



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
UNIDAD OAXACA

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES
(INGENIERÍA)

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS E HÍBRIDOS POLIMÉRICOS DE
MUCÍLAGO DE NOPAL (*Opuntia ficus-indica*), PVA Y PVP**

Tesis que para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias

Presenta:

Barbara Berenice Avila Morales

Director de tesis:

Dr. Miguel Chávez Gutiérrez



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca siendo las 11:00 horas del día 11 del mes de junio del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR OAXACA

para examinar la tesis titulada:

Obtención y caracterización de mezclas e híbridos poliméricos de mucílago de nopal (*Opuntia ficus-indica*), PVA y PVP

Presentada por el alumno:

Avila Morales
Apellido paterno Apellido materno
Nombre(s) Barbara Berenice

Con registro:

A	1	6	0	1	3	1
---	---	---	---	---	---	---

Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis

Dr. Miguel Chávez Gutiérrez

Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita

Dra. Patricia Aráceli Santiago García

Dra. Luicita Lagunez Rivera

Dra. Delia Soto Castro

M. en C. Frank Manuel León Martínez

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE
PROFESORES

Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.

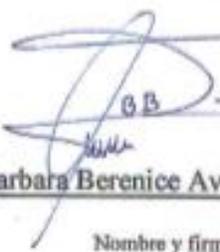


INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de Oaxaca el día 25 del mes de junio el año 2018, el (la) que suscribe Barbara Berenice Avila Morales alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales con número de registro A160131, adscrito al Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Oaxaca, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Miguel Chávez Gutiérrez y cede los derechos del trabajo intitulado Obtención y caracterización de mezclas e híbridos poliméricos de mucilago de nopal (*Opuntia ficus-indica*), PVA y PVP, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección barbiraavila@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Barbara Berenice Avila Morales
Nombre y firma



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.

AGRADECIMIENTOS

Al **Instituto Politécnico Nacional** y su programa de Coordinación de Cooperación Académica por la beca de movilidad académica.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por la beca otorgada para la realización de la Maestría en Ciencias, y la beca mixta para la realización de la estancia internacional.

Al **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional (CIIDIR)**, Oaxaca, por permitirme cumplir la meta de realizar un posgrado.

A la **Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Brasil**, por la aceptación para hacer mi estancia internacional.

Al **Proyecto de Innovación para Alumnos del IPN 2017** por el apoyo económico otorgado.

A los **Proyectos CONACYT 251504 y 264110** por los recursos económicos brindados.

Al Dr. Miguel Chávez Gutiérrez por su orientación en la ejecución y conclusión de mi trabajo de maestría, y por la oportunidad brindada para realizar la estancia en UNICAMP.

A la Dra. María Isabel Felisberti por el apoyo en el trabajo realizado en UNICAMP, y por haber compartido su tiempo, sabiduría, experiencia y amistad.

Al GPPol, de UNICAMP, por todo el apoyo y los buenos momentos, dentro y fuera del laboratorio.

A la Dra. Delia Soto Castro del CIIDIR Oaxaca, por guiarme durante la ejecución de mi trabajo experimental.

A la Dra. Aleyda Pérez del CIIDIR Oaxaca, por las facilidades otorgadas en su laboratorio.

A Andy Olivera por hacer mis días más dulces.

A mi familia, amigos en México y Brasil, profesores y compañeros de viaje, por sus incansables muestras de cariño.

DEDICATORIA

A mi madre, por su amor incondicional, orgullosa de mis logros y con fe ante mis fracasos, porque sin ella yo no sería nada.

A mi bolita, por ser luz, amor, fuerza y esperanza cada día de mi existencia.



*Sólo hay dos trabajos extremadamente peligrosos en el mundo:
domador de serpientes e investigador científico.*

Sandoval, J. A.

El club de la Salamandra



Resumen

La contaminación de ecosistemas acuáticos con colorantes y metales pesados ha aumentado en los últimos años. Uno de los métodos propuestos recientemente para solucionar este problema es el uso de biomateriales que actúen en la biosorción, biocoagulación y biofloculación de contaminantes. Varias han sido las propuestas probadas como alternativas ecológicas para la remediación de aguas residuales, entre los más comunes se encuentran la celulosa, el almidón, el quitosano, las bacterias y las algas, además, se han realizado estudios con mucílago extraído de los cladodios y frutos de las cactáceas. El mucílago es una sustancia viscosa resultado de una mezcla compleja de heteropolisacáridos. Es un biopolímero probado como biosorbente de iones metálicos y colorantes en aguas contaminadas. En este contexto, el presente trabajo tiene como objetivo obtener y caracterizar mezclas e híbridos poliméricos en forma de películas con diferentes concentraciones de mucílago de nopal *Opuntia ficus-indica* (MN), alcohol polivinílico (PVA), polivinilpirrolidona (PVP) y persulfato de potasio (PSP) para su aplicación como potenciales medios de remoción del azul de metileno (AM) utilizado como colorante en papel, cuero, algodón mordido, y para teñir seda y lana.

Las películas fueron preparadas por el método en solución y evaporación del disolvente, con concentraciones de 0, 25, 50, 75 y 100 % en masa de MN. La composición real de las fases en las mezclas e híbridos poliméricos fue determinada por espectroscopía infrarroja. Las películas fueron caracterizadas por las técnicas de FTIR, TGA y DSC para conocer los grupos funcionales presentes y sus propiedades físicas y térmicas. Además, se evaluó la capacidad de hinchamiento y biosorción de las películas a diferentes temperaturas y pH. Los espectros en el infrarrojo mostraron señales características de ambos polímeros presentes en la mezcla. Las mezclas presentan un comportamiento térmico más estable que sus correspondientes componentes individuales, y muestran una ventana de miscibilidad entre las composiciones 25MN–75PVA y 50MN–50PVA, mientras que a proporciones mayores de MN son completamente inmiscibles. Las películas de MN–PVA presentaron las mejores características para ser utilizadas como películas de remoción del AM.

El grado de hinchamiento de las películas MN–PVA depende de la proporción entre el MN y el PVA, la temperatura y el pH. El porcentaje de hinchamiento 1) aumenta a mayor contenido de PVA y menor contenido de MN, 2) aumenta con la temperatura, de 25 °C a 40

°C, con incrementos máximos del 42 %, 3) aumenta en pH ácido para las mezclas 25MN–75PVA, y en pH básico para las mezclas 50MN–50PVA. La capacidad de biosorción de las películas MN–PVA frente al AM se favorece en medio básico debido a la naturaleza catiónica del colorante. En estas condiciones, los grupos funcionales presentes en el MN y el PVA se encuentran desprotonados y son capaces de unirse con los nitrógenos positivos del AM a través de fuerzas electrostáticas, removiendo el colorante.

Abstract

The contamination of aquatic ecosystems with dyes and heavy metals has increased in recent years. One of the methods proposed recently to solve this problem is the use of biomaterials that act on biosorption, biocoagulation and bioflocculation of pollutants. Several ecological alternatives have been tested for the remediation of wastewater, among the most common are cellulose, starch, chitosan, bacteria and algae. In addition, studies have been carried out with mucilage extracted from the cladodes and fruits of the cacti. Mucilage is a viscous substance resulting from a complex mixture of heteropolysaccharides. It is a biopolymer tested as a biosorbent of metal ions and dyes in contaminated water. In this context, the present work aims to obtain and characterize mixtures and polymeric hybrids in the form of films with different concentrations of cactus mucilage *Opuntia ficus-indica* (MN), polyvinyl alcohol (PVA), polyvinyl pyrrolidone (PVP) and potassium persulfate (PSP) for its application as potential means of removal of methylene blue (AM) used as a colorant in paper, leather, bitten cotton, and for dyeing silk and wool.

The films were prepared by the solvent solution and evaporation method, with concentrations of 0, 25, 50, 75 and 100% by mass of MN. The actual composition of the phases in the polymeric mixtures and hybrids was determined by infrared spectroscopy. The films were characterized by the techniques of FTIR, TGA and DSC to know the functional groups present and their physical and thermal properties. In addition, the capacity of swelling and biosorption of the films at different temperatures and pH was evaluated. The infrared spectra showed characteristic signals belong to polymers in the mixture. The mixtures have a more stable thermal behavior than their corresponding individual components and show a window of miscibility between the compositions 25MN-75PVA and 50MN-50PVA, while at higher ratios of MN they are completely immiscible. The MN-PVA films presented the best features to be used as AM removal films.

The degree of swelling of the MN-PVA films depends on the ratio between the MN and the PVA, the temperature and the pH. The percentage of swelling 1) increases with a higher content of PVA and lower content of MN, 2) increases with temperature, from 25 ° C to 40 ° C, with maximum increases of 42%, 3) increases acid pH for mixtures 25MN-75PVA, and at basic pH for 50MN-50PVA mixtures. The biosorption capacity of MN-PVA films against AM is favored in basic medium due to the cationic nature of the dye. Under these conditions, the

functional groups in the MN and the PVA are deprotonated and can bind with the positive nitrogen of the AM through electrostatic forces, removing the dye.

Contenido

Resumen	vi
Abstract	viii
Lista de figuras	xiii
Lista de tablas	xviii
Simbología y abreviaturas	xix
Productividad en la maestría	xxi
INTRODUCCIÓN	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
JUSTIFICACIÓN	4
HIPÓTESIS	5
OBJETIVOS	5
General _____	5
Específicos _____	5
ANTECEDENTES	6
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO Y CONCEPTUAL	9
1.1 Polímeros _____	9
1.1.1 Alcohol polivinílico (PVA)_____	13
1.1.2 Polivinilpirrolidona (PVP) _____	14
1.2 Polímeros naturales _____	15
1.2.1 Mucílago de nopal (<i>Opuntia ficus-indica</i>) _____	15
1.3 Mezclas de polímeros _____	14
1.4 Polímeros híbridos o entrecruzados _____	20
1.4.1 Persulfatos _____	21
1.5 Caracterización de polímeros _____	22
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	26
2.1 Materiales y métodos _____	26

2.1.1 Materiales _____	26
2.1.2 Obtención del mucílago seco _____	26
2.1.3 Preparación de soluciones acuosas _____	28
2.1.4 Preparación de mezclas poliméricas _____	28
2.1.5 Preparación de híbridos poliméricos _____	29
2.2 Caracterización del mucílago de nopal, mezclas e híbridos poliméricos _____	30
2.2.1 Rendimiento de extracción _____	30
2.2.2 Cromatografía de Permeación en Gel _____	31
2.2.3 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) _____	32
2.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA) _____	32
2.2.5 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) _____	32
2.2.6 Grado de hinchamiento _____	33
2.2.7 Pruebas de biosorción _____	34
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MUCÍLAGO DE NOPAL (MN) _____	36
3.1.1 Rendimiento de extracción _____	36
3.1.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC) _____	37
3.1.3 Espectroscopía en el Infrarrojo (FTIR) _____	38
3.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA/DTG) _____	40
3.1.5 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) _____	42
3.2 CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS POLIMÉRICAS _____	44
3.2.1 Espectroscopía en el Infrarrojo (FTIR) _____	45
3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA/DTG) _____	54
3.2.3 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) _____	62
3.3 CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS HÍBRIDOS _____	72
3.3.1 Espectroscopía en el Infrarrojo (FTIR) _____	72
3.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA/DTG) _____	77
3.4.3 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) _____	82
3.4 GRADO DE HINCHAMIENTO _____	86
3.5 PRUEBAS DE BIOSORCIÓN _____	90
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	96

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 97

Lista de figuras

Figura 1. 1 Etileno.....	9
Figura 1. 2 Polietileno	10
Figura 1. 3 Polimerización por adición	10
Figura 1. 4 Polimerización por condensación (Mano and Mendes, 2004)	10
Figura 1. 5 Homopolímero	11
Figura 1. 6 Copolímero	11
Figura 1. 7 Modelo de micela con flecos de un polímero semicristalino (Callister, 2000) .	12
Figura 1. 8 Estructura del PVA.....	13
Figura 1. 9 Estructura del PVP.....	14
Figura 1. 10 Compuestos químicos presentes en el mucílago de nopal.....	17
Figura 1. 11 Estructura química del mucílago de nopal, adaptada de (McGarvie and Parolis, 1979)	13
Figura 1. 12 Modelo de red tridimensional: (a) Dos tipos de moléculas pequeñas; (b) un polímero disuelto en un disolvente; (c) una mezcla de dos tipos de moléculas de polímero (adaptada de Sperling (2006)).	17
Figura 1. 13 Ejemplos de peróxidos inorgánicos.....	21
Figura 1. 14 Mecanismo unimolecular de la obtención del ion persulfato.....	21
Figura 1. 15 Movimientos vibratorios a) estiramiento simétrico, b) estiramiento asimétrico y c) flexión simétrica en el plano (adaptada de Wingrove and Caret (1984))	23
Figura 2. 1 Extracción, precipitación y secado de MN; a) nopales recolectados, b) trozos de nopales de 1 cm ³ , c) nopales antes de la extracción acuosa, d) nopales después de la extracción acuosa, e) filtración de mucílago extraído, f) precipitación del mucílago en etanol, g) mucílago precipitado h) mucílago precipitado y seco	27

Figura 2. 2 Estufa de vacío marca Quimis modelo Q819V2, utilizada para el secado de las muestras.....	30
Figura 2. 3 Equipo GPC Viscotek.....	31
Figura 2. 4 Calorímetro Diferencial de Barrido TA Instruments® 2910 MDSC.....	32
Figura 2. 5 Medida del diámetro de las películas de MN-PVA.....	33
Figura 2. 6 Molécula del colorante azul de metileno	34
Figura 3. 1 Cromatograma (GPC) para MNE	38
Figura 3. 2 Espectro FTIR de MNE	39
Figura 3. 3 Termograma TGA (-) y DTG (-) de la película de MN.....	41
Figura 3. 4 Curva DSC para el primer calentamiento (C1 MN) del MNE	43
Figura 3. 5 Curva DSC para el segundo calentamiento (C2 MN) del MNE.....	43
Figura 3. 6 Película de MN.....	44
Figura 3. 7 Películas de PVA y mezclas MN-PVA	44
Figura 3. 8 Películas de PVP y mezclas MN-PVP	44
Figura 3. 9 Película seca de PVA.....	45
Figura 3. 10 Estructura del PVA con grupos acetato residuales.....	45
Figura 3. 11 Espectro FTIR de la película seca de PVA.....	46
Figura 3. 12 Espectros FTIR de las mezclas 25MN-75PVA, 50MN-50PVA y 75MN-25PVA	48
Figura 3. 13 Espectro en la región del infrarrojo de 3300 a 1300 cm^{-1} de las mezclas MN-PVA	48
Figura 3. 14 Relación entre las bandas de absorción de 2909 cm^{-1} y 1562 cm^{-1} en función de la composición de las mezclas MN-PVA	49
Figura 3. 15 Película de PVP	50
Figura 3. 16 Espectro FTIR de la película seca de PVP.....	51

Figura 3. 17 Espectros FTIR de las mezclas 25MN-75PVP, 50MN-50PVP y 75MN-25PVP	52
Figura 3. 18 Espectro en la región del infrarrojo de 1600 a 900 cm^{-1} de las mezclas MN-PVP	53
Figura 3. 19 Relación entre las bandas de absorción de 1461 cm^{-1} y 1078 cm^{-1} en función de la composición de las mezclas MN-PVP	53
Figura 3. 20 Termograma TGA (-) y DTG (-) de la película de PVA seca	55
Figura 3. 21 Termograma (TGA) de las películas 25MN-75PVA, 50MN-50PVA y 75MN- 25PVA	57
Figura 3. 22 Termograma de las derivadas (DTG) de las mezclas 25MN-75PVA, 50MN- 50PVA y 75MN-25PVA	58
Figura 3. 23 Termograma (TGA, -) y su derivada (DTG, -) de la película seca de PVP..	59
Figura 3. 24 Termograma (TGA) de las mezclas 25MN-75PVP, 50MN-50PVP y 75MN- 25PVP	61
Figura 3. 25 Termograma de las derivadas (DTG) de las mezclas 25MN-75PVP, 50MN- 50PVP y 75MN-25PVP	61
Figura 3. 26 Curvas DSC del primer calentamiento (C1 PVA) de la película de PVA.....	63
Figura 3. 27 Curvas DSC del enfriamiento (E PVA) de la película de PVA	63
Figura 3. 28 Curvas DSC del segundo calentamiento (C2 PVA) de la película de PVA ...	64
Figura 3. 29 Curvas DSC del primer calentamiento para MN, PVA y películas (25MN-75PVA, 50MN-50PVA y 75MN-25PVA)	66
Figura 3. 30 Curvas DSC del enfriamiento para MN, PVA y películas (25MN-75PVA, 50MN- 50PVA y 75MN-25PVA).....	66
Figura 3. 31 Curvas DSC del segundo calentamiento para MN, PVA y películas (25MN- 75PVA, 50MN-50PVA y 75MN-25PVA)	67
Figura 3. 32 Curvas DSC del primer calentamiento (C1 PVP) de la película de PVP.....	68

Figura 3. 33 Curvas DSC del enfriamiento (E PVP) de la película de PVP	68
Figura 3. 34 Curvas DSC del segundo calentamiento (C2 PVP) de la película de PVP ...	69
Figura 3. 35 Curvas DSC del primer calentamiento para MN, PVP y películas (25MN-75PVP, 50MN-50PVP y 75MN-25PVP)	70
Figura 3. 36 Curvas DSC del segundo calentamiento para MN, PVP y películas (25MN-75PVP, 50MN-50PVP y 75MN-25PVP)	71
Figura 3. 37 Espectro FTIR de la película MN-PSP, MN puro y PSP puro	73
Figura 3. 38 Película de MN-PSP	74
Figura 3. 39 Película de PVA-PSP después del lavado	74
Figura 3. 40 Espectro FTIR de las películas PVA-PSP y PVA, y PSP puro.....	75
Figura 3. 41 Espectro FTIR de las películas híbridas de MN-PVA-PSP	76
Figura 3. 42 Termograma (TGA) de la película seca del híbrido MN-PSP.....	78
Figura 3. 43 Termograma de las derivadas (DTG) de la película seca del híbrido MN-PSP	78
Figura 3. 44 Termograma (TGA) de la película seca del híbrido PVA-PSP	79
Figura 3. 45 Termograma de las derivadas (DTG) de la película seca del híbrido PVA-PSP	80
Figura 3. 46 Termograma (TGA) de las mezclas 25MN-75PVA-PSP, 50MN-50PVA-PSP y 75MN-25PVA-PSP	81
Figura 3. 47 Termograma de las derivadas (DTG) de las mezclas 25MN-75PVA-PSP, 50MN-50PVA-PSP y 75MN-25PVA-PSP	82
Figura 3. 48 Curvas DSC del primer calentamiento de los polímeros híbridos MN-PVA-PSP	84
Figura 3. 49 Curvas DSC del enfriamiento de los polímeros híbridos MN-PVA-PSP.....	84
Figura 3. 50 Curvas DSC del segundo calentamiento de los polímeros híbridos MN-PVA-PSP.....	85

Figura 3. 51 Espectro UV-VIS del colorante azul de metileno para la determinación de la longitud de máxima absorbancia del azul de metileno	90
Figura 3. 52 Película 75MN–25PVA después de 24 h de hinchamiento a pH 10	91
Figura 3. 53. Grafica de concentración de la solución frente al tiempo en h, para las pruebas de biosorción de las mezclas 25MN–75PVA.....	92
Figura 3. 54. Grafica de concentración de la solución frente al tiempo en h, para las pruebas de biosorción de las mezclas 50MN–50PVA.....	93
Figura 3. 55 Comportamiento de la biosorción del azul de metileno por las mezclas poliméricas 25MN–75PVA a diferentes tiempos	94
Figura 3. 56 Comparación entre la solución madre con []=50 mg/L (izquierda) y las soluciones después de 24 horas de biosorción, con las mezclas poliméricas 25MN–75PVA, a pH 10 (derecha).....	95
Figura 3. 57 Mezclas poliméricas 25MN–75PVA, pH 10, antes (izquierda) y después de la biosorción del AM, 24 h	95

Lista de tablas

Tabla 2. 1 Materiales puros y mezclas poliméricas	28
Tabla 2. 2 Híbridos poliméricos.....	29
Tabla 3. 1 Masas molares de MNE	37
Tabla 3. 2 Modos de vibración y bandas de frecuencias del MNE	40
Tabla 3. 3 Propiedades termofísicas del MNE	42
Tabla 3. 4 Propiedades térmicas de las películas de MN-PVA.....	57
Tabla 3. 5 Propiedades térmicas de las películas de MN-PVP	60
Tabla 3. 6 Propiedades termofísicas de las mezclas MN-PVA	65
Tabla 3. 7 Propiedades termofísicas de las mezclas MN-PVP	70
Tabla 3. 8 Propiedades termofísicas de las mezclas MN-PVA-PSP	83
Tabla 3. 9 Porcentaje de hinchamiento (% H) de las películas 25MN-75PVA, 50MN-50PVA y 75MN-25PVA a 25°C	86
Tabla 3. 10 Porcentaje de hinchamiento (% H) de las películas 25MN-75PVA, 50MN-50PVA y 75MN-25PVA a 40 °C	87

Simbología y abreviaturas

Δ	Incremento
k	Contante de Boltzman
$\lambda_{\text{máx}}$	Longitud de onda de máxima absorbancia
[]	Concentración
ΔC_p	Variación de la capacidad calorífica
ΔH_m	Variación en la entalpia de mezclado
% H	Porcentaje de hinchamiento
AM	Azul de metileno
Ar	Argón
ATR	Reflexión total atenuada (Attenuated total reflection)
BHT	Butilhidroxitolueno
D_0	Promedio del diámetro de las películas secas
Da	Daltons
DE	Desviación estándar
D_f	Promedio del diámetro final de las películas hinchadas a 24 h
Ec.	Ecuación
EtOH	Etanol
FH	Flory-Huggins
$H_{\text{máx.}}$	Hinchamiento máximo
RPI	Redes Poliméricas Interpenetrantes
MN	Mucílago de nopal
MNE	Mucílago de nopal extraído
PSP	Peroxidisulfato de potasio
PVA	Alcohol polivinílico
PVP	Polivinilpirrolidona
RES	Residuo
soln.	Solución
OFI	<i>Opuntia ficus indica</i>
t	tiempo

t_0	tiempo inicial
$t_{\text{máx.}}$	tiempo máximo de hinchamiento antes de la desintegración de las películas
T	Temperatura
T_0	Temperatura inicial
T_{amb}	Temperatura ambiente
T_c	Temperatura de cristalización
T_f	Temperatura final
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de fusión
THF	Tetrahidrofurano
VR	Volumen de retención
W_H	Peso de la muestra húmeda
W_S	Peso de la muestra seca

Productividad en la maestría

- Congreso Internacional de Biotecnología y Alimentos: Hidalgo en la Era Postgenómica, del 19 al 21 de octubre de 2016, en la Ciudad de Pachuca, Hidalgo, México. PÓSTER.
- 4th US-México binational symposium on advances in polymer science MACROMEX 2017 “BUILDING BRIDGES” December 3rd -7th, 2017, Los Cabos, BC, México. “Preparation and characterization of crosslinked mucilage of nopal (*Opuntia ficus indica*) with epichlorohydrin, potentially adsorbent material of pollutants in wastewater”. PÓSTER.
- Estancia Internacional en la Universidade Estadual de Campinas, Sao Paulo, Brasil, agosto-noviembre 2017.
- Proyectos de Desarrollo Tecnológico o Innovación para alumnos del IPN 2017, 23 y 24 de noviembre del 2017, Ciudad de México, México. “Obtención de un filtro adsorbente de colorantes a partir del mucílago de nopal”. Recursos económicos y PÓSTER.
- Evaluador en la Aldea Científica 2017 Fase Estatal, 29 y 30 de noviembre de 2017, Oaxaca de Juárez, Oaxaca, México.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros son fundamentales para la economía de un país debido a sus aplicaciones en los procesos productivos y como productos de consumo diario. Son materiales de ingeniería que han sustituido gran parte de los metales, las aleaciones, los materiales cerámicos y la madera en la industria automovilística, textil, robótica, eléctrica, electrónica, mecánica, de construcción, de comunicaciones, de transporte, entre otras. En 1950, la producción mundial de plásticos fue de 1.7 millones de ton, para 2012 alcanzó un máximo histórico de 288 millones de ton, y en 2013 la cantidad ascendió a 299 millones de ton (Bahadur and Sastry (2005), Góngora Pérez (2014), Raynaud (2014), Gourmelon (2015), PlasticsEurope (2015)).

Los polímeros comerciales con mayor impacto en el mercado como la poliamida (PA), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poliuretano (PU), polietilentereftalato (PET) y policloruro de vinilo (PVC) son derivados del petróleo (Canevarolo Jr., 2013), un recurso fósil, no renovable y limitado que provoca desechos plásticos que exceden los cientos de años en degradarse (Barnes et al., 2009) provocando su acumulación en el medio ambiente. Los plásticos son resistentes a la corrosión, a las condiciones climáticas y a la biodegradación, pero estas propiedades se convierten en inconvenientes cuando los materiales pierden su valor de uso, debido a que su degradación consiste únicamente en la generación de micro fragmentos, y no en su eliminación completa, provocando su persistencia en los ecosistemas (Segura et al. (2007), García (2011)). De este modo, se ha hecho necesario desarrollar materiales biodegradables para disminuir los problemas de contaminación provocados por los materiales sintéticos (Zhang et al., 2004).

