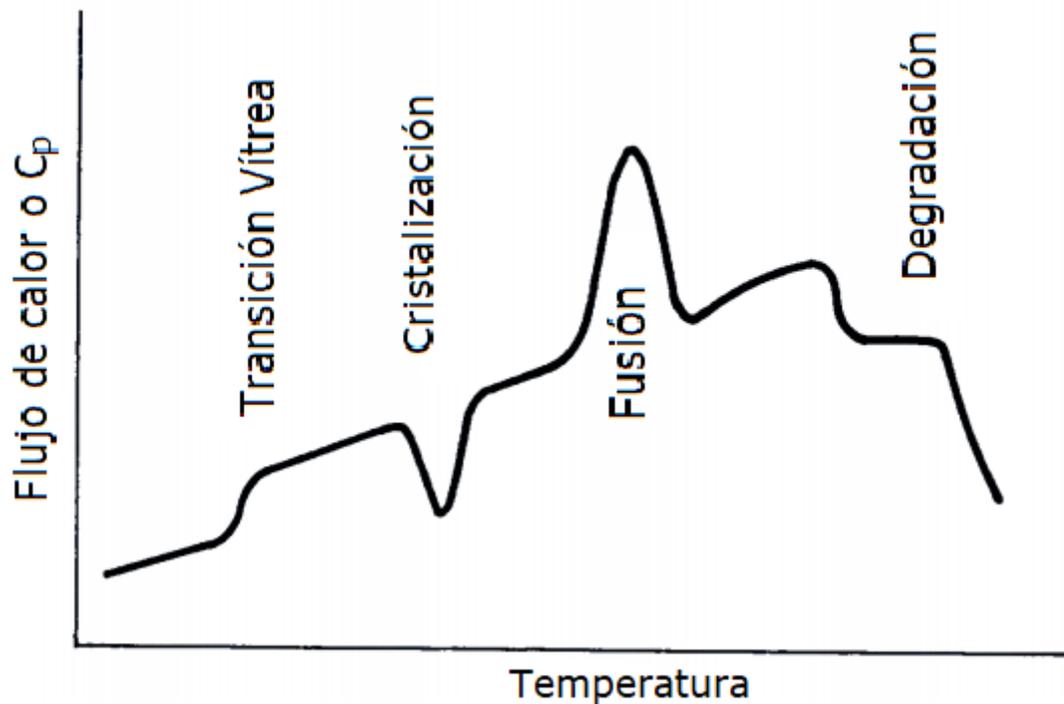


Ilustración 8. Termograma [18].

Pruebas mecánicas bajo tensión

El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a la respuesta de un cuerpo cuando se somete a una deformación, la cual genera una respuesta del material de tipo tensorial. Usualmente se lleva a cabo un método donde el material es sometido a fuerzas de carga y se mide la deformación resultante, como un cambio en la longitud; estas son llamadas pruebas de tracción [19].

De los múltiples ensayos, el más utilizado es el ensayo de tracción en una dimensión, el cual nos arroja la mayoría de los datos relevantes para un primer estudio mecánico del material. Consiste en someter el material, al cual se le da una forma estandarizada, llamado espécimen (ilustración 9) a una velocidad de deformación constante, y se mide la fuerza necesaria para lograr la deformación, hasta la fractura. Finalmente, los resultados son reflejados en una curva donde en el eje de las abscisas muestra la deformación del material y en el eje de las

ordenadas la tensión requerida. La fuerza aplicada es dividida por el área transversal a la deformación, con lo que se obtiene los datos de tensión o carga (σ). El área será dependiente de la deformación que sufre el material a lo largo de la prueba. Sin embargo, normalmente se trabaja únicamente con las dimensiones iniciales, ya que se evita el estar midiendo constantemente la probeta. En este caso, la tensión es llamada nominal o de ingeniería. En cuanto a los términos de deformación sucede algo similar: se trabaja, generalmente, con la deformación nominal o de ingeniería, que es igual a la diferencia de longitudes final e inicial, entre la longitud inicial [19].

Una de las grandes dificultades que presentan los polímeros desde el punto de vista mecánico es la dependencia que tienen sus propiedades con la temperatura y la velocidad de deformación, debido a su comportamiento viscoelástico[19].

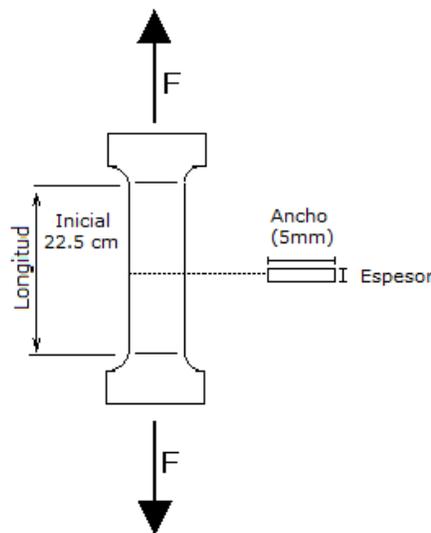


Ilustración 9 Dimensiones del molde estandarizado, probeta.

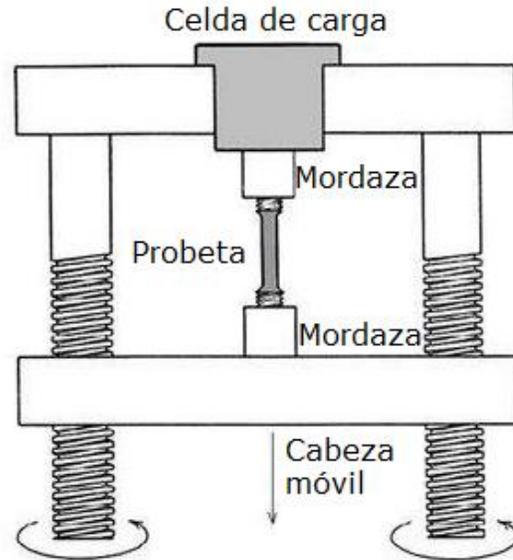


Ilustración 10 Esquema de la estructura mecánica básica de una maquina universal electromecánica[13].

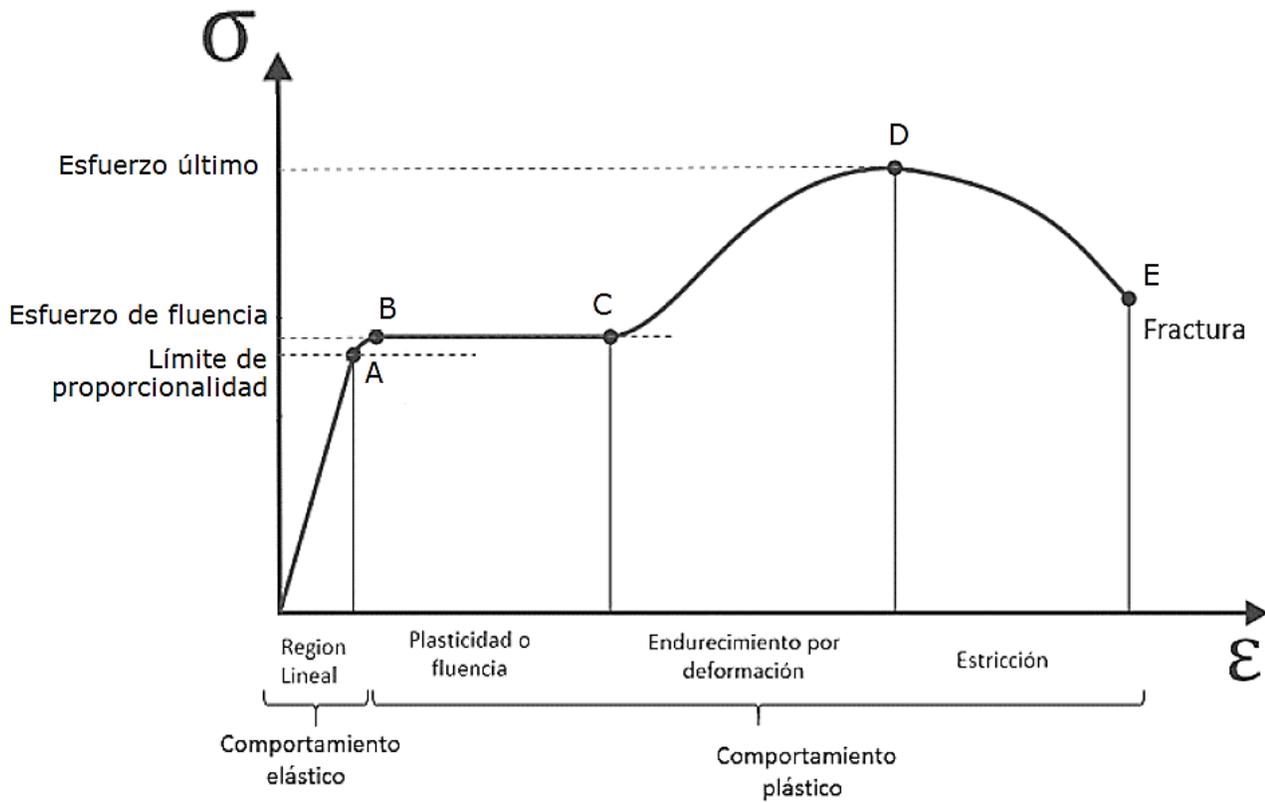


Ilustración 11 Diagrama tensión vs deformación unitarios[20].

La pendiente de la parte recta de la curva se conoce como módulo de Young, o simplemente módulo. Los plásticos que tienen un módulo alto se suelen llamar plásticos duros, mientras que los que tienen un módulo bajo son plásticos blandos. Esta dureza no es lo mismo que la dureza superficial, que normalmente se define como la resistencia de un material a ser rayado o penetrado. Según la norma ASTM, los plásticos duros o rígidos son aquellos que tienen un módulo superior a 700 MPa, los semirrígidos tienen un módulo entre 70 y 700 MPa y los blandos son aquellos con módulo inferior a 70 MPa. La tenacidad se puede estimar como el área total bajo la curva. Representa el trabajo total que debe hacerse para romper el material. Cuando mayor cantidad de energía pueda absorber un material por experimentar grandes deformaciones, más tenaz será [3].

Viscosidad en disolución

La viscosidad es la medida de la resistencia que un fluido ofrece bajo la acción de una fuerza aplicada. Las macromoléculas se caracterizan porque imparten a las soluciones una gran viscosidad, la cual está relacionada con el volumen de las macromoléculas poliméricas en solución. A medida que el peso molecular es mayor, la macromolécula ocupará mayor volumen y su viscosidad aumentará [16].

La viscosidad de una disolución polimérica es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero. Ésta se relaciona empíricamente con el peso molecular. La correlación entre viscosidad y el peso molecular es tan buena, que las medidas de viscosidad constituyen una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización del tamaño de las moléculas poliméricas [16].

Las propiedades mecánicas estudiadas por la viscosimetría pueden ser medidas mediante reómetros. Estos son instrumentos que permiten someter el material a

diferentes tipos de deformaciones controladas y medir los esfuerzos o viceversa. Los instrumentos para investigación y desarrollo poseen una geometría de corte controlada, es decir, que la velocidad de corte puede ser controlada y variada para obtener datos de viscosidad a diferentes velocidades de corte. El esfuerzo cortante en este tipo de reómetros es impuesto por la geometría mediante la velocidad angular. Al conocer la relación entre momento y la velocidad angular se puede calcular analógicamente el esfuerzo cortante y la razón de corte aplicados. Algunas de las geometrías comúnmente utilizadas son: platos paralelos, cono y plato, cilindros concéntricos y capilar [16].

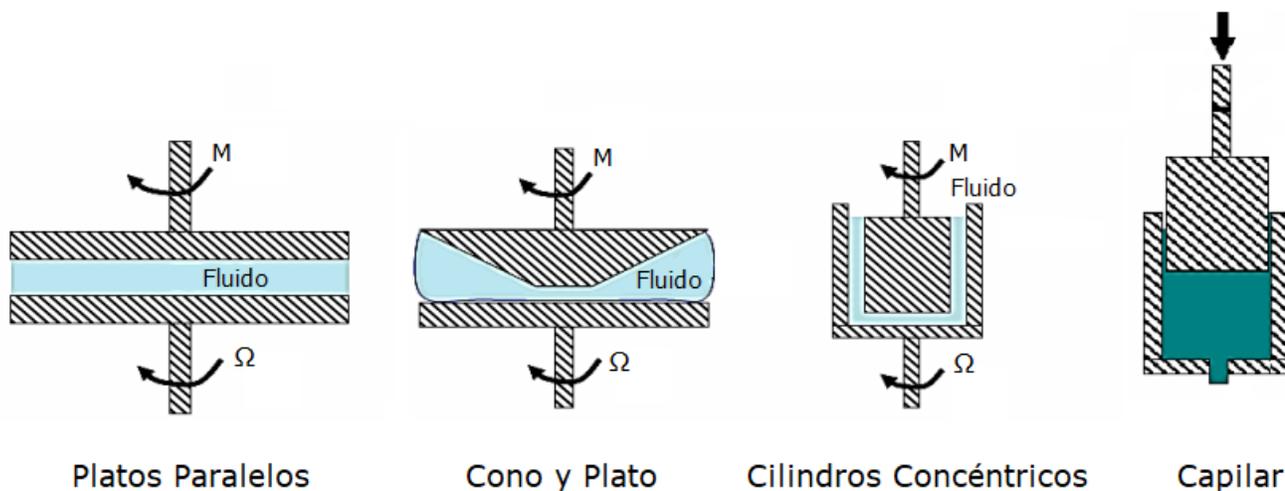


Ilustración 12. Tipos de geometría para reómetros. (En el presente trabajo se utilizó un reómetro de cilindros concéntricos)

La viscosidad es una medida de la resistencia del fluido al corte, cuando el fluido está en movimiento. Un fluido no puede resistir esfuerzos de corte sin moverse. La viscosidad se debe principalmente a las interacciones entre las moléculas del fluido. Una gran cantidad de fluidos presentan una desviación de la ley de Newton, ya que su viscosidad es una función de la velocidad de cizalla (corte) aplicada; la diferencia básica entre un fluido Newtoniano y un no Newtoniano es la longitud de las moléculas del fluido, de forma que aquellos fluidos con moléculas pequeñas, como el agua o el metanol, presentan un comportamiento

Newtoniano, en comparación con disoluciones de polímeros o polímeros fundidos que poseen moléculas de mayor tamaño. En la siguiente figura se representa la viscosidad frente a la velocidad de corte, para algunos comportamientos alejados de la ley de Newton [16].

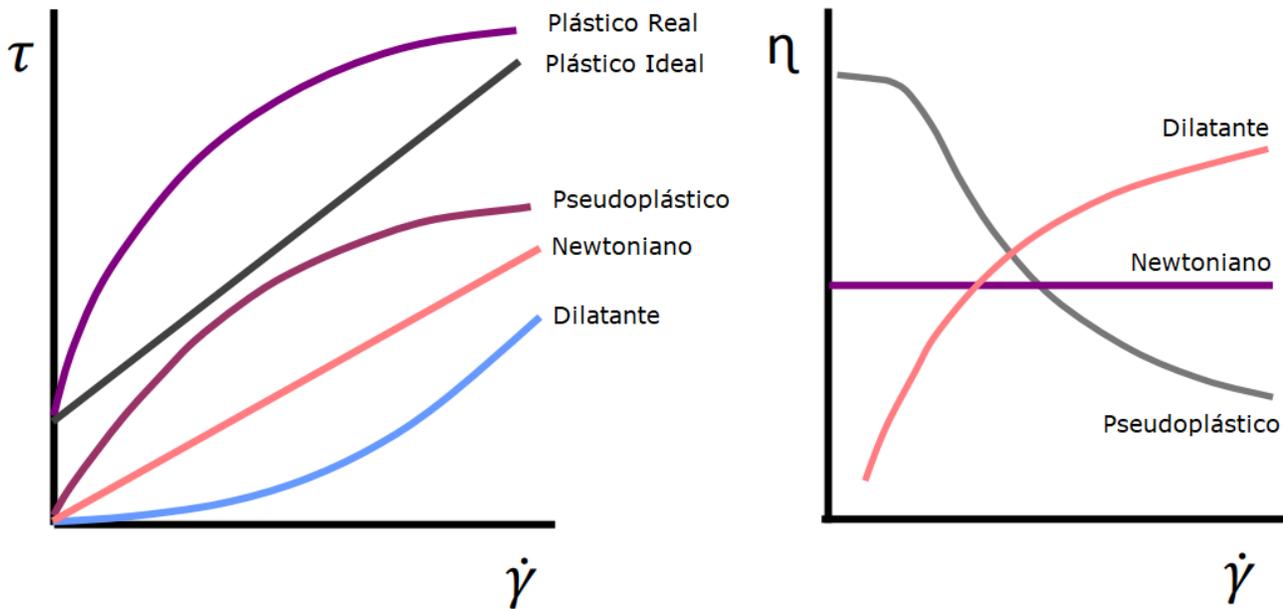


Ilustración 13. Curvas de flujo para distintos tipos de comportamiento para soluciones de polímeros y de polímeros fundidos. [16].

- a. Comportamiento dilatante. Lo presentan aquellos fluidos que ven aumentada su viscosidad al incrementar la velocidad de cizalla aplicada, causado por reorganización en su microestructura.
- b. Comportamiento elástico. Presente en materiales que se comportan como sólidos elásticos. Estos materiales almacenan una cierta cantidad de energía, cuando estos materiales son sometidos a esfuerzos menores que cierto valor umbral. Con un esfuerzo superior al umbral se deforman continuamente como un fluido. En este caso, el esfuerzo es una función, lineal o no, de la velocidad de deformación.

c. Comportamiento pseudoplásticos. Caracteriza a los materiales que ven reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. Disoluciones de polímeros y polímeros fundidos muestran este tipo de comportamiento. El grado de pseudoplasticidad es mayor o menor de acuerdo a la distribución de pesos moleculares y de la estructura del polímero en cuestión. La pseudoplasticidad de los polímeros fundidos o disueltos se puede explicar de acuerdo a la formación y ruptura de interacciones entre las moléculas del polímero y al desenmarañamiento de las mismas [16].

Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de cizalla

A menudo los valores de viscosidad encontrados para determinados valores de rapidez de corte (o velocidad de cizalla) no se mantienen constantes conforme aumenta el tiempo de aplicación de la deformación, lo cual da origen a los fluidos reopécticos y a los fluidos tixotrópicos.

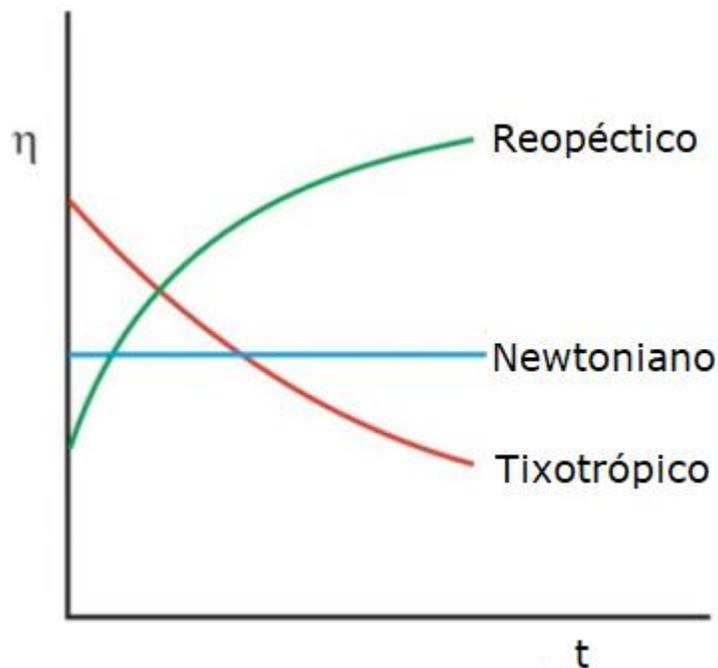


Ilustración 14 Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de cizalla

El comportamiento tixotrópico se da cuando la viscosidad disminuye con el tiempo de aplicación de cizalla. Por el contrario, los fluidos reopécticos son aquellos en los que la viscosidad aumenta con el tiempo la aplicación del esfuerzo; fenómeno poco frecuente. Las causas más comunes que provocan la variación de la viscosidad con el tiempo suelen estar asociadas a rupturas o formación de agregados coloidales e interacciones que formen una estructura reticular en la muestra.

Experimentalmente es difícil detectar diferencias entre la pseudoplasticidad y la tixotropía, ya que los efectos combinados de cizalla y el tiempo se superponen durante una medición, con el inconveniente añadido de que la mayoría de los polímeros son tixotrópicos y pseudoplásticos [3].

ESTADO DEL ARTE

La investigación del injerto de acrilato de etilo en el polvo de la semilla de tamarindo comenzó a manos de la M. en C. Daniela Wallander quien publicó el artículo "Graft copolymerization of ethyl acrylate onto tamarind kernelpowder, and evaluation of its biodegradability" (2015), quien realizó el injerto de acrilato de etilo en la semilla de tamarindo. En este trabajo se utilizó como iniciador de reacción por radicales libres el azobisisobutironitrilo (AIBN). Caracterizó el material por medio de espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear, microscopia electrónica de barrido, termogravimetría y realizó pruebas mecánicas de tensión, así como pruebas de biodegradación.

Con los resultados de las pruebas mencionadas concluyó que el acrilato de etilo se injertó con éxito sobre el sólido granular de semilla de tamarindo, mediante polimerización por radicales libres. El material obtenido contaba con propiedades mecánicas entre las de los dos polímeros parentales, y mostró su biodegradabilidad en condiciones ambientales, por lo que consideró que este nuevo copolímero es adecuado para fabricar productos desechables. El nuevo copolímero es un material moldeable, a base agua, que es importante para reducir el uso de solventes y el consumo de energía durante el procesamiento[1].