En este contexto, las mezclas entre polímeros constituyen una solución tecnológica, versátil y económicamente viable para crear productos nuevos con las especificaciones deseadas (Aji and Utracki, 1996, Barreto Luna et al., 2015). Se ha estimado que aproximadamente 30% de los polímeros se venden en forma de mezclas, composites o híbridos debido a que las mezclas entre dos o más polímeros permiten desarrollar nuevos materiales sin la limitante de sintetizarlos a partir de sus monómeros, siendo una forma económica de modificar, adaptar y combinar las propiedades básicas de los polímeros existentes para aplicaciones en productos de alto consumo, además de las limitaciones tecnológicas,

reglamentaciones gubernamentales y estándares industriales (Campoy et al. (1995), Runt and Huang (2002), Oréfice et al. (2004)).

Existen investigaciones industriales y científicas sobre mezclas de polímeros naturales y sintéticos para producir nuevos biomateriales (Sionkowska, 2011) con propiedades físicas, químicas, mecánicas, térmicas y reológicas únicas como resultado de la combinación de las propiedades específicas de los polímeros y los biopolímeros, en un tiempo relativamente corto y con un bajo costo (Valencia et al., 2013). Así, los polímeros naturales como los polisacáridos, el almidón, la celulosa o el quitosano pueden ser combinados con otros polímeros para ser aplicados con éxito en diversas áreas: biomedicina, automoción, agricultura, embalaje, etc. (Cai et al., 2008).

El objetivo de este trabajo fue obtener y caracterizar dos sistemas de mezclas y dos sistemas de híbridos poliméricos. El primer sistema de mezclas resulta de la combinación de mucílago de nopal (MN, biopolímero amorfo) y alcohol polivinílico (PVA, polímero semicristalino), y el segundo sistema está formado por la unión de MN y polivinilpirrolidona (PVP, polímero amorfo), preparados en solución acuosa en diferentes concentraciones que son 0, 25, 50, 75 y 100 % en masa de MN. Para la obtención de los híbridos poliméricos se adicionó peroxidisulfato de potasio (PSP) como agente reticulante entre el MN y los polímeros sintéticos. Las películas resultantes de las mezclas e híbridos poliméricos fueron caracterizadas por FTIR, DSC y TGA. Debido a que los filmes obtenidos pretenden ser utilizados para retener colorantes que impactan al ambiente, tales como el azul de metileno, se realizaron ensayos de hinchamiento. Por último, se determinó la capacidad de sorción del colorante azul de metileno, monitoreada por UV-VIS.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El color es el parámetro estético más evidente de la contaminación (Tunay et al., 1996). Aproximadamente 10,000 compuestos sintéticos coloridos a escala industrial se han producido en las últimas décadas, y para 1987 la producción mundial de colorantes se estimó en 700,000 ton (de Ugaz, 1997). Más recientemente, de acuerdo con cifras de Mansour et al. (2011), se estima una producción anual en más de 800,000 ton.

La dificultad del tratamiento de las aguas residuales con cargas de colorantes radica principalmente en los elevados índices de alcalinidad, demanda química y biológica de oxígeno, altas concentraciones de sólidos disueltos, toxicidad y salinidad (Harrelkas et al. (2009), Srinivasan and Viraraghavan (2010)); en condiciones aerobias, el color es difícil de degradar debido a la estabilidad, solidez y resistencia de los tintes (O'Neill et al., 1999) (O'Neill et al., 1999). Así, los procesos actuales de remediación de los efluentes contaminados con colorantes generalmente son ineficaces en la eliminación del color para un amplio espectro de aguas residuales (Srinivasan and Viraraghavan, 2010).

Evidentemente, el problema que se plantea no está relacionado únicamente con las consecuencias ecológicas de las descargas de colorantes al ambiente, sino con la falta de tratamientos de aguas residuales eficientes y económicos. Por ello se propone la obtención de medios físicos de remoción de colorantes a partir de biopolímeros basados en mucílago de nopal modificados con polímeros sintéticos como el PVA y PVP. Se espera que las mezclas MN-PVA y MN-PVP, y los híbridos reticulados, MN-PVA-PSP y MN-PVP-PSP, actúen en la sorción del azul de metileno en soluciones con concentración conocida y en condiciones específicas (Riera-Torres and Gutiérrez, 2010) como un método alternativo, fácil de desarrollar y aplicar.

JUSTIFICACIÓN

Se ha comprobado que los materiales naturales son excelentes biosorbentes, floculantes y coagulantes. Los polisacáridos, por ejemplo, poseen la capacidad de formar geles, retienen iones metálicos, son biodegradables y presentan una mínima toxicidad, representando una alternativa eficiente, económica y de amplia disponibilidad a los materiales sintéticos, sin embargo, son incapaces de competir en el mercado debido a inconvenientes como su tendencia quebradiza y degradación a altas temperaturas. Por ello, se hace inminente modificar sus propiedades fisicoquímicas para su procesamiento y aplicación final (Vázquez (1994), Vieira et al. (2011), Ovando (2012)).

Los biopolímeros frecuentemente se mezclan entre sí o con otros materiales poliméricos para reducir costos, mejorar sus tiempos de degradación y propiedades funcionales, promover la biodegradabilidad de los materiales finales. Además, pretenden ser una alternativa ecológica a los productos derivados del petróleo y disminuir las emisiones de CO₂ (Alfred Rudin, 2013).

Investigaciones previas demuestran que el mucílago de nopal puede utilizarse sin tratamiento para eliminar iones metálicos y colorantes en aguas residuales y de manantiales (Sáenz et al. (2004), Young (2006), Srinivasan and Viraraghavan (2010), Contreras et al. (2015)), no obstante, estos trabajos no consideran los procesos de remoción de los materiales derivados de la floculación y la coagulación, así como tampoco el costo generado por los mismos.

En este contexto, se propone combinar el PVA y el PVP con el mucílago de nopal, en forma reticulada y no reticulada, generando mezclas e híbridos, respectivamente, con el objetivo de modificar las propiedades fisicoquímicas del biopolímero, por ejemplo, la solubilidad en agua, los procesos biológicos de descomposición y su fragilidad. La aplicación final derivada del presente estudio es una película con propiedades físicas y térmicas mejoradas con potencial capacidad adsorbente de colorantes en aguas residuales, descartando complicaciones como la formación de flóculos y precipitados difíciles de eliminar. Se espera que los productos finales sean métodos ecológicos para la eliminación de colorantes en ecosistemas acuosos contaminados, principalmente en efluentes de la industria textil.

HIPÓTESIS

La formación de mezclas poliméricas, reticuladas o no, MN-PVA, MN-PVP, MN-PVA-PSP, presentarán propiedades físicas y propiedades térmicas más estables que los materiales originales, permitiendo incrementar su eficiencia en la remoción del azul de metileno en solución acuosa.

OBJETIVOS

General

Obtener y caracterizar mezclas e híbridos poliméricos con diferentes concentraciones de mucílago de nopal, PVA, PVP y PSP, para su aplicación como potenciales medios de remoción del colorante azul de metileno (AM).

Específicos

- Obtener las mezclas (MN-PVA y MN-PVP) y los híbridos poliméricos (MN-PVA-PSP y MN-PVP-PSP) variando la concentración de 0, 25, 50, 75, 100 %w de MN para cada sistema.
- Evaluar el efecto de la variación del pH (4, 7 y 10) y la temperatura (25 y 40 °C) en el hinchamiento de las mezclas e híbridos poliméricos.
- Caracterizar las mezclas y el efecto de la adición de PSP en los híbridos poliméricos por FTIR, TGA y DSC.
- Determinar, por espectroscopía UV-VIS, la capacidad de biosorción del colorante azul de metileno en las mezclas poliméricas para su aplicación como medios de remoción de colorantes.

ANTECEDENTES

Los biopolímeros tienen potencial uso como sustitutos de materiales plásticos convencionales, por lo que su producción va en aumento debido a su amplia disponibilidad y bajo costo. Sin embargo, la reproducibilidad de sus propiedades físicas, químicas, mecánicas y térmicas es inferior al compararlas con los polímeros convencionales, por lo que no cumplen con las expectativas del mercado, haciendo necesaria su modificación para mejorar el desempeño de los materiales finales. Una técnica de mejoramiento de las propiedades en la ciencia e ingeniería de polímeros es la mezcla entre un biopolímero y un polímero sintético, que permite mejorar, por ejemplo, la resistencia al impacto de polímeros frágiles (Imre and Pukánszky, 2013).

En los últimos años, se ha prestado especial atención en las propiedades de las mezclas de polímeros, principalmente cuando uno de los componentes es un polímero natural. Por ejemplo, Zhang et al. (2004) reportaron el estudio de un sistema multicomponente formado por proteína de trigo procesada térmicamente (WP), alcohol polivinílico (PVA), glicerol y agua como plastificantes. El objetivo principal del trabajo fue examinar las interacciones intermoleculares entre de WP-PVA-glicerol-agua y su comportamiento individual dentro de las mezclas. Las mezclas fueron preparadas con diferentes concentraciones de cada componente en un mezclador de alta velocidad, después se procesó térmicamente y finalmente fueron moldeadas por compresión térmica. Los resultados mostraron que las interacciones entre los dos polímeros son debidas a enlaces por puentes de hidrógeno, causando la miscibilidad parcial de las mezclas en escalas nanométricas. Esta ventana de miscibilidad en las mezclas conduce al mejoramiento de la resistencia a la tracción respecto a la WP pura. El módulo de elongación de las mezclas fue menor cuanto mayor la cantidad de PVA.

También, Valencia et al. (2013), realizaron un estudio sobre el comportamiento estructural, térmico y de biodegradabilidad de mezclas preparadas con PVA (alcohol polivinílico)-almidón adicionando sorbitol como plastificante, modificando la composición de las mezclas. Se observó que el almidón es capaz de modificar la estructura del PVA, y que las propiedades térmicas, temperatura de descomposición, temperatura de fusión, T_g y entalpía de fusión, dependen de la relación entre el almidón y el PVA. También fue posible evidenciar que los materiales experimentaron degradación después de 5 semanas

expuestas al ambiente, debido a la hidrólisis que sufren al almidón y el PVA en condiciones de luz, calor y lluvia.

Recientemente, Khaparde (2017) estudió las interacciones moleculares y las propiedades físicas derivadas de las interacciones en mezclas de PA y acetato de celulosa (CA), con el fin de aplicar el material resultante como material de membrana para procesos de ósmosis inversa o ultrafiltración. Las mezclas fueron preparadas como sigue: 100-0, 70-30, 50-50, 30-70, 0-100 a partir de soluciones preparadas de 14 % w CA y 0.25 % w PA, respectivamente. Se realizaron estudios de solubilidad, viscosidad, gravedad específica y difusividad con diferentes concentraciones de CA/PA, y la mezcla óptima se aplicó como material de membrana. La mezcla polimérica 70/30 de CA/PA fue seleccionada como la relación adecuada para la aplicación de membrana. El análisis DSC-TGA muestra un ligero aumento en la Tg con respecto al CA puro. También se pudo comprobar que a medida que la concentración de CA aumenta, la mezcla se vuelve monofásica.

En la actualidad también se ha investigado el uso del mucílago extraído de varias especies de cactus como biomaterial para el desarrollo de películas comestibles. Por ejemplo, Pascoal Damas et al. (2017) evaluaron las propiedades fisicoquímicas, mecánicas y morfológicas de las películas obtenidas de la combinación de mucílago de *Cereus hildmannianus* y glicerol por el método de “casting” o fundición, para la producción de empaques comestibles. El mucílago fue obtenido a partir de las frutas de *C. hildmannianus*, que es una cactácea capaz de crecer en suelos rocosos y en áreas con escasez de agua. El biopolímero, previamente purificado, fue mezclado con glicerol en diferentes concentraciones para la formación de las películas de prueba. De acuerdo con los resultados de la caracterización física y mecánica de las películas, el aumento en la concentración de glicerol derivó en la disminución de la estabilidad térmica, capacidad de absorción de agua, ángulo de contacto, y un aumento en la tracción mecánica; se observó además un cambio de color hacia tonos amarillos con la adición del plastificante. Por otro lado, las películas también tienen un alto contenido nutricional que las hace materiales potenciales para la elaboración de películas comestibles.

También, López-García et al. (2017) elaboraron películas a partir de la mezcla de mucílago de nopal xoconostle (*Opuntia joconostle*), almidón de maíz, alcohol polivinílico, quitosano y glicerol, preparadas por el método de fundición y evaporación de disolvente. Ellos caracterizaron las películas obtenidas de las mezclas por métodos térmicos, mecánicos y

estructurales, y evaluaron el efecto de la incorporación de extracto de mucílago tratado previamente con etanol (EM), y mucílago sin tratamiento (DM). Las micrografías ópticas de las películas de EM mostraron que son más homogéneas y tienen una mejor integración entre los componentes de la mezcla que las películas de DM. Las películas obtenidas de ambos tratamientos tienen estructuras químicas muy similares de acuerdo con las señales espectrales en el infrarrojo, y son térmicamente estables hasta 156 °C. Las propiedades mecánicas de módulo elástico y dureza de las películas se ven afectadas cuanto mayor es la cantidad de glicerol en las mezclas. Según los resultados obtenidos, es posible obtener películas a partir del mucílago de nopal xoconostle para su aplicación como material de embalaje.

Gheribi et al. (2018) desarrollaron películas comestibles de mucílago *Opuntia ficus-indica* plastificado con glicerol, sorbitol y polietilenglicol (PEG) y evaluaron los efectos que los polioles producen sobre las propiedades estructurales, físicas, mecánicas y térmicas de sus materiales. Las mezclas preparadas con 40 % de contenido de plastificante, fueron moldeadas en placas Petri y secadas en horno a 40 ° C durante 48 h. La caracterización estructural y térmica de las películas se realizó por FTIR, TGA y DSC, respectivamente. La caracterización mecánica consistió en los ensayos de resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura. Las películas de mucílago de nopal plastificadas con glicerol exhibieron el mayor contenido de humedad comparadas con las plastificadas con sorbitol o PEG. Las películas con PEG mostraron una mayor estabilidad térmica debido al bajo contenido de grupos OH. Las películas plastificadas exhibieron el siguiente comportamiento de resistencia a la tracción alargamiento a la rotura: glicerol > sorbitol > PEG, siendo el glicerol el que mostró el mayor valor para ambos ensayos, por lo tanto, las películas comestibles de mucílago mostraron una buena extensibilidad, pero poca resistencia. Sin embargo, se deberá elegir un plastificante apropiado de acuerdo con la aplicación y propiedades finales deseadas.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO Y CONCEPTUAL

1.1 Polímeros

Los polímeros están presentes en nuestra vida diaria como plásticos, fibras, adhesivos, cauchos, revestimientos, entre otros, y pueden tomar todas estas formas debido principalmente al tamaño y forma de sus moléculas, donde se presentan enlaces covalentes y fuerzas intermoleculares como en todos los otros materiales, pero con propiedades avanzadas que los compuestos químicos convencionales no son capaces de reproducir (Rudin and Choi, 2012). No obstante, estos materiales son susceptibles a determinadas reacciones de degradación, como térmica, mecánica, fotoquímica o química, que merman su durabilidad para una aplicación específica (De Paoli, 2008).

El desarrollo de los polímeros comenzó en 1846 con la obtención del primer polímero semi-sintético conocido como nitrocelulosa, por Christian Schönbien. En 1912, Leo Baekeland, creó la resina fenólica, considerada el primer polímero sintético, y debido a la producción e importancia comercial de estos materiales, Hermann Staudinger, 1920, propuso la teoría de las macromoléculas o estructuras de cadena larga (Sperling (2006), Canevarolo Jr. (2013)).

Los polímeros son materiales constituidos por conjuntos de unidades simples de repetición llamadas monómeros ligadas entre sí por enlaces covalentes. La unión elemental entre los monómeros es la cadena polimérica lineal, sin embargo, se reconocen estructuras ramificadas, cíclicas, esféricas, entrelazadas, y otras. Las propiedades de cada especie polimérica estarán determinadas por su estructura química, el grado de polimerización, el tipo de interacciones intermoleculares, entre otros factores (Billmeyer (1975), Halley and George (2009)). En la Figura 1.1 se representa el monómero de etileno, mientras que en la Figura 1.2 se muestra el polietileno, el polímero comercial más simple estructuralmente.

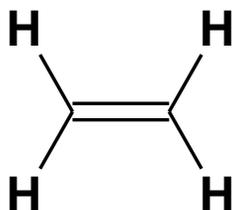


Figura 1. 1 Etileno

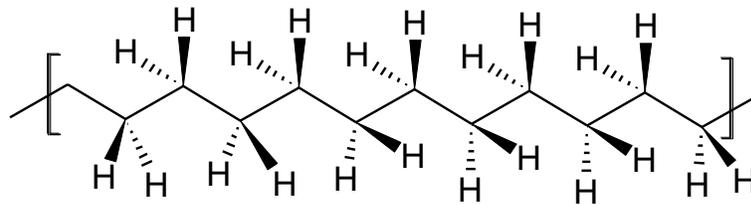


Figura 1. 2 Polietileno

Las clasificaciones más comunes para los polímeros de acuerdo con varios autores (Peppas and Langer (1993), Agnelli (2000), Mano and Mendes (2004)) son: *sintéticos*, cuando resultan de transformaciones y producciones industriales; *naturales o biopolímeros*, si se derivan de organismos vivos o fuentes naturales; *de adición*, cuando el proceso de polimerización es una reacción simple sin obtener subproductos; *de condensación*, cuando ocurren reacciones con la consecutiva formación de los productos principales y subproductos. La Figura 1.3 esquematiza la polimerización por adición, que consiste en la unión entre dos moléculas (M + M) y la obtención de un solo compuesto (M-M), y en la Figura 1.4 se presenta la polimerización por condensación entre dos moléculas (M) para obtener el producto principal (M-M) y un subproducto (círculo amarillo).



Figura 1. 3 Polimerización por adición

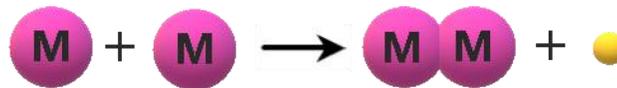


Figura 1. 4 Polimerización por condensación (Mano and Mendes, 2004)

Además, los polímeros pueden clasificarse como *homopolímeros* cuando son formados por monómeros del mismo tipo, y en copolímeros o *heteropolímeros* si el polímero se compone por dos o más unidades de repetición distintas (Mano and Mendes, 2004). Las esferas del mismo color en la Figura 1.5 representan a los monómeros iguales en un homopolímero; la Figura 1.6, en cambio, se conforma por esferas de varios colores, que simbolizan distintos tipos de monómeros unidos entre sí en un copolímero.



Figura 1. 5 Homopolímero



Figura 1. 6 Copolímero

Otra división importante se basa en el peso molecular del polímero. Los materiales con pesos moleculares del orden de 10^3 g/mol se denominan oligómeros, y contienen al menos dos unidades monoméricas; generalmente estos materiales no son suficientemente fuertes para ser prácticamente útiles. Son considerados polímeros cuando la masa molar supera los 10^4 Da o g/mol. Aquellos entre 10^4 y 10^6 g/mol se consideran polímeros de pesos moleculares medios, y los que superan el orden de 10^8 g/mol son considerados polímeros de alto peso molecular (Canevarolo Jr. (2013), Rudin and Choi (2012)). Las propiedades de solubilidad, viscosidad, punto de fusión, maleabilidad en los polímeros dependen fuertemente de su peso molecular (Bahadur and Sastry, 2005). Generalmente la resistencia a la deformación aumenta al aumentar el peso molecular promedio del polímero (Rudin and Choi, 2012).

Los polímeros difieren de los compuestos ordinarios de bajo peso molecular en la naturaleza de su estado físico o morfología, de acuerdo con el ordenamiento molecular tridimensional de sus cadenas, separándolos en *semicristalinos* y *amorfos*. Estos términos son a menudo utilizados para indicar las regiones poliméricas ordenadas y desordenadas, respectivamente. El término *semicristalino* se aplica para aquellos materiales poliméricos que muestran un comportamiento parcialmente cristalino con diferentes grados de cristalinidad, es decir, existen regiones cristalinas dispersas dentro de una matriz amorfa, sin encontrar polímeros totalmente cristalinos como consecuencia de su tamaño y complejidad estructural. La Figura 1.7 muestra el modelo de micela con flecos de un polímero *semicristalino*, que fue uno de los primeros modelos propuestos para describir la cristalinidad en un polímero (Callister (2000), Odian (2004), Sperling (2006)).

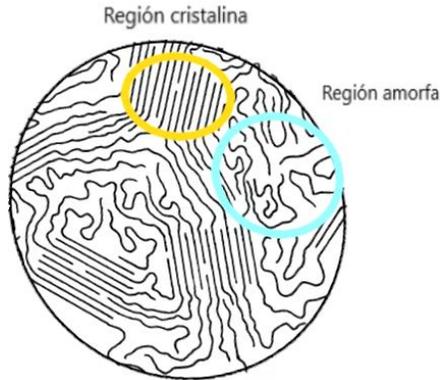


Figura 1. 7 Modelo de micela con flecos de un polímero semicristalino (Callister, 2000)

El estado amorfo se define como aquel que no exhibe un patrón de difracción de rayos X y no presenta una transición de fase de primer orden. Las propiedades de los polímeros amorfos dependen de la temperatura y estructura molecular, mostrando comportamientos físicos y mecánicos distintos; por ejemplo, a bajas temperaturas son vidriosos, duros y quebradizos, mientras que a mayores temperaturas son capaces de experimentar transiciones del estado vítreo al estado gomoso (Sperling, 2006). Ésta transición, conocida como transición vítrea, es de segundo orden (Halley and George, 2009) y se presenta en un rango de temperaturas definidas para cada material, en la cual las cadenas poliméricas de la fase amorfa experimentan un aumento en los grados de libertad causado por movimientos moleculares que producen cambios conformacionales ((Olabisi et al. (1979), Krause and Goh (1999), Canevarolo Jr. (2013)). Por encima de la T_g , los polímeros amorfos y lineales tienden a fluir. Algunos ejemplos de polímeros amorfos son poli(metil-metacrilato), policarbonato, poliisopreno o caucho natural, polibutadieno, etc.

El estado cristalino es aquel donde los átomos presentan un orden de largo alcance, que resulta en la difracción de rayos X que inciden sobre el material, además exhiben una transición de fusión (T_f), siempre mayor que T_g . La transición de fusión está asociada al desordenamiento de los cristales por efecto de la energía térmica. Para producir una cristalización es necesario que las cadenas del polímero tengan una geometría simétrica y regular para empaquetarse juntas periódicamente. Aunque nunca se han encontrado polímeros totalmente cristalinos, existen polímeros con un alto grado de cristalinidad como polipropileno, nylon, poliestireno sindiotáctico y policetonas (Sperling (2006), Rudin and Choi (2012)).

1.1.1 Alcohol polivinílico (PVA)

El alcohol polivinílico es un polímero termoplástico sintético clasificado en el grupo de los polímeros vinílicos. Se obtiene a partir del poliacetato de vinilo (PVAc) y su posterior hidrólisis. De acuerdo con el grado de hidrólisis del PVAc, se pueden encontrar en el mercado como de alta (~99 %), media (~88 %) y baja (~78 %) hidrólisis (Barrera et al., 2007). Es altamente polar, hidrofílico, incoloro, semicristalino y soluble en agua (Perilla (1998), Gooch (2007)). El PVA también es conocido como alcohol de polivinilo, polietenol o poli (alcohol vinílico). Las abreviaciones comunes asignadas a este compuesto son PVOH, PVA, o PVAI, y dependiendo de la marca puede tener diferentes acrónimos, por ejemplo, Airvol® de Air Products and Chemicals, Elvanol® de Du Pont, o Gelvitol® de Monsanto (Sundararajan, 1999).

Su estructura molecular puede representarse como $-(\text{CH}_2-\text{CHOH})_n-$ y se ilustra en la Figura 1.8. Su peso molecular oscila entre 25,000 (bajo) y por encima de 100,000 (alto) g mol^{-1} . Su temperatura de transición vítrea es de $85\text{ }^\circ\text{C}$, la de fusión entre 150 y $270\text{ }^\circ\text{C}$, y la de degradación de aproximadamente $340\text{ }^\circ\text{C}$; también presenta una densidad con valores que van de 1.232 a 1.329 g cm^{-3} (Sundararajan (1999), Mano and Mendes (2004), Kim et al. (2016)). Exhibe propiedades interesantes como buena transparencia, brillo, propiedades antielectrostáticas, resistencia química y tenacidad (Rudnik, 2008).

Sus aplicaciones más comunes son en adhesivos, selladores y aditivos químicos, emulsificadores, estabilizadores de coloides, revestimientos para películas fotográficas, envolturas para alimentos impermeables a los aceites, las grasas y las ceras, membranas de desalinización, dispositivos electroluminiscentes, revestimientos de cemento, productos del papel y la industria textil, entre otros (Sundararajan (1999), Kim et al. (2016)).