Posteriormente (2016), el M. en C. Abel Cortés elaboró una espuma polimérica a través de secado por liofilización, a partir de un copolímeros de injerto de acrilato de etilo en SGST, mediante una reacción por radicales libres, con persulfato de amonio como iniciador. Realizó un análisis sobre la influencia de la temperatura de reacción, la concentración del iniciador así como la proporción entre los constituyentes sobre la rapidez de reacción. concluyó que 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 acrilato de etilo de 30:70, con el cual le fue posible obtener las espumas sólidas a través del proceso de liofilización. La espuma obtenida mostró una distribución heterogénea de poros entre 100 a 300 μm y una red que interconecta los poros. Debido a sus características de interconexión, esta espuma se califica como una espuma abierta. Sin embargo, es necesario mejorar las propiedades mecánicas de la espuma para lograr compararla con una espuma de poliestireno, ya que la espuma hecha del copolímero es muy frágil[7].

El último trabajo realizado dentro del Instituto de Investigación en Materiales por el ingeniero químico Ramsés Gutiérrez Miguel, en 2019, presenta la evaluación de la influencia de la temperatura en el injerto de acrilato de etilo como monómero sintético, en el polisacárido de la semilla de tamarindo, como polímero natural, mediante polimerización por radicales libres, en presencia de un sistema iniciador redox: persulfato de potasio $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y metabisulfito de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. El copolímero sintetizado se caracterizó por IR, TGA, DSC y pruebas de tensión, con las cuales se concluyó que el sistema redox propuesto como iniciador logró el injerto en el polisacárido. Se encontró que a mayor temperatura de reacción aumenta el porcentaje de injerto, hasta llegar a un máximo a 50 °C; donde el material alcanzó una mayor deformación durante una prueba de tensión [21].

En una metodología alterna utilizada en 2014 se llevó a cabo la síntesis asistida por microondas de copolímero injertado con carboximetilo y poli(acrilonitrilo) en el polisacárido de la semilla de tamarindo. El efecto de la formulación y las variables del proceso sobre la eficiencia del injerto de carboximetilato de tamarindo polisacárido-g-poli(acrilonitrilo) se estudió mediante FTIR, SEM, Rayos-X, análisis térmico y análisis de hinchazón de superficie. Los resultados revelaron que los factores significativos que afectan la eficiencia del injerto fueron las concentraciones de persulfato de amonio, acrilonitrilo y los efectos de interacción del persulfato de amonio y las concentraciones de acrilonitrilo. Los parámetros

óptimos calculados fueron: exposición a microondas: 99,48 s, potencia de exposición a microondas: 160 W, concentración de acrilonitrilo, 0,10% (p/v), concentración de persulfato de amonio 40 mmol/l, que proporcionó el copolímero de injerto con eficiencia de injerto del 96%. La formación de copolímero de injerto se confirmó mediante estudios de FT-IR y se validó mediante micrografías de barrido electrónico. El análisis termogravimétrico indicó una mayor estabilidad térmica del copolímero de injerto, mientras que el estudio de difracción de rayos X reveló un aumento en la cristalinidad en la polimerización del injerto. Además, el polímero de injerto mostró un hinchamiento dependiente del pH [22].

También se han estudiado diferentes iniciadores de reacción, como es el ion cerio, donde el xiloglucano fue utilizado como un sustrato para la copolimerización de injerto de metacrilato de metilo (MMA). El injerto de PMMA poli (metacrilato de metilo) con xiloglucano (XG) fue fabricado como un nuevo material con estabilidad térmica y vida útil mejoradas, sin afectar su hidrofiliidad. Se inició el injerto de MMA por ion cérico, en medio acuoso, bajo atmósfera de N₂. Se variaron diferentes parámetros de reacción (temperatura, tiempo y concentración de reacción). El injerto de MMA en XG fue confirmado por FTIR, RMN, DSC, TGA y SEM. Este material puede encontrar aplicación en sistemas de administración de fármacos [23].

Puja Goyal, Vineet Kumar y Pradeep Sharma llevaron a cabo la carboximetilación del polvo de grano de tamarindo. Las condiciones de reacción se optimizaron con respecto a la concentración de hidróxido de sodio, ácido monocloroacético, relación de disolvente, tiempo de reacción y temperatura de reacción. La carboximetilación del polvo de semilla de tamarindo aumentó su solubilidad en agua fría y la estabilidad en cuanto a la descomposición por microorganismos[24].

Por su parte, Anuradha Mishra, James H. Clark, Annu Vij y Swati Daswal injertaron el xiloglucano con acrilonitrilo. La polimerización se inició tanto con ión cérico en medio acuoso bajo atmósfera de N₂ como con microondas. Se estudió el iniciador, el tiempo de reacción, la temperatura y la potencia de las microondas sobre el porcentaje de injerto (PG). El injerto se confirmó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), calorimetría de barrido diferencial (DSC) y microscopio electrónico de barrido (SEM) [25].

PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA

Desarrollar un nuevo material biodegradable por medio de copolimerización por injerto de un monómero sintético a polímeros naturales.

JUSTIFICACIÓN

La espuma de poliestireno exhibe un tiempo muy largo de descomposición ambiental. Por ello se busca encontrar un material capaz de sustituirlo.

Estimular el interés en los materiales con base en recursos naturales, con rápida descomposición.

En México, la semilla de tamarindo es considerada un desecho, por ello se busca aprovecharlo y, al darle un uso con mayor valor agregado, se busca incrementar el valor de las cosechas de este fruto.

OBJETIVO

General

Sintetizar un biopolímero degradable a partir del xiloglucano extraído de la semilla de tamarindo al cual se le injertará químicamente acrilato de etilo, para mejorar sus propiedades mecánicas.

Particular

Determinar condiciones óptimas para el injerto de acrilato de etilo en el xiloglucano de la semilla de tamarindo por radicales libres con reactivo de Fenton como iniciador. Entre las condiciones a estudiar están la temperatura, la concentración de iniciadores y la relación monómero-polímero natural.

HIPÓTESIS

El reactivo de Fenton como iniciador de reacción permitirá injertar acrilato de etilo en el xiloglucano de la semilla de tamarindo, para obtener un copolímero biodegradable por medio de una reacción por radicales libres en solución, con sulfato de hierro (II) y peróxido de hidrógeno como precursores del reactivo de Fenton; para aprovechar así la semilla de tamarindo, considerada un desecho, y generar un material biodegradable.

METODOLOGÍA

- Obtención de sólidos granulares de la semilla de tamarindo (SGST) y separación de xiloglucano.

Se realizó en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán con el equipo y dirección de la Dra. Elsa Gutiérrez Cortez. (Ilustrado en el diagrama de la figura 3.) La semilla fue donada por parte de la empresa Jump Fruit Esmeralda, productora de extractos y pulpas frutales.

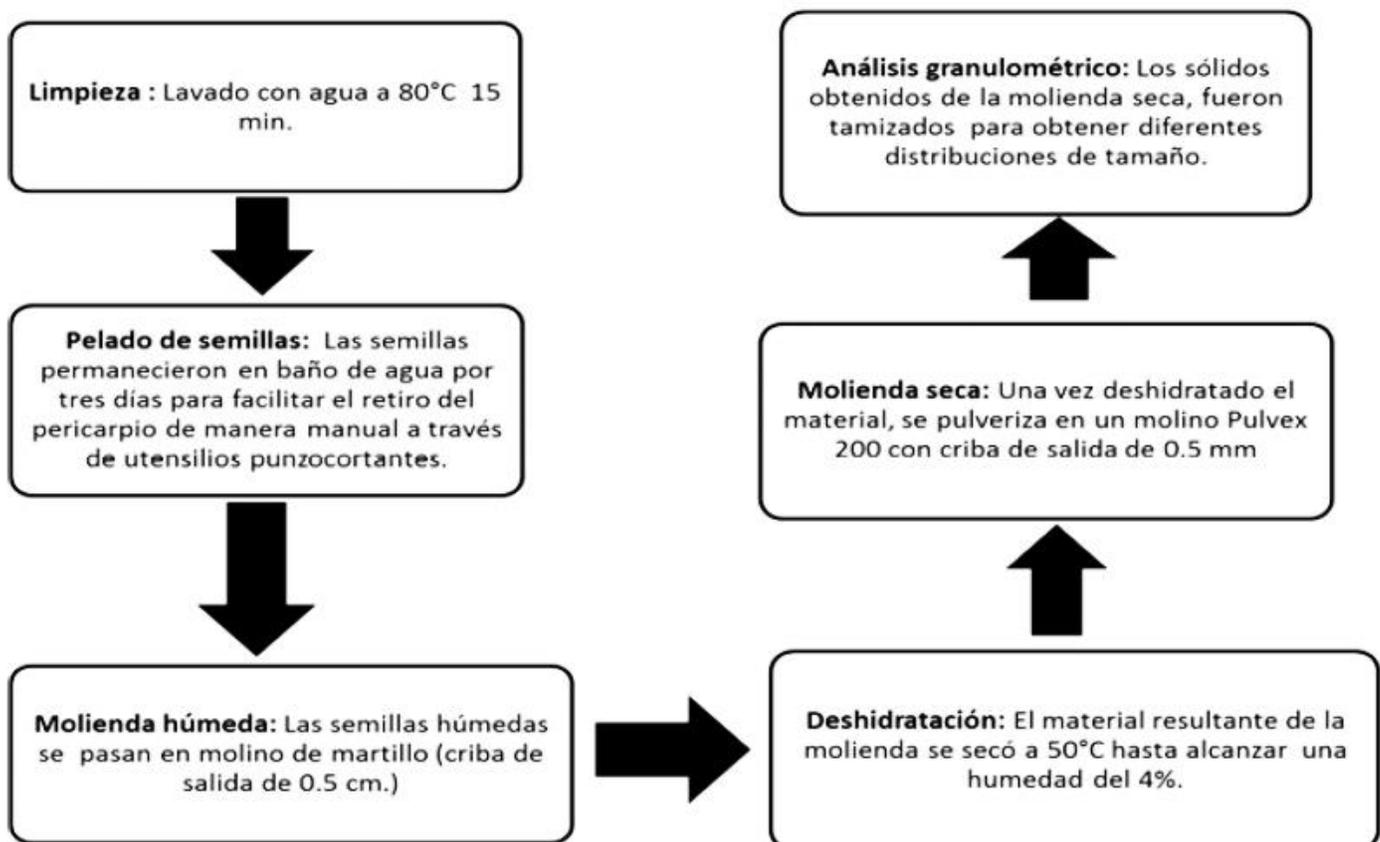


Ilustración 15. Diagrama del proceso para la obtención del sólido granular de semilla de tamarindo

Una vez terminada la molienda seca y tamizado el SGST, el xiloglucano se precipita en etanol para eliminar los demás componentes de SGST, como son las proteínas y grasas en mayor proporción. Una vez aislado el xiloglucano, se seca y nuevamente se lleva a cabo una molienda seca y un tamizaje en malla 40 (apertura de 420 micrones).



Ilustració. Molino Pulvex

- Eliminación de inhibidor en el monómero de acrilato de etilo

Método 1. Destilación

Para llevar a cabo la destilación de acrilato de etilo se monta un sistema de destilación simple, que consta de un matraz bola, el cual se pone en un baño de

aceite a 90°C, en una parrilla de calentamiento con agitación e indicador digital de temperatura. En seguida se coloca una T de destilación, un tapón con termómetro, el refrigerante y un colector directo a otro matraz de bola. Es de suma importancia que todo el sistema esté completamente hermético, ya que el acrilato de etilo es sumamente volátil y de olor muy penetrante.

Método 2. Adsorción de inhibidor por hidróxido de sodio NaOH en lentejas.

- Síntesis del copolímero

La reacción se lleva a cabo en un reactor de tres bocas, el cual es colocado en un baño de aceite a la temperatura de trabajo, a 30°C, esto mediante una parrilla con control de temperatura digital y con agitación magnética. En una de las entradas se acondiciona una llave para el flujo de nitrógeno, ya que para evitar la polimerización del acrilato de etilo por sí mismo se requiere que no haya presencia de oxígeno en el medio. En la siguiente entrada se coloca un tapón horadado para introducir un rotor, el cual hace girar un aspa. Esto nos permite tener una agitación homogénea. Finalmente, en la tercera entrada, se colocó un refrigerante con flujo de agua fría, para evitar la evaporación de acrilato de etilo y permitir la salida de oxígeno.

Inicialmente se disuelve el SGST en 120 mL de agua destilada mediante agitación magnética, o bien xiloglucano con distribución de tamaño de partícula estandarizado por malla no. 40 (apertura de 420 micrones). Una vez disuelto, el xiloglucano es traspasado al reactor y se inicia el flujo de nitrógeno y la agitación por medio del rotor. Trascurrido un lapso de una hora, se agrega el acrilato de etilo así como los iniciadores de reacción. En este caso, el reactivo de Fenton fue preparado segundos antes de su adición al matraz de reacción.

La reacción se lleva a cabo durante tres horas a una temperatura constante de 30°C. Al término de la reacción se mide viscosidad de la disolución resultante en

un viscosímetro Brookfield DV2T de cilindros concéntricos a 23.8°C y 10 RPM utilizando el husillo 64.

Finalmente, el producto es enfrascado y se adiciona acetona para realizar un lavado de todos los reactivos sobrantes.



Ilustración 16. a) Reactivo de Fenton, b) Xiloglucano purificado, c) Sulfato cobre (II), d) Sulfato de hierro (II), e) Sólidos granulares de semilla de tamarindo y f) Sistema de reacción: matraz de bola con tres bocas en baño de aceite y parrilla de agitación, entrada de nitrógeno, entrada de rotor para agitación y entrada de refrigerante, con sistema digital para regulación de temperatura.

- Películas de copolímero.

Para la fabricación de películas del copolímero obtenido, las cuales son utilizadas para análisis del material, una vez lavado el producto con acetona, éste precipita y se forma una gelatina compacta. Por ello es necesario disolverlo en agua para obtener películas homogéneas y delgadas. En este caso se tomaron alrededor de 20 gramos de muestra húmeda de la gelatina y se disolvieron en 30 mL de agua destilada, y se dejó con agitación magnética durante 24 hr. Una vez obtenida la disolución homogénea, ésta se depositó en moldes de teflón de 11 cm de diámetro, hasta alcanzar una altura de 4 mm de disolución. Se secaron en un horno de vacío Scorpio Scientific a 40 ° C y -60 kPa durante 24 hr.

RESULTADOS

- Selección de polímero natural: SGST / Xiloglucano

Con el objetivo de obtener un material menos frágil, con mayor deformación, ya sea con el polímero natural con el contenido completo de la semilla o bien purificado, se realizaron reacciones tanto con xiloglucano puro como con el sólido granular de semilla de tamarindo. Después de la reacción, se compararon las propiedades mecánicas del material obtenido. Por ello se utilizó el sólido granular de semilla de tamarindo en proporción 30:70 con el acrilato de etilo y 2% de reactivo de Fenton. En la matriz de la reacción se encontraban presentes tanto el xiloglucano como las demás sustancias componentes de la semilla que son cenizas, fibra cruda, grasas, humedad y proteínas en mayor cantidad que las anteriores. Por otro lado se llevó acabo la reacción en las mismas proporciones 30:70 polímero:monómero y 2% reactivo de Fenton con el xiloglucano purificado y acrilato de etilo.

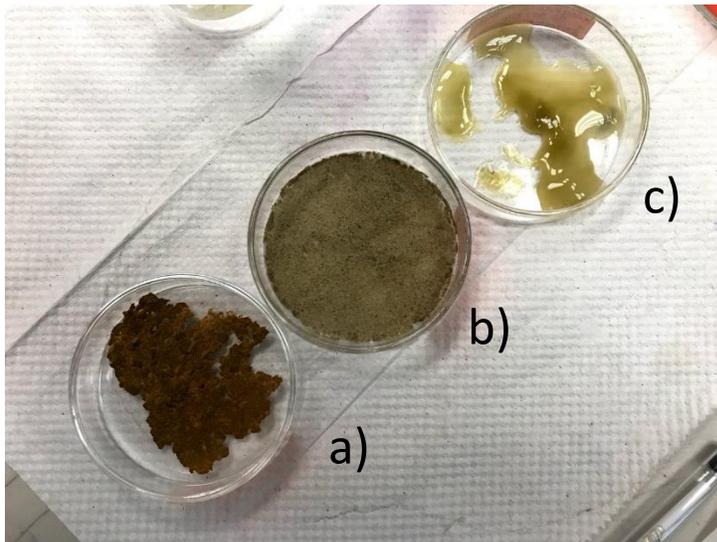


Ilustración 17. a) Síntesis de SGST y acrilato de etilo en proporción 30:70 y 2% de reactivo de Fenton como iniciador, b) Síntesis de SGST y acrilato de etilo en proporción 30:70 y 2% de reactivo de Fenton como iniciador. El peróxido de hidrógeno fue adicionado por goteo, c) Síntesis de xiloglucano y acrilato de etilo en proporción 30:70 y 2% de reactivo de Fenton como iniciador.

- Cobre (II) y Hierro (II)

Selección del metal de la sal usada como componente del reactivo de Fenton. En el primer caso se utilizó Fe (II) en forma de sulfato ferroso y en el segundo caso Cu (II) en forma de sulfato de cobre (II). Se realizó la misma proporción de xiloglucano: acrilato de etilo en proporción 30:70, y 2% de reactivo de Fenton como los dos diferentes metales.



Ilustración 18. Producto de reacción AE: SGST 70:30 y 2% Reactivo de Fenton con Cu^{2+}

- Efecto de la proporción de monómero sintético:polímero natural

Se probaron dos proporciones de xiloglucano:acrilato de etilo, 30:70 y 50:50 con 2 % de reactivo de Fenton como iniciador de reacción.



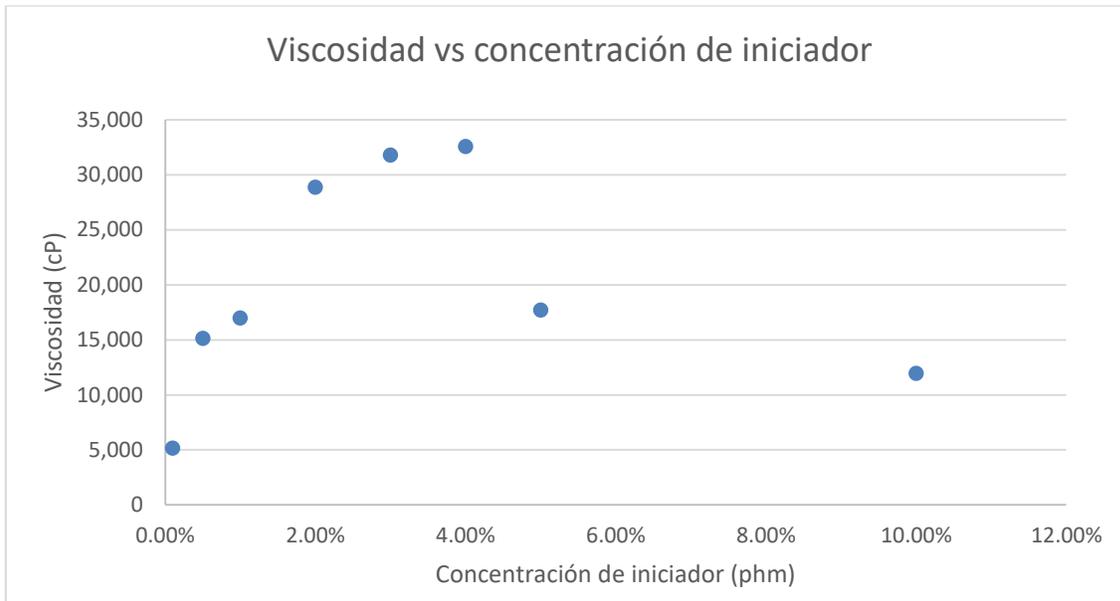
Ilustración 19. Productos de reacción a diferentes proporciones de monómero:polímero, AEt:xiloglucano (izq. 70:30 der. 50:50) mediante reacción por radicales libres, con 2% de reactivo de Fenton como iniciador de reacción.

- Concentración de iniciador a monómero

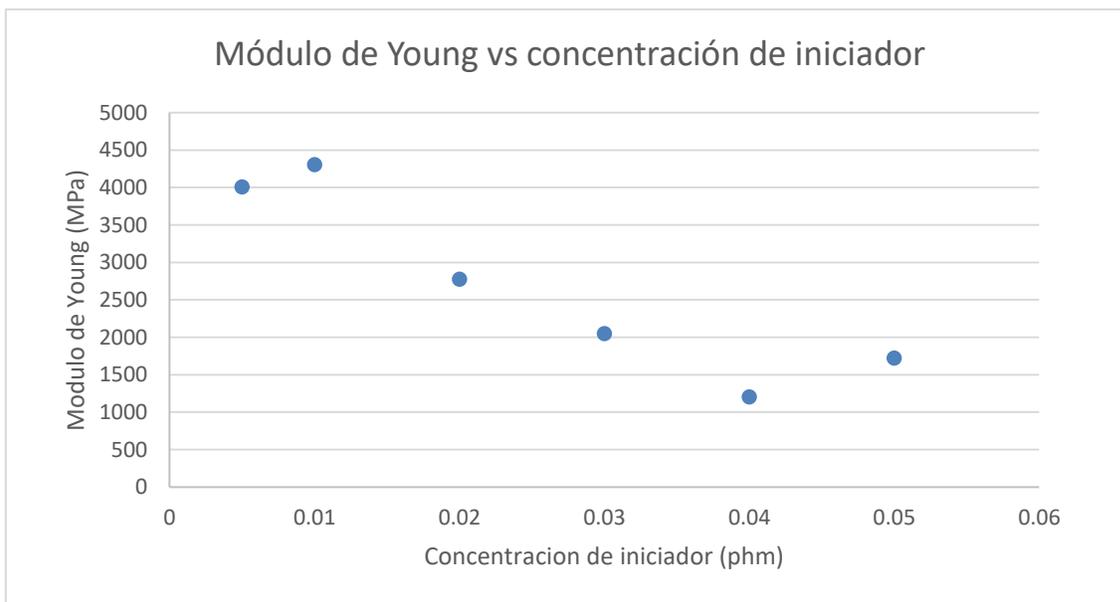
Una vez determinada la sal metálica más efectiva en la reacción y la proporción de polímero: monómero se realizaron experimentos a diferentes concentraciones de iniciador: reactivo de Fenton. Se estudió el efecto de la cantidad de iniciador en las siguientes proporciones por cien gramos de monómero (phm): 0.1%, 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5% y 10%. En una proporción 50:50 de xiloglucano:acrilato de etilo con xiloglucano purificado. A estas muestras se les midió la viscosidad de la solución de reacción y las propiedades mecánicas en tensión en películas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados obtenidos a diferentes concentraciones de iniciador de reacción: reactivo de Fenton, en una proporción 50:50 de xiloglucano:acrilato de etilo con xiloglucano purificado.