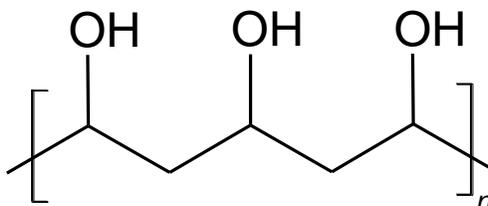


Figura 1. 8 Estructura del PVA

1.1.2 Polivinilpirrolidona (PVP)

La polivinilpirrolidona (PVP), conocida también como povidona, es un polímero no tóxico, no iónico, con grupos funcionales C=O, C-H y CH₂ (Koczukur et al., 2015), como puede observarse en su estructura molecular de repetición representada en la Figura 1.9. Se obtiene por polimerización de adición de la 1-vinil-2-pirrolidona. Se encuentra en el mercado como Luviskol[®], Kollidon[®], Divergan[®], Plasdone[®], Biodone[®], entre otros.

Es un homopolímero del tipo vinílico, amorfo, higroscópico y soluble en agua. Sus propiedades más importantes son temperatura de transición vítrea de 175 °C, densidad de 1.25 g cm⁻³, los pesos moleculares varían de 10,000 a 360,000 (Ko (1999), Gooch (2007), Kim et al. (2016)).

Sus aplicaciones principales son en adhesivos, aditivos, recubrimientos, cosméticos, coloides, estabilizantes de emulsión. Ha sido utilizado como sustituto del plasma sanguíneo humano, en la síntesis de nanopartículas y dispersante de las mismas. Las películas de PVP son transparentes, duras, y pueden plastificarse (Gooch, 2007).

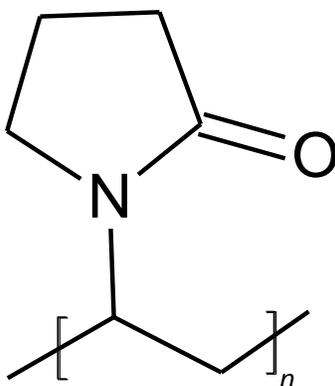


Figura 1. 9 Estructura del PVP

1.2 Polímeros naturales

Los polímeros naturales son macromoléculas sintetizadas durante el crecimiento de los organismos vivos (animales, plantas y microorganismos) por procesos enzimáticos complejos que ocurren dentro de las células. Representan una clase específica de materiales poliméricos basados en recursos naturales ampliamente disponibles y baratos, considerados fuentes renovables de materia prima. Pueden extraerse y modificarse en plásticos para uso comercial resultando excelentes sustitutos de materiales derivados de compuestos fósiles; son llamados polímeros biológicos o biopolímeros (Rudin and Choi (2012), Imre and Pukánszky (2013)) gracias a la capacidad de degradarse fácilmente por vías metabólicas debido a la compatibilidad con el entorno biológico, por lo que han captado un gran interés por parte de muchos investigadores (Aravamudhan et al., 2014).

Los primeros polímeros utilizados por el hombre para su vestimenta, construcciones y transporte fueron productos naturales como madera, cuero, algodón, lana y productos animales proteínicos con los que se hacían pegamentos. En la actualidad, los biopolímeros basados en recursos renovables con mayores aplicaciones materiales y comerciales son celulosa, almidón, resinas naturales, quitosano, colágeno, proteínas y polisacáridos (Seymour and Carraher Jr., 2002).

El estudio de estos materiales es muy complejo debido a su estructura molecular heterogénea, la variación de su composición que depende de las condiciones ambientales y el entorno natural de las especies (Seymour and Carraher Jr., 2002).

1.2.1 Mucílago de nopal (*Opuntia ficus-indica*)

México es considerado el centro de origen genético de los nopales. Estos, pertenecen a la familia de las cactáceas y están clasificados dentro del género *Opuntia*. Se encuentran como especies cultivadas y silvestres en los cinco continentes, y su producción es considerada una práctica milenaria desarrollada por las civilizaciones indígenas mesoamericanas. El nopal puede adaptarse a una gran variedad de condiciones agroclimáticas, zonas áridas, montañosas, tropicales y subtropicales, entre otras; su anatomía y morfología lo hacen atractivos como alternativa de cultivo para regiones donde difícilmente crecen otras especies. Los nopales son plantas con un sistema radical muy

extenso y complejo que depende de factores como las diferencias genéticas, las condiciones del medio, el agua disponible, el riego y la fertilización. Los frutos, cladodios y flores son las partes más importantes para aplicaciones agroindustriales. El nopal se compone principalmente por agua, cenizas, proteínas, grasas, vitamina C y fibras; las frutas contienen azúcares y β -caroteno; los cladodios también presentan productos nitrogenados, carbohidratos y carotenoides (Sáenz, 2006).

Las pencas de *Opuntia spp.* se encuentran formadas principalmente por dos tipos de materiales solubles en agua, mucílagos y pectinas. El mucílago es un fluido viscoso que aparece al cortar los cactus, mientras que las pectinas son componentes estructurales de la pared celular de los vegetales (Cárdenas et al., 2008).

El mucílago constituye una sustancia viscosa fácilmente disgregable resultado de una mezcla compleja de hidrocoloides heteropolisacáridos (McGarvie and Parolis (1979), Matsuhiro et al. (2006), Contreras-Padilla et al. (2016)). La composición química y propiedades fisicoquímicas y reológicas de *Opuntia ficus-indica* han sido estudiadas ampliamente (McGarvie and Parolis (1979), McGarvie and Parolis (1981), Cárdenas et al. (1997), Medina-Torres et al. (2000), Bayar et al. (2016), Contreras-Padilla et al. (2016), Adli et al. (2017), Di Lorenzo et al. (2017)).

El peso molecular del mucílago de nopal ha sido reportado por varios autores, pero existen diferencias significativas entre los resultados. Por ejemplo, Trachtenberg and Mayer (1981) obtuvieron un valor de 4.3×10^6 g/mol; Gibson & Nobel (1990) [citado en Rodríguez et al. (2011)] un valor alrededor de 13×10^6 g/mol; Cárdenas et al. (1997) encontraron un promedio de 3.4×10^6 g/mol; mientras que Medina-Torres et al. (2000) determinaron un peso de 2.3×10^4 g/mol.

Los principales compuestos reportados en la literatura como parte del mucílago son la galactosa, la xilosa, la arabinosa, la ramnosa y el ácido galacturónico (Figura 1.10), sin embargo, no se encuentran como moléculas individuales sino formando cadenas poliméricas ramificadas con uniones específicas. Los resultados muestran una cadena principal formada por ácido 1,4- α -D-galactopiranosilurónico y 1,2- β -L-ramnopiranosil unidos a cadenas cortas de 1,6- β -galactopiranosil. Las cadenas de galactopiranosil también tienen ramificaciones de grupos arabinofuranosil y xilopiranosil, en la Figura 1.11 se presenta una representación de la posible estructura química del mucílago de nopal (McGarvie and Parolis (1979), Medina-Torres et al. (2000)). Se encontraron también componentes de bajo

peso molecular que se identificaron como ácido láctico, D-manitol, ácido piscídico, ácido eucómico y un compuesto fenólico conocido como ácido 2-hidroxi-4-(4-hidroxifenil) butanoico (Di Lorenzo et al., 2017). Las diferencias que existen entre los compuestos químicos del mucílago de nopal se deben a diversos factores como: el origen botánico de las especies, los factores ambientales, la época de cosecha de los cladodios, la etapa de madurez, los tratamientos postcosecha, los procesos de extracción, la contaminación del mucílago con otros compuestos celulares, entre otros (Trachtenberg and Mayer (1981), Cárdenas et al. (2008), Astello-García et al. (2015)).

El mucílago de nopal al ser un compuesto de alto peso molecular presenta un comportamiento no newtoniano de adelgazamiento al corte; en concentraciones bajas (< 3 %) se comporta como una solución diluida, mientras que en concentraciones mayores manifiesta propiedades de un gel débil (Medina-Torres et al., 2000). Se considera ácido naturalmente, reportando un pH que puede ir de 4.4 (Astello-García et al., 2015) a 5.5 y 6 (Contreras-Padilla et al., 2016).

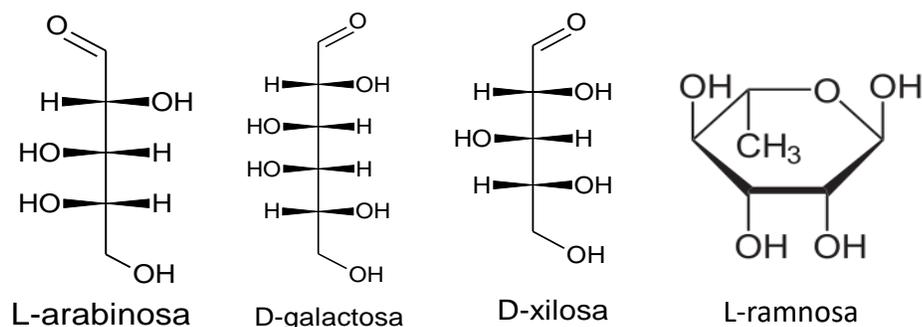


Figura 1. 10 Compuestos químicos presentes en el mucílago de nopal

Los cladodios y frutos del género *Opuntia* han sido evaluados como biosorbentes en su estado natural. Beltran-Hernandez et al. (2015) investigaron el uso de los cladodios del nopal *Opuntia albicarpa* L. Scheinvar como un adsorbente natural de cadmio ($\geq 2 \text{ mg L}^{-1}$) en soluciones acuosas. El nopal fue usado en polvo, deshidratado y térmicamente tratado, probando 5 dosis diferentes (500, 1000, 1500, 2000 y 3000 mg L^{-1}) de ambos biosorbentes. Las pruebas de biosorción fueron realizadas por lotes, y se evaluó el efecto del pH a diferentes valores (2-7) sobre la eliminación de cadmio. Los resultados indicaron que la biomasa térmicamente tratada presenta una mayor eficiencia de remoción que la biomasa

deshidratada, 22.3–53.3 % y 8.1–35.2 %, respectivamente. La adsorción del Cd^{+2} es fuertemente dependiente de la concentración del biosorbente y del pH de la solución.

El nopal OFI ha sido utilizado en la remediación de colorantes en aguas de efluentes industriales. Por mencionar algunos trabajos al respecto, Barka et al. (2013a) investigaron el uso de un biosorbente natural desarrollado a partir de las pencas de nopal (*Opuntia ficus indica*) en la remoción de los iones de cadmio (II) y plomo (II). El biosorbente fue usado como polvo seco, producto de la deshidratación de los nopales, sin ningún tratamiento complementario. Las pruebas de biosorción se realizaron por procesos discontinuos, evaluando el efecto de: tamaño de partícula del biosorbente (100 μm –500 μm), pH [2,3 a 6,5 para Cd (II); 2,3 a 5 para Pb (II)], dosificación del biosorbente (0.5 a 10 g L^{-1}), tiempo de contacto (5–120 min), concentraciones iniciales del metal (30 a 300 mg/L), y la temperatura (25–60 $^{\circ}\text{C}$). La capacidad de biosorción aumenta con la cantidad de masa del biosorbente, con un menor tamaño de partícula, y con una alta concentración inicial de los metales, y disminuye con el aumento de la temperatura de la solución. La biosorción óptima se logró a pH 5,8 y 3,5 para los iones Cd (II) y Pb (II), respectivamente.

También, Barka et al. (2013b), evaluaron el potencial de la biomasa seca del nopal, sin tratamientos previos, en la remoción de los colorantes azul de metileno (MB), negro de eriocromo (EBT) y alizarina S (AS) en soluciones acuosas. Los experimentos se realizaron variando la cantidad de biomasa seca y su tamaño de partícula, el tiempo de contacto entre el material y las soluciones coloreadas. Los resultados muestran que la biomasa del nopal es un excelente biosorbente para los colorantes probados. La biosorción fue dependiente del pH, con una alta capacidad de biosorción del colorante catiónico (MB) a pH básicos, y una alta biosorción de colorantes aniónicos (EBT y AS) a pH ácidos. Igual que en el caso anterior, la capacidad de biosorción aumenta por la disminución del tamaño de partícula, mayor cantidad de biosorbente, concentraciones mayores de los colorantes en solución, y disminuye con el aumento de la temperatura.

Cabe mencionar que OFI también ha sido probado en la obtención de películas poliméricas, a) en combinación con glicerol como plastificante y CaCl_2 para incrementar la permeabilidad del material, para la aplicación de envolturas para productos comestibles (Espino-Díaz et al., 2010), y b) mezclado con gelatina de piel de cerdo y cera de abejas, con potencial uso en el recubrimiento de productos hortícolas (Lira-Vargas et al., 2014).

1.3 Mezclas de polímeros

Las mezclas poliméricas o blendas (del inglés *blends*) son mezclas físicas de dos o más polímeros con estructuras químicas diferentes. Las interacciones intermoleculares entre los polímeros se limitan a ser secundarias, con un grado muy bajo de reacciones químicas o incluso la ausencia total de éstas. El propósito de producir blendas es obtener nuevos materiales con propiedades físicas, químicas, mecánicas y térmicas diferentes a las originales sin la necesidad de realizar nuevos desarrollos para la síntesis de un monómero y su polimerización, con procesos más económicos (Agnelli (2000), Runt and Huang (2002), De Paoli (2008), Mushtaq et al. (2016)). De acuerdo con Olatunji and Richard (2016), “la mezcla de polímeros naturales y sintéticos permite la combinación de las propiedades mecánicas de alto rendimiento y la resistencia al agua de los polímeros sintéticos con el bajo costo, biodegradabilidad, multifuncionalidad y biocompatibilidad de los polímeros naturales”.

Otras mezclas de biopolímeros también han sido reportadas, por ejemplo, mezclas entre dos biopolímeros como goma de xantana y goma de semilla de salvia (Razavi et al., 2018), carragenanos con almidón y celulosa (Zia et al., 2017), residuos de cacahuate con almidón y quitosano (Tahir et al., 2017) ; o mezclas con polímeros sintéticos biodegradables, como el acetato de celulosa (Khaparde, 2017), y propionato de celulosa con poli (N-vinil pirrolidona-co-metil metacrilato) (Sugimura et al., 2013).

Las mezclas poliméricas pueden obtenerse por diversos métodos. Los más conocidos y ampliamente utilizados son 1) en solución, cuando los polímeros se disuelven en un mismo disolvente que después de evaporarse, a temperatura ambiente o por aplicación de calor, produce la formación de una película; 2) por la formación de Redes Poliméricas Interpenetrantes (RPI) y Semi-Interpenetrantes (RPSI), cuando uno o los dos compuestos de la mezcla están reticulados y se combinan simultáneamente, sin reacción química, produciendo otro material totalmente reticulado; 3) y por mezclado mecánico, cuando el procesamiento de los materiales se realiza por extrusión, inyección y otros (Barreto Luna et al., 2015).

Las mezclas pueden caracterizarse desde una perspectiva microscópica como homogéneas y heterogéneas, y la termodinámica las clasifica como miscibles e inmiscibles.

Así, cuando los compuestos que conforman el material están íntimamente ligados y la mezcla resultante existe como una sola fase simple, son blendas homogéneas y miscibles. En cambio, las mezclas heterogéneas e inmiscibles son aquellas en donde la mezcla se separa en dos fases distintas, donde cada parte conserva sus componentes individuales (Runt and Huang (2002), Feitosa (2008), De Paoli (2008)).

La miscibilidad entre polímeros puede comprobarse a partir de los siguientes criterios principales: la formación de películas transparentes, la temperatura de transición vítrea y el descenso del punto de fusión para mezclas en las que al menos un polímero es semicristalino. Las mezclas miscibles presentan una sola Tg intermedia entre los valores de cada componente; las mezclas inmiscibles exhiben transiciones térmicas múltiples que corresponden a cada componente del sistema; entretanto, en las parcialmente miscibles, las transiciones serán amplias y/o sus temperaturas estarán más próximas entre sí, desplazándose en dirección a la Tg del otro compuesto puro (Manson and Sperling (1976), Odian (2004)).

Existen diferencias apreciables entre los polímeros miscibles e inmiscibles. Las mezclas miscibles se caracterizan por la transparencia óptica y alta resistencia al impacto, y las mezclas inmiscibles presentan opacidad y fragilidad. Pero estas evidencias no pueden tomarse como parámetros absolutos para definir la compatibilidad entre polímeros porque prevalecen excepciones como las películas ópticamente transparentes formadas por dos polímeros incompatibles o semicompatibles que pueden tener índices de refracción iguales (MacKnight et al., 1978).

Es posible que las mezclas poliméricas no sean miscibles, pero exista adhesión entre los componentes. Entonces, la adhesión, la miscibilidad, las energías interfaciales y las interacciones intermoleculares entre los polímeros están relacionadas termodinámicamente (Paul, 1978). La formación de mezclas miscibles e inmiscibles está relacionada con los principios de química de fases, las funciones termodinámicas y la asociación entre cadenas en la mezcla de polímeros binarios. De acuerdo con Rudin and Choi (2012): “El equilibrio se logra con relativa facilidad en soluciones diluidas y los estudios de tales sistemas forman la base de las teorías modernas de compatibilidad. La aplicación de tales teorías a problemas prácticos implica la suposición de que las mezclas de polímeros requieren la selección de componentes miscibles y que, por lo tanto, la compatibilidad puede explicarse finalmente en términos de estabilidad termodinámica de la mezcla”.

Paul Flory y Maurice Huggins propusieron una teoría que explica la termodinámica en la miscibilidad polímero–disolvente, es decir, el cambio en la entropía cuando las moléculas de cadena larga se mezclan con moléculas pequeñas, y que ha encontrado aplicación con las mezclas binarias de polímeros (Rudin and Choi, 2012).

La energía libre de Gibbs es un parámetro termodinámico experimental útil para probar la miscibilidad de biopolímeros en mezclas (Razavi et al., 2018). Un proceso termodinámico cualquiera es favorable y espontáneo cuando el cambio involucrado en la energía libre del sistema es negativo como se indica en la Ec. 1.1, es decir,

$$\Delta G < 0 \quad \text{Ecuación 1. 1}$$

donde ΔG es la variación de energía libre de Gibbs, la cual está compuesta por los términos expresados en la Ec. 1.2 para el proceso de mezclado,

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Ecuación 1. 2}$$

donde ΔH_m y ΔS_m se refieren a los cambios en la entalpía y entropía de mezclado, y T es la temperatura del sistema.

En particular, la entropía para mezclas entre polímeros está determinada por Ω que es el número de formas en que las moléculas de polímero pueden acomodarse aleatoriamente en una red tridimensional manteniendo constante la energía, suponiendo que el sistema es un modelo reticular o de malla. La Ec. 1.3 relaciona la distribución de moléculas en los distintos niveles de energía con la entropía de mezclado (Atkins and De Paula, 2006). De esta manera, la entropía de mezclado está dada por

$$\Delta S_m = k \ln \Omega \quad \text{Ecuación 1. 3}$$

donde S es la entropía del sistema, $k=1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ es la constante de Boltzman, y Ω es el número de microestados en la malla.

En la Figura 1.12 se muestran algunas posibles disposiciones de las moléculas cuando se encuentran formando parte de alguna mezcla. La entropía de las mezclas decrece de a \rightarrow

b → c, debido a que el número de formas en que las moléculas se ordenan en el espacio disminuye cuando alguna o ambas especies son cadenas largas, como en el caso de las macromoléculas o los polímeros (González G. (1996), Sperling (2006)).

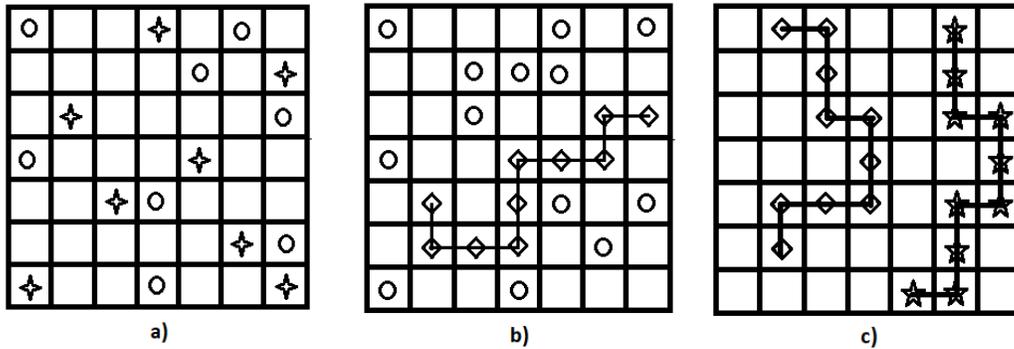


Figura 1. 12 Modelo de red tridimensional: (a) Dos tipos de moléculas pequeñas; (b) un polímero disuelto en un disolvente; (c) una mezcla de dos tipos de moléculas de polímero (adaptada de Sperling (2006)).

Este análisis produce la Ec. 1.4 para la entropía combinatoria ΔS_m ,

$$\Delta S_m = -R(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2) \quad \text{Ecuación 1. 4}$$

donde R, N_1 , N_2 , φ_1 , φ_2 son moles de disolvente, moles del polímero, fracción volumétrica de disolvente y fracción volumétrica de polímero, respectivamente. El polímero consiste en un número x de segmentos (r_2), y cada uno puede desplazar una sola molécula de disolvente de un sitio de red, por tanto, r_2 se define como sigue en la Ec. 1.5

$$r_2 = \frac{M}{\rho V_1^0} \quad \text{Ecuación 1. 5}$$

donde M es el peso molecular del polímero que tiene una densidad ρ , con un volumen molar de disolvente V_1^0 . El número de sitios necesarios para acomodar esta mezcla en la red está dado por

$$(N_1 + N_2 r_2)L$$

donde L es el número de Avogadro, $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

La Ec. 1.4 es similar a la ecuación para el cálculo del cambio de entropía en una solución ideal, excepto porque las fracciones molares son sustituidas por fracciones volumétricas, debido a que la fracción molar de los polímeros en solución es muy baja como consecuencia de su elevada masa molar.

La Ec. 1.6 se aplica para la mezcla entre dos polímeros, donde el número de segmentos (r) en otro componente de la mezcla se calcula

$$r_i = \frac{M_i}{\rho_i V_r} \quad \text{Ecuación 1. 6}$$

donde V_r es un volumen de referencia igual al volumen molar del monómero más pequeño en la mezcla. La fracción volumétrica correspondiente a r_i será calculada por la Ec. 1.7

$$\varphi_i = \frac{N_i r_i}{\sum N_i r_i} \quad \text{Ecuación 1. 7}$$

“La ganancia de entropía por unidad de volumen de mezcla es mucho menor si se mezclan dos polímeros que si uno de los componentes es un disolvente de bajo peso molecular” (Rudin and Choi, 2012).

La teoría de Flory-Huggins introduce un parámetro asimétrico que representa el calor de la mezcla, conocido como parámetro de interacción (Ec. 1.8), que está caracterizado por las interacciones moleculares entre los componentes de la mezcla, ya sea entre pares de segmentos poliméricos, entre un segmento polimérico y un disolvente, o entre moléculas de bajo peso molecular (Moctezuma N., 2008),

$$\chi = \frac{z \Delta w_{12} y}{kT} \quad \text{Ecuación 1. 8}$$

donde z es el número de vecinos más cercanos en la red tridimensional, Δw_{12} es la energía de contacto asociada con la mezcla de polímero y disolvente, y es el resultado de dividir el volumen de una molécula de polímero entre una molécula de disolvente, mientras T es la

temperatura. Con la introducción de χ , la energía libre para soluciones poliméricas se señala en la Ec. 1.9

$$\Delta G_m = kT[(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) + \chi n_1 \phi_2] \quad \text{Ecuación 1.9}$$

El peso molecular de los componentes juega un papel muy importante en la mezcla de polímeros, así 1) las mezclas tendrán menor estabilidad cuanto mayor sea el peso molecular de los componentes; 2) las mezclas de polímeros con altos pesos moleculares son mayoritariamente inmiscibles, a menos que $\chi_{AB} \leq 0$; 3) la solubilidad de los polímeros esta inversamente relacionada con sus tamaños moleculares; 4) las especies de mayor peso molecular generalmente son más difíciles de dispersar (Manson and Sperling, 1976). “Las soluciones poliméricas tienen un comportamiento muy diferente al de las soluciones ideales, básicamente por causa de las fuertes interacciones entre soluto polimérico y disolvente” (Moctezuma N., 2008).

En la mayoría de los casos, la miscibilidad entre dos polímeros se debe fundamentalmente a la existencia de interacciones intermoleculares específicas entre ellos. Las fuerzas de interacción entre las cadenas de polímeros que contribuyen a la entalpía de la mezcla y, por lo tanto, al valor del parámetro χ de Flory-Huggins, son generalmente de corto alcance (Luengo R. (1993), Halley and George (2009)).