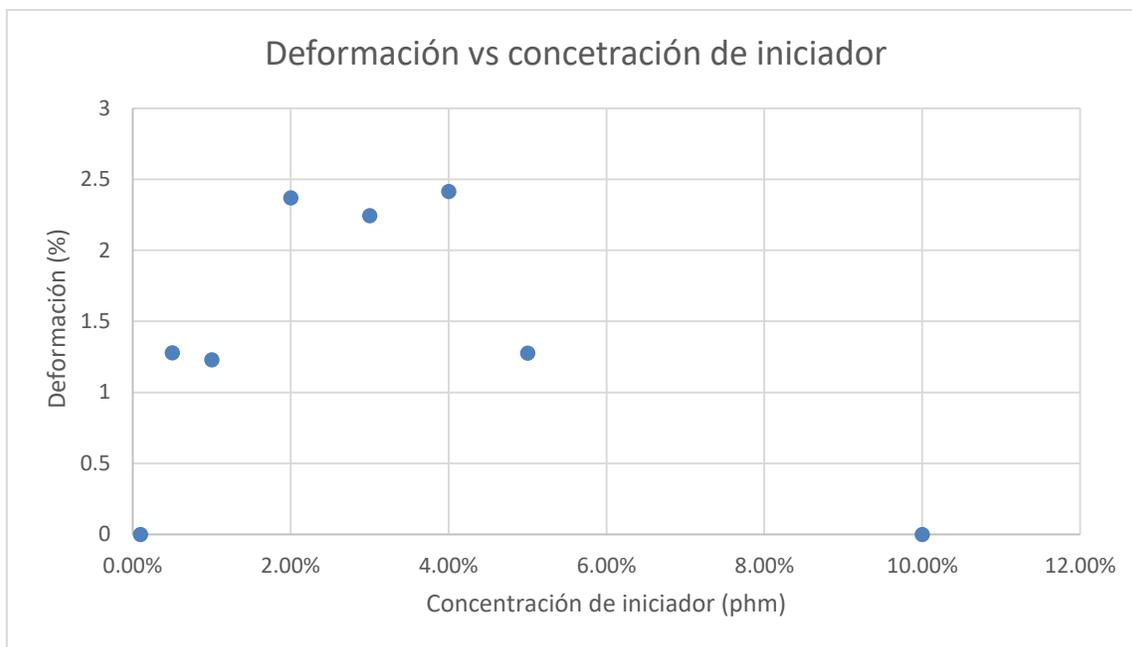
Copolímero	phm de iniciador	Temperatura de reacción (°C)	Resultados							
			Viscosidad (cp.) (a 10 RPM)	Temperatura (°C)	Torque (%)	Espesor de película (mm)	Esfuerzo a la tensión (MPa)	Módulo de Young (MPa)	% Deformación	Tenacidad (MPa)
10	0.10%	30°C	5,160	23.6	17.2	-	-	-	-	-
16	0.50%	30°C	15,120	24.2	25.2	0.0416	46.97	4299.97	1.28%	0.27
15	1%	30°C	16,980	23	28.3	0.044	51.81	4896.59	1.23%	0.38
14	2%	30°C	28,860	22.9	48.1	0.10	37.26	2020.28	2.37%	0.57
17	3%	30°C	31,800	23.7	25.8	0.04	84.30	2050.15	2.24%	1.22
19	4%	30°C	32,580	21.8	54.3	0.10	22.28	1477.66	2.42%	0.33
18	5%	30°C	17,700	23.8	29.5	0.1183	9.95	1097.37	1.28%	0.08
21	10%	30°C	11,940	23.3	20.8	-	-	-	-	-



Gráfica 1. Viscosidad a diferentes concentraciones (phm) de iniciador de reacción por radicales libres, reactivo de Fenton.



Gráfica 2. Módulo de Young vs partes de iniciador en peso por cien de monómero (phm).



Gráfica 3. Porcentaje de deformación en la carga máxima vs partes de iniciador en peso por cien de monómero (phm).

Cabe mencionar que el poli(acrilato de etilo) es soluble en acetona, tanto en su forma polimérica como en monómero. El xiloglucano puede dispersarse en acetona. Sin embargo, al realizar los lavados con acetona observamos un precipitado; esto debido a que se lleva a cabo la reacción de copolimerización, el producto es insoluble en acetona. También se probó disolver en etanol, metanol y cloroformo; sin embargo, se encontró que el copolímero es insoluble en estos tres disolventes.

- Calentamiento posterior a la reacción
Una vez determinado el intervalo de proporción de iniciador, de phm, donde la reacción presenta mayor viscosidad y mejores propiedades mecánicas, se llevó a cabo un aumento de temperatura, al cabo de una hora de reacción, con el objetivo de lograr un mayor porcentaje de injerto. Después de la primera hora de reacción es notorio un cambio en la coloración de la matriz de reacción, la cual inicialmente era naranja por efecto del reactivo de

Fenton, pasando a ser color marrón muy claro, así mismo se observa un notorio cambio de viscosidad. Por ello, una vez transcurrida la primera hora de reacción se eleva la temperatura de 30°C a 90°C para lograr un mayor porcentaje de injerto, ya que esta no propiciará la descomposición del reactivo de Fenton ya que este ha terminado de reaccionar.

- Rendimiento de reacción y porcentaje de injerto

Se determinó el rendimiento de las reacciones así como el porcentaje de injerto en los copolímeros que mostraron mayor viscosidad en disolución y mejores propiedades mecánicas; es decir, mayor porcentaje de deformación. Si se considera que se agregan 5 gramos de xiloglucano y 5 g de acrilato de etilo, se espera obtener 10 gramos de copolímero. Para determinar la masa obtenida, la disolución de reacción es lavada con acetona para eliminar cualquier residuo y posteriormente se seca en estufa y horno de vacío. El rendimiento obtenido y el porcentaje de injerto, así como las condiciones de reacción, se encuentran en la tabla 5.

Cálculo para el rendimiento de reacción y porcentaje de injerto.

$$\%R = \frac{\textit{masa experimental}}{\textit{masa teórica}} * 100\% \quad \textit{masa teórica} = 10 \textit{ g copolimero}$$

$$\% \textit{ Injerto} = \frac{m_{\textit{final}} - m_{\textit{inicial}}}{m_{\textit{inicial}}} * 100\% \quad \textit{masa inicial} = 5 \textit{ g xiloglucano}$$

Tabla 5. Resultados de viscosidad y rendimiento de reacción para 2%, 3% y 4% phm de iniciador con calentamiento a 90°C, posterior a una hora de reacción en proporciones 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo.

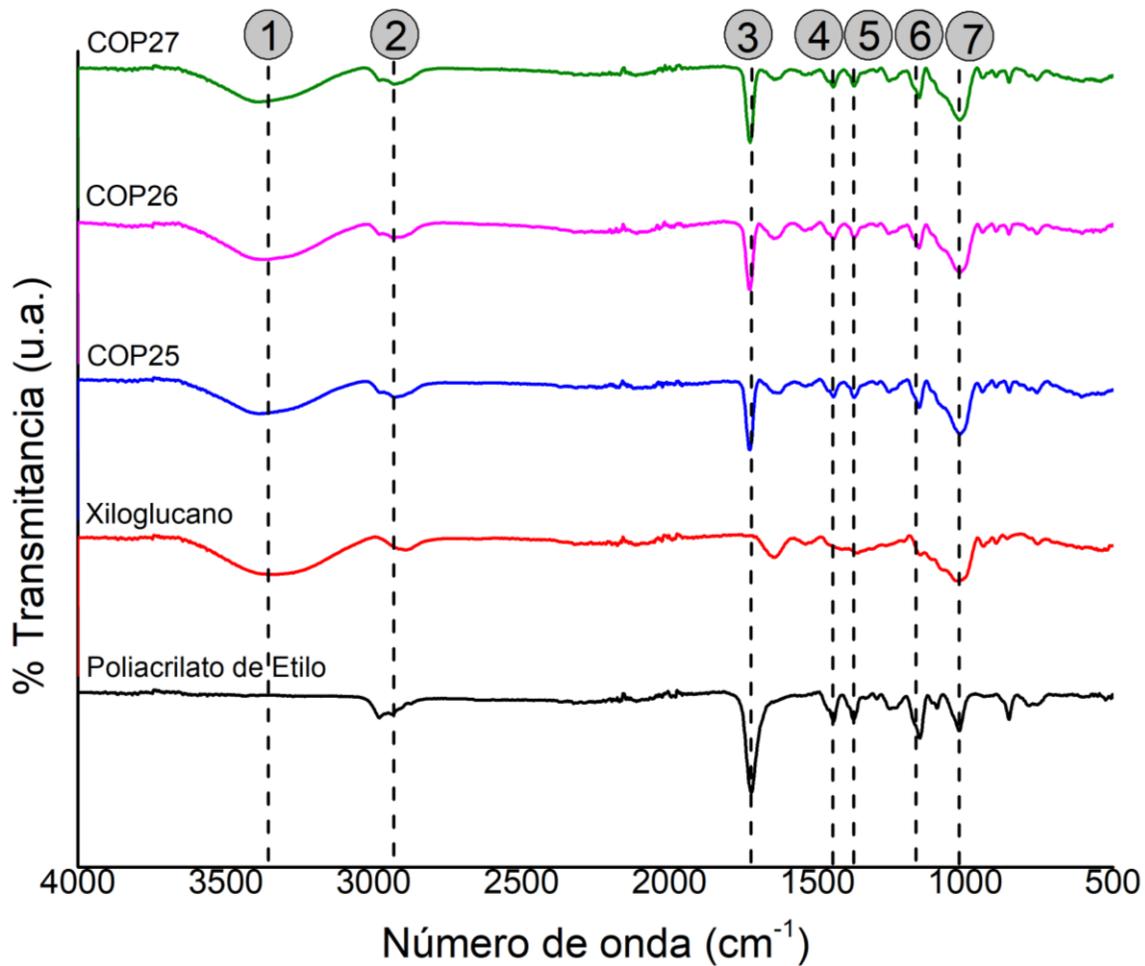
Parámetros		Resultados de viscosidad			Resultados por gravimetría		
Copolímero	phm de iniciador	Viscosidad (cP) (a 10 RPM y 23.8°C)	Temperatura (°C)	Torque (%)	Masa de producto final Seca (g)	% Rendimiento de reacción	% Injerto
23	2%	26,820	23.8	44.7	8.354	83.54	67.08
27	2%	38,940	23.8	64.9	8.72	87.2	74.4
22	3%	-	-	-	8.846	88.46	76.92
25	3%	9,960	23.7	16.6	8.03	80.3	60.6
24	4%	6,240	23.9	10.4	8.344	83.44	66.88
26	4%	6,720	23.7	11.2	7.09	70.9	41.8

CARACTERIZACIÓN

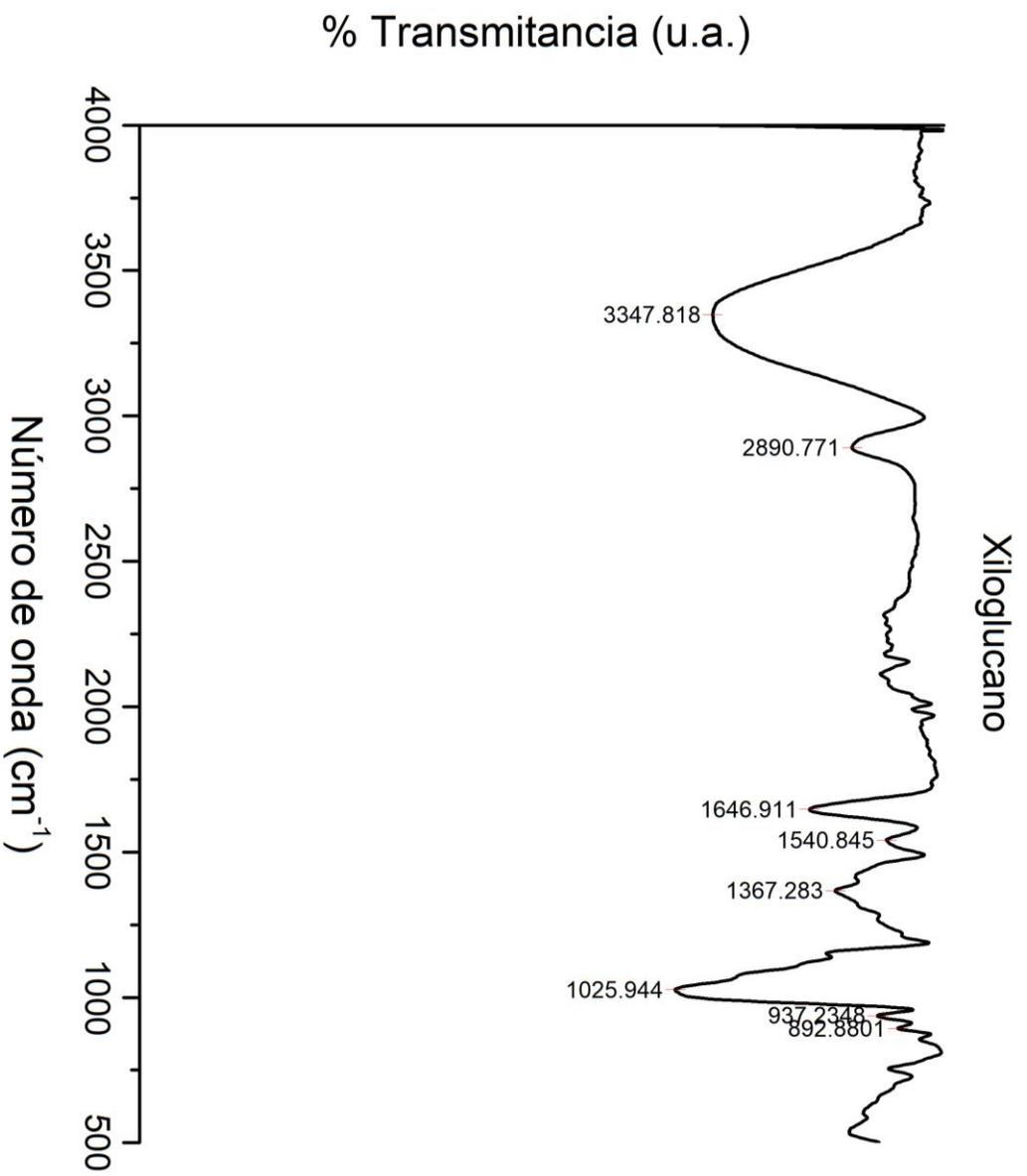
El copolímero injertado fue analizado por espectroscopia infrarroja por transformación de Fourier (FTIR); se realizaron pruebas termogravimétricas (DSC y TGA) para el estudio de transiciones vítreas y puntos de fusión, así como composición; se prepararon películas para estudiar las propiedades mecánicas de tensión. Además se realizaron pruebas de viscosidad en disolución al final de la reacción, para hacer una comparación rápida sobre el aumento en el peso molecular entre las diferentes reacciones realizadas.

- Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

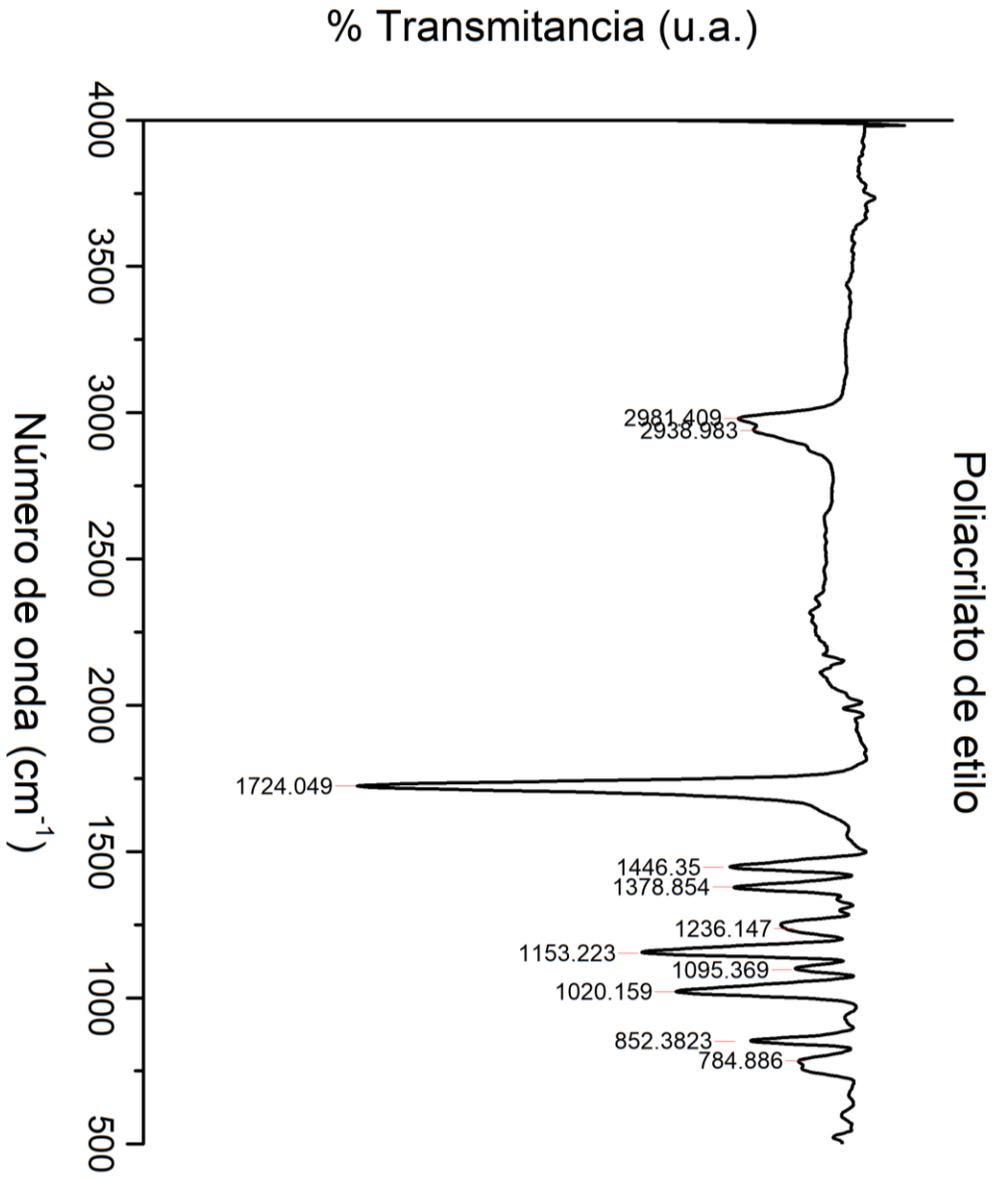
Los espectros de infrarrojos se llevaron a cabo por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada, FTIR-ATR (Attenuated total reflectance) en un espectrómetro Thermo Scientific, Nicolet IS5, con accesorios ID5 para mediciones por ATR. Cada espectro se llevó a cabo con un promedio de 32 barridos y con un tamaño de paso de 0.964cm^{-1} a películas del copolímero de injerto. Todas las películas se secaron en horno de vacío Scorpio Scientific a 40°C y -60 kPa por 12 horas.



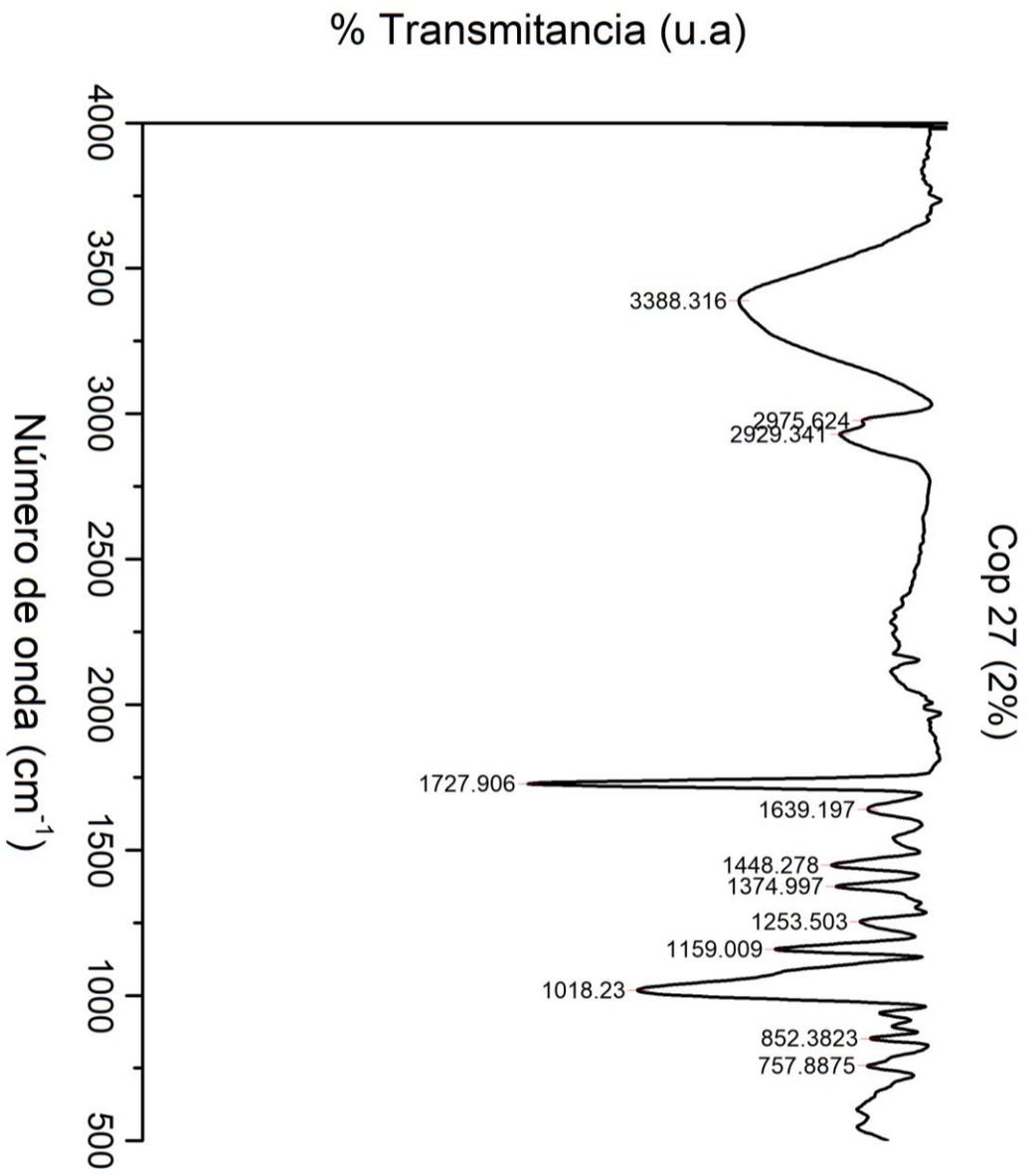
Gráfica 4. Comparación de resultados de FTIR de materias primas, xiloglucano y poli(acrilato de etilo), además de los copolímeros con 2% (cop 27), 3% (cop 25), 4% (cop 26) de iniciador.



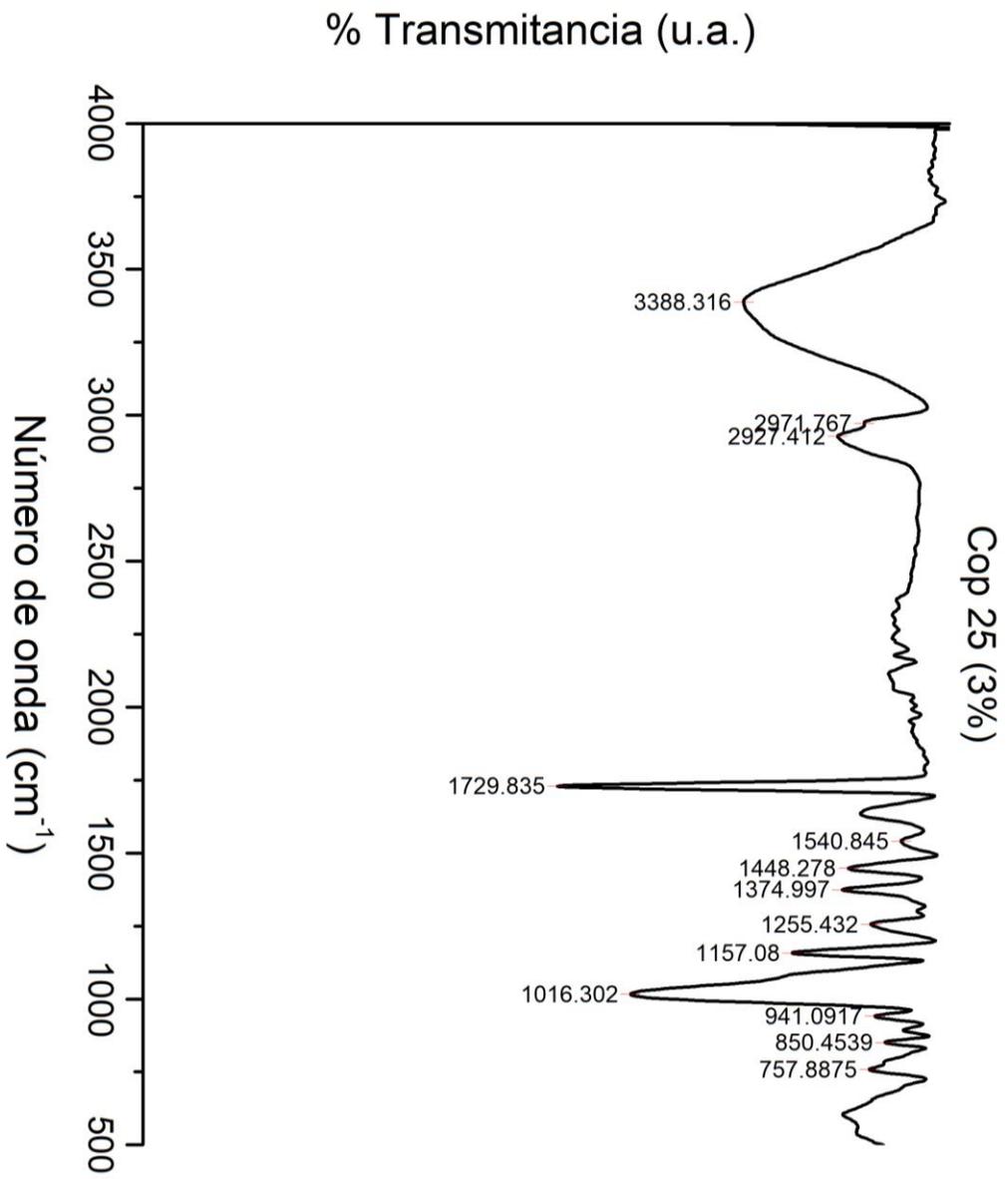
Gráfica 5. Espectro de FTIR de xiloglucano de semilla de tamarindo utilizado en la metodología experimental.



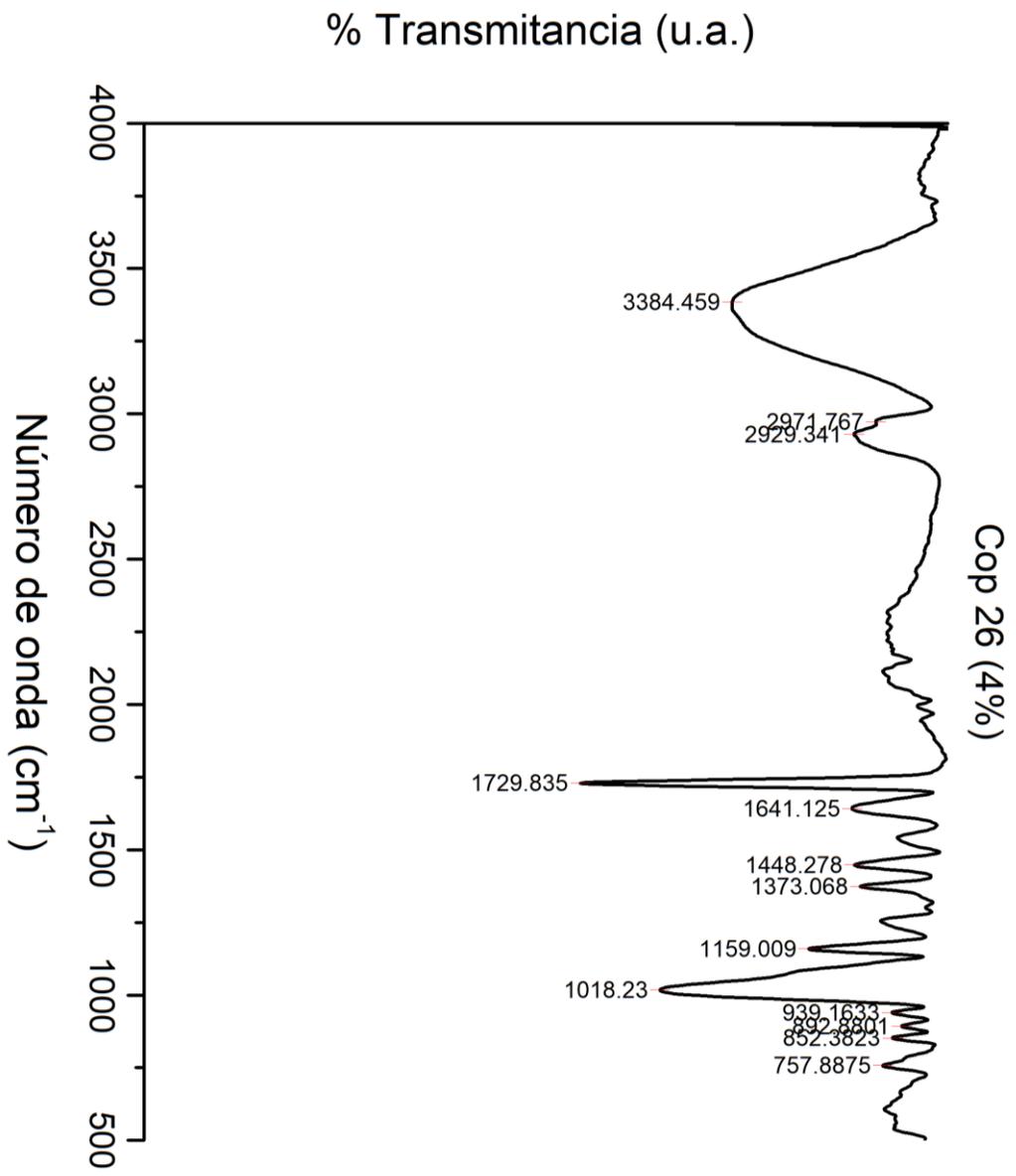
Gráfica 6. Espectro de FTIR de poli(acrilato de etilo).



Gráfica 7. Espectro de FTIR de copolímeros 27 (2% de iniciador).



Gráfica 8. Espectro de FTIR de copolímeros 25 (3% de iniciador).



Gráfica 9. Espectro de FTIR de copolímero 26 (4% de iniciador).

Tabla 6. Comparación de los espectros de infrarrojo de los copolímeros sintetizados con la biblioteca del equipo de infrarrojo Thermo Scientific, Nicolet IS5, con accesorios ID5 para mediciones por ATR.

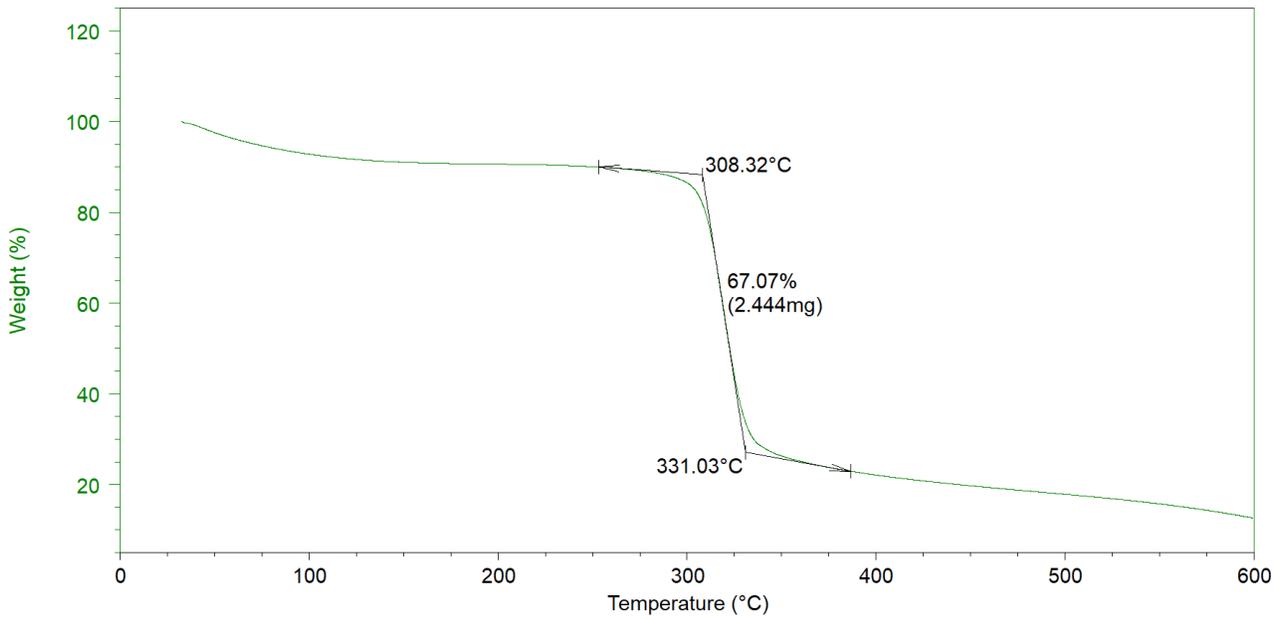
Copolímero	Proporción Polímero: Acrilato de etilo	phm de iniciador	IR							
			Coincidencia	% de coincidencia	λ carbonilo (cm^{-1}) 1750-1715	Absorbancia de carbonilo	λ éster (cm^{-1}) 1300-1050		banda OH λ (cm^{-1})	Absorbancia de -OH (A)
XILO	100	-	Cellophane (51.62)	51.6	-	-	-	-	3347.82	0.12
PAEt	100		Poli(acrilato de etilo)	68.9	1724.05		1234.2	1147.22	-	-
16	50:50	0.5 %	Cellophane	60.2	-	-	-	-	3293.9	0.31
15	50:50	1%	Cellophane	59.4	-	-	-	-	3288.3	0.27
13	50:50	2%								
14	50:50	2%	poly(ethyl acrylate:ST:acrylamide)	54.7	1730.7	0.31	1257.2	1155.2	3354.1	0.22
17	50:50	3%	Cellophane	62.1	-	-	-	-	3305	0.29
19	50:50	4%	poly(ethyl acrylate:ST:acrylamide)	72.4	17281.1	0.30	1252	1154.6	3378.2	0.12
18	50:50	5%	poly(ethyl acrylate:ST:acrylamide)	70.0	1725.8	0.22	1254.7	1155.2	3357.3	0.12
20	33:66	5%	poly(ethyl acrylate:ST:acrylamide)	75.5	1727.80	0.36	1253.90	1154.80	3380.10	0.14
21	50:50	10%	poly(ethyl acrylate:ST:acrylamide)	68.4	1729.40	0.38	1250.00	1155.40	3362.40	0.21

Calentamiento posterior a una hora de reacción										
23	50:50	2%	poly(ethyl acrylate:ST:acrylamide)	75.1	1728.20	0.14	1258.60	1154.50	3381.20	0.07
22	50:50	3%	poly(ethyl acrylate:ST:acrylamide)	69.5	1731.00	0.07	1250.00	1154.50	3359.60	0.04
24	50:50	4%	poly(ethyl acrylate:ST:acrylamide)	75.4	1728.10	0.35	1257.30	1154.90	3359.70	0.16
Xiloglucano tamiz malla 40/ calentamiento /%R										
27	50:50	2%	poly(ethyl acrylate:ST:acrylamide)	75.1	1727.6	0.35	1256.9	1155.8	3384.3	0.15
25	50:50	3%	poly(ethyl acrylate:ST:acrylamide)	72.5	1727.8	0.4	1157.08	1016.3	3389.9	0.15
26	50:50	4%	poly(ethyl acrylate:ST:acrylamide)	71.3	1729.8	0.4	1159.0	1018.23	3362.2	0.20

- Análisis termogravimétrico (TGA)

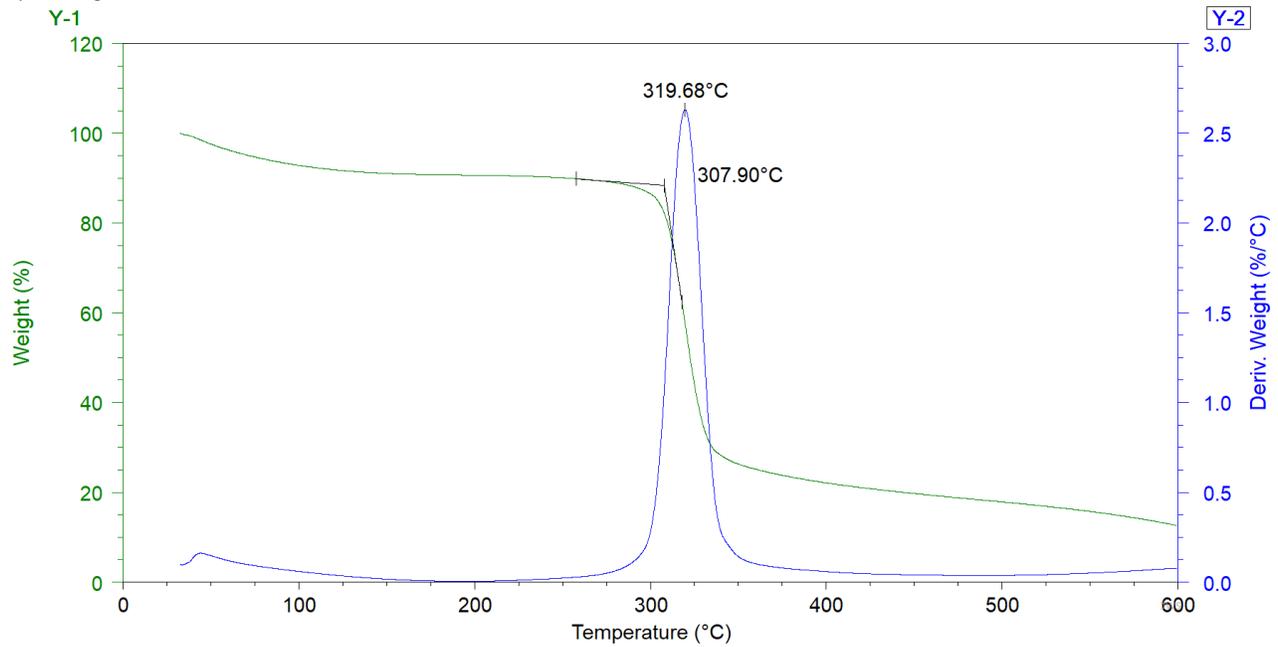
Se presentan los termogramas obtenidos tanto de las materias primas, xiloglucano y poli(acrilato de etilo), como de los copolímeros con 2%, 3% y 4% de iniciador (Cop 27, 25 y 26). Los análisis se realizaron en un equipo TGA Q5000IR TA Instruments, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un intervalo de temperatura de 0°C a 600°C, bajo atmosfera de nitrógeno. El tratamiento de datos se realizó mediante el software Universal Analysis 2000.

Sample: Xiloglucano

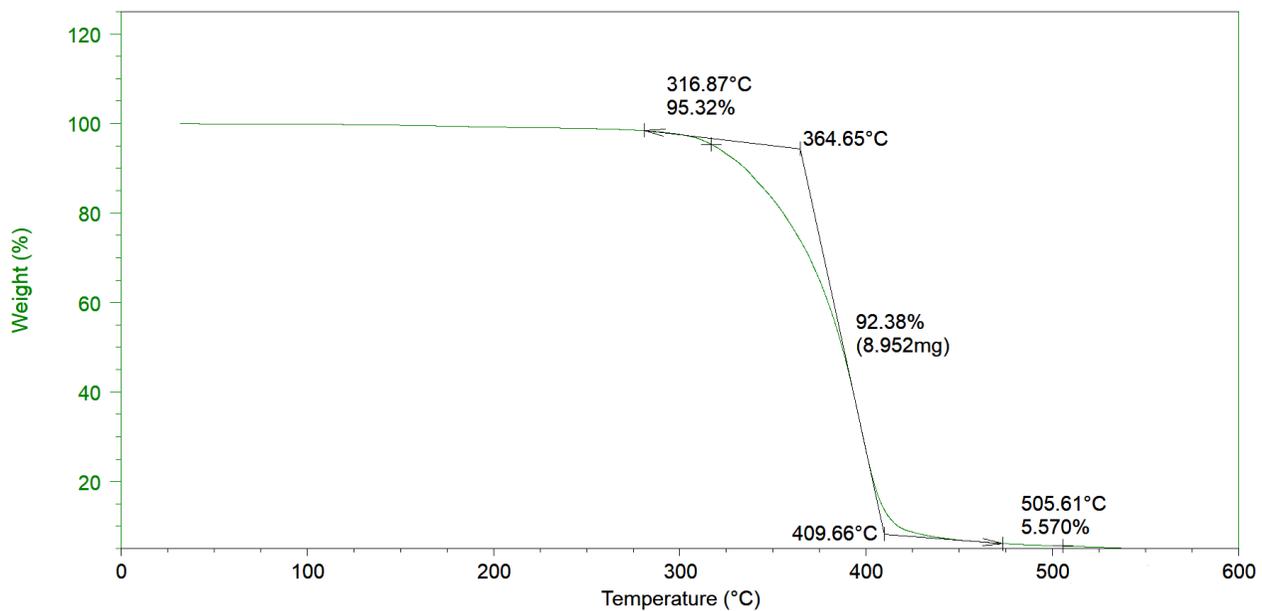


Gráfica 10. Termograma de xiloglucano de la semilla de tamarindo (malla no. 40)

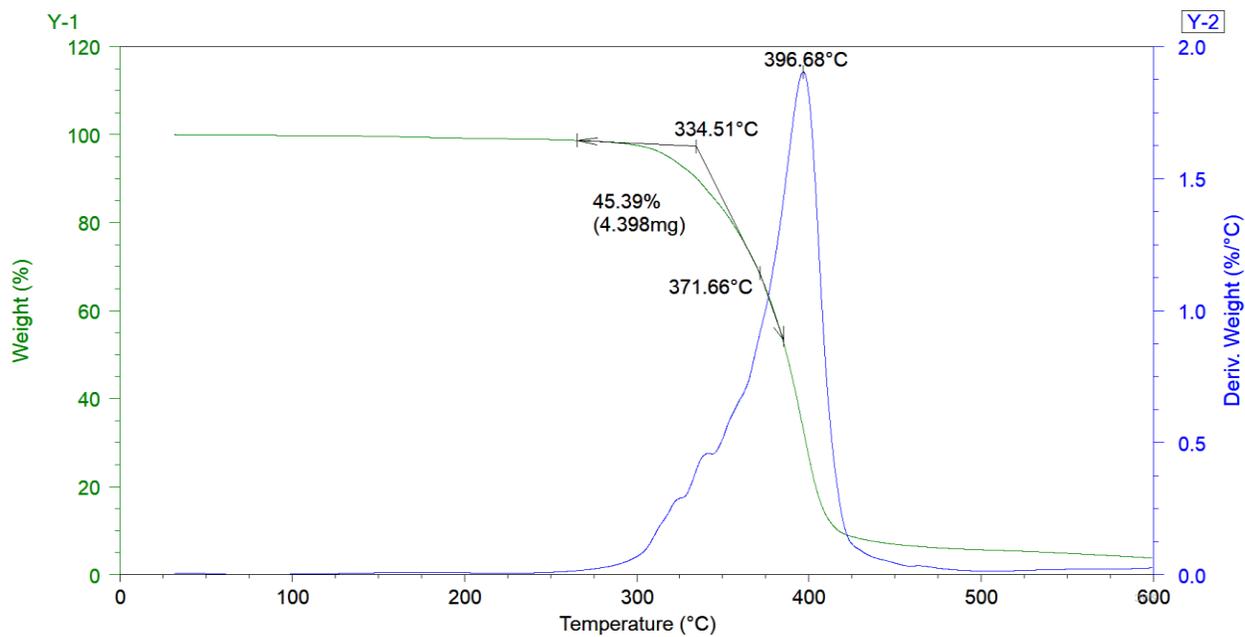
Sample: Xiloglucano



Gráfica 11. TGA de xiloglucano de la semilla de tamarindo (malla no. 40) y derivada.