Las fuerzas intermoleculares, también llamadas ligaciones moleculares secundarias, son interacciones no ligadas que se manifiestan entre las moléculas; son menores respecto a las fuerzas intramoleculares; aumentan con la presencia de grupos polares y disminuyen con la distancia entre moléculas. Estas pueden ser: 1) *fuerzas de dispersión o fuerzas de London*. Son interacciones muy débiles producidas por cambios temporales en la densidad electrónica de una molécula. 2) *interacciones dipolo-dipolo*. Son las fuerzas de atracción entre los dipolos de moléculas polares. Pueden ser permanentes o inducidas. 3) *interacción ion-dipolo*. Son interacciones que se desarrollan entre un ion y una molécula polar. 4) *puentes de hidrógeno*. Estas interacciones se producen cuando un átomo de hidrógeno, ligado a un oxígeno (O), nitrógeno (N) o flúor (F) se ve electrostáticamente atraído por un par de electrones no ligantes de otro átomo de O, N, o F (Olabisi et al. (1979), Halley and George (2009), Canevarolo Jr. (2013)).

En un sentido global, la miscibilidad entre polímeros no existe y se restringe a un rango de variables independientes como composición, temperatura, presión, conformación y configuración molecular, peso molecular, etc., es decir, la inmiscibilidad domina la tecnología de las mezclas de polímeros, volviendo necesaria la compatibilización a través de un producto plastificante o entrecruzante que mejore las propiedades de la mezcla y su estabilidad temporal (Aji and Utracki, 1996, Imre and Pukánszky (2013)).

1.4 Polímeros híbridos o entrecruzados

Los polímeros híbridos, entrecruzados o reticulados, son materiales que se producen por la reacción entre un agente de entrecruzamiento bifuncional y un polímero en solución, formando una red que une las cadenas poliméricas a través de grupos funcionales disponibles para el entrecruzamiento (Mark and Kroschwitz (2003), Sperling (2006)). De acuerdo con Zhang et al. (2016) el método de reticulación consiste en la formación de una red molecular tridimensional entre el agente de reticulación y la matriz polimérica para originar un cambio en el rendimiento de un producto reticulado. El entrecruzamiento sucede porque algunos grupos funcionales como carboxilos, hidroxilos, sulfatos, fosfatos, aldehídos, cetonas y otros grupos cargados generan sitios aniónicos que son capaces de enlazarse con otros grupos adyacentes en dos lados o más.

La reticulación de los biopolímeros puede conseguirse a través de reacciones químicas para producir enlaces covalentes permanentes empleando diferentes agentes de reticulación tales como diisocianatos, glutaraldehído, etc. (Kenari et al., 2012), poniendo en evidencia nuevas propiedades de los materiales, algunas de cuales son ampliamente conocidas como la adsorción e hidratación debidas a la alteración del área superficial y las propiedades químicas superficiales del biopolímero (Udoetok et al., 2016). También se requiere un cierto nivel de entrecruzamiento para evitar la disolución de las cadenas poliméricas hidrófilas (Sabatier, 2005). Así, constituyen una alternativa para la producción de nuevos materiales multifuncionales, con un rango muy amplio de aplicaciones. Entre los materiales híbridos más conocidos se encuentran los silicatos orgánicamente modificados (Beleze and Zarbin, 2001).

1.4.1 Persulfatos

Los peróxidos inorgánicos son usados generalmente como iniciadores en reacciones de polimerización y óxido-reducción (redox) en medios acuosos. Los ejemplos más comunes de estas especies químicas son: peróxido de hidrógeno (Figura 1.13a), peroxidisulfato (Figura 1.13b) y peroxidifosfato (Figura 1.13c).

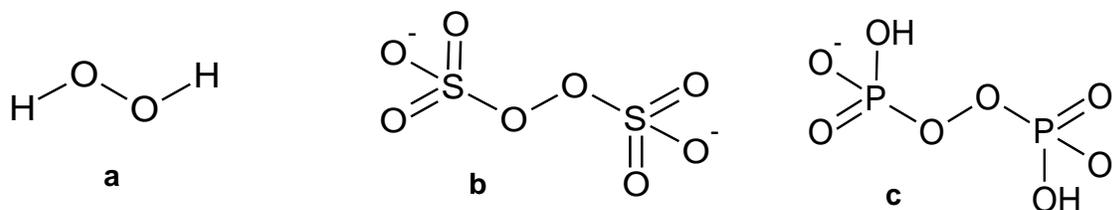


Figura 1. 13 Ejemplos de peróxidos inorgánicos

El peroxidisulfato de potasio (K₂S₂O₈) es estable en condiciones normales de presión y temperatura; tiene una solubilidad de 5.3 g en 100 g de agua a 20 °C. Es utilizado para promover las reacciones de polimerización a gran escala, como la copolimerización de butadieno-estireno para obtener el caucho sintético. La reacción térmica en medio acuoso del ion peroxidisulfato da como resultado la ruptura homolítica del enlace entre oxígenos (O-O) y la consecuente formación de dos aniones radicales sulfato (mecanismo unimolecular, Fig. 14).

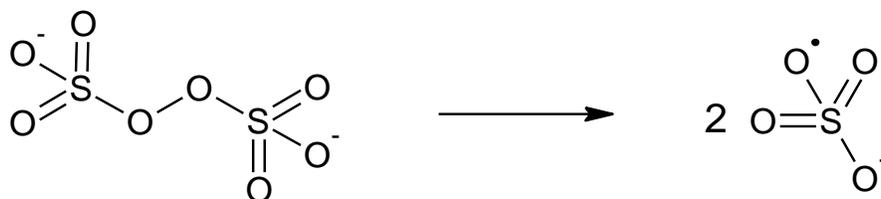


Figura 1. 14 Mecanismo unimolecular de la obtención del ion persulfato

1.5 Caracterización de polímeros

La caracterización de los polímeros es la determinación de sus propiedades estructurales, físicas, químicas y mecánicas a través de métodos y técnicas de análisis específicas, según las características del material que se deseen conocer. Las técnicas y los métodos instrumentales de análisis conocidos son complementarios y no absolutos, es decir, es precisa la aplicación de más de una técnica para soportar la validez de los resultados. Entre las técnicas de caracterización de polímeros más conocidas se encuentran las espectroscópicas, cromatográficas, microscópicas, térmicas, mecánicas y eléctricas (Canevarolo Jr., 2004).

La **cromatografía de permeación en gel** (GPC; del inglés *Gas Permeation Chromatography*) es una técnica analítica que permite la separación de las moléculas en función de su tamaño en solución. La solución de polímero a ser analizada es bombeada a través de una columna rellena con geles orgánicos porosos, que permiten que las cadenas poliméricas entren en ellos. Las cadenas son separadas en función de su peso molecular en disolución. Las de mayor tamaño son excluidas al inicio del proceso de separación, mientras que las más pequeñas son eluidas al final. Esta técnica permite determinar la masa molar media en peso, la masa molar media numérica y la polidispersividad de los polímeros.

Las técnicas espectroscópicas consisten en la medición e interpretación de los fenómenos de absorción, dispersión y emisión que tienen su origen en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Estos fenómenos están asociados a los cambios en los estados de energía de las sustancias estudiadas. Se utilizan para identificar la estructura química de los materiales a partir de los grupos funcionales presentes. La espectroscopía incluye: espectroscopía en el ultravioleta (UV), espectroscopía en el infrarrojo (IR), espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), espectrometría de masas (EM), dispersión óptica rotatoria (DOR) y la resonancia de espín electrónico (RSE) (Wingrove and Caret, 1984).

La **espectroscopía IR** es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia en la región específica de 12800 a 10 cm^{-1} , pero las aplicaciones e instrumentos se han restringido a la región del IR medio comprendida entre 4000 - 400 cm^{-1} (Skoog et al., 2008). Es la única técnica que permite determinar directamente un grupo funcional y los

espectros generados son únicos para un compuesto dado. El análisis vibracional de polímeros proporciona información sobre la composición química, la estructura configuracional y conformacional del polímero. Esta técnica mide las diferencias de la energía electromagnética absorbida en los estados vibracionales de estiramiento y flexión, dichos movimientos vibratorios pueden ilustrarse mediante un sistema de bolas y resortes como se muestra en la Figura 1.15 (Wingrove and Caret, 1984).

En los espectros de infrarrojo se deben poder identificar bandas de absorción características y específicas de varios grupos funcionales. El análisis cualitativo de una muestra desconocida puede realizarse a partir de la posición e intensidad de los picos de absorción presentes en el espectro, comparándolos con tablas que contienen información sobre frecuencias de absorción IR de grupos funcionales conocidos (Wingrove and Caret (1984), Canevarolo Jr. (2013)).

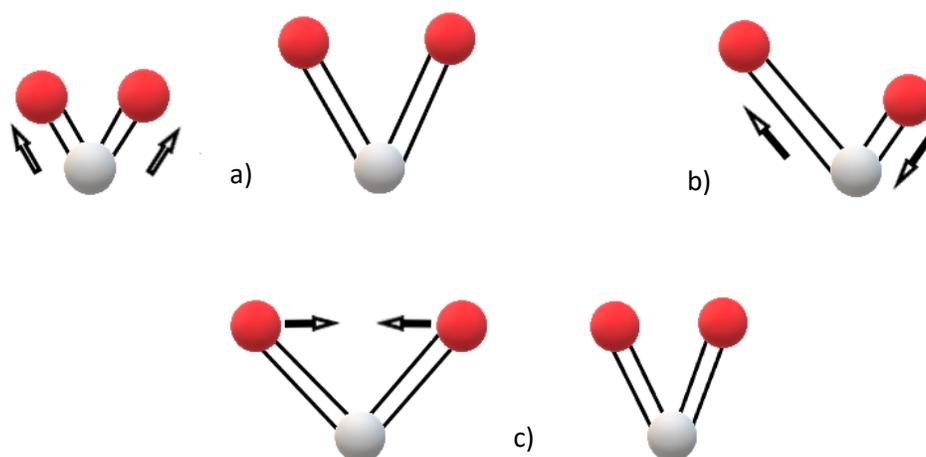


Figura 1. 15 Movimientos vibratorios a) estiramiento simétrico, b) estiramiento asimétrico y c) flexión simétrica en el plano (adaptada de Wingrove and Caret (1984))

El análisis térmico (TA) es un conjunto de técnicas que investigan el cambio en alguna propiedad o fenómeno de una muestra en función de la temperatura, cuando esa muestra es sometida a una alteración de temperaturas controladas en condiciones específicas (Hatakeyama and Quinn (1999), Brown (2001), Canevarolo Jr. (2004)). De acuerdo con los objetivos del estudio, el TA puede aplicarse para determinar la descomposición y la estabilidad térmica de los materiales, las temperaturas de transición vítrea, fusión y cristalización, parámetros termodinámicos como la capacidad calorífica y la entalpía, y las

propiedades mecánicas de los materiales respecto a la temperatura. Las técnicas relacionadas con el análisis térmico pueden clasificarse si dependen de las variaciones de energía (DSC, DTA), masa (TGA/DTG) y dimensiones (TD, TMA, DMA), y aquellas que dependen de los gases liberados (EGD, EGA) (Canevarolo Jr., 2004).

La **termogravimetría o análisis termogravimétrico (TGA)** es la rama del análisis térmico que estudia los cambios de masa de una muestra debidos a procesos fisicoquímicos asociados a la temperatura, en un tiempo determinado, bajo condiciones atmosféricas controladas (Hatakeyama and Quinn (1999), Olatunji and Richard (2016)). TGA también es utilizada para establecer las temperaturas a las cuales ocurre la pérdida o ganancia de masa (Hammer).

La aplicación de esta técnica está limitada a los eventos térmicos que provocan un cambio de masa en la muestra como oxidación, sublimación, desorción, absorción, adsorción, vaporización, expansión, descomposición, temperatura de transición vítrea, fusión, entre otras (Canevarolo Jr., 2004). Es importante conocer las condiciones de procesamiento y estabilidad térmica de cualquier material para evitar problemas como la degradación de los polímeros, la oxidación de los metales o la explosión de algunos materiales (Brown, 2001). La aplicación de TGA a los materiales poliméricos puede ser muy variada, desde la evaluación de la influencia del efecto de aditivos retardantes de flama sobre la estabilidad térmica, estudios de cinética de degradación, análisis de la composición de blendas y copolímeros, determinación de humedad, compuestos volátiles, combustión de negro de humo, grado de curado de pinturas donde ocurren reacciones de policondensación (Canevarolo Jr., 2004).

La **calorimetría de barrido diferencial (DSC)** es una técnica que mide el flujo de calor de las muestras en función de la temperatura o el tiempo (Hammer). La propiedad física medida es la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia inerte cuando ambos son sometidos a una programación controlada de calentamiento, dicha diferencia es proporcional al cambio en el flujo de calor (entrada de energía por unidad de tiempo) (Hatakeyama and Quinn, 1999). La muestra y la referencia son colocadas en cápsulas, generalmente de aluminio, oro o grafito, sobre un disco termoeléctrico y calentadas por una única fuente de calor. Cuando los materiales son calentados, ocurren transformaciones físicas o químicas que desprenden o absorben energía, dichos cambios

son conocidos como procesos exotérmicos y endotérmicos, respectivamente (Canevarolo Jr., 2004).

Las aplicaciones de DSC son generalmente para conocer las temperaturas y cambios de entalpía para los eventos térmicos que ocurren en los polímeros, detectar transiciones de fase como transición vítrea, fusión, cristalización, estudiar la degradación u oxidación de los polímeros, y conocer los constituyentes de los plásticos reciclados para su posible reutilización (Brown, 2001).

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1 Materiales y métodos

2.1.1 Materiales

Nopales de la especie *Opuntia ficus indica* fueron cosechados en época de sequía en el mes de octubre de 2017 en un predio localizado en el distrito de Barão Geraldo, Campinas, Brasil. Los polímeros sintéticos, PVA (99 + % hidrolizado; PM 124,000-186,000) y PVP (PM 40,000), y el peroxidisulfato de potasio (PSP), fueron suministrados por Sigma-Aldrich. El azul de metileno fue obtenido con un proveedor local como un polvo verde oscuro con una pureza de 96 a 100 % en base seca.

2.1.2 Obtención del mucílago seco

Los cladodios (Fig. 2.1a) fueron limpiados eliminando las espinas manualmente con un cuchillo y lavándolos con agua corriente; una vez secos, se pesaron en una balanza electrónica modelo AS 5000C (Marconi) y se cortaron en trozos pequeños (~1 cm³) (Fig. 2.1b) para mejorar la posterior extracción acuosa.

La extracción del mucílago se realizó con base en la metodología de Sepúlveda et al. (2007) con las siguientes modificaciones: los cladodios cortados fueron colocados en agua potable en una relación 1:1 (w/v) (Fig. 2.1c), con calentamiento a 70 °C durante 1 h (Fig. 2.1d). El líquido se filtró con malla No. 100 (150 µm, .0059 in) y No. 200 (75 µm, 0.0029 in) (Fig. 2.1e), y después fue centrifugado en un equipo Hettich Zentrifugen modelo Rotina 380, durante 20 min a una velocidad de 9000 rpm, con la finalidad de eliminar partículas de gran tamaño suspendidas en la solución. Esta solución fue colocada en un embudo y agregada lentamente en etanol (99.5°) con agitación magnética constante para eliminar los compuestos de bajo peso molecular solubles en el alcohol (Fig. 2.1f). Posteriormente, se obtuvo un precipitado blanco que fue lavado nuevamente con EtOH (2 veces x 500 mL) y separado del sobrenadante, primero por decantación, y después por centrifugación a las condiciones antes mencionadas. El precipitado húmedo (Fig. 2.1g) fue secado en estufa a vacío (marca Quimis modelo Q819V2) a 45 °C durante 48 h a una presión de 0,1 mPa. Por

último, el material seco fue triturado en un mortero de vidrio hasta la obtención de un polvo (MNE) (Fig. 2.1h).



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 2. 1 Extracción, precipitación y secado de MN; a) nopales recolectados, b) trozos de nopales de 1 cm³, c) nopales antes de la extracción acuosa, d) nopales después de la extracción acuosa, e) filtración de mucílago extraído, f) precipitación del mucílago en etanol, g) mucílago precipitado h) mucílago precipitado y seco

2.1.3 Preparación de soluciones acuosas

Se prepararon soluciones acuosas al 10% en peso de MN, PVA y PVP. Se pesaron 10 g de MN que fueron disueltos en 100 g de agua destilada, agitando constantemente para acelerar la disolución y obtener mezclas totalmente homogéneas. Para el PVP se aplicó el mismo procedimiento anteriormente descrito. El PVA se disolvió en agua destilada a una temperatura de 90 °C con agitación hasta su total disolución.

2.1.4 Preparación de mezclas poliméricas

Las mezclas poliméricas fueron preparadas en solución, manteniéndose siempre en agitación. Las películas formadas fueron preparadas por el método en solución y evaporación del disolvente, método de procesamiento comúnmente utilizado para formar películas de polímeros (Olatunji and Richard, 2016).

El MN se mezcló con PVA, y por separado con PVP, de acuerdo con las relaciones indicadas en la Tabla 2.1. Las mezclas poliméricas fueron colocadas en virutas de plástico con forma circular (D= 7 mm, espesor= 2 mm) y secadas a 50 °C en estufa a vacío (Quimis-Q819V2) hasta eliminar la mayor parte de la humedad contenida.

Tabla 2. 1 Materiales puros y mezclas poliméricas

#	Descripción de la muestra	Abreviación
1	100 % MN	MN
2	100 % PVA	PVA
3	100 % PVP	PVP
4	75 % MN – 25 % PVA	75MN–25PVA
5	50 % MN – 50 % PVA	50MN–50PVA
6	25 % MN – 75 % PVA	25MN–75PVA
7	75 % MN – 25 % PVP	75MN–25PVP
8	50 % MN – 50 % PVP	50MN–50PVP
9	25 % MN – 75 % PVP	25MN–75PVP

2.1.5 Preparación de híbridos poliméricos

Se prepararon mezclas de MN-PVA-PSP y MN-PVP-PSP con las mismas concentraciones que para las mezclas poliméricas (Tabla 2.2). El PSP fue añadido como reticulante iónico en la red del polímero, en un 10 % w/w_{MN+PVA}.

Las muestras que contenían PSP fueron introducidas a una estufa con circulación y renovación de Ar (Tecnal TE-394/1) a 70 °C durante 1 h para asegurar la reacción con el PSP; después fueron secadas a 50 °C en estufa a vacío hasta eliminar el agua. Las películas formadas fueron inmersas en agua destilada para retirar el PSP en exceso, y después se procedió al secado nuevamente por estufa al vacío como se describió previamente.

Tabla 2. 2 Híbridos poliméricos

#	Descripción de la muestra	Abreviación
10	100 % MN – PSP	MN-PSP
11	100 % PVA – PSP	PVA-PSP
12	100 % PVP – PSP	PVP-PSP
13	75 % MN – 25 % PVA – PSP	75MN-25PVA-PSP
14	50 % MN – 50 % PVA – PSP	50MN-50PVA-PSP
15	25 % MN – 75 % PVA – PSP	25MN-75PVA-PSP
16	75 % MN – 25 % PVP – PSP	75MN-25PVP-PSP
17	50 % MN – 50 % PVP – PSP	50MN-50PVP-PSP
18	25 % MN – 75 % PVP – PSP	25MN-75PVP-PSP

2.2 Caracterización del mucílago de nopal, mezclas e híbridos poliméricos

La caracterización del MN, los homopolímeros, las mezclas y los híbridos poliméricos se realizó para obtener información sobre las características, miscibilidad y comportamiento térmico de los materiales. Así, las técnicas fundamentales en el análisis de las mezclas fueron FTIR, DSC y TGA, mientras que las pruebas de hinchamiento y biosorción se usaron para determinar la capacidad de las mezclas para aplicarse como medios de remoción de colorantes en aguas residuales. Los materiales fueron secados previamente debido a que su alta higroscopicidad puede causar interferencias en los resultados. El secado se realizó en estufa a vacío Quimis Q819V2 mostrada en la Figura 2.2, con temperatura de 50 °C durante 5 días. Al finalizar el secado, las muestras fueron dispuestas en desecador para evitar, en la medida de lo posible, el contacto con la humedad del ambiente.



Figura 2. 2 Estufa de vacío marca Quimis modelo Q819V2, utilizada para el secado de las muestras

2.2.1 Rendimiento de extracción

El rendimiento de extracción del mucílago, después de haber sido precipitado con etanol, se calculó con la Ecuación 1.10

$$RE = \frac{m_{MN}}{m_{nopales}} \times 100 \quad \text{Ecuación 1. 60}$$

donde, RE es el rendimiento de extracción expresado como porcentaje de mucílago (%), m_{MN} es la masa del mucílago de nopal purificado y $m_{nopales}$ es la masa total de los nopales limpios.

2.2.2 Cromatografía de Permeación en Gel

La masa molecular del MN fue determinada por cromatografía de permeación en gel (GPC), en un sistema Viscotek equipado con un módulo GPCmáx VE 2001 y un detector de índice de refracción modelo VE3580, como se presenta en la Figura 2.3. El MN antes de ser introducido en el cromatógrafo se solubilizó en tetrahidrofurano (THF) a una concentración de 5 mg/mL, y se calentó a 40 °C durante 2 h en un frasco cerrado para mejorar la solubilidad del biopolímero en el disolvente. Después, se pasó a través de filtros de politetrafluoretileno (PTFE) de 0.45 μm . Se utilizaron tres columnas Shodex KF-806M unidas en serie y calentadas a 40 °C. La elución de las muestras se realizó en una mezcla de disolventes THF/BHT (10 mmol/L) con un flujo de 1 mL/min. Se utilizaron patrones de poliestireno en el rango de masa molar comprendido entre 1.1 kDa y 3.8 MDa como estándar para la calibración del instrumento.



Figura 2. 3 Equipo GPC Viscotek

2.2.3 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR)

El MNE y las películas obtenidas se analizaron en un espectrofotómetro Agilent modelo Cary 630, por el método ATR. Los análisis se realizaron en el rango de 4,000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 barridos por muestra.

2.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los ensayos térmicos por TGA de las mezclas e híbridos poliméricos se realizaron en un equipo TA Instruments® 2950, en una atmósfera inerte de Ar en un flujo de 50 cm^3/min , a una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en un rango de temperaturas de 25 a 600 $^{\circ}\text{C}$, y 10 mg de muestra.

2.2.5 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

Los análisis térmicos por DSC de las mezclas poliméricas fueron realizados en un equipo TA Instruments® modelo 2910 MDSC (Figura 2.4). Las muestras (≈ 10 mg) fueron colocadas en cápsulas de aluminio, analizadas bajo atmósfera inerte de Ar con un flujo de 50 mL/min, a una velocidad de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se hizo un primer calentamiento de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 280 $^{\circ}\text{C}$, después un enfriamiento de 280 $^{\circ}\text{C}$ a -50 $^{\circ}\text{C}$, y para finalizar, un segundo calentamiento de -50 $^{\circ}\text{C}$ a 280 $^{\circ}\text{C}$.



Figura 2. 4 Calorímetro Diferencial de Barrido TA Instruments® 2910 MDSC

2.2.6 Grado de hinchamiento

El grado de hinchamiento de las mezclas poliméricas fue determinado por inmersión de los materiales secos en soluciones buffer con pH de 4, 7 y 10, a dos temperaturas (25 °C y 40 °C). Las películas fueron retiradas de la solución después de 3, 6, 9, 12 y 24 h, el exceso de líquido en la superficie de las muestras fue retirado con papel absorbente y pesados en una balanza analítica Mettler Toledo (MS204S/A01). Los ensayos fueron realizados por triplicado y los resultados fueron promediados. El contenido de agua en los materiales, expresado en porcentaje, puede ser calculado con la Ecuación 1.11 (Lebrun et al. (2005), Hou et al. (2006)):

$$\% H = \left(\frac{W_H - W_S}{W_S} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 1. 11}$$

donde % H , W_H y W_S denotan el porcentaje de hinchamiento, el peso de la muestra húmeda y el peso de la muestra seca, respectivamente.

El diámetro de las películas fue medido por triplicado antes del hinchamiento y después de 24 h de inmersión, con un vernier analógico marca Truper, con tolerancia de 0.002" y 0.05 mm. Las medidas se realizaron en diferentes posiciones de la muestra; la marca negra dentro de la circunferencia de la Figura 2.5, indica el punto de referencia.

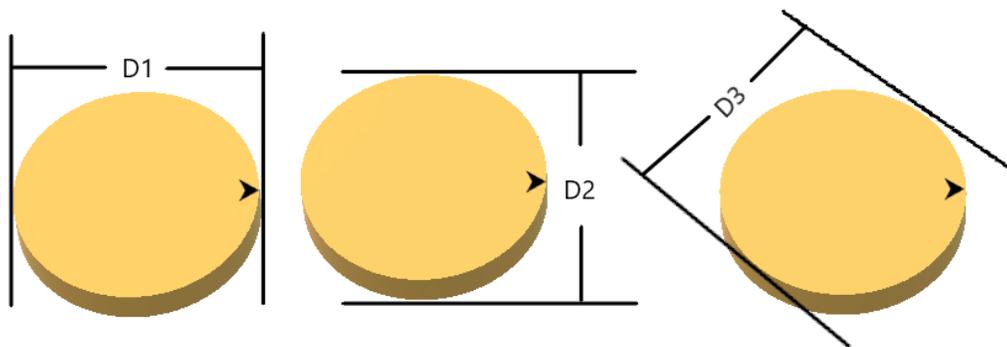


Figura 2. 5 Medida del diámetro de las películas de MN-PVA

2.2.7 Pruebas de biosorción

El azul de metileno, grado analítico, utilizado en las pruebas de biosorción fue obtenido con un proveedor local. Su estructura química se muestra en la Figura 2.6. La solución madre de azul de metileno fue preparada pesando 50 mg de colorante en una balanza electrónica VELAB VE-204 que después fueron disueltos en agua destilada hasta un volumen de 1 L, con una concentración final de 50 mg/L.