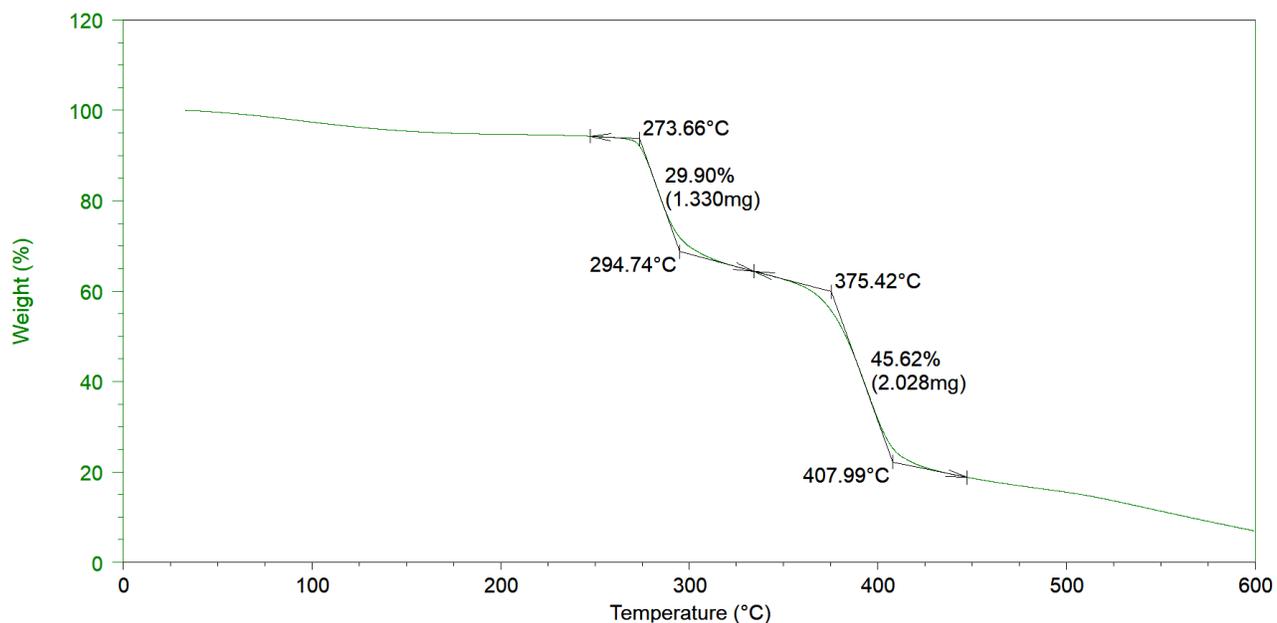


Gráfica 12. Termograma de poli(acrilato de etilo).



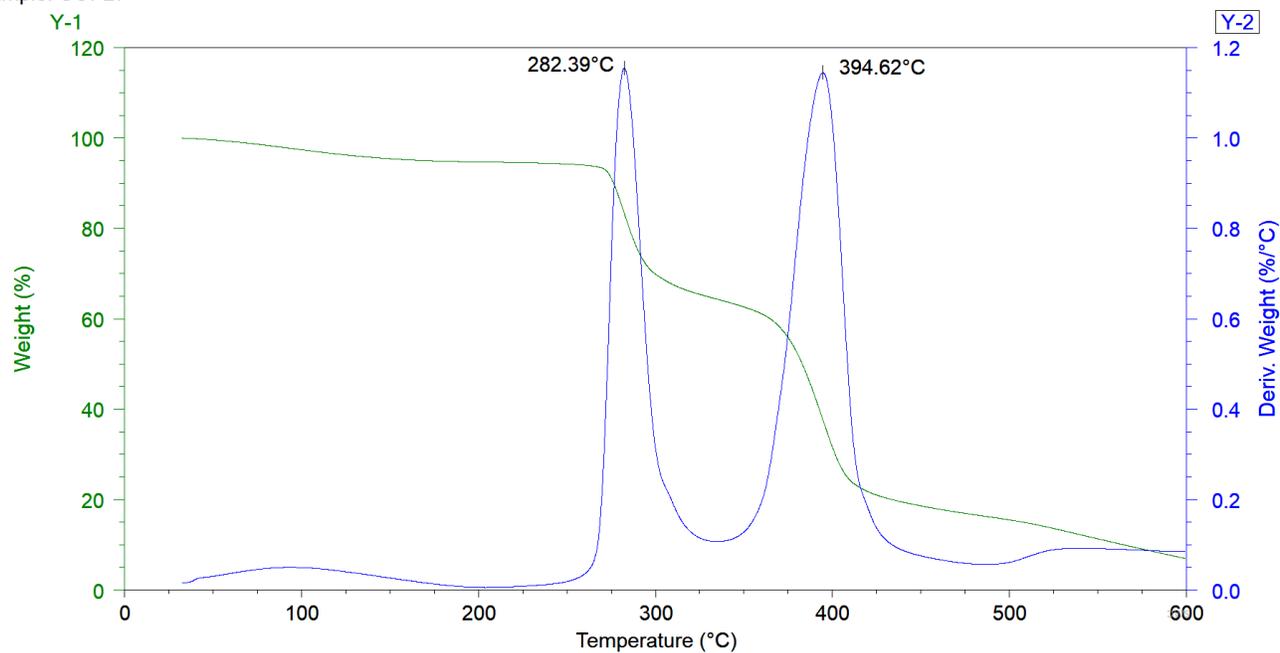
Gráfica 13. TGA de poli(acrilato de etilo) y derivada.

Sample: COP27



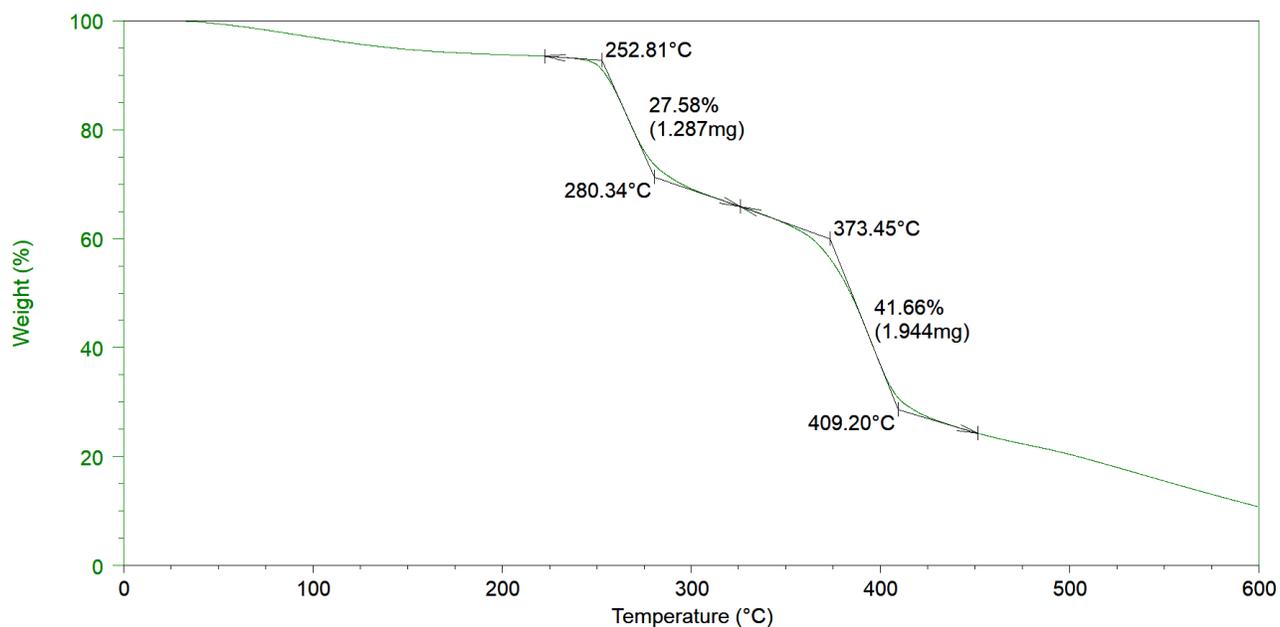
Gráfica 14. Termograma de copolímero 27 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 2 % de iniciador y calentamiento a 90°C posterior a la reacción).

Sample: COP27



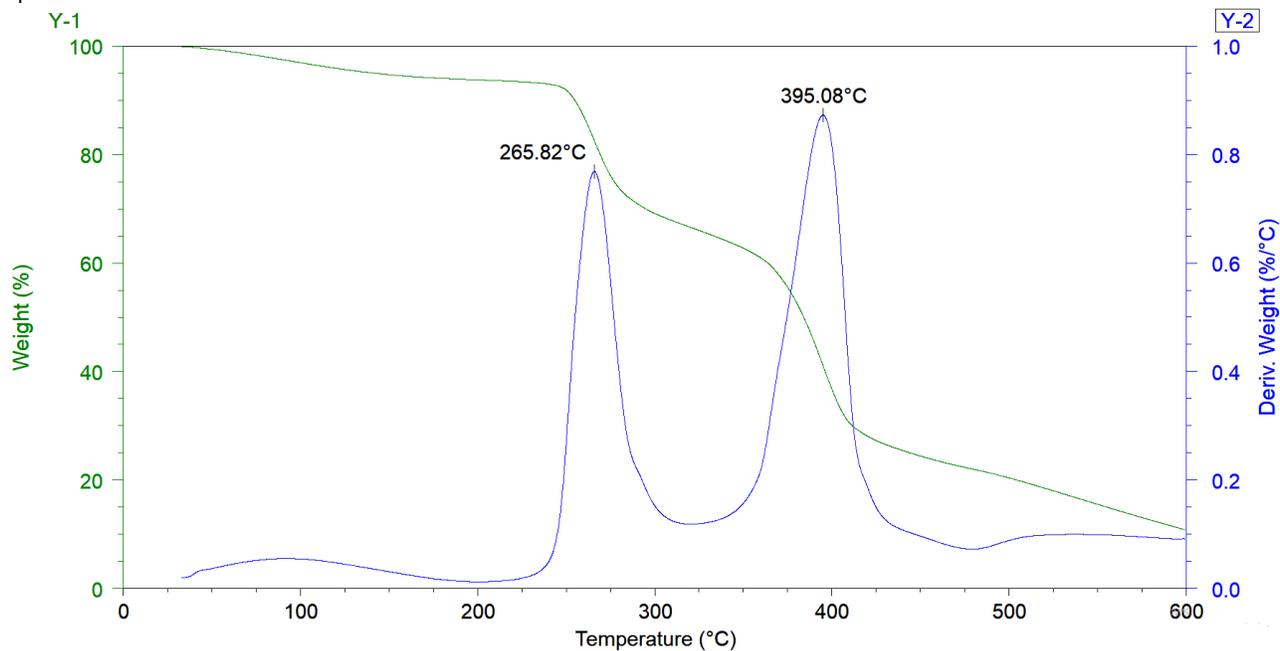
Gráfica 15. TGA de copolímero 27 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 2 % de iniciador y calentamiento a 90°C posterior a la reacción) y derivada.

Sample: COP25



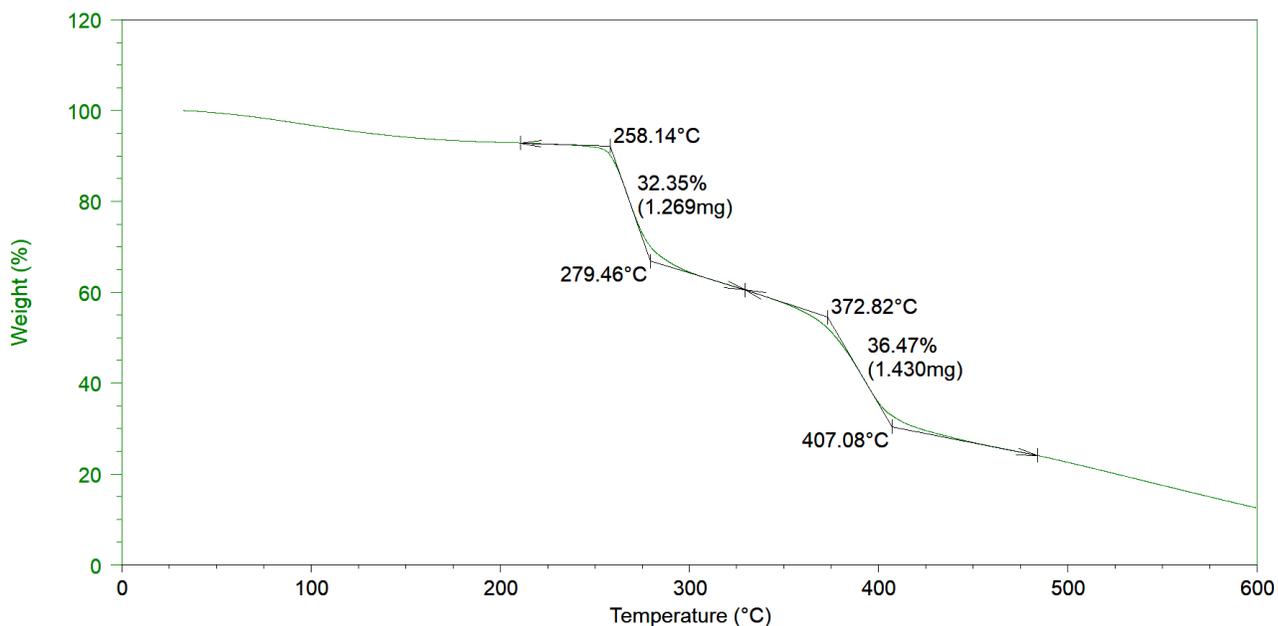
Gráfica 16. Termograma de copolímero 25 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 3 % de iniciador y calentamiento a 90°C posterior a la reacción).

Sample: COP25



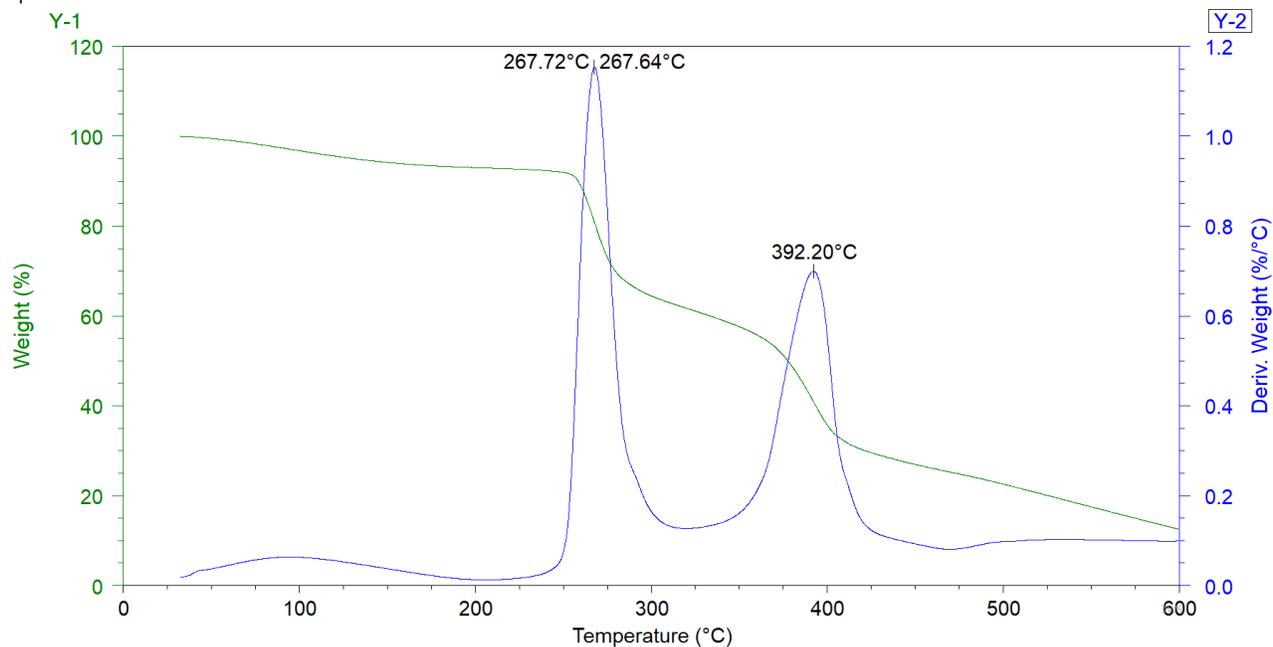
Gráfica 17. TGA de copolímero 25 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 3 % de iniciador y calentamiento a 90°C posterior a la reacción) y derivada.

Sample: COP26



Gráfica 18. Termograma de copolímero 26 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 4 % de iniciador y calentamiento a 90°C).

Sample: COP26

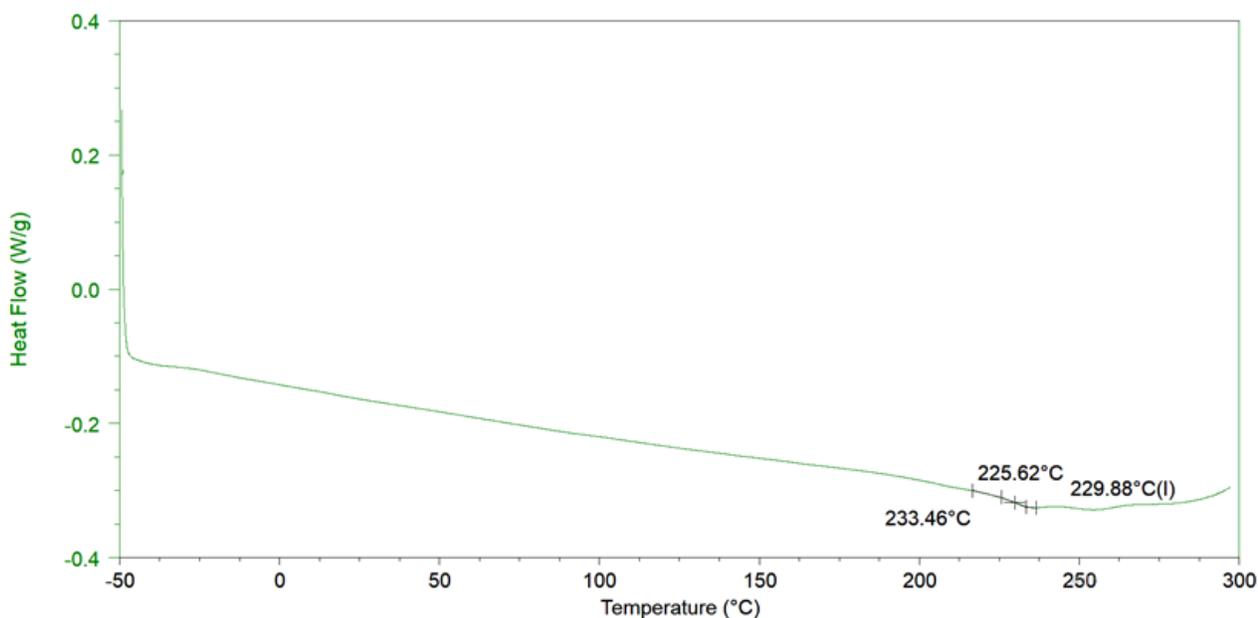


Gráfica 19. DTGA de copolímero 26 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 4 % de iniciador y calentamiento a 90°C posterior a la reacción) y derivada.