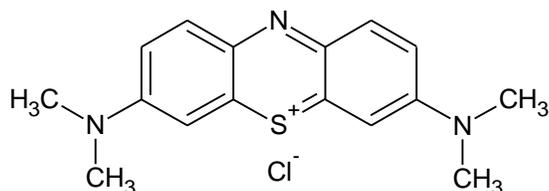


Figura 2. 6 Molécula del colorante azul de metileno

La longitud de onda de máxima absorbancia del AM fue obtenida por UV-VIS en un barrido de 400 a 700 nm, en un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800. Se prepararon soluciones estándar a partir de la solución madre tomando diferentes volúmenes, 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20 y 10 μL . Cada solución se diluyó en agua destilada a un volumen final de 3500 μL para construir la curva de calibración. La concentración real de cada dilución puede ser calculada utilizando la Ecuación 1.12

$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1}$$

Ecuación 1. 12

donde, C_1 es la concentración inicial de la dilución, V_1 es el volumen usado de la solución madre después de t (h), V_2 es el volumen final de la solución, y C_2 es la concentración de la solución diluida.

Para construir la curva de calibración se tomaron las medidas espectrofotométricas de absorbancia para las soluciones estándar del colorante, conociendo sus concentraciones, a la $\lambda_{\text{máx}}$ experimental del AM. El procedimiento completo se hizo por triplicado (Skoog et al., 2008).

Las pruebas de biosorción fueron realizadas a temperatura ambiente colocando las mezclas de 25MN-75PVA y 50MN-50PVA obtenidas después del proceso de hinchamiento y secado, dentro de volúmenes de 20 mL de solución AM 50 mg/L con agitación magnética constante durante 24 h. Se tomaron alícuotas de 100 μ L de la solución que se diluyeron a un volumen total de 3500 μ L, cada hora durante las primeras 6 horas, después a las 12 h y por último a las 24 h, para observar si ocurría algún cambio respecto a la concentración inicial del colorante por efecto de los materiales en el proceso de biosorción. Las concentraciones de colorante se determinaron a partir de la absorbancia obtenida con el método de la curva de calibración, en un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 (Barka et al., 2013b).

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MUCÍLAGO DE NOPAL (MN)

3.1.1 Rendimiento de extracción

En la literatura se encuentran reportadas distintas técnicas para la extracción del mucílago de OFI (Nharingo and Moyo (2016), Bayar et al. (2017)) debido a las diferencias entre las partes del nopal que son utilizadas en la investigación, su edad y las variaciones respecto al lugar de origen (Sáenz, 2006), sin embargo, con base en los resultados obtenidos por León-Martínez (2010) se eligió el método de extracción acuosa debido a que el grado de viscosidad del mucílago en solución es bajo, lo que permite un manejo más simple del material.

Después del proceso de extracción fue necesario precipitar el mucílago con EtOH. El polvo obtenido fue de color blanco debido a que parte de la clorofila, compuesto causante de la coloración verde en las plantas, se disuelve en el alcohol (Sepúlveda et al., 2007). El rendimiento de extracción del mucílago en polvo fue de 0.21 ± 0.04 % $w_{MN}/w_{nopales}$. Otros trabajos reportan rendimientos de extracción del 0.15 % (Quinzio et al., 2017), de 0.5 a 0.6% (Rodríguez et al., 2011), entre 1.56 y 1.33 % (Sepúlveda et al., 2007), de 0.07 % (Cárdenas et al., 1997) todos utilizando cladodios enteros y frescos de la especie OFI. Las diferencias se deben principalmente a la metodología de extracción, a los disolventes para la precipitación, al tiempo de extracción y a la naturaleza del cultivo. Los valores tan bajos en el rendimiento de extracción se deben al alto contenido de agua y fibra que poseen los cladodios frescos. Es importante mencionar que se obtienen mayores rendimientos cuando la recolección de los nopales se hace en época seca en comparación con la época de lluvias. Esto se observó en actividades preliminares de este trabajo, consiguiendo rendimientos de 1.18-1.59 % (w/w) en estación seca y 0.82-0.84 % en estación lluviosa, cuando los polvos fueron obtenidos por el método de secado por aspersion. Quinzio et al. (2017) llegaron a la misma conclusión cuando obtuvieron los valores de rendimiento de 0.19 % y 0.13 % (w/w), en época seca y época de lluvias, respectivamente.

3.1.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Una vez obtenidos los polvos de mucílago de OFI, fueron caracterizados por cromatografía de permeación en gel (GPC). Los resultados generados por el software OmniSec para la masa molar media en peso (\overline{M}_w), la masa molar media numérica (\overline{M}_n) y la polidispersidad ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3. 1 Masas molares de MNE

Muestra	Volumen Retenido (mL)	\overline{M}_n (Da)	\overline{M}_w (Da)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
MNE	32.87	1561	1589	1.02
	33.49	777	828	1.07
	34.25	326	347	1.06

El cromatograma de MN extraído con EtOH (MNE) y secado en vacío se presenta en la Figura 3.1: presenta tres picos parcialmente sobrepuestos en el intervalo de volumen de retención de 30 a 35 mL, que indica que el mucílago de nopal es heterogéneo, es decir, está constituido por cadenas poliméricas con masas molares distintas. La señal que se genera a volúmenes de retención mayores a 35 mL, podrían ser atribuidos a la formación de grandes agregados moleculares que no pueden disociarse durante la permeación en gel y son, por tanto, imposibles de detectar por refractometría diferencial (Cárdenas et al., 1997). Los pesos moleculares obtenidos son representativos para el mucílago de nopal debido a que la muestra no fue completamente soluble en THF, DMF y CHCl_3 para los análisis por GPC.

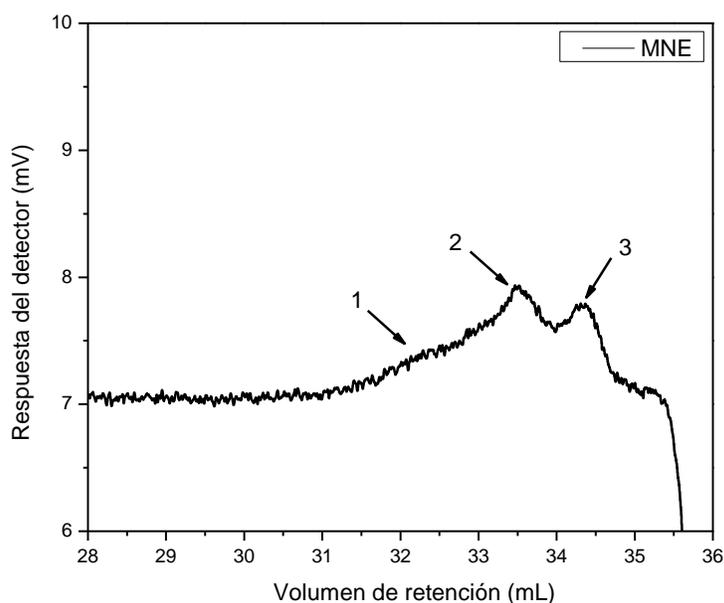


Figura 3. 1 Cromatograma (GPC) para MNE

3.1.3 Espectroscopía en el Infrarrojo (FTIR)

El análisis por FTIR es una de las técnicas instrumentales más utilizadas para analizar la estructura de los compuestos y determinar los principales grupos funcionales. El espectro IR del mucílago de nopal extraído y seco, en la región de 4000 a 400 cm^{-1} se muestra en la Figura 3.2 y fue obtenido para conocer los grupos funcionales presentes en el MNE. En el rango entre 3500 y 2500 cm^{-1} aparece una banda ancha que puede atribuirse a las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H, C-H y $-\text{CH}_2-$ (León-Martínez et al. (2014), Barka et al. (2013a)). La señal cercana a 1600 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento asimétrico de grupos carboxílicos COO^- (Cárdenas et al. (2008), León-Martínez et al. (2014)). El pico en 1400 cm^{-1} podría ser asignado a las vibraciones de grupos funcionales de aminas y amidas, correspondientes a las deformaciones de N-H y C-H (Contreras-Padilla et al. (2016), Hernández Carrillo et al. (2017)), a deformaciones de O-H y estiramientos de C-O (Pelaez-Cid et al., 2013), también pueden referirse a la presencia de grupos carboxílicos libres (Bayar et al. (2016), Lefsih et al., 2016). Las señales entre 1300 y 800 cm^{-1} son características de las vibraciones de estiramiento C-O-C de los

polisacáridos, con aportaciones de grupos de C–O–H y C–C–H; la banda en 1254 cm^{-1} indica la presencia de vibraciones de estiramiento de grupos acetilo presentes en cetonas, aldehídos, ésteres o ácidos carboxílicos (Barka et al. (2013b), Bayar et al. (2016)); 885 y 842 cm^{-1} indican la configuración α de los enlaces glucosídicos (León-Martínez et al. (2014), Bayar et al. (2016), Contreras-Padilla et al. (2016)).

La banda en 1079 cm^{-1} sugiere la presencia de anillos piranósicos relacionados con grupos monosacáridos (Han et al., 2016); puede también atribuirse a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C–O (Pereira Souza et al. (2014), López-García et al. (2017)). Por último, las señales por debajo de 800 cm^{-1} pueden interpretarse como bioligandos que contienen nitrógeno (Barka et al., 2013b). El espectro IR del MN muestra la naturaleza de los grupos funcionales encontrados, como hidroxilos, carboxilos, carbonilos y fosfatos, todos presentes en los compuestos principales reportados para el MN. Los modos de vibración y las principales señales mostradas en FTIR, se resumen en la Tabla 3.2.

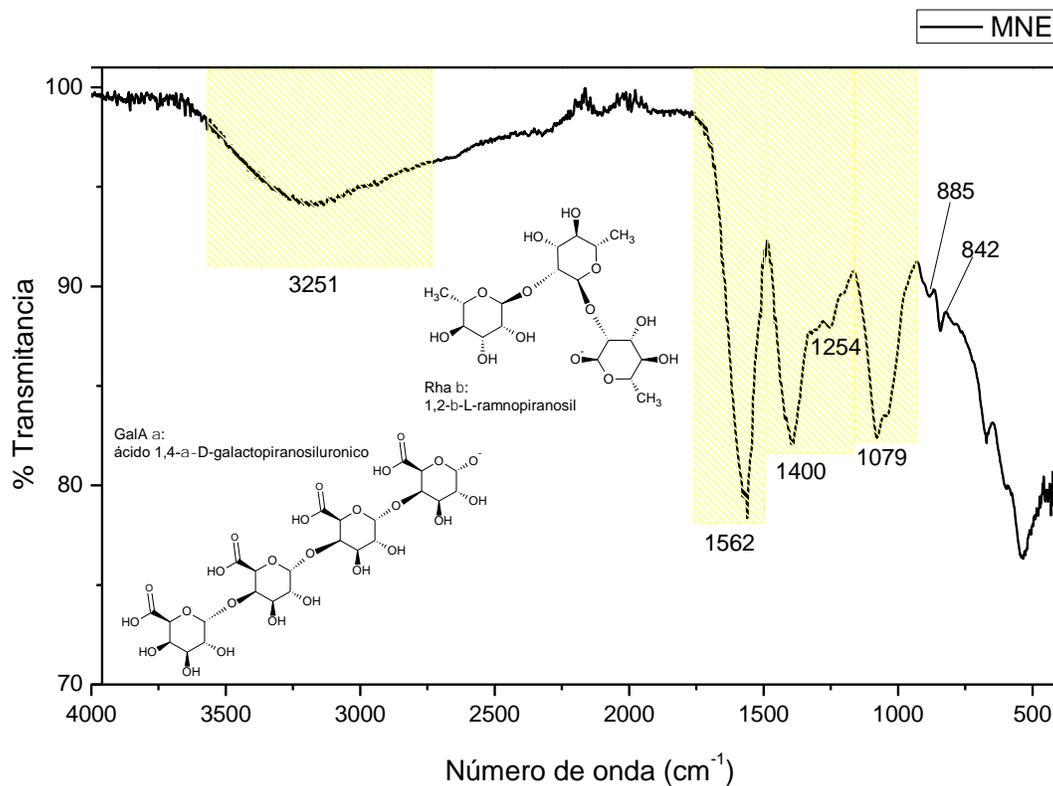


Figura 3. 2 Espectro FTIR de MNE

Tabla 3. 2 Modos de vibración y bandas de frecuencias del MNE

Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibración	Enlace
3500-2500	v	O-H, C-H, CH ₂
1562	v	COO ⁻
1400	δ	C-H, O-H
	v	C-O
1254	v	C-O-C, C-O-H, C-C-H

v: estiramiento δ: flexión

3.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA/DTG)

El análisis termogravimétrico (TGA) y sus derivadas (DTG) se usan para caracterizar los cambios provocados en la masa de los materiales en función de la temperatura a la que son sometidos. Estos cambios indican procesos de descomposición, deshidratación, oxidación, entre otros (Canevarolo Jr., 2004). La Figura 3.3 muestra el termograma del MN en el cual es posible observar que la pérdida de peso ocurre en varias etapas, probablemente porque al ser un producto natural contiene compuestos con diferentes pesos moleculares, hecho que se pudo observar por GPC.

El primer evento comienza alrededor de 50 °C y termina en 100 °C, el cual está asociado a la pérdida de humedad y compuestos volátiles (Manals-Cutiño et al. (2011), Hernández Carrillo et al. (2017)). Después se observa otra pérdida entre 100 °C y 200 °C que puede atribuirse al agua presente en los polisacáridos que se libera a temperaturas superiores a 100 °C (Orozco Magdaleno (1999), Cartaya et al. (2017)). En el trabajo de Madera-Santana et al. (2018), la especie *Opuntia spinulifera* presenta esta pérdida de agua alrededor de 138 °C. Se presentan señales continuas entre 200 °C y 370 °C que suelen asociarse con una descomposición multietapa con productos intermedios no estables. La primera pérdida de masa corresponde al 11 %, las otras dos son equivalentes al 8 y 5 %. En este rango de temperaturas se produce la descomposición termoquímica de los polisacáridos por eventos como descarboxilación, degradación y desintegración de las cadenas de los polisacáridos,

con fracciones menores del polímero, ácidos, maltosa, glucosa, etc. (Walter (1998), Han et al. (2016), Cartaya et al. (2017)).

La pérdida del 15 % es mayoritaria durante el calentamiento, se produce por encima de los 350 °C y finaliza en 554 °C, y puede deberse a la pirólisis de los polisacáridos, acompañada por la descomposición de compuestos en fase de vapor como lactonas y fenoles (Walter, 1998), y la descomposición de compuestos inorgánicos presentes en el mucílago (López-García et al. (2017), Madera-Santana et al. (2018)).

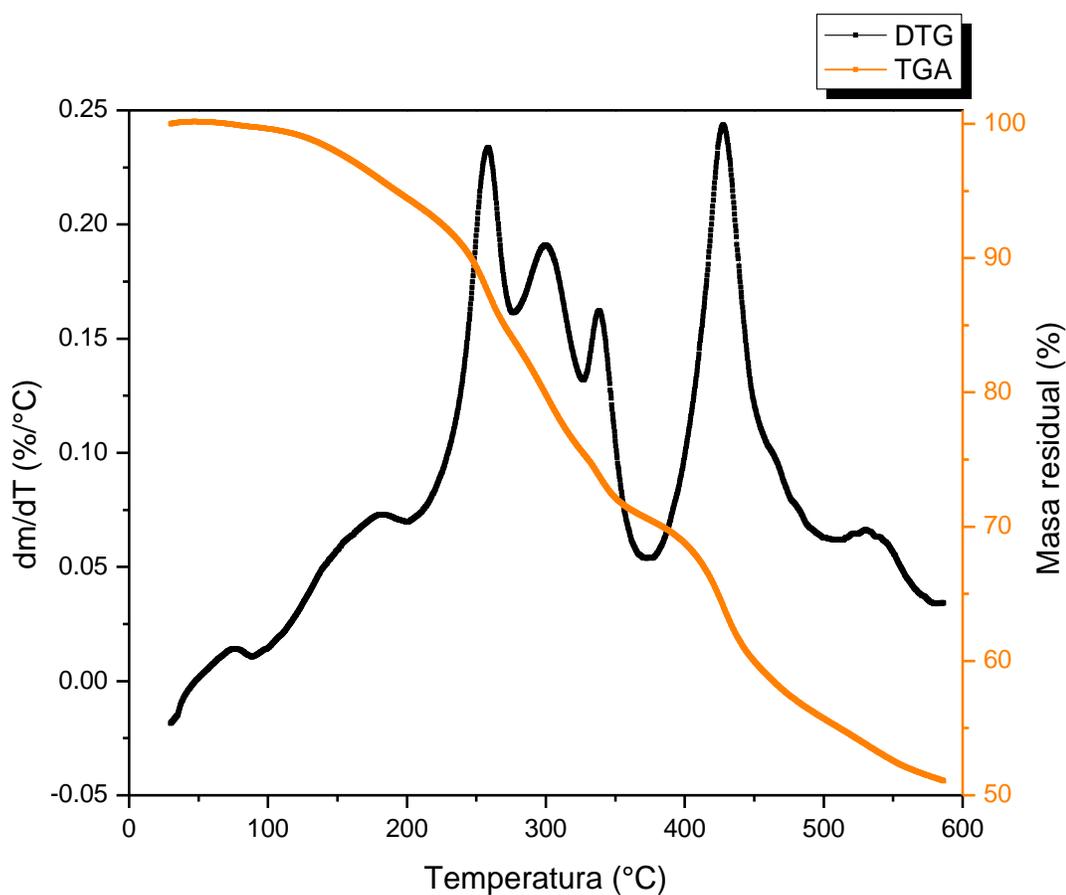


Figura 3. 3 Termograma TGA (-) y DTG (-) de la película de MN

3.1.5 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

Las Figura 3.4 y 3.5 presentan las curvas DSC del primer (C1 MNE) y segundo calentamiento (C2 MNE) para el mucílago de nopal. En el primer calentamiento se pueden observar dos cambios endotérmicos importantes. El primer evento tiene una temperatura inicial (T_0) de 47 °C y una temperatura final (T_f) de 100 °C, con una temperatura media (midpoint) que corresponde a 69 °C que puede atribuirse a la transición vítrea del MNE (T_g). El segundo evento inicia en 104 °C y finaliza en 166 °C y es debida a la degradación del MN. De acuerdo con los análisis de TGA y DTG, el biopolímero se degrada por encima de los 100 °C. De acuerdo con Walter (1998), se han encontrado endotermas características de la degradación de los enlaces glicosídicos 1,4- α - de los polisacáridos a temperaturas entre 130 °C y 250 °C. Los datos se presentan en la Tabla 3.3. El valor de T_g en este trabajo está por encima de la T_g de 45 °C obtenida por León-Martínez et al. (2010) para el mucílago OFI secado por aspersión, y del valor de T_g de 55.7 °C dado por Madera-Santana et al. (2018) para *Opuntia spinulifera*. La transición vítrea del biopolímero requirió 3.64 J/g °C de energía para producirse (ΔC_p).

La muestra de MN sufrió degradación desde el primer calentamiento, por lo tanto, el segundo calentamiento mostró eventos relacionados con la degradación del biopolímero. Puede observarse una curva con muchos cambios endotérmicos continuos en la línea base que se sugiere son provocados por las cadenas de menor tamaño derivadas de la degradación del primer calentamiento, así como de materiales inorgánicos presentes en los polisacáridos (Cortes-Camargo et al., 2017).

Tabla 3. 3 Propiedades termofísicas del MNE

Evento	T_0 (°C)	T_f (°C)	T_g (°C)	ΔC_p (J/g °C)
C1 MNE	47	100	69	3.64

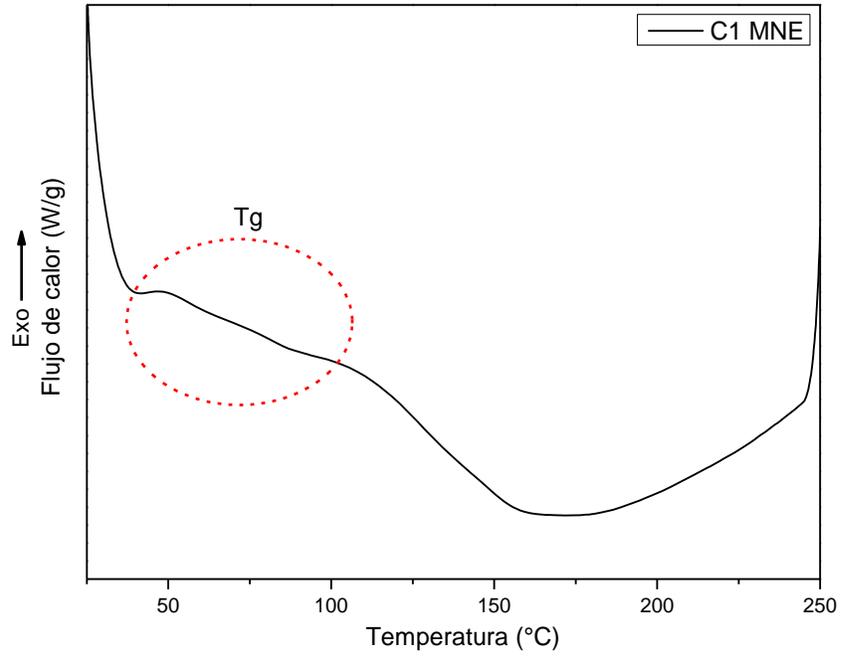


Figura 3. 4 Curva DSC para el primer calentamiento (C1 MN) del MNE

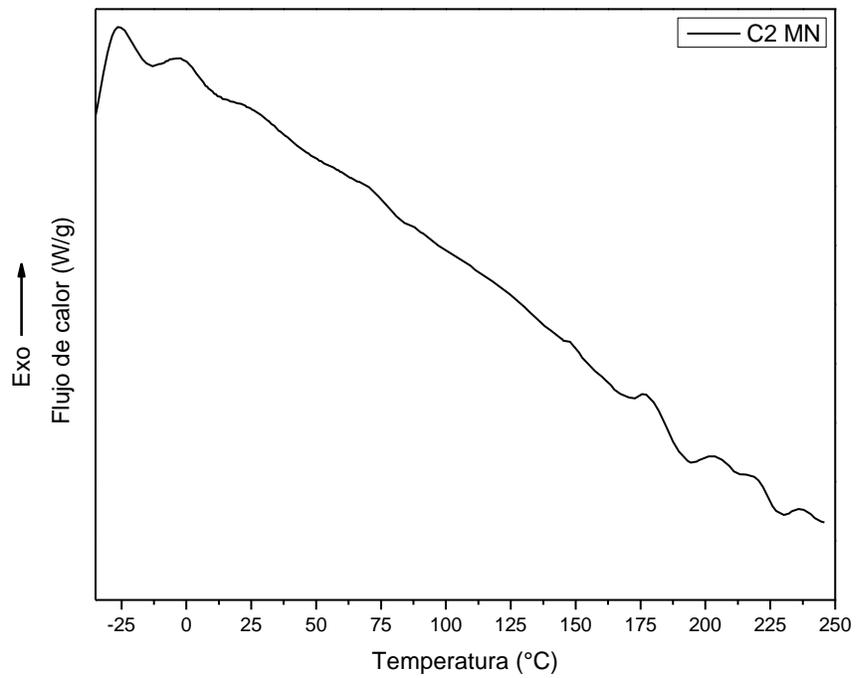


Figura 3. 5 Curva DSC para el segundo calentamiento (C2 MN) del MNE

3.2 CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS POLIMÉRICAS

Las películas resultantes del MN y las mezclas MN-PVA y MN-PVP se observan en las Figuras 3.6, 3.7 y 3.8. La muestra de MN no formó una película, fue un material tenaz y adquirió una coloración café oscuro. Los grupos de películas de las mezclas resultaron opacas, de color café que aumenta con el mayor contenido de MN, y con superficies irregulares. Las mezclas de MN-PVA no son homogéneas y presentan algunas zonas más transparentes por el PVA y otras más oscuras por el MN. Las mezclas de MN-PVP toman una coloración más amarilla a medida que aumenta la cantidad de MN en la mezcla, y esta coloración es más densa en algunas zonas.



Figura 3. 6 Película de MN

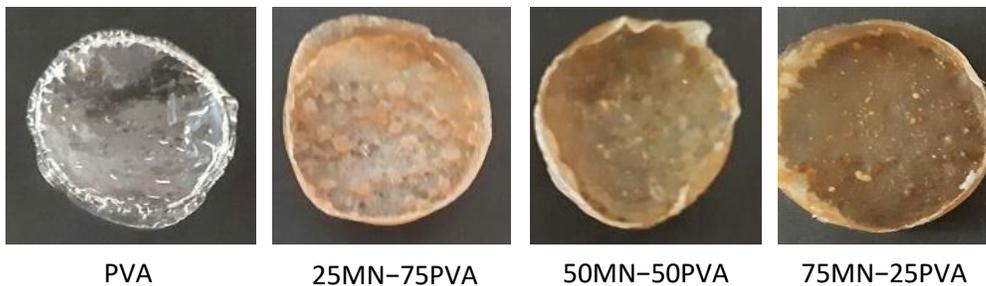


Figura 3. 7 Películas de PVA y mezclas MN-PVA

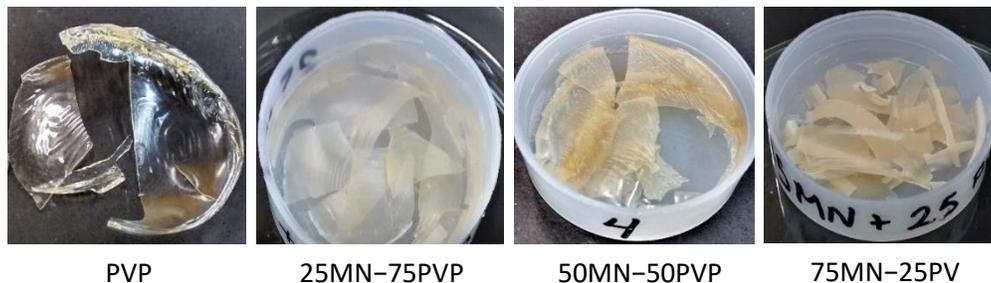


Figura 3. 8 Películas de PVP y mezclas MN-PVP

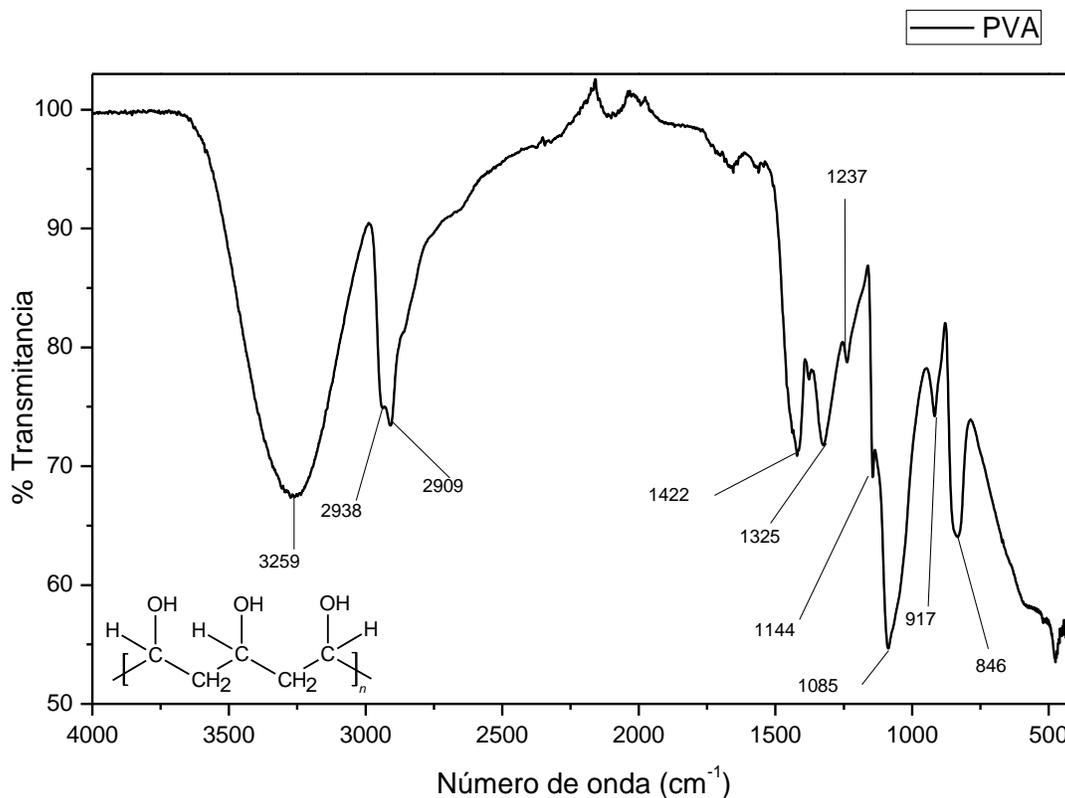


Figura 3. 11 Espectro FTIR de la película seca de PVA

La banda intensa y ancha observada entre 3200 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} son vibraciones de estiramiento de los grupos O-H del polímero, que corresponden a interacciones por puentes de hidrógeno entre las cadenas. Las bandas ubicadas entre 2850 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} son vibraciones de estiramiento de los grupos $-\text{CH}_2-$ y C-H. Como se muestra en Mansur et al. (2008), entre mayor es el grado de hidrólisis del PVA, las bandas debidas a las vibraciones de estiramiento de C=O y C-O son menos intensas. La señal entre 1460 cm^{-1} y 1417 cm^{-1} es por la deformación de los grupos $-\text{CH}_2-$ y C-H (Wingrove and Caret (1984), Mansur et al. (2008), Skoog et al. (2008)). Las bandas correspondientes a 1325 cm^{-1} y 1237 cm^{-1} coinciden con vibraciones de estiramiento asimétrico C-O. Por su parte, la señal a 1085 cm^{-1} es una vibración de valencia resultado de los enlaces C-O (Mansur et al., 2008). La interpretación de la banda a 1144 cm^{-1} puede ser muy variada. Lebedeva et al. (1967) la asocia con la región cristalina de las cadenas sindiotácticas y atácticas de PVA; también

hace mención del trabajo de Todokoro y colaboradores (1955), quienes demostraron que esta banda está relacionada con la parte cristalina del polímero y su intensidad aumentará en la medida que aumente el grado de cristalinidad. Peppas (1997) la relacionan con una vibración de valencia simétrica del enlace C–C, en su trabajo la señal aparece en 1141 cm^{-1} . Krimm (1960), citado en Mallapragada and Peppas (1996), sugirió que esta misma banda (1141 cm^{-1}) estaba asociada con una vibración de valencia del enlace C–O de una porción del polímero, en la cual se forman puentes de hidrógeno entre dos grupos OH localizados en el mismo lado de la cadena. Por otra parte, las bandas en 917 cm^{-1} y 844 cm^{-1} están relacionadas con la parte amorfa del polímero.

3.2.1.2 MN–PVA

Los espectros FTIR de las películas MN–PVA se presentan en la Figura 3.12. Se espera que la combinación entre el biopolímero y el PVA cause algunas diferencias de posición e intensidad en las bandas de absorción debidas a las interacciones intermoleculares entre los grupos funcionales de los componentes de la mezcla que se puedan reflejar en sus características espectrales (Silva et al., 2005).

La relación entre las bandas en la región del infrarrojo de 3300 a 1300 cm^{-1} para las mezclas de MN–PVA están marcadas en la Figura 3.13 con dos líneas verticales, cada una de las cuales tiene señalado el grupo funcional del que derivan, y pueden relacionarse con la composición de las mezclas. El pico indicado en 2909 cm^{-1} es la señal de las vibraciones de estiramiento del grupo funcional $-\text{CH}_2-$, que no puede verse en el mucílago de nopal porque está traslapada por la banda debida a los enlaces por puentes de hidrógeno de los grupos OH, y la banda en 1562 cm^{-1} , característica del grupo COO^- , está presente en el ácido 1,4-a-D-galactopiranosilurónico de la cadena principal del mucílago. La razón entre las bandas del espectro en 2909 cm^{-1} y 1562 cm^{-1} , se relaciona con la proporción entre los componentes de las mezclas (Oréfice et al., 2004).

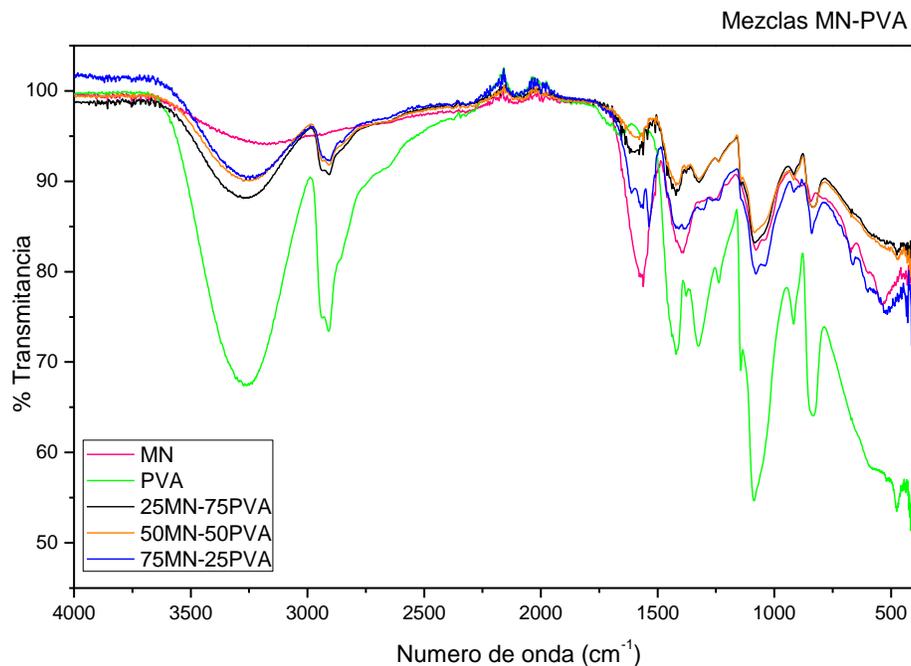


Figura 3. 12 Espectros FTIR de las mezclas 25MN-75PVA, 50MN-50PVA y 75MN-25PVA

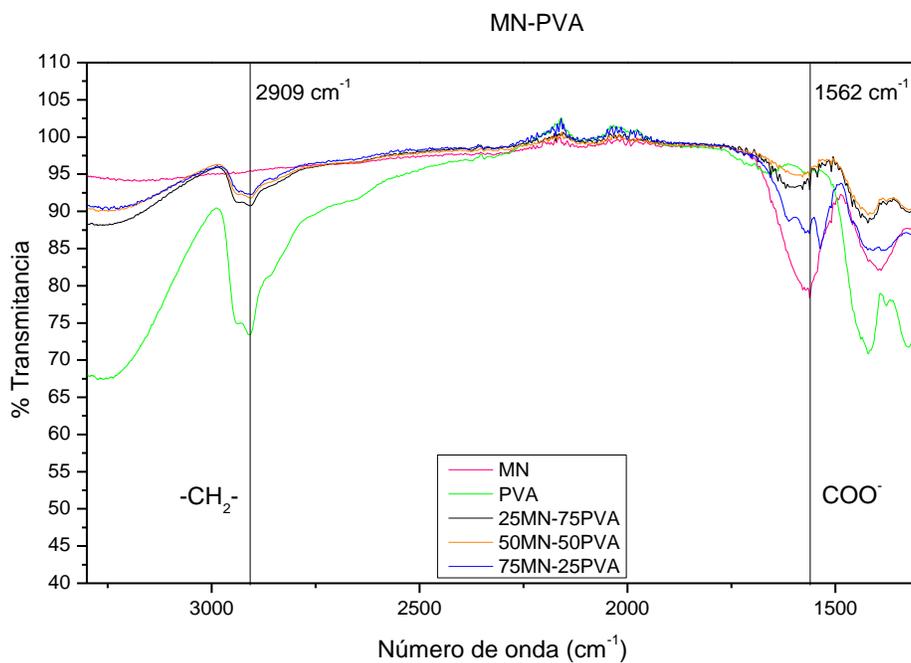


Figura 3. 13 Espectro en la región del infrarrojo de 3300 a 1300 cm^{-1} de las mezclas MN-PVA

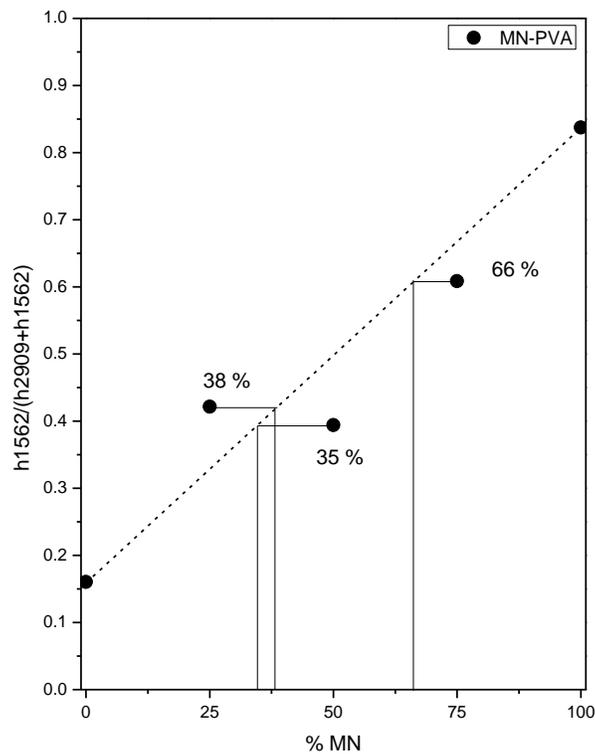


Figura 3. 14 Relación entre las bandas de absorción de 2909 cm^{-1} y 1562 cm^{-1} en función de la composición de las mezclas MN-PVA

La Figura 3.14 presenta el gráfico donde se relacionan las bandas del espectro FTIR. Como se mencionó anteriormente, las señales elegidas son características de los polímeros de las mezclas; 2909 cm^{-1} se observa la señal de los enlaces $-\text{CH}_2-$ de las cadenas del PVA, en tanto en 1562 cm^{-1} se observa la señal de los grupos COO^- del ácido 1,4- α -D-galactopiranosilurónico de la cadena principal del mucílago. Una vez establecidas las señales características de ambos polímeros en todos los espectros, se miden las alturas de cada banda, tomando como referencia el 100 % de transmitancia de cada espectro. Este análisis se hizo para comprobar que existe la modificación de la intensidad de las bandas características con respecto a las proporciones en masa.

Puede observarse que la composición real difiere de las concentraciones establecidas, siendo que para la mezcla 25MN-75PVA la proporción real fue de aproximadamente 38 % w de MN, para 50MN-50PVA de 35 % w de MN y para 75MN-25PVA de 71.42 % w de MN.

Estos datos comprueban que el método IR es adecuado para la rápida determinación de la composición de los polímeros en las mezclas. Las diferencias encontradas respecto a las proporciones iniciales pueden deberse a errores en la preparación de las mezclas como el volumen medido de cada solución, y por la metodología utilizada para tomar los datos por FTIR.

3.2.1.3 PVP

La muestra ensayada para FTIR fue la película seca de PVP mostrada en la Figura 3.15, que resultó ser transparente y quebradiza. Esta muestra se analizó por TGA y DSC.



Figura 3. 15 Película de PVP

La Figura 3.16 representa el espectro IR de la película de PVP seca. El pico que se encuentra en 3417 cm^{-1} puede ser provocada por el agua residual contenida en la película de PVP. En la región entre 2800 y 3000 cm^{-1} se presentan tres señales que pueden atribuirse a los estiramientos asimétricos de los grupos C-H, y estiramientos simétricos de $-\text{CH}_2-$, ambos grupos presentes en las cadenas vinílicas y en el anillo de la pirrolidona. La banda intensa localizada a 1657 cm^{-1} es característica del estiramiento del grupo carbonilo, que puede comprobarse en la estructura molecular del PVP (Anasuya et al., 2014). La señal de intensidad media en 1461 cm^{-1} es provocada por el movimiento de tijera del grupo $-\text{CH}_2-$. Las absorciones debidas a las vibraciones de flexión de los metilenos adyacentes al nitrógeno pueden encontrarse en el rango de 1400 a 1440 cm^{-1} ; por ejemplo, los picos en 1439 y 1422 cm^{-1} son vibraciones de flexión. Las bandas entre 1180 y 1360 cm^{-1} son

vibraciones de estiramiento provocadas por el enlace C-N (Wingrove and Caret, 1984). El pico observado en 844 cm^{-1} puede ser asignado a la vibración del anillo de pirrolidona (Gao et al. (2004), Song et al. (2014)).

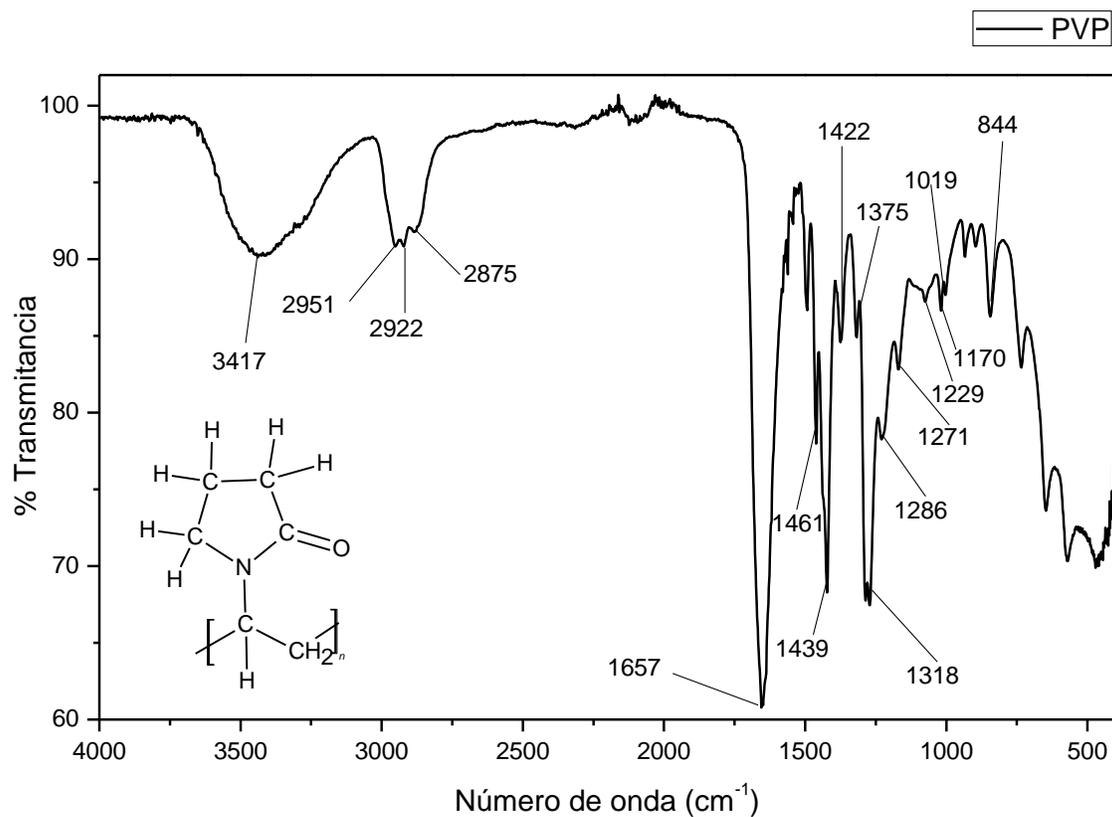


Figura 3. 16 Espectro FTIR de la película seca de PVP

3.2.1.4 MN-PVP

Los espectros FTIR de las películas MN-PVP se muestran en la Figura 3.17. En este caso se espera un comportamiento diferente al de las mezclas con PVA debido al carácter amorfo de ambos polímeros. La relación entre las bandas a 1461 cm^{-1} y 1078 cm^{-1} , señaladas en la Figura 3.18 con líneas verticales y sus respectivos grupos funcionales para las mezclas de MN-PVP, pueden estar relacionadas con la composición de las mezclas. El análisis de estas relaciones resulta en las proporciones reales entre los componentes de la mezcla a partir de la información de FTIR. En este caso, no puede ser analizada la banda de MN en 1562 cm^{-1} como en el caso del PVA, porque los dos polímeros contienen grupos C=O en sus estructuras moleculares, e incluso el PVP muestra una señal más intensa en la región de vibración del carbonilo. Las bandas en 1461 cm^{-1} para las mezclas corresponden a las vibraciones de estiramiento del grupo $-\text{CH}_2-$ relacionadas principalmente con PVP, porque con base en la estructura propuesta para el MN, estos grupos funcionales pueden encontrarse en bajas proporciones.

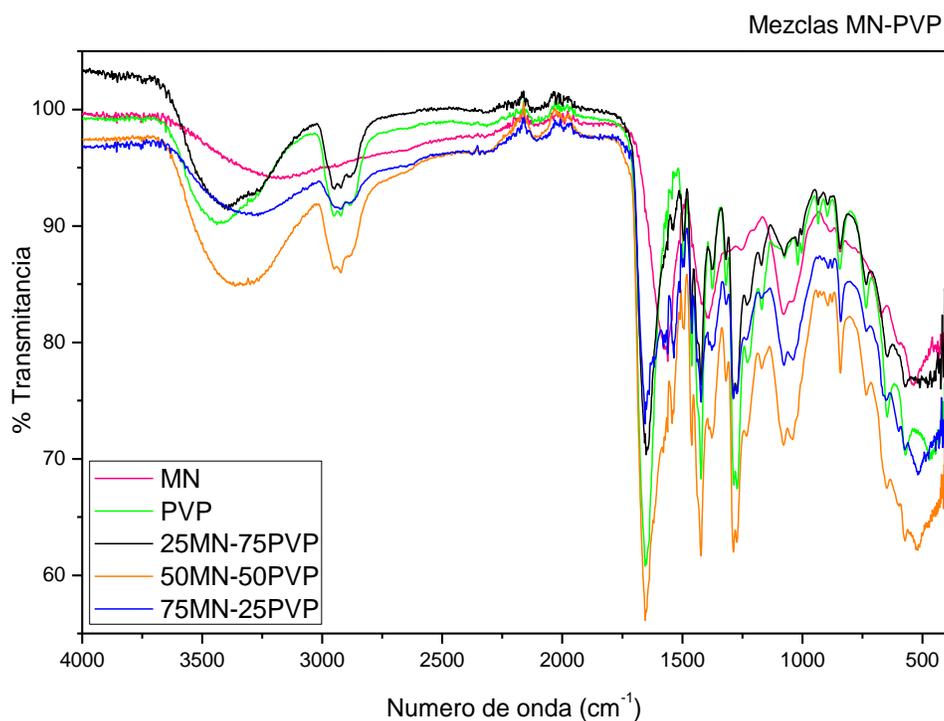


Figura 3. 17 Espectros FTIR de las mezclas 25MN-75PVP, 50MN-50PVP y 75MN-25PVP

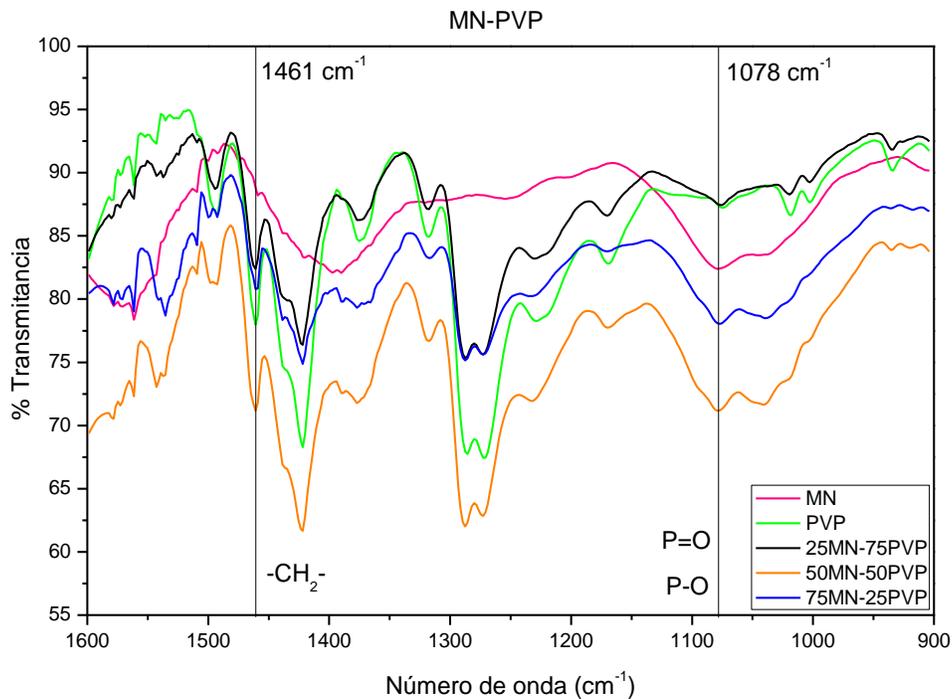


Figura 3. 18 Espectro en la región del infrarrojo de 1600 a 900 cm⁻¹ de las mezclas MN-PVP

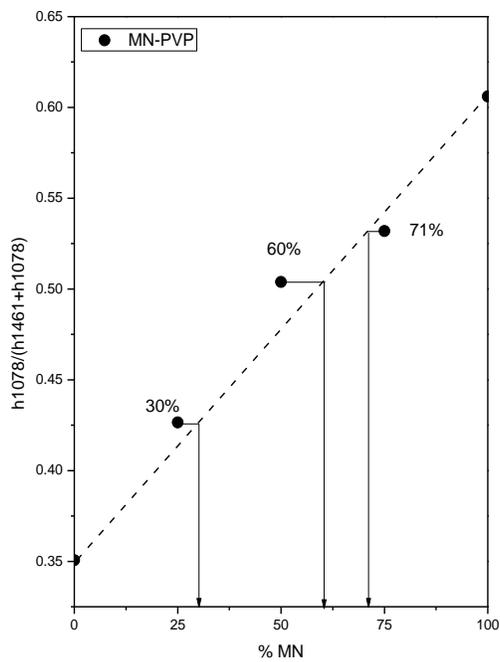


Figura 3. 19 Relación entre las bandas de absorción de 1461 cm⁻¹ y 1078 cm⁻¹ en función de la composición de las mezclas MN-PVP

La relación entre las bandas del espectro FTIR en 1461 cm^{-1} y 1078 cm^{-1} en función de la concentración de MN (% w), para la detección rápida de la proporción real entre los componentes de la mezcla MN-PVP, se muestra en la Figura 3.19. Al igual que en las mezclas MN-PVA, la composición real es diferente de las concentraciones establecidas, así, las mezclas 25MN-75PVP, 50MN-50PVP y 75MN-25PVP tendrán realmente 30, 60 y 71 % w de MN. Las diferencias en la composición no son tan marcadas como en el caso del PVA. Sin embargo, las diferencias son debidas a errores, tanto en la preparación de las muestras, como en la metodología adoptada para IR.