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

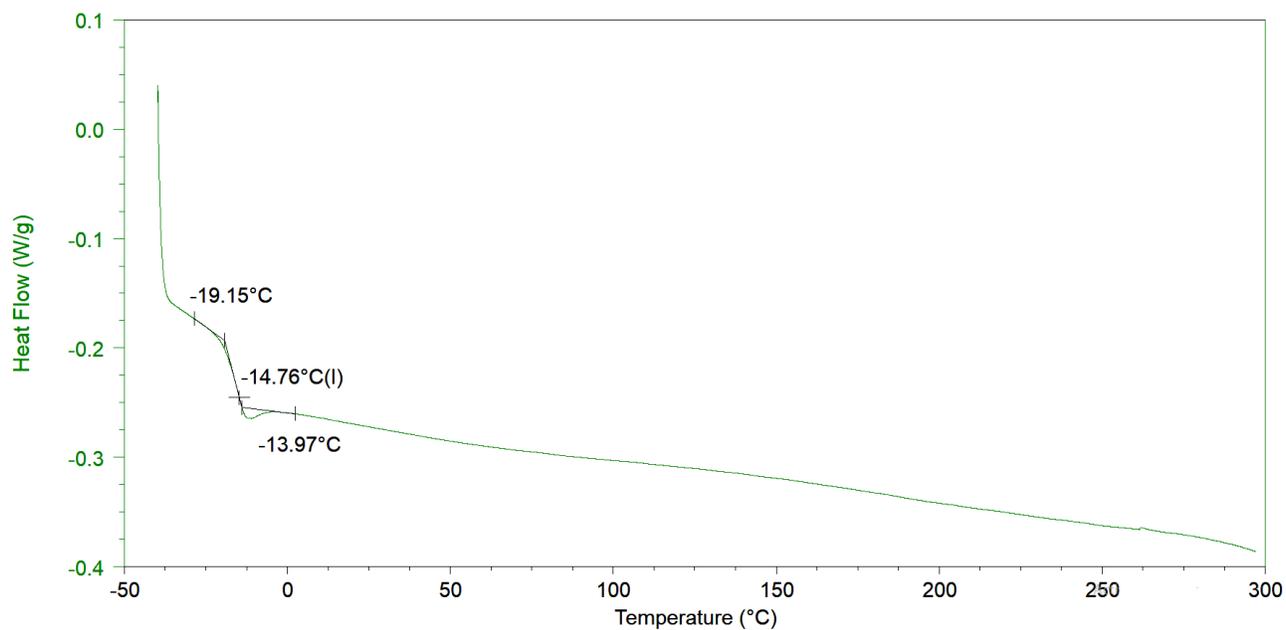
Se presentan los termogramas en las gráficas 20-24 de calorimetría diferencial de barrido obtenidos tanto de las materias primas: xiloglucano y acrilato de etilo, como de los copolímeros con 2%, 3% y 4% de iniciador (cop 27,25 y 26, respectivamente), se llevaron a cabo con un equipo Q200 Diferencial de Barrido TA Instruments, el cual requirió de un ciclo completo previo al análisis para borrar el historial térmico de la muestra, así como residuos de disolventes. El ciclo de calentamiento constó de elevar la temperatura de 0°C a 200°C, posterior a esto se disminuyó la temperatura hasta -80°C. A partir de esta temperatura se inició el análisis nuevamente, hasta llegar a 300°C. El análisis se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno y una rampa de calentamiento de 10 °C/min. El tratamiento de datos se realizó mediante el software Universal Analysis 2000.

Sample: Xiloglucano



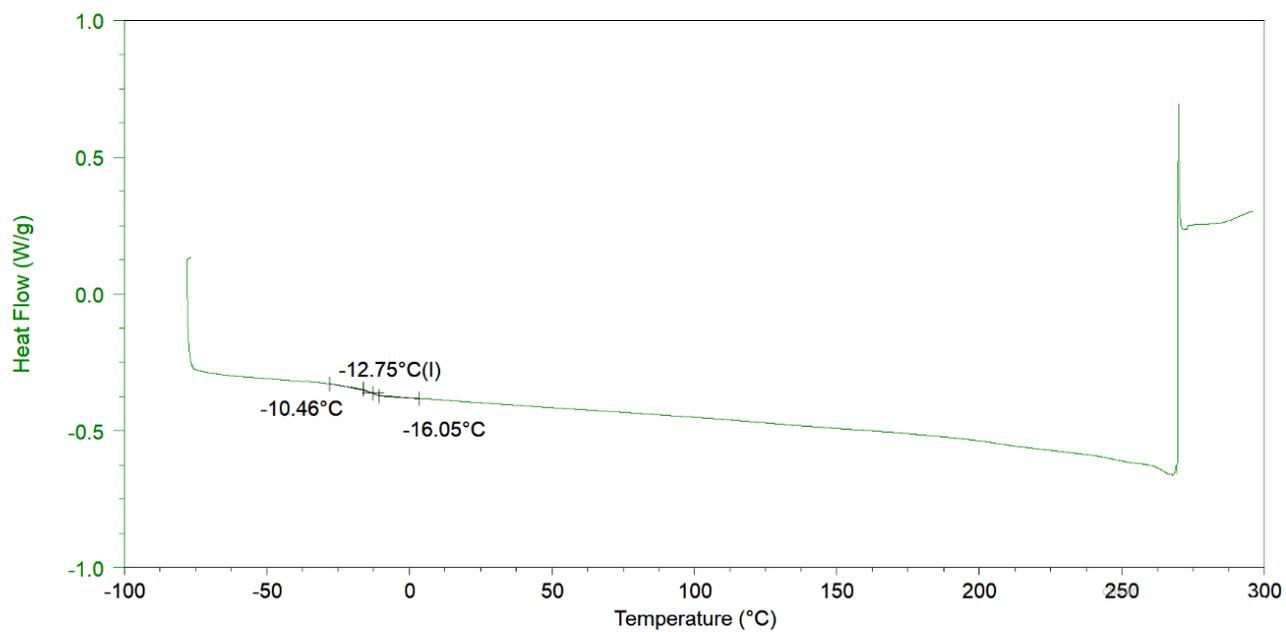
Gráfica 20. Termograma por DSC del xiloglucano de la semilla de tamarindo (malla no. 40)

Sample: POLIACRILATO DE ETILO



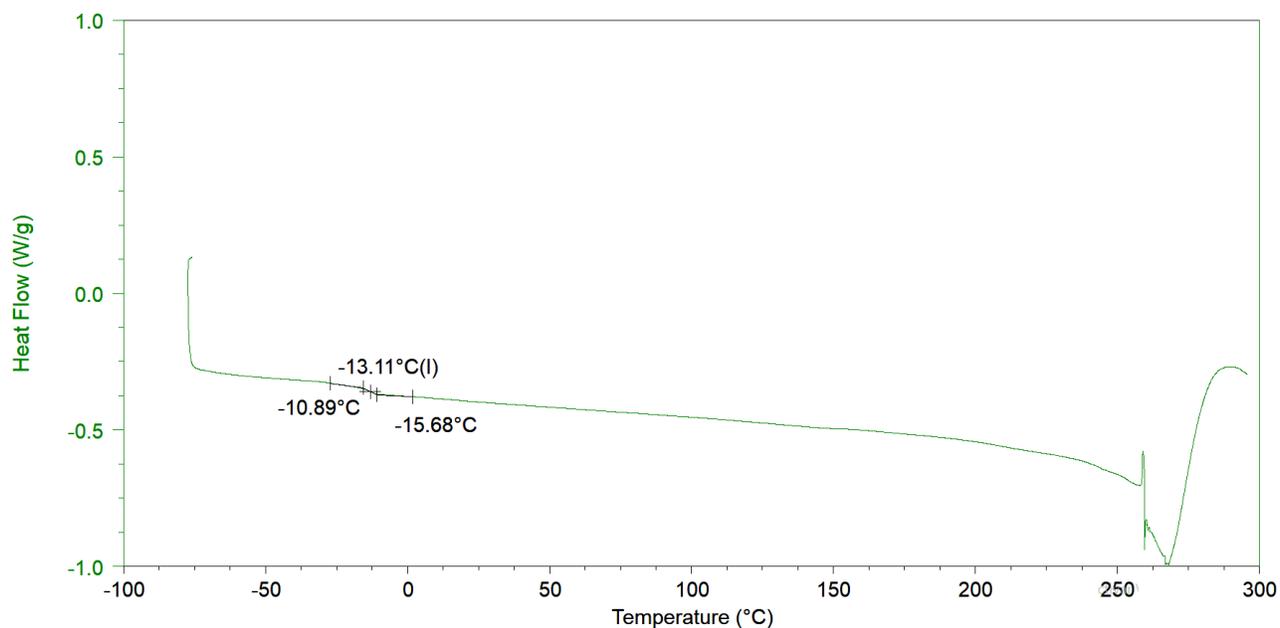
Gráfica 21. Termograma por DSC del poli(acrilato de etilo).

Sample: Cop27 DSC



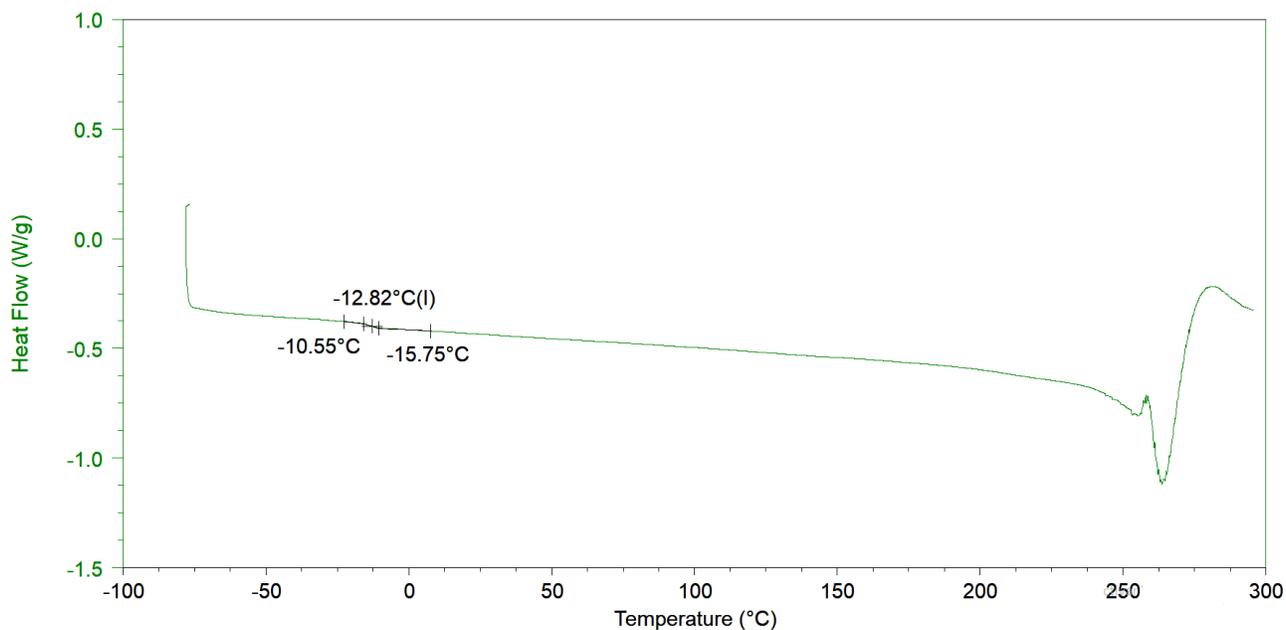
Gráfica 22. Termograma por DSC del copolímero 27 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 2 % de iniciador y calentamiento a 90°C posterior a la reacción).

Sample: Cop25 DSC



Gráfica 23. Termograma por DSC del copolímero 25 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 3 % de iniciador y calentamiento a 90°C posterior a la reacción).

Sample: Cop26 DSC



Gráfica 24. Termograma por DSC del copolímero 26 (proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo, 4 % de iniciador y calentamiento a 90°C posterior a la reacción).

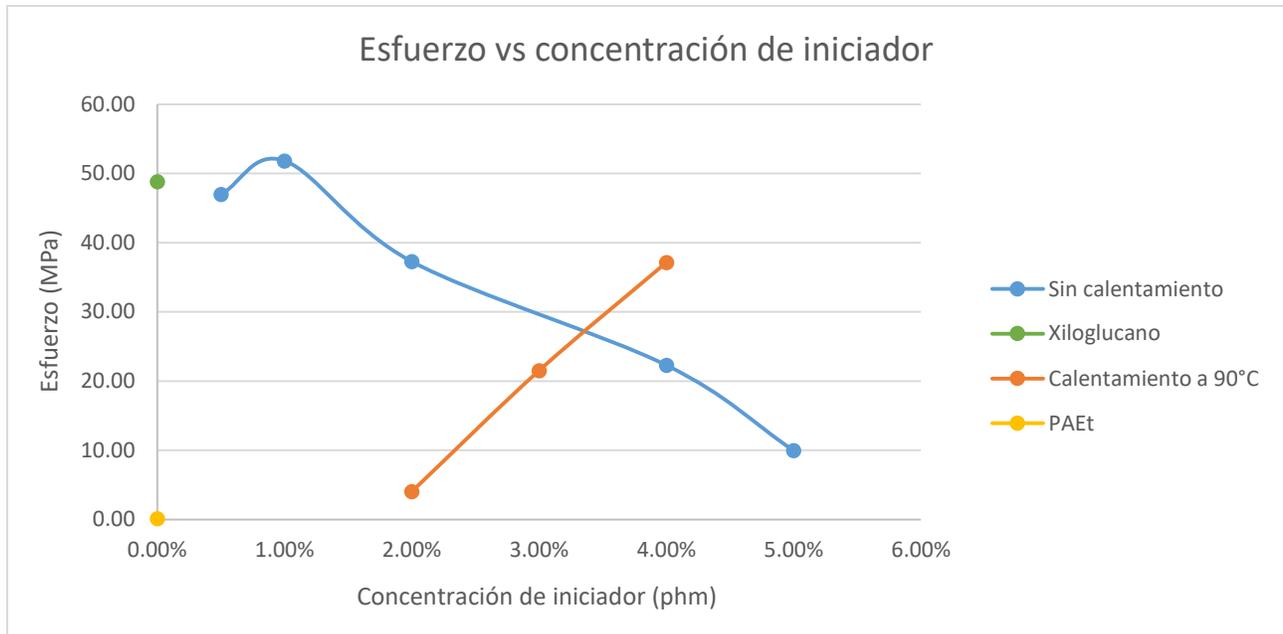
- Pruebas mecánicas de tensión

Para la realización de las pruebas mecánicas, las muestras se prepararon a partir de películas del copolímero. El corte de los especímenes se llevó a cabo con un suaje, según la norma ASTM 1708. Para el análisis de las muestra se realizaron cinco especímenes. La superficie de todas las muestras estaba libre de imperfecciones. Antes de que las muestras fueran ensayadas, se secaron en un horno de vacío Scorpion Scientific a 40 ° C y -60 kPa por 12 horas.

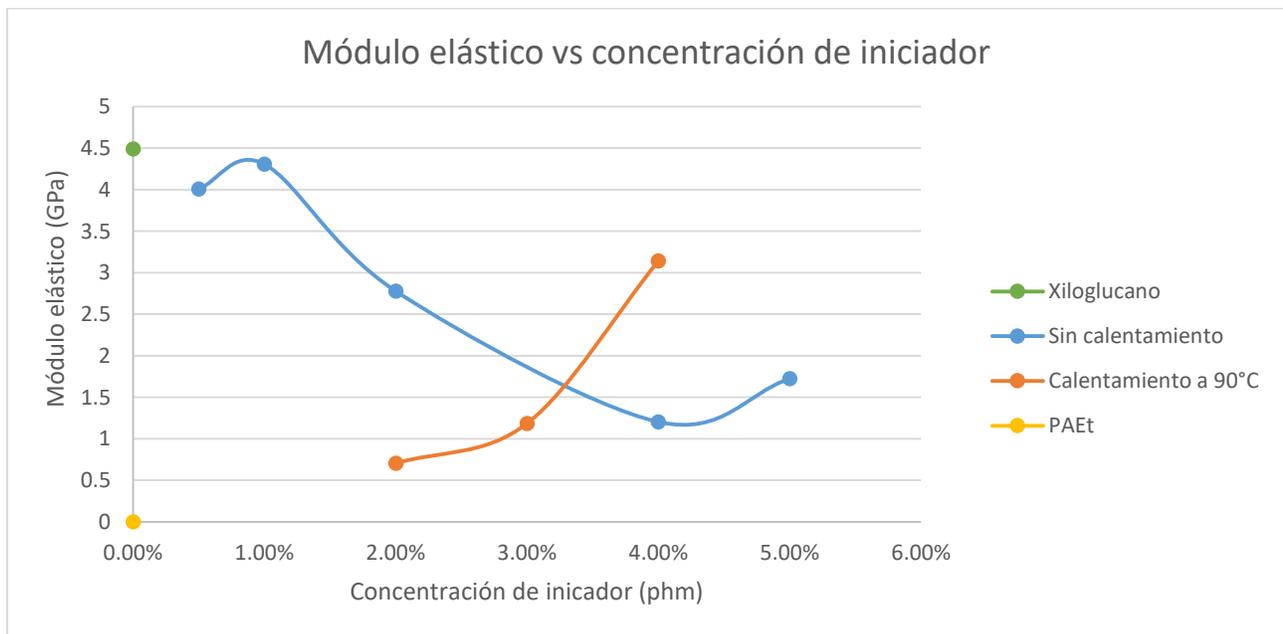
Las pruebas de tensión se realizaron en una máquina universal de ensayos mecánicos Instron 1125, interfaz 5500, software Series IX 8.30.00 Instron, la velocidad de desplazamiento del cabezal para la prueba fue de 10 mm/min, según lo establecido por la norma antes mencionada. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 7. Propiedades mecánicas de xiloglucano, copolímeros con 0.05% a 5% phm de iniciado, y copolímeros con 2% a 4% phm de iniciador con calentamiento posterior a la reacción (columnas en gris) en una proporción 50:50 de xiloglucano: acrilato de etilo.

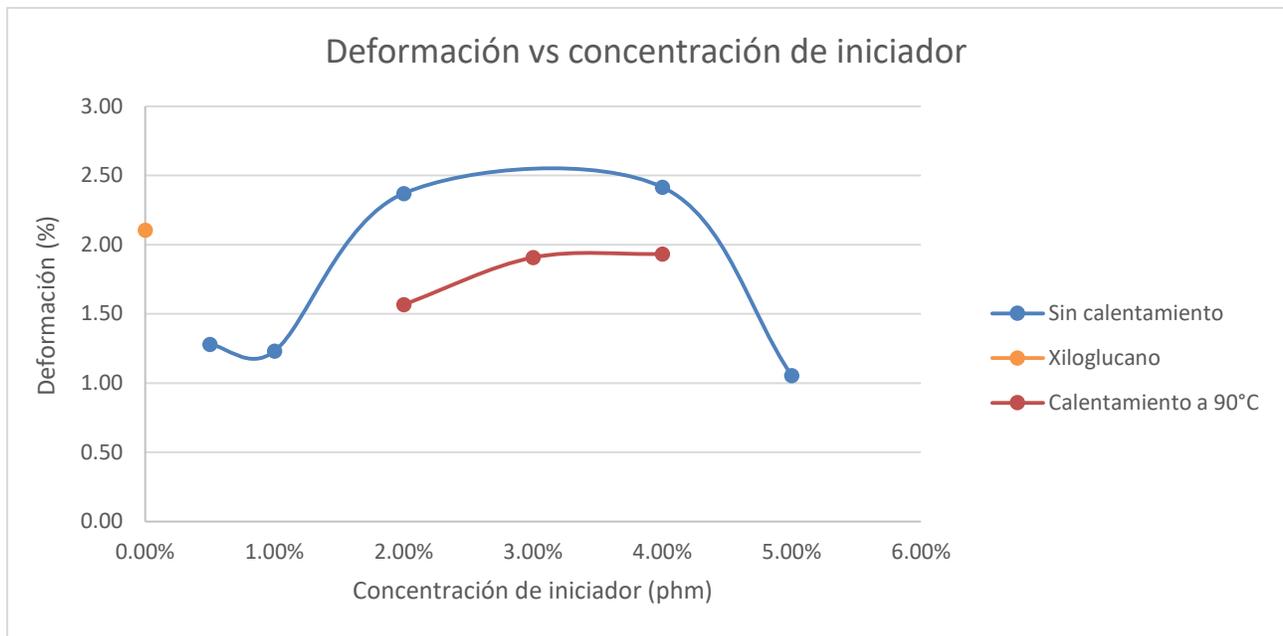
Copolímero	phm de iniciador	Temperatura de reacción (°C)	Pruebas mecánicas de tensión			
			Esfuerzo (MPa)	Módulo de Young (MPa)	% Deformación en la carga máx.	Tenacidad (MPa)
XILO	0		48.793	4.49	2.104	0.771
PAEt[1]	0		0.12	0.000069		
16	0.50%	30°C	46.97	4.01	1.28	0.27
15	1%	30°C	51.81	4.31	1.23	0.38
14	2%	30°C	37.26	2.78	2.37	0.57
27	2%	30 - 90 °C	4.025	0.70	1.567	0.082
25	3%	30 - 90°C	21.515	1.19	1.907	0.213
19	4%	30°C	22.287	1.20	2.42	0.33
26	4%	30 - 90°C	37.135	3.14	1.933	0.388
18	5%	30°C	9.95	1.72	1.06	0.08



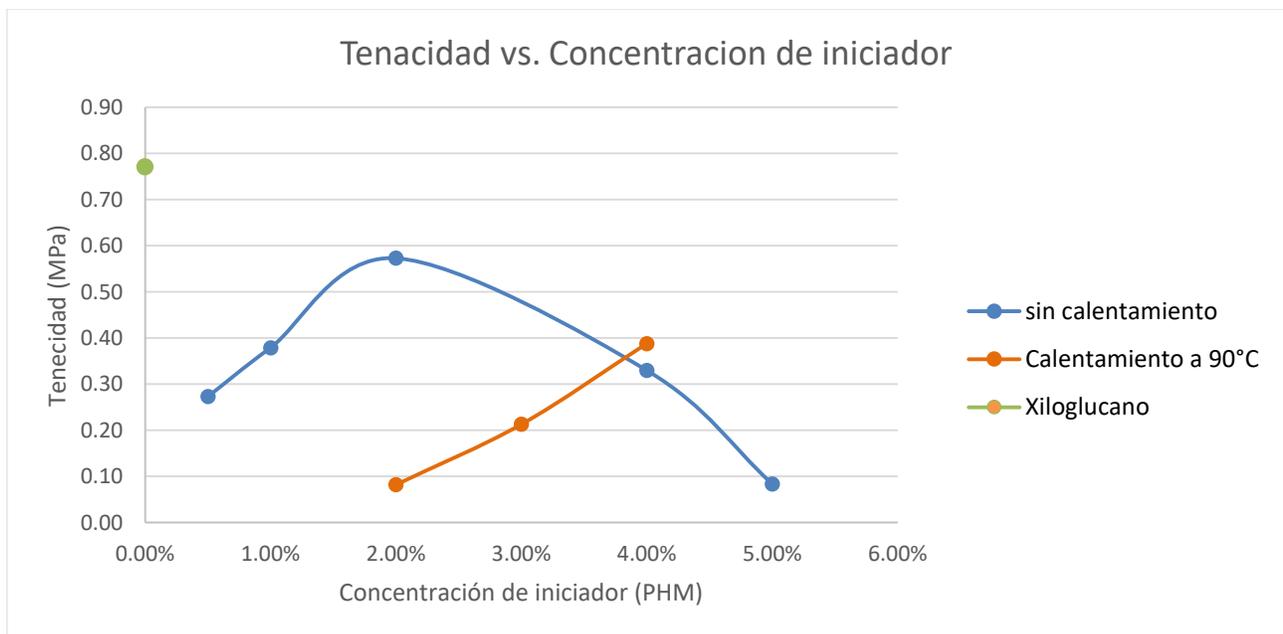
Gráfica 25. Curvas de esfuerzo vs phm de iniciador. Xiloglucano (punto verde), poli(acrilato de etilo) (punto amarillo), copolímeros con dispersión de tamaño de partícula homogéneo e iniciador de 0.5 a 5 RMP a 30°C (azul), copolímeros con iniciador de 2 a 4 phm y calentamiento a 90°C posterior a la reacción (línea naranja).



Gráfica 26. Curvas de módulo elástico vs phm de iniciador. Xiloglucano (punto verde), poli(acrilato de etilo) (punto amarillo), copolímeros con dispersión de tamaño de partícula homogéneo e iniciador de 0.5 a 5 RMP a 30°C (línea azul), copolímeros con iniciador de 2 a 4 phm y calentamiento a 90°C posterior a la reacción (línea naranja).



Gráfica 27. Curvas de deformación vs phm de iniciador. Xiloglucano (punto verde), poli(acrilato de etilo) (punto amarillo), copolímeros con dispersión de tamaño de partícula homogéneo e iniciador de 0.5 a 5 RMP a 30°C (azul), copolímeros con iniciador de 2 a 4 phm y calentamiento a 90°C posterior a la reacción (línea naranja).



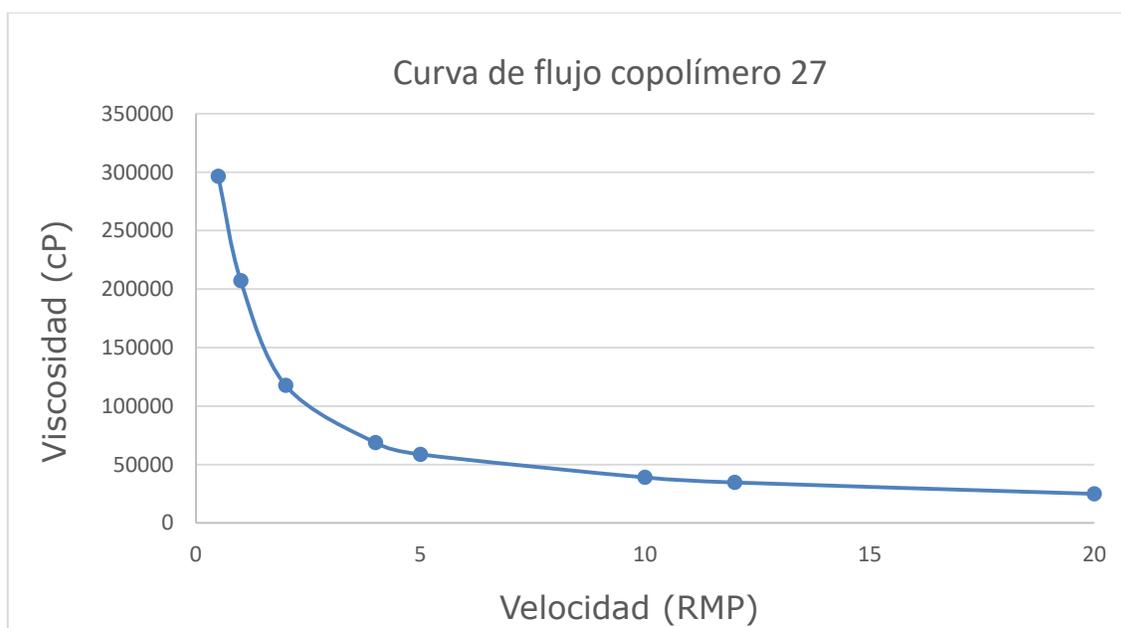
Gráfica 28. Curvas de tenacidad vs phm de iniciador. Xiloglucano (punto verde), poli(acrilato de etilo) (punto amarillo), copolímeros con dispersión de tamaño de partícula homogéneo e iniciador de 0.5 a 5 RMP a 30°C (azul), copolímeros con iniciador de 2 a 4 phm y calentamiento a 90°C posterior a la reacción (línea naranja).

- Viscosidad en disolución

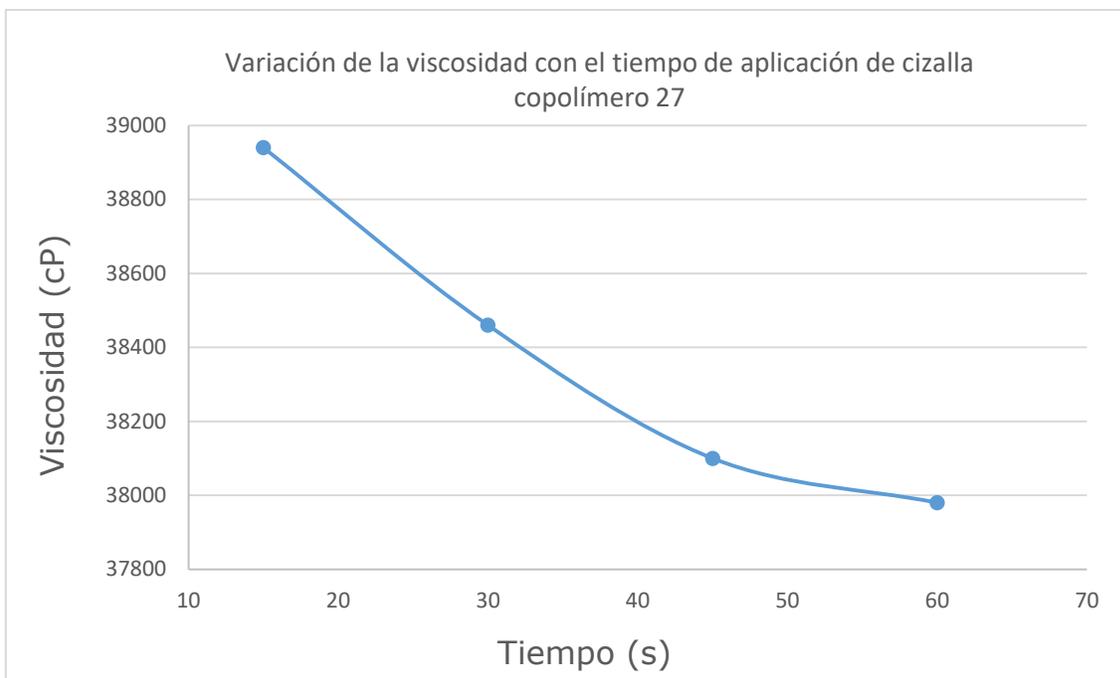
Se midió la viscosidad del copolímero obtenido en disolución una vez transcurridas las 4 horas de reacción, en un viscosímetro Brookfield DV2T, a 23.8°C y 10 RPM con husillo 64.

Tabla 8. Datos de viscosidad de copolímeros con 2%, 3% y 4% de iniciador a 10 RPM, en una proporción 50:50 xiloglucano:acrilato de etilo y con calentamiento posterior a la reacción a 90°C.

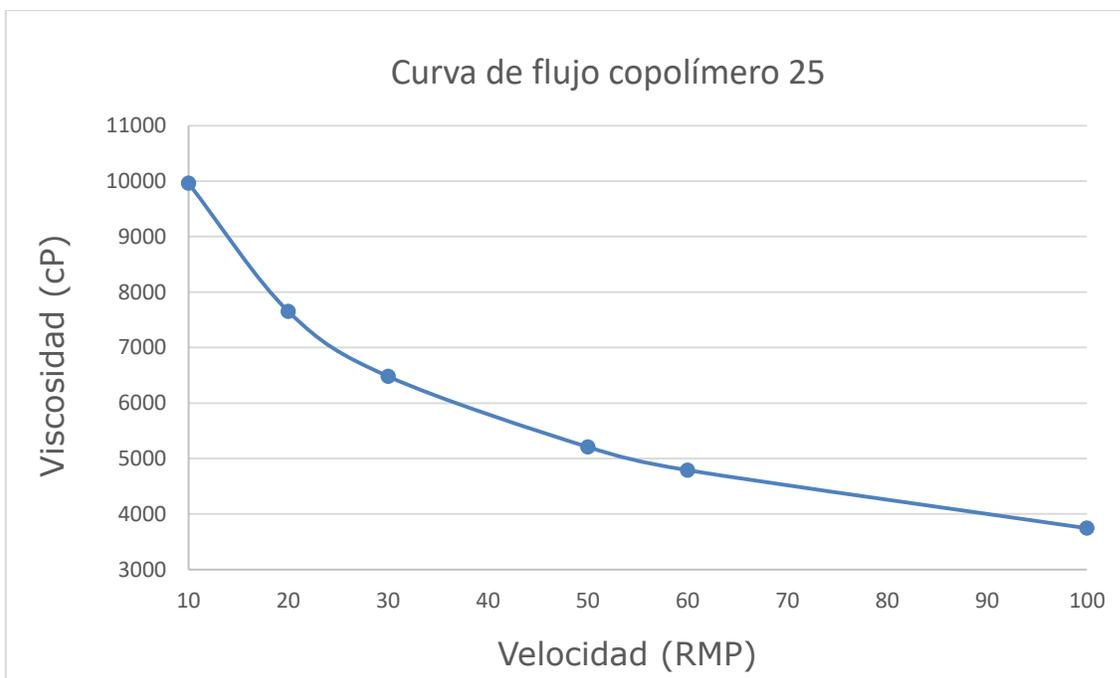
Cop	phm de iniciador (%)	Viscosidad (cP) (a 10 RPM)	Temp. (°C)	Torque (%)
23	2	26,820	23.8	44.7
27	2	38,940	23.8	64.9
25	3	9,960	23.7	16.6
24	4	6,240	23.9	10.4
26	4	6,720	23.7	11.2



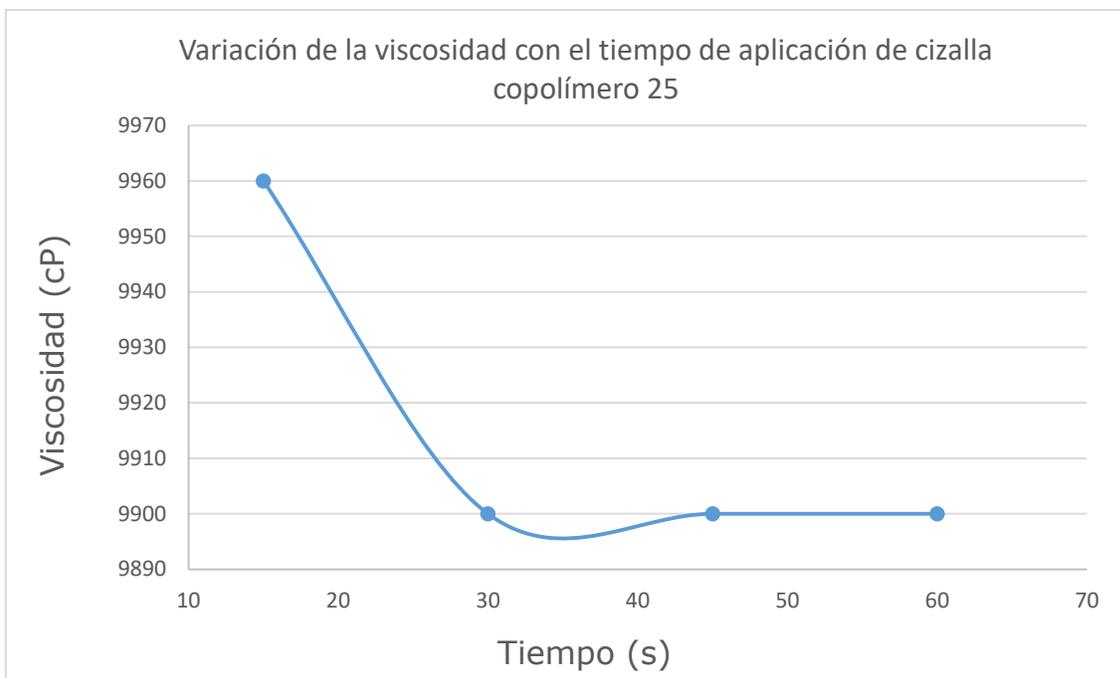
Gráfica 29. Curva de flujo de copolímero 27, síntesis llevada a cabo con 2% de iniciador y un calentamiento posterior a la reacción.



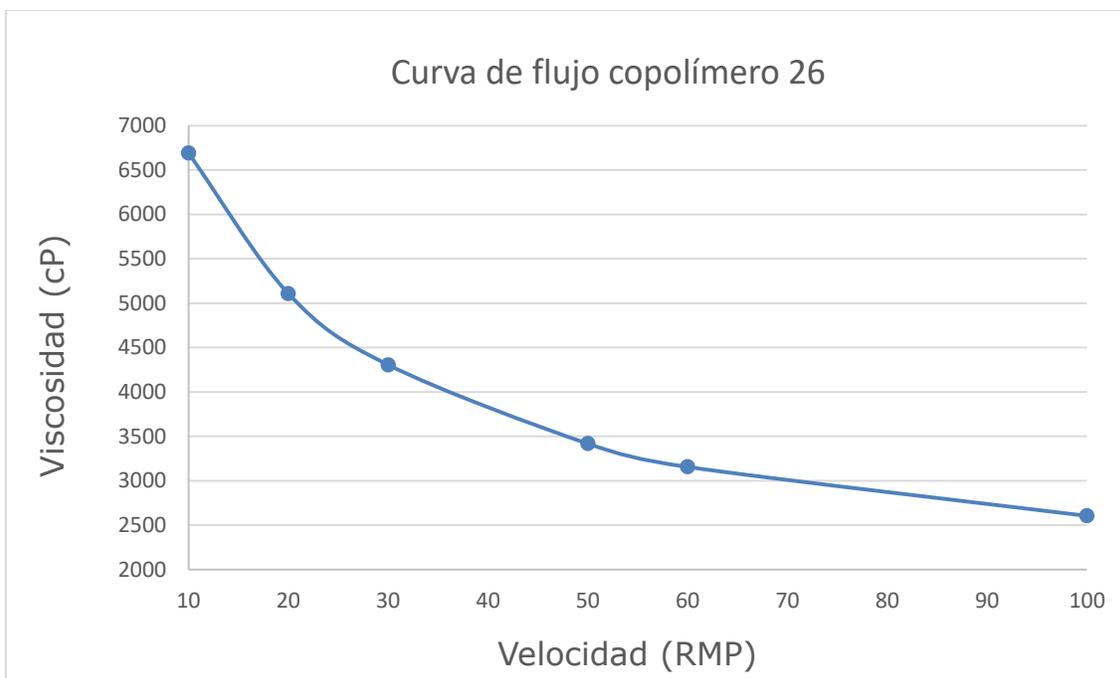
Gráfica 30. Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de cizalla del copolímero 27 a una velocidad de 10 RPM.



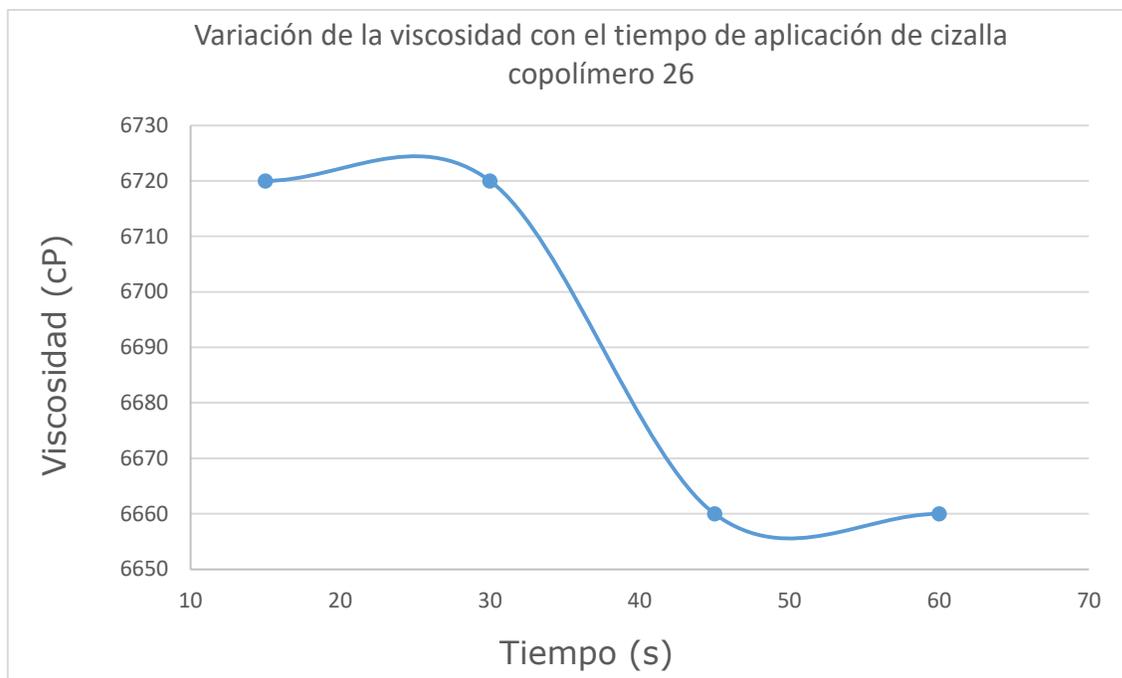
Gráfica 31. Curva de flujo de copolímero 25, síntesis llevada a cabo con 3% de iniciador y un calentamiento posterior a la reacción.



Gráfica 32. Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de cizalla del copolímero 25 a una velocidad de 10 RPM.



Gráfica 33. Curva de flujo de copolímero 26, síntesis llevada a cabo con 4% de iniciador y un calentamiento posterior a la reacción.



Gráfica 34. Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de cizalla del copolímero 26 a una velocidad de 10 RPM.

- Pruebas de degradación

Se llevó a cabo la evaluación del grado de biodegradación de los copolímeros obtenidos en la presente investigación bajo condiciones controladas, con base en el método estándar de prueba ASTM D5338 (Método de degradación aeróbica de materiales plásticos en condiciones de composteo controladas), por la alumna Paola Andrea Álvarez Betancourt, bajo la tutoría del M. Sc. Jaime Eddy Ussa Garzón (UDFJC) y el Dr. Víctor Manuel Luna Pabello (UNAM).

En la norma ASTM 5338, la composta debe producir CO₂ durante los primeros 10 días del ensayo y poseer un contenido de cenizas menor al 70%, así como un pH entre 7 y 8. Por otra parte, el nivel de oxígeno en los reactores debería ser al menos de un 6%. Se colocan unos 600g de inóculo y unos 100g de muestra. El análisis se realizó a lo largo de 18 días, y se utilizaron trampas para CO₂, para determinar la cantidad liberada de este gas durante la descomposición del material.

DISCUSIÓN

- Porcentaje de injerto

De acuerdo al porcentaje de rendimiento calculado mediante las masas obtenidas de copolímero, podemos observar que el mayor injerto en promedio se obtuvo con un 2% de iniciador de reacción, reactivo de Fenton, y los parámetros definidos anteriormente: es decir sulfato de hierro (II) como sal precursora del reactivo de Fenton, una proporción 50:50 de xiloglucano: acrilato de etilo, a 30°C y con posterior calentamiento a 90°C. Esta afirmación es corroborada por el valor de viscosidad obtenida en solución, la cual fue mayor para este caso, como es sabido a mayor viscosidad mayor porcentaje de injerto.

- Espectroscopia de infrarrojo

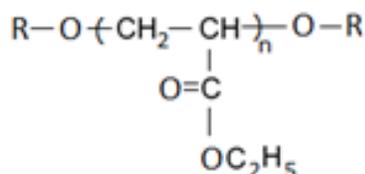


Ilustración 20. Estructura de copolímero de injerto de acrilato de etilo en xiloglucano (R) de semilla de tamarindo.