3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA/DTG)

3.2.2.1 PVA

Las curvas termogravimétricas (TGA) y sus derivadas (DTG) para el alcohol polivinílico se muestran en las Figura 3.20 y presentan cuatro eventos térmicos. El primero puede verse por debajo de 200 °C que se atribuye a la eliminación de aproximadamente 5 % de humedad pudiendo inferir que el secado de la muestra en vacío fue efectivo. El mayor descenso registrado en la línea base está en la región de 200 a 375 °C , con 67.40 % de la masa total, es debida a la eliminación de agua formada por el desprendimiento de grupos OH y su combinación con hidrógenos de la cadena polimérica, y a la degradación térmica del mismo polímero, donde se desprenden grupos laterales que llevan a la formación de productos volátiles (Canevarolo Jr. (2004), Barrera et al. (2007), El-Sayed et al. (2011)). La degradación entre 400 – 500 °C , correspondiente al 16.17 %, se asocia con la carbonización del PVA (Lu et al., 2008). En esta se puede ver un pico ancho que revela la existencia de otros eventos térmicos que ocurren simultáneamente al mecanismo principal (Barrera et al., 2007).

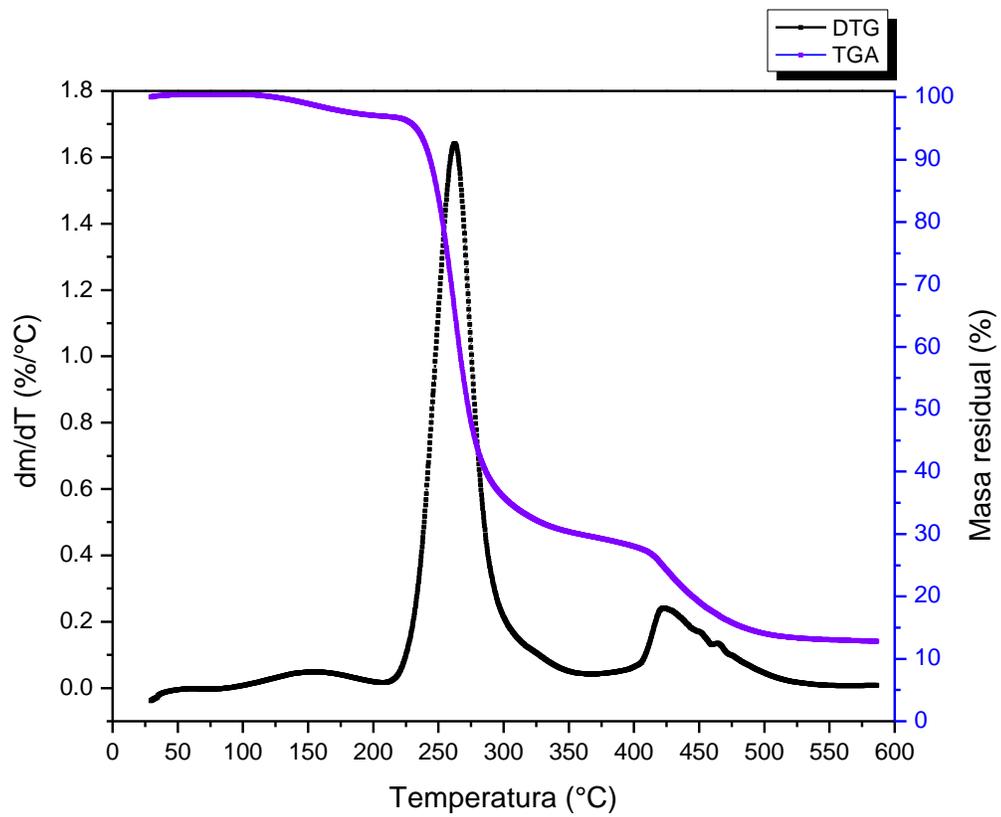


Figura 3. 20 Termograma TGA (-) y DTG (-) de la película de PVA seca

3.2.2.2 MN-PVA

Las curvas termogravimétricas (TGA) y sus derivadas (DTG) para las películas MN, 25MN-75PVA, 50MN-50PVA, 75MN-25PVA y PVA se presentan para estudiar su comportamiento térmico en la Figura 3.21 y en la Figura 3.22. Todas las muestras fueron previamente secadas en vacío y colocadas en desecadores para evitar la absorción de humedad del ambiente. El análisis por TGA permite observar que la pérdida antes de los 100 °C, debida principalmente al contenido de humedad en las muestras, es menor al 1 %. Las señales entre 100 °C y 200 °C mostrada en DTG también es muy parecida entre todas las muestras; en esta etapa se dio una pérdida del 3 a 5 % de agua ligada mostrada en TGA para las mezclas, y alrededor de 8 % para el MN. En la siguiente etapa, se ponen de manifiesto las diferencias en la degradación principal en cuanto a temperatura y % de pérdida. La descomposición del PVA comienza alrededor de 210 °C y termina a los 325 °C. Para el MN se observa la pérdida de agua ligada a los polisacáridos que se libera a temperaturas superiores a 100 °C. La degradación de MN empieza en 200 °C y termina aproximadamente en 370 °C, como se había observado anteriormente en los análisis individuales por DTG. Aunque si bien las curvas termogravimétricas de las mezclas exhiben una pérdida mayoritaria entre 200 y 400 °C que puede atribuirse al PVA, también presentan otras señales de menor magnitud relacionadas con el MN. En los resultados para las mezclas se pueden destacar dos hechos importantes: en DTG se pueden observar varios hombros en los picos, a mayores y menores temperaturas respecto al evento principal, como resultado de la superposición de diversos mecanismos de degradación que ocurren en la misma región de temperatura (Barrera et al., 2007), las curvas de las mezclas siguen un corrimiento hacia temperaturas más altas después de los 225 °C, que puede indicar una ganancia en la estabilidad térmica de las muestras.

Para 25MN-75PVA, la tercera etapa comienza en 230 °C y finaliza en 350 °C aproximadamente. En DTG se puede ver que este pico presenta un hombro en 325 °C después de la señal intensa, debido a la degradación de algún compuesto relacionado con el MN. Las curvas de la mezcla 50MN-50PVA en TGA presentan una pérdida mayoritaria entre 215 °C y termina en 350 °C; en DTG se puede ver un hombro en 225-250 °C. La mezcla 75MN-25PVA exhibe un comportamiento similar al MN debido a su mayor contenido de biopolímero, sin embargo, la pérdida máxima se relaciona con la proporción

de PVA, que muestra un máximo en el pico de DTG en 326 °C ($T_{\text{máx}}$), comparado con el PVA, en 263 °C. Estos datos están concentrados en la Tabla 3.4 donde se puede ver que el evento principal de degradación para las mezclas tiene una $T_{\text{máx}}$ mayor que el PVA.

Las películas 25MN-75PVA exhiben un comportamiento más parecido al PVA debido a que la proporción de PVA en la mezcla es mayor que la de MN, y las películas 50MN-50PVA exhiben comportamientos entre ambos componentes.

Tabla 3. 4 Propiedades térmicas de las películas de MN-PVA

Compuesto	$T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{C})$ -DTG							
	2° pico	Δ peso (%)	3 ^{er} pico	Δ peso (%)	4° pico	Δ peso (%)	5° pico	Δ peso (%)
MN			259	11	-	-		
	166	-	301	8	-	-	428	15.40
			339	5	-	-		
PVA	157	3.49	-	-	263	67.40	420	16.17
25MN-75PVA	163	5.02	-	-	301	62.19	449	11.13
50MN-50PVA	136	4.05	-	-	307	50.75	424	12.16
75MN-25PVA	150	4.41	261	6.12	326	32.48	443	16.06

-: no existe el pico

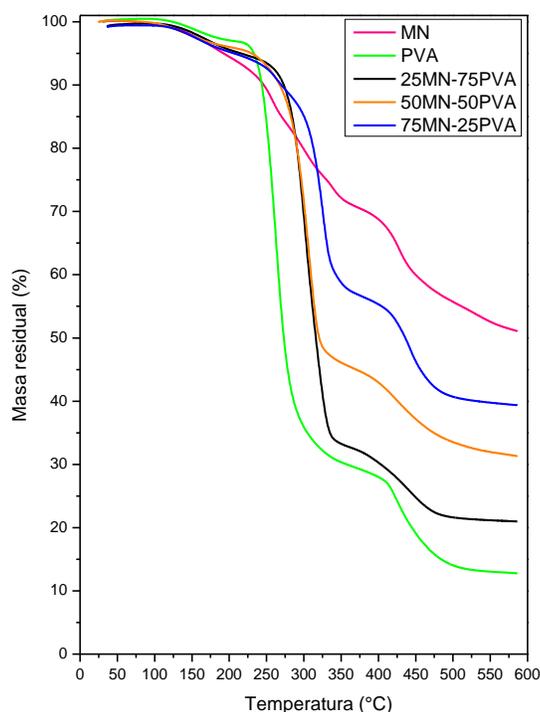


Figura 3. 21 Termograma (TGA) de las películas 25MN-75PVA, 50MN-50PVA y 75MN-25PVA

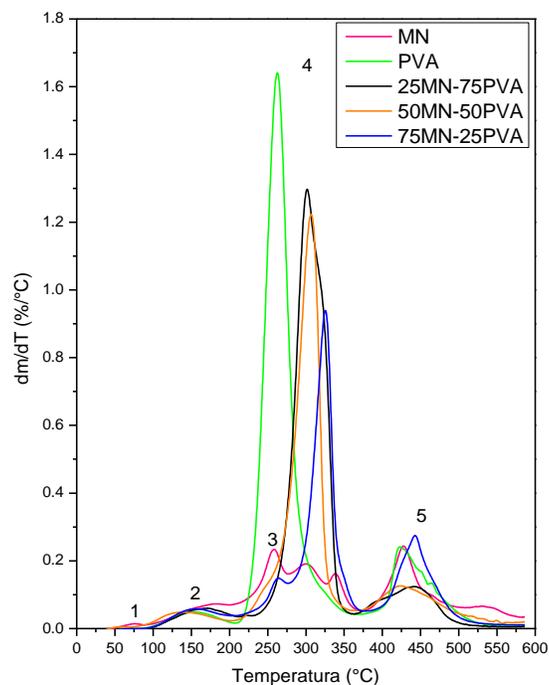


Figura 3. 22 Termograma de las derivadas (DTG) de las mezclas 25MN-75PVA, 50MN-50PVA y 75MN-25PVA

3.2.2.3 PVP

En el termograma (TGA) y su derivada (DTG) para el PVP (Figura 3.23) se presentan dos etapas térmicas evidentes, una de las cuales es la de mayor interés. La primera pérdida de masa alrededor de 5 %, situada entre 30 y 150 °C, está relacionada con la deshidratación del polímero por su alta higroscopicidad (Silva et al. (2005), Fini et al. (2008)). El último evento térmico, donde se pierde aproximadamente el 88.5 % de la muestra total se da en 350 y 500 °C, y corresponde a la degradación térmica del polímero por el mecanismo de despolimerización de la cadena de PVP (Loría-Bastarrachea et al., 2010). De acuerdo con Peniche et al. (1993), la degradación térmica puede originarse con la ruptura del enlace C-N y la liberación del grupo 2-pirrolidona como producto inicial en la descomposición.

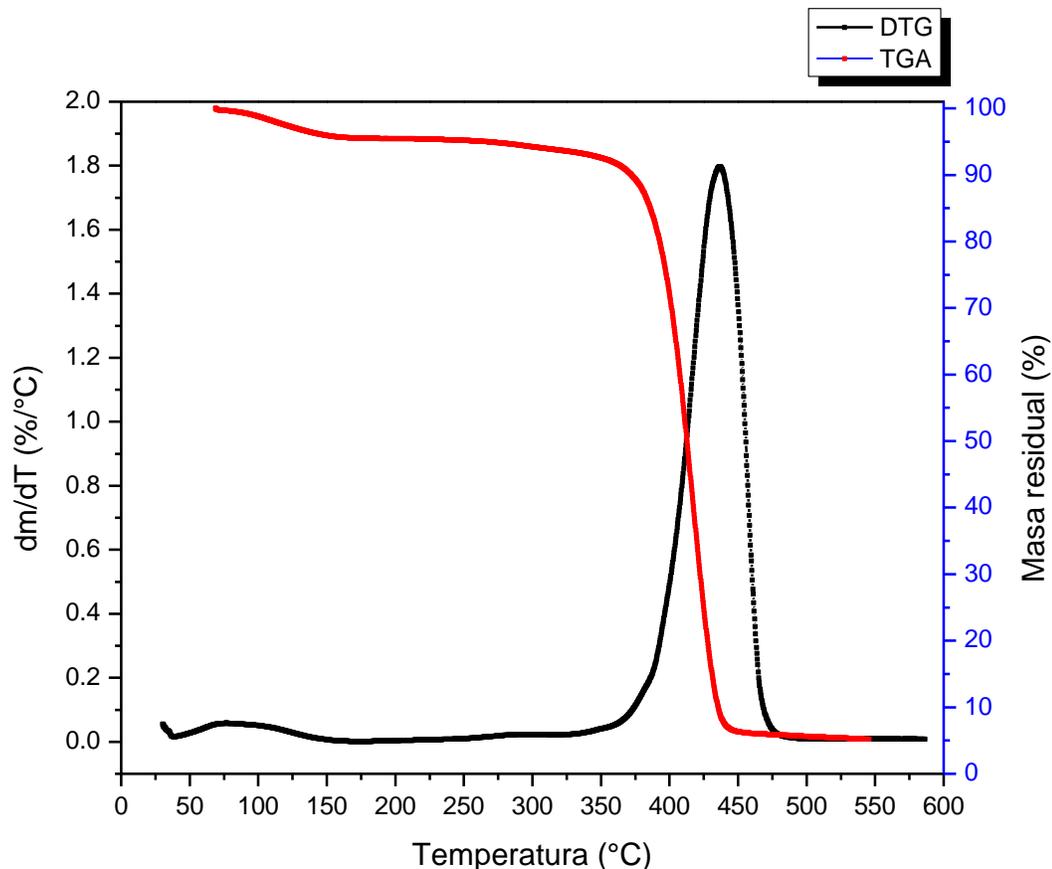


Figura 3. 23 Termograma (TGA, -) y su derivada (DTG, -) de la película seca de PVP

3.2.2.4 MN-PVP

El análisis TGA/DTG para las películas MN, 25MN-75PVP, 50MN-50PVP, 75MN-25PV y PVP se muestran en la Figura 3.24 y en la Figura 3.25. Todas las muestras fueron previamente secadas en vacío y colocadas en desecadores para evitar la absorción de humedad del ambiente. La observación de los resultados por TGA debe estar acompañada por los resultados de DTG para notar algunas pérdidas no tan evidentes por termogravimetría. La pérdida antes de los 100 °C puede ser debida a la evaporación del agua superficial de las muestras, y es más significativa en el PVP por ser un polímero muy higroscópico (Baird and Taylor, 2012).

Para la región entre 200 y 350 °C, las mezclas muestran un comportamiento similar al del MN, aunque con un corrimiento de los eventos térmicos hacia mayores temperaturas; al respecto, 50MN–50PVP y 75MN–25PVP presentan dos picos que también se ven en DTG para el MN, sin embargo, estas señales están sobrepuestas. En lo que se refiere a la mezcla 25MN–75PVP, su comportamiento es más parecido al de PVP, por contener mayor cantidad del polímero en su composición. Tal como se muestra en la Tabla 3.5, la $T_{m\acute{a}x}$ para la etapa principal de descomposición del PVP es 439 °C. En las mezclas este valor se desplaza hacia temperaturas menores, lo que indica que la principal reacción de descomposición térmica de PVP se modifica con la adición de MN. Comparado con las mezclas MN–PVA, los eventos de degradación térmica de las mezclas MN–PVP ocurren a temperaturas más próximas a las de sus componentes puros, indicando una menor interferencia entre los mecanismos de degradación de los polímeros en presencia uno del otro (Silva et al., 2005).

Tabla 3. 5 Propiedades térmicas de las películas de MN–PVP

Compuesto	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)-DTG					
	2° pico	Δ peso (%)	3 ^{er} pico	Δ peso (%)	4° pico	Δ peso (%)
MN	257	10.84	339	4.92	428	15.40
PVP	291	1.71	–	–	439	88.53
25MN–75PVP	258	4.54	–	–	431	63.21
50MN–50PVP	267	7.80	336	7.14	429	49.59
75MN–25PVP	276	9.22	344	10.55	430	31.03

–: no existe el pico o aparece como hombro

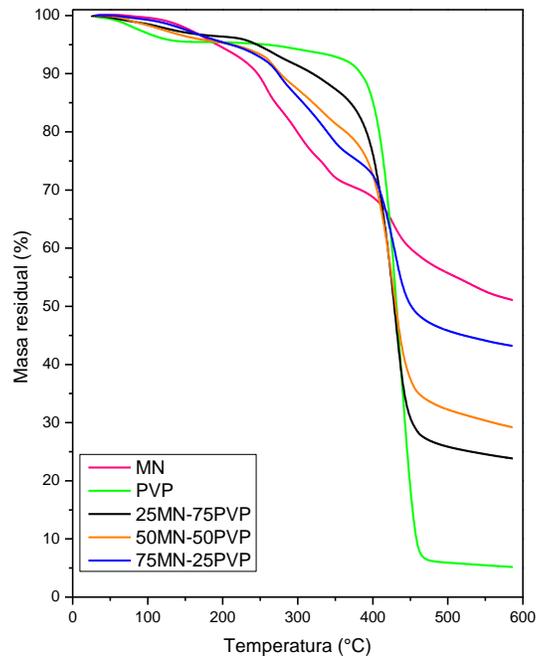


Figura 3. 24 Termograma (TGA) de las mezclas 25MN-75PVP, 50MN-50PVP y 75MN-25PVP

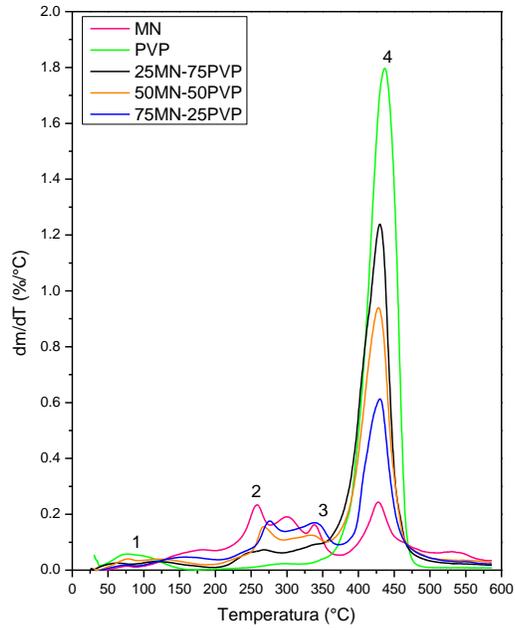


Figura 3. 25 Termograma de las derivadas (DTG) de las mezclas 25MN-75PVP, 50MN-50PVP y 75MN-25PVP

3.2.3 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

3.2.3.1 PVA

En las Figuras 3.26, 3.27 y 3.28 se presentan las curvas del primer calentamiento (C1 PVA), el segundo calentamiento (C2 PVA) y el enfriamiento (E PVA) para la película de PVA. Las curvas del primer calentamiento muestran la historia térmica (secado al vacío y almacenamiento) de la película de PVA. Es necesario conocer la historia previa del material porque a partir de ella se pueden comprobar ciertos procesos de transformación de los materiales. La memoria del material puede ser borrada cuando se calienta por encima de la temperatura de transición vítrea, enfriándola hasta la temperatura original, y recalentándola en un cierto perfil de temperaturas para encontrar la transición vítrea del material con un historial mínimo (Brandrup et al., 1999). Se presenta un cambio endotérmico a una temperatura media de 52 °C. Después se presenta otro cambio endotérmico que comienza alrededor de 140 °C que es atribuido a la fusión de cristales pequeños. La temperatura de fusión en 230 °C es debida a la fusión de la parte cristalina del PVA y de los cristales formados durante el calentamiento. La curva del segundo calentamiento corresponde a las propiedades térmicas del material sin incluir su historial térmico. De esta curva es posible determinar que el PVA tiene una temperatura de transición vítrea de 89 °C, y un pico endotérmico correspondiente a la fusión de la parte cristalina del polímero con una temperatura máxima de 207 °C. De acuerdo con lo reportado por El-Sayed et al. (2011), la Tg y Tm para el PVA fueron de 87 °C y 218.5 °C, respectivamente. Por su parte, Lu et al. (2008) proporcionaron valores de Tg de 70 °C, y de Tm de 221 °C. En su trabajo, Barrera et al. (2007) obtuvieron una Tg de 71.5 °C, y una Tm de 224.1 °C. En la etapa de enfriamiento, cuando el PVA recristaliza, exhibe un pico exotérmico en una Tc igual a 158 °C. Estas diferencias pueden deberse al peso molecular del PVA, el grado de hidrólisis de las muestras del polímero, y las condiciones del ensayo a las que fue evaluada la Tg.

La diferencia entre las curvas obtenidas entre el primer y segundo calentamiento puede estar influenciada por la cristalinidad del polímero. Las cadenas poliméricas experimentan un reajuste que deriva en la modificación de la cristalinidad, y, por tanto, en el valor de Tg (Brandrup et al., 1999).