Los espectros FTIR de los copolímero (Gráfica. 4) mostraron banda de absorción en las mismas regiones que las materias primas, poli(acrilato de etilo) y xiloglucano (ilustración 5), sin cambio aparente en las frecuencias. Estas bandas no corroboran la formación de un nuevo enlace entre el xiloglucano y el acrilato de etilo, ya que una mezcla física también mostraría dichas señales, por ello se lleva a cabo un lavado con acetona para asegurarnos que no existan residuos de poli(acrilato de etilo) o bien monómero. Sin embargo centramos nuestra atención en la señal correspondiente al éter R-O-R', a una longitud de onda de 1440~1400cm⁻¹.

El siguiente análisis corresponde a las señales observadas en la gráfica 4.

1. Señal a 3600 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de enlace oxígeno-hidrógeno de los grupos OH del xiloglucano. Se encuentra reportado que después de llevarse a cabo una modificación química, esta banda presenta un ligero desplazamiento a longitudes de onda mayores[26], como puede observarse con los copolímeros. Podemos ver que la señal para el xiloglucano aparece en 3277.4 cm^{-1} , mientras que para los copolímeros esta señal se desplaza alrededor de 100 cm^{-1} , (Cop 27 (2%) 3384.3 cm^{-1} , Cop 25 (3%) 3389.9 cm^{-1} y Cop 26 (4%) 3362.2 cm^{-1}).
2. Señal en 2930 cm^{-1} correspondiente a los metilenos de las muestras, tanto en el xiloglucano como en los copolímeros, mientras que en el poli(acrilato de etilo) se muestra una banda doble de metilos y metilenos a 2980.3 cm^{-1} .
3. Señal a 1728 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) presente tanto en el poli(acrilato de etilo) como en los copolímeros. Podemos observar que es una banda mucho más intensa en el poli(acrilato de etilo) que en los derivados.
4. Señal en 1445 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tijera del metileno ($-\text{CH}_2-$) del grupo alcoxi del polímero sintético, por ello se encuentra presente tanto en poli(acrilato de etilo) como en los copolímeros, mientras que en el xiloglucano se encuentra en 1547.8 cm^{-1} . Las bandas tipo éter se forman al desdoblarse el doble enlace del acrilato de etilo y enlazarse al xiloglucano ($\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}'$), se encuentran entre $1440\sim 1400\text{ cm}^{-1}$, ver mecanismo de reacción en la ilustración 7. La flexión de todos los metilenos activos se observa como una serie de bandas intensas y agudas entre las bandas comunes de 1465 a 1380.
5. Señal en 1375 cm^{-1} correspondiente al metilo ($-\text{CH}_3$) tanto en poli(acrilato de etilo) como en copolímeros.

6. Señal doble en 1256 cm^{-1} y 1155.8 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento del grupo (R-CO-OR) de los ésteres saturados [24], provenientes del poli(acrilato de etilo).
7. Señal en 1018 cm^{-1} correspondiente a los grupos metileno (-CH₂-) del polisacárido, la cual predomina en los copolímeros sobre la señal del poli(acrilato de etilo) a 1094 cm^{-1} . La frecuencia de vibración a 1094 cm^{-1} en PEA se debe al estiramiento del enlace C-O-C de los ésteres saturados.

- Termogravimetría

Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las materias primas y del copolímero injertado fue evaluada por TGA. Los termogramas del xiloglucano, del poli(acriato de etilo) y copolímeros 25,26 y 27 se muestran en las gráficas 11 a 20.

El termograma del xiloglucano mostró tres etapas de pérdida de peso, una primera pérdida de alrededor de 10% atribuida a la humedad, por lo que se lleva a cabo una evaporación de agua por debajo de 150°C . En la segunda etapa, observamos la degradación del polisacárido a 308.32°C . Esta pérdida representa el 67.07% del peso total de la muestra. La tercera etapa (20%) podría atribuirse a la degradación oxidativa del residuo carbonizado, en el rango de temperatura de $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$.

El termograma del PEA mostró una sola descomposición, etapa que corresponde a la temperatura de degradación de dicho polímero, la cual inició a 316.87°C , el 50% de la muestra se encontraba ya descompuesto a 396.68°C y, finalmente, terminó a 505.61°C (residual 5.57% de muestra).

En las muestras de copolímeros analizadas, se encontraron tres etapas de pérdida de peso: una de alrededor de 7% para todos los casos, que corresponde al agua presente en las muestras. Una segunda etapa que representó la degradación del xiloglucano, la cual se registró a una temperatura promedio de

263.54±8.77°C, y, finalmente, una tercera etapa correspondiente al acrilato de etilo injertado, a una temperatura promedio de 373.90C±1.36 °C.

Tabla 9. Resultados obtenidos a partir de termogramas TGA y DGA a muestras de copolímero 27, 25 y 26 correspondientes a la síntesis a 2%, 3% y 4% de iniciador, respectivamente.

Copolímero	phm de iniciador	Temp. inicio de Xiloglucano (°C)	% de Xiloglucano	Temp. Inicio de AEt (°C)	% de AEt
27	2%	273.66	49.9	375.42	45.62
25	3%	258.81	52.58	373.45	41.66
26	4%	258.14	57.35	372.82	36.47
Promedio		263.54	29.94	373.90	41.25
D.E.		8.77	2.39	1.36	4.59

En cuanto al peso inicial del copolímero de injerto, la segunda pérdida de masa corresponde a la cantidad de xiloglucano presente, el cual es mayor para en el copolímero 26 (4% de iniciador) 32.35%. Sin embargo, es la muestra que presenta el menor porcentaje de acrilato de etilo injertado, 36.47%. Dados los resultados arrojador por TGA podemos concluir que, a pesar de haber puesto proporciones 50:50 de xiloglucano: acrilato de etilo durante la síntesis para todas las muestras de copolímeros, las proporciones reales son: a 2% de iniciador la proporción es 50:46 (redondeado a dos cifras), a 3% de iniciador la proporción es 52:42, y a 4% de iniciador es 57:36. La muestra con 2% de iniciador fue la que obtuvo proporciones más cercanas a un 50:50 de polímero:monómero (Tabla 9).

Este análisis también corrobora que la muestra con mayor porcentaje de acrilato de etilo injertado es el copolímeros 27, con 2% de iniciador, como se menciona en al análisis de porcentaje de injerto por peso (Tabla 5).

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los termogramas por DSC de xiloglucano, poli(acrilato de etilo) y los copolímeros sintetizados se muestran en las gráficas 21 a 25. El xiloglucano presenta una estructura amorfa[19], por lo que no se detectó ningún punto de fusión. Sin embargo, su temperatura de transición vítrea (T_g) se observó a 225.62°C . La T_g del poli(acrilato de etilo) fue de -14.76°C , y no se observó ninguna temperatura de fusión[1].

Por otra parte, las muestras de copolímero de xiloglucano injertado con acrilato de etilo mostraron una T_g como resultado de la contribución del poli(acrilato de etilo) al copolímero injertado. La T_g se observó a -12.82°C , como era de esperarse, ya que debía encontrarse entre las T_g de las materias primas[2]. De acuerdo al análisis que se realizó a partir de los termogramas TGA, observando los cambios de pendientes, sabemos que la temperatura a la que comienza la degradación del xiloglucano presente en el copolímero; es decir, una vez injertado con acrilato de etilo, es de 263°C en promedio para las tres muestras; observamos una disminución considerable con respecto a la del xiloglucano sin modificar la cual es de 308.62°C . Esto significa una disminución de alrededor de 45°C . La disminución de la temperatura de descomposición del copolímero provocó que no fuera posible observar la T_g aportada por el xiloglucano en el injerto, ya que la temperatura a la cual deberíamos observar la T_g aportada por el xiloglucano debería encontrarse alrededor de 225.62°C , como es el caso en xiloglucano sin modificar, o ligeramente menor, sin embargo esta temperatura es muy cercana a la degradación.

- Pruebas mecánicas de tensión

Los resultados de las pruebas mecánicas de tracción realizadas al xiloglucano y a los copolímeros, así como los datos teóricos del acrilato de etilo[1] se muestran en la Tabla 7. Claramente, el módulo elástico o módulo de Young y los valores

de tensión de deformación de los copolímeros se encuentran entre los valores que corresponden a los polímeros originales, xiloglucano y poli(acrilato de etilo). El módulo de Young y el esfuerzo máximo a la tensión de los copolímeros fueron superiores a las propiedades del poli(acrilato de etilo). Sin embargo, todas las propiedades medidas, tensión de carga, módulo de Young, porcentaje de deformación y tenacidad, de los copolímeros fueron menores a las propiedades de la película de xiloglucano sin modificar. También podemos observar que el valor de todas estas propiedades disminuye aún más cuando la reacción se calienta a 90°C, una vez que reaccionó por una hora a 30°C.

De los experimentos realizados podemos concluir entonces que, según lo mostrado en la gráfica 24 de los ensayos mecánicos, cuando se lleva a cabo un calentamiento a 90 °C después de una hora de reacción, al incrementar la concentración de iniciador el esfuerzo máximo a la tensión también incrementa. Sin embargo cuando no se lleva a cabo el calentamiento posterior, al incrementar la concentración de iniciador el esfuerzo máximo disminuye. A partir de 1% de iniciador podemos observar que las propiedades mecánicas del xiloglucano cambian, estas pueden ser atribuidas a la copolimerización. El xiloglucano es un material rígido, por lo que se necesita mayor carga para poder romperlo, esto nos da un módulo elástico mayor que el del copolímero. Como podemos ver en la gráfica 25, el modulo elástico de los copolímeros sintetizados es menos que el del xiloglucano pero mayor al del acrilato de etilo.

El xiloglucano muestra mayor rigidez que las muestras de copolímero, al injertar acrilato de etilo se consiguió disminuir su módulo elástico, es decir disminuir su rigidez. Podemos observar que los valores de modulo elástico obtenidos se encuentran dentro del rango de los polímeros [27].

Para el porcentaje de deformación, grafica 26, por arriba del 1% de iniciador las propiedades del xiloglucano se incrementan, cuando para el caso del calentamiento es necesario aumentar la concentración de iniciador hasta 4%

para incrementar esta propiedad. En cuanto a la tenacidad, grafica 27, podemos observar que el máximo se obtiene a 2% de iniciador, mientras que cuando se lleva a cabo el calentamiento, es necesario aumentar la cantidad de iniciador para obtener ese máximo.

Por lo tanto, injertar el acrilato de etilo podría ser una solución para incrementar el porcentaje de deformación y reducir la rigidez del xiloglucano.

- Viscosidad en disolución

El incremento en la viscosidad de los copolímeros obtenidos corroboró nuestros cálculos de porcentaje de injerto, donde sabemos que al 2% de iniciador el injerto fue mayor que a 3% y 4%: el porcentaje de injerto disminuyó conforme aumentó el porcentaje de iniciador. La viscosidad también disminuyó lo cual es coherente con estos resultados. A mayor porcentaje de injerto mayor viscosidad, debido a un tamaño más grande de moléculas.

Una gran cantidad de fluidos presentan una desviación de la ley de Newton, ya que su viscosidad es una función de la velocidad de cizalla aplicada; la diferencia básica es la longitud de las moléculas del fluido. Es por ello que las disoluciones de polímeros o polímeros fundidos que poseen moléculas de mayor tamaño no presentan comportamiento newtoniano, como podemos ver en las curvas de flujo de los copolímeros sintetizados. De acuerdo al comportamiento de las curvas, podemos decir que se trata de un comportamiento pseudoplástico. Por lo que nos encontramos ante un material que ve reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. El grado de pseudoplasticidad mayor o menor depende de la distribución de pesos moleculares y de la estructura del polímero en cuestión. La pseudoplasticidad de los polímeros fundidos o disueltos se puede explicar de acuerdo a la formación y ruptura de interacciones entre las moléculas

del polímero y al desenmarañamiento de las mismas. Por esto podemos decir que el copolímero que presentó mayor pseudoplasticidad es aquel con menor porcentaje de iniciador de reacción.

En cuanto a la variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de cizalla, podemos ver que el material muestra un comportamiento tixotrópico, el cual se da cuando la viscosidad disminuye con el tiempo de aplicación de cizalla. Las causas más comunes que provocan la variación de la viscosidad con el tiempo suelen estar asociadas a rupturas o formación de agregados coloidales e interacciones que formen una estructura reticular en la muestra. Experimentalmente es difícil detectar diferencias entre la pseudoplasticidad y la tixotropía, ya que los efectos combinados de cizalla y el tiempo se superponen durante una medición, con el inconveniente añadido de que la mayoría de los polímeros son tixotrópicos y pseudoplásticos.

- Pruebas de degradación

Al cabo de dos días en composta se observó el máximo de CO₂ liberado por la descomposición de las muestras de copolímero de xiloglucano injertado con acrilato de etilo; el cambio es notorio ya que el incremento se da de manera súbita. La cantidad de CO₂ liberado empieza a disminuir desde este máximo. Al cabo de 11 días de experimentación, la cantidad de CO₂ liberada ha disminuido prácticamente a la cantidad inicial de CO₂ liberado por la propia composta. Para el día 15 alcanza la completa degradación de la materia orgánica, corroborado por los datos experimentales de concentración de CO₂ liberado. Finalmente, al día 18 no se registra presencia de CO₂ en los experimentos con muestra de copolímeros de xiloglucano con acrilato de etilo, lo que significa que ya se llevó a cabo su completa degradación.

CONCLUSIÓN

Con sulfato de hierro (II) y peróxido de hidrógeno como precursores del reactivo de Fenton, se logró el injerto de acrilato de etilo en el xiloglucano de la semilla de tamarindo, con un alto porcentaje de injerto, en una proporción de 50:50 de acrilato de etilo: xiloglucano, con propiedades físicas intermedias entre las del xiloglucano prístino y el acrilato de etilo.

- La presencia de la señal de carbonilo a 1728 cm^{-1} obtenida por ATR-FTIR confirmó que sí se llevó a cabo la reacción de injerto de acrilato de etilo en xiloglucano de semilla de tamarindo.
- Al comparar los resultados de injerto de acrilato de etilo en la semilla de tamarindo y en xiloglucano purificado se observó que con el reactivo de Fenton, con sulfato de hierro como precursor, únicamente permite el injerto en xiloglucano purificado, sin embargo en la semilla completa no.
- De acuerdo al porcentaje de injerto obtenido por gravimetría y al obtenido por el análisis termogravimétrico, así como la mayor viscosidad medida, el 2% de reactivo de Fenton muestra el mayor grado de injerto en la copolimerización.
- Cuando se utilizó el 2 % de iniciador de reactivo de Fenton para llevar a cabo la reacción de injerto, en las proporciones 50:50 y 70:30 acrilato de etilo:xiloglucano, se encontró mayor injerto en la relación 50:50.
- El calentamiento a 90°C por dos horas, posterior a una hora de reacción, logro una mayor cantidad de injerto de acrilato de etilo en la cadena de xiloglucano, ya que la resistencia a la tensión (4.025 MPa) y el módulo elástico (0.7 MPa) de estos copolímeros se acerca más a los valores del poli(acrilato de etilo), 0.12 MPa y 6.9×10^{-5} MPa, respectivamente.

TRABAJO A FUTURO

Realizar la reacción con iniciadores de tipo par redox que permitan el injerto de acrilato de etilo en la semilla de tamarindo, sin necesidad de purificar el xiloglucano, como podría ser persulfato de potasio y metabisulfito de sodio, peróxido de metil-etil-cetona y octoato de cobalto.

Optimizar el método para utilizar el menor volumen de agua necesario para llevar a cabo la reacción de injerto de acrilato de etilo en el xiloglucano de la semilla de tamarindo.

Disminuir la cantidad de acrilato de etilo respecto a la del xiloglucano con el propósito de utilizar la mayor cantidad del polímero natural.

Recurrir a plastificantes biodegradables que aporten mayor deformación y flexibilidad al copolímero sintetizado en el presente proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] DEL REAL, Alicia, Daniela WALLANDER, Alfredo MACIEL, Gerardo CEDILLO a Herminia LOZA. Graft copolymerization of ethyl acrylate onto tamarind kernel powder, and evaluation of its biodegradability. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2015, **117**, 11–18. ISSN 01448617. Dostupné z: [doi:10.1016/j.carbpol.2014.09.044](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.044)
- [2] ODIAN, George. *Principles of Polymerization*. 4a vyd. New York: Wiley-interscience, 2004. ISBN 3175723993.
- [3] MARCELA, Laura a Villamizar CÚJAR. *Estructura y Propiedades de los Materiales*. 2014
- [4] Polisacaridos. *Textos Científicos* [online]. 2013. Dostupné z: <https://www.textoscientificos.com/quimica/carbohidratos/polisacaridos>
- [5] Con semilla de tamarindo, desarrollan en la UNAM espuma biodegradable que podría sustituir al unicel. *Dirección General de Comunicación Social* [online]. 20174. Dostupné z: http://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2017_159.html
- [6] DEL ANGEL, GA. *Guia Centrifugación* [online]. Dostupné z: https://www.academia.edu/9458623/Guia_centriD
- [7] ARCE, IQ. Abel Humberto Cortés. *Espuma biodegradable a partir de los sólidos granulares de la semilla de tamarindo y acrilato de etilo*. B.m., 2016. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [8] D. SOUSA, Felipe, Guillermo MARTINEZ, Ana Cristina DE OLIVEIRA MONTEIRO-MOREIRA, Cristóbal Noe AGUILAR a Renato AZEVEDO. Perspectivas biotecnológicas de hemicelulosas vegetales. *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila* [online]. 2010, **2**(4), 1. Dostupné

z: <http://www.postgradoeinvestigacion.uadec.mx/AQM>

- [9] *Introducción a los carbohidratos en los alimentos* [online]. nedatováno. Dostupné
z: https://nutricionpersonalizada.wordpress.com/2010/06/29/introduccion_carbohidratos/
- [10] PÉREZ VALENCIA, Israel. Crean Biopelícula para conservación de frutas. *CONACYT agencia informativa* [online]. 2016. Dostupné
z: <http://conacytprensa.mx/index.php/tecnologia/biotecnologia/9494-crean-biopelícula-para-conservación-de-frutas>
- [11] S.I., IM Médico Publímas Digital. Ferrer lanza Xilaplus, un antidiarreico con componentes de origen natural que mejora rápidamente los síntomas. *S.I., IM Médico Publímas Digital* [online]. 2016. Dostupné
z: <https://www.immedicohospitalario.es/noticia/8838/ferrer-lanza-xilaplus-un-antidiarreico-con-componentes-de-origen-natural-que-mejora-rapidamente-los-sintomas>
- [12] SILVA, Silvestre. Las dulces semillas de la Sabana. En los carbohidratos almacenados por los vegetales puede estar la clave de la conservación. *Pesquisa* [online]. 2001. Dostupné
z: <http://revistapesquisa.fapesp.br/es/2001/10/01/las-dulces-semillas-de-la-sabana/>
- [13] ATOFINA CHEMICALS, Inc., BASF CORPORATION, Ltd. CELANESE, The Dow Chemical COMPANY a ROHM AND HAAS COMPANY. *Ésteres de acrilato*. 3ra vyd. USA: ROHM AND HAAS COMPANY, 2003.
- [14] BLACKLEY, D.C. *Emulsion Polymerization: Theory and Practice*. B.m.: Applied Science Publisher, 1998.
- [15] PÉREZ, Julia Helena Ramírez. *Desarrollo de la síntesis del poli(acrilato de*

butilo) (PABu) en solución y su caracterización fisicoquímica. B.m., 2015. Instituto Politécnico Nacional.

- [16] LIZBETH, Mireya a Hernández VARGAS. *Síntesis de recubrimientos poliméricos inteligentes*. B.m., 2013. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [17] GRANADOS, Yenny Alejandra a CRISTANCHO. *Importancia de los ensayos TGA y DSC en el estudio de las propiedades térmicas de mezclas asfálticas* [online]. B.m., 2015. Universidad Distrital Francisco José De Caldas. Dostupné z: doi:10.1117/12.771970
- [18] UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID. *Prácticas Análisis Térmico por DSC*. *Universidad Politécnica de Madrid* [online]. 2011, 1–10. ISSN 1545-598X. Dostupné z: doi:10.1109/LGRS.2005.844734
- [19] ROMERO, I.Q. Daniela Wallander. *Síntesis y caracterización de polímeros biodegradables a partir de la semilla de tamarindo*. B.m., 2012. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [20] IBARRA, Dr. Manuel Humberto De la Torre. *Análisis de fractura en ensayos de compresión para materiales compuestos utilizando pruebas ópticas no destructivas*. B.m., 2017. Centro de investigación en óptica, A.C.
- [21] GUTIÉRREZ MIGUEL, Ramses. *Tesis Ramses.pdf*. B.m. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [22] MEENKASHI, Munish AHUJA a Purnima VERMA. MW-assisted synthesis of carboxymethyl tamarind kernel polysaccharide-g- polyacrylonitrile: Optimization and characterization. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2014, **113**, 532–538. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2014.07.041
- [23] MISHRA, Anuradha a Annu Vij MALHOTRA. Graft copolymers of xyloglucan

and methyl methacrylate. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2012, **87**(3), 1899–1904. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2011.09.068

- [24] GOYAL, Puja, Vineet KUMAR a Pradeep SHARMA. Carboxymethylation of Tamarind kernel powder. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2007, **69**(2), 251–255. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2006.10.001
- [25] ANURADHA MISHRA, JAMES H. CLARK, ANNU VIJ, Swati Daswal. Synthesis of graft copolymers of xyloglucan and acrylonitrile. *Polymers for Advanced Technologies* [online]. 2008, **19**, 99–104. Dostupné z: doi:10.1002/pat
- [26] SOCRATES, George. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 3°. Inglaterra: Wiley-interscience, 2001.
- [27] BRINSON, Hal F. a L. Catherine BRINSON. *Polymer engineering science and viscoelasticity: An introduction, Second edition* [online]. 2015. ISBN 9781489974853. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4899-7485-3