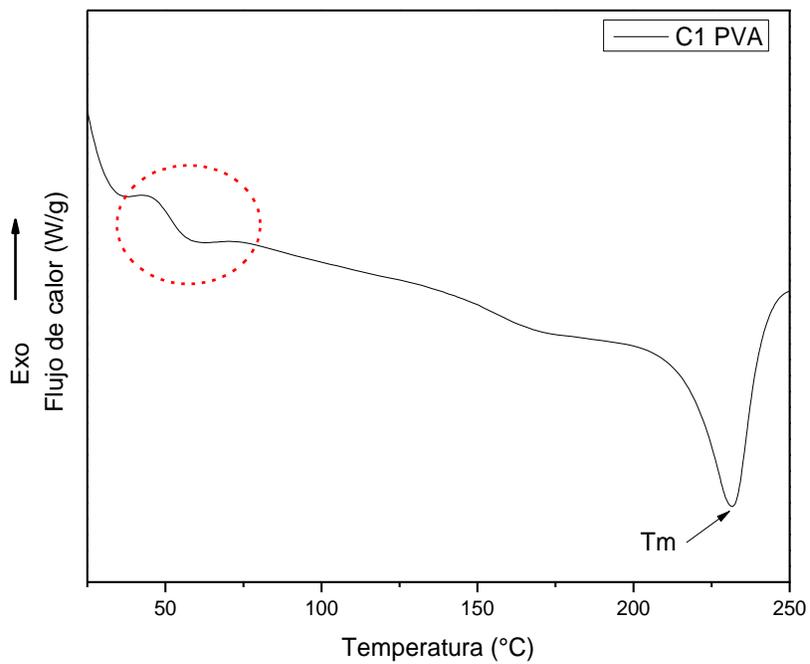


Figura 3. 26 Curvas DSC del primer calentamiento (C1 PVA) de la película de PVA

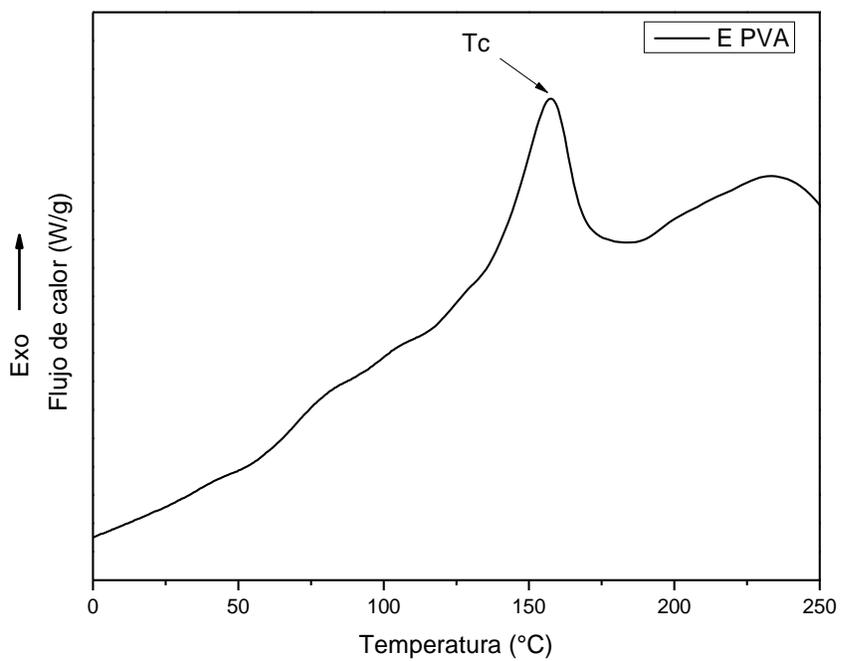


Figura 3. 27 Curvas DSC del enfriamiento (E PVA) de la película de PVA

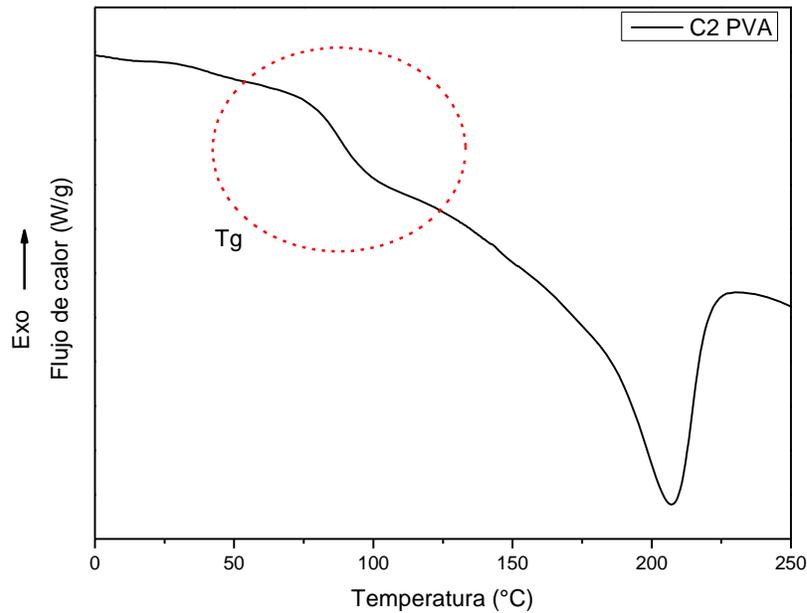


Figura 3. 28 Curvas DSC del segundo calentamiento (C2 PVA) de la película de PVA

3.2.3.2 MN-PVA

La técnica de DSC, aplicada a mezclas poliméricas, permite dar seguimiento a parámetros como la temperatura de transición vítrea (T_g) en los polímeros amorfos, y de fusión (T_m) y cristalización (T_c) en los polímeros semicristalinos. En las mezclas poliméricas miscibles se espera la existencia de una única transición a temperaturas intermedias entre las T_g 's de los polímeros puros, mientras que en las mezclas parcialmente miscibles e inmiscibles es posible encontrar más de una transición vítrea. Además, para las mezclas de polímeros semicristalinos, la miscibilidad está caracterizada por la disminución de la temperatura de fusión. Los valores de T_g , T_m y T_c para el MN, el PVA y las películas, 25MN-75PVA, 50MN-50PVA y 75MN-25PVA, se presentan en la Tabla 3.6. Estos fueron obtenidos de las curvas DSC del primer y segundo calentamiento, y del enfriamiento de las películas, presentados en las Figuras 3.29, 3.30 y 3.31.

Las curvas en la Figura 3.29 son del primer calentamiento de las muestras (C1 MN-PVA). Es importante analizar los eventos térmicos derivados de este primer calentamiento debido

a la degradación del mucílago. La mezcla 25MN–75PVA exhibe una Tg atribuida al MN de 54 °C, después presenta un cambio endotérmico relacionado con la fusión de cristales pequeños del PVA, seguido de la fusión de la parte cristalina del polímero con una Tm de 232 °C. La mezcla 50MN–50PVA muestra una Tg en 76 °C para el MN, seguida de cambios endotérmicos de 90 °C a 150 °C relacionados con la degradación del MN, y por último presenta un pico de fusión 229 °C atribuido al PVA. La mezcla 75MN–25PVA muestra una Tg de 79 °C, seguido de un cambio endotérmico relacionado con los eventos de degradación de las cadenas del MN, y un pico de fusión en 230 °C atribuido a la parte cristalina del PVA. En este primer calentamiento, es posible distinguir los eventos característicos de los componentes individuales de la mezcla, por lo tanto, el sistema es inmiscible a las condiciones ensayadas.

En el segundo calentamiento (C2 MN–PVA), las mezclas 25MN–75PVA, 50MN–50PVA y 75MN–25PVA, exhiben una transición vítrea en 93 °C, 88 °C y 89 °C, respectivamente, propia del PVA. Las mezclas entre el MN y PVA son inmiscibles debido a que la Tg de la fase del PVA no cambia, lo que indica la presencia de una fase de PVA, por lo tanto, las mezclas son heterogéneas. (Baird and Taylor, 2012). Las curvas del segundo calentamiento pueden observarse en la Figura 3.31, donde están trazadas dos líneas verticales. La línea de la izquierda muestra que la Tg de la fase del PVA no cambia para las mezclas. La línea de la derecha muestra la Tmáx. de la fusión de la parte cristalina del PVA.

La temperatura de cristalización (Tc) de las mezclas en el enfriamiento, presentada en la Figura 3.30, tomada como la temperatura del inicio de la cristalización, es menor para el PVA puro, sugiriendo que el MN actúa como agente de nucleación.

Tabla 3. 6 Propiedades termofísicas de las mezclas MN–PVA

Compuesto	Tg (C1) (°C)	ΔC_p (J/g °C)	Tg (C2) (°C)	ΔC_p (J/g °C)	Tm (°C)	Tc (°C)
MN	69	3.64	–	–	–	–
PVA	–	–	89	2.19	207	158
25MN–75PVA	54	1.47	93	2.94	222	178
50MN–50PVA	76	1.24	88	2.58	208	169
75MN–25PVA	79	1.41	89	0.81	212	170

–: no presenta eventos térmicos

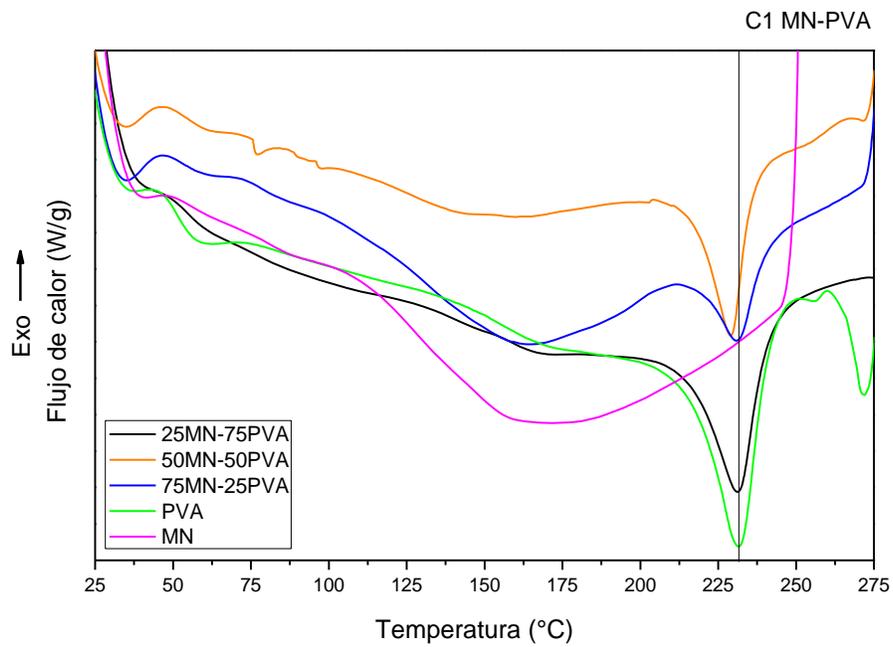


Figura 3. 29 Curvas DSC del primer calentamiento para MN, PVA y películas (25MN-75PVA, 50MN-50PVA y 75MN-25PVA)

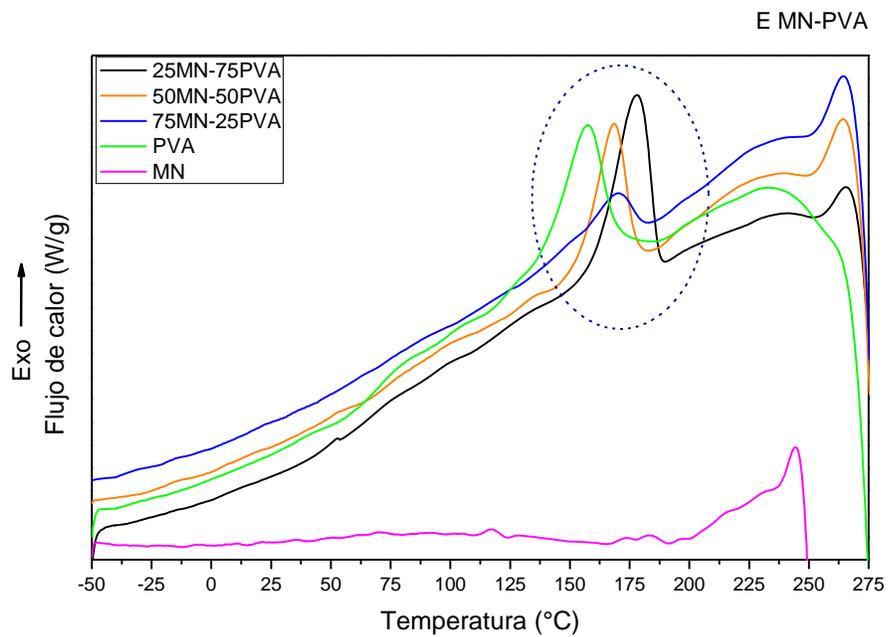


Figura 3. 30 Curvas DSC del enfriamiento para MN, PVA y películas (25MN-75PVA, 50MN-50PVA y 75MN-25PVA)

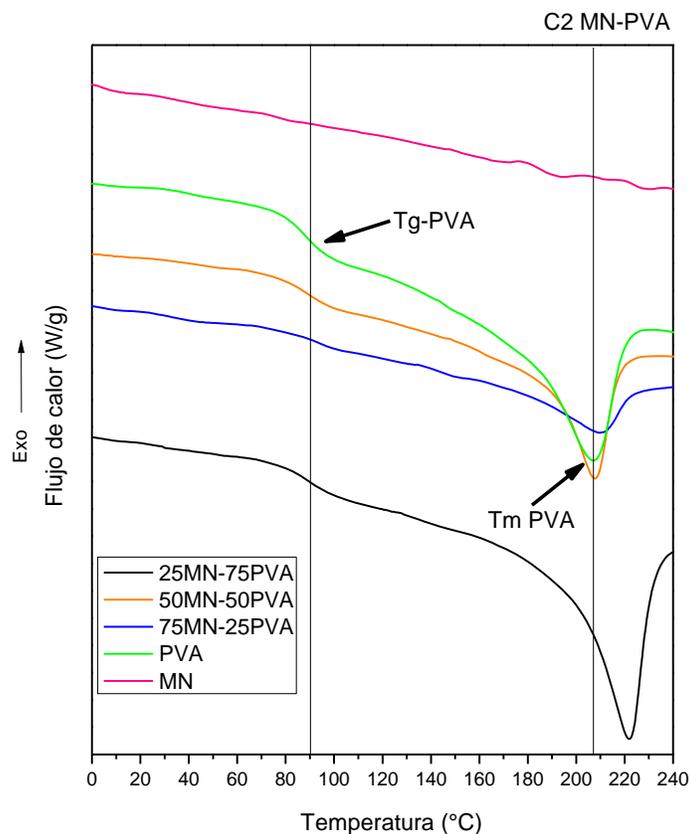


Figura 3. 31 Curvas DSC del segundo calentamiento para MN, PVA y películas (25MN-75PVA, 50MN-50PVA y 75MN-25PVA)

3.2.3.3 PVP

Las curvas de DSC para el PVP se muestran en las Figuras 3.32, 3.33, 3.34. La curva del primer calentamiento muestra un cambio endotérmico alrededor de 55 °C, y un pico endotérmico muy ancho con una temperatura máxima de 153 °C que puede deberse a la eliminación de agua contenida en el PVP debido a su carácter altamente hidrofílico, y no corresponde propiamente a un pico de fusión, debido a que el polímero es amorfo. En la etapa de enfriamiento puede comprobarse la amorficidad debido a la ausencia de un pico exotérmico relacionado con la existencia de una estructura cristalina. El polímero de PVP muestra una variación endotérmica en la línea base con una Tg de 170 °C, en el segundo calentamiento. Otros trabajos presentan valores de Tg para PVP de 85 °C (Peniche, 1993).

Por su parte, Baird and Taylor (2012) explican que la Tg es dependiente del peso molecular del polímero, así la Tg de PVP con un PM aproximadamente igual a 3000 se encuentra alrededor de 100 °C, y para un PM de 1,250,000 la Tg es de 170 °C.

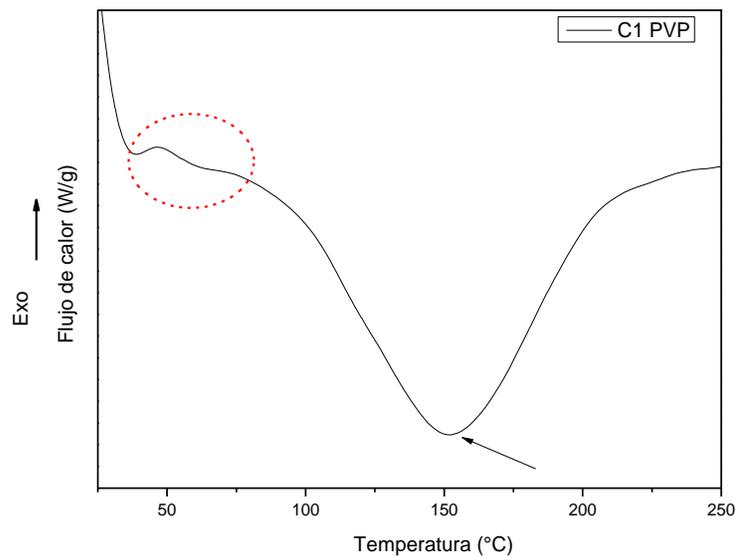


Figura 3. 32 Curvas DSC del primer calentamiento (C1 PVP) de la película de PVP

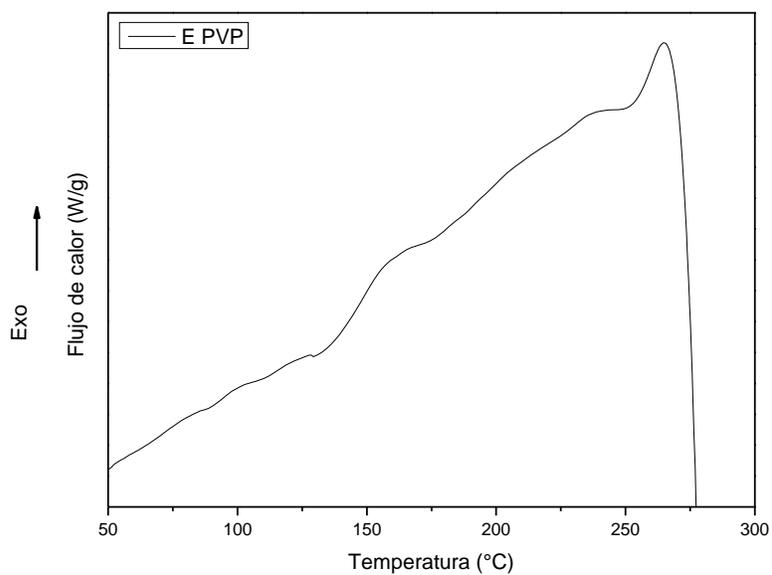


Figura 3. 33 Curvas DSC del enfriamiento (E PVP) de la película de PVP

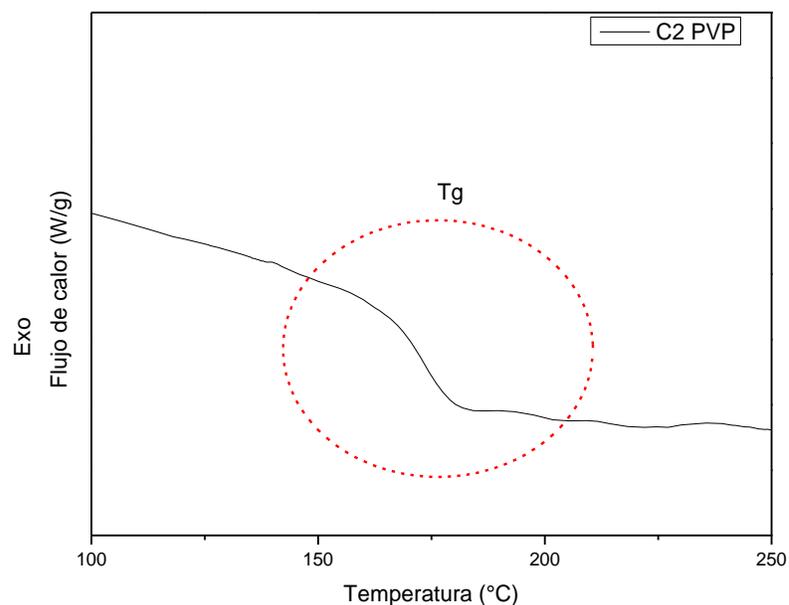


Figura 3. 34 Curvas DSC del segundo calentamiento (C2 PVP) de la película de PVP

3.2.3.4 MN-PVP

Para las mezclas de MN y PVP, se presentan las curvas obtenidas por DSC en las Figuras 3.35 y 3.36, para el primer y segundo calentamiento. En el primer calentamiento se pueden observar cambios endotérmicos relacionados con ambos polímeros. La mezcla 25MN-75PVP tiene una Tg de 55 °C relacionada con la parte del MN, después presenta un cambio endotérmico atribuido al agua contenida en el PVP. La mezcla 50MN-50PVP muestra un comportamiento mayor al PVP; sin embargo, exhibe una Tg en 56 °C relacionada con la fase del MN, seguida de un pico debido al agua contenida en el PVP. La mezcla 75MN-25PVP muestra un comportamiento más parecido al MN debido a su mayor proporción respecto al PVP; exhibe una Tg correspondiente al MN en 81 °C, seguida de un cambio endotérmico entre 100 °C y 190 °C que puede ser atribuida a la degradación del MN.

En el segundo calentamiento se muestran las transiciones vítreas para las mezclas y el PVP, cuyos valores pueden resumirse en la Tabla 3.7. La película 75MN-25PVP exhibe una Tg en 178 °C. La película 25MN-75PVP muestra una Tg en 171 °C, y la mezcla 50MN-50PVP en 173 °C, que corresponden a cambios derivados de la fase de PVP. Debido a lo

anterior, es posible decir que no existe miscibilidad entre los componentes de la mezcla, porque es posible identificar los eventos de transición vítrea de ambos polímeros.

Tabla 3. 7 Propiedades termofísicas de las mezclas MN-PVP

Compuesto	Tg C1 (°C)	Cp (J/g °C)	Tg C2 (°C)	Cp (J/g °C)
MN	69	3.64	-	-
PVP	-	-	169	3.45
25MN-75PVP	55	1.39	171	2.88
50MN-50PVP	56	0.73	173	1.50
75MN-25PVP	81	0.52	178	1.89

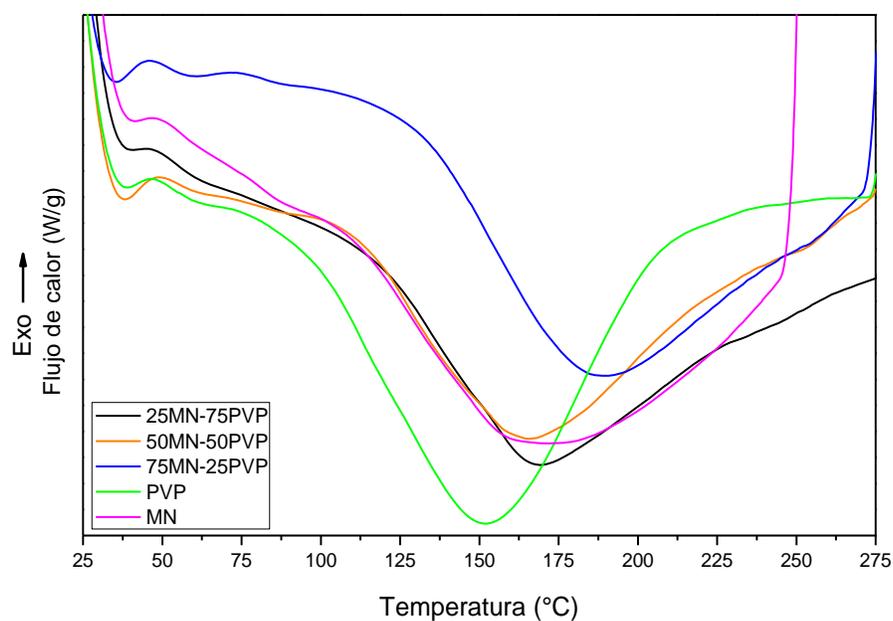


Figura 3. 35 Curvas DSC del primer calentamiento para MN, PVP y películas (25MN-75PVP, 50MN-50PVP y 75MN-25PVP)

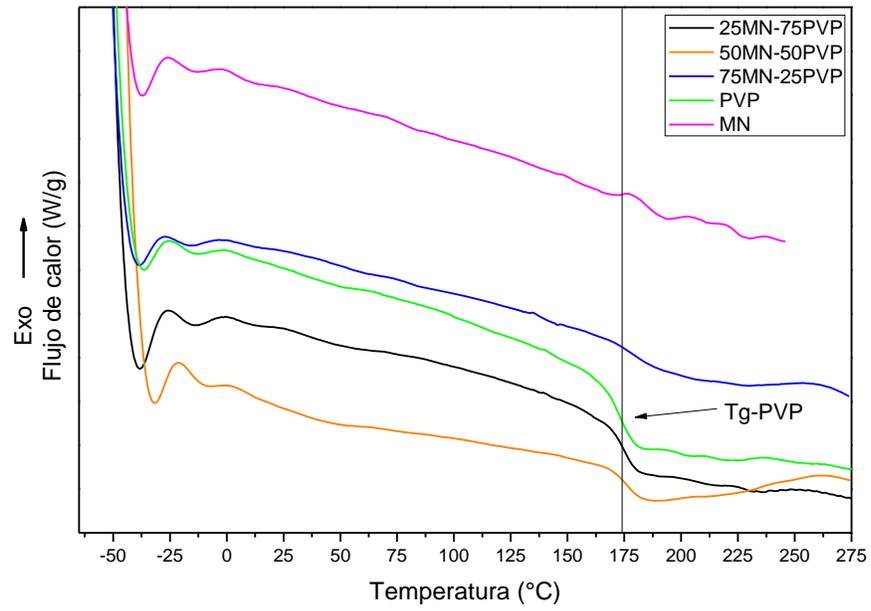


Figura 3. 36 Curvas DSC del segundo calentamiento para MN, PVP y películas (25MN-75PVP, 50MN-50PVP y 75MN-25PVP)

3.3 CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS HÍBRIDOS

Las mezclas del MN-PVP no formaron películas para la aplicación deseada en este trabajo. Los materiales finales fueron altamente solubles en agua debido al carácter hidrófilo de MN y PVP. Los híbridos poliméricos de MN-PVP resultaron quebradizos y con exceso de PSP, lo que impidió sus análisis y pruebas posteriores. Por lo cual, sólo fueron analizados los resultados los híbridos para PVA.

3.3.1 Espectroscopía en el Infrarrojo (FTIR)

Una vez que las películas de los polímeros híbridos MN-PVA-PSP estuvieron secas, se realizaron análisis por FTIR en condiciones iguales a las descritas para las mezclas poliméricas, sin embargo, los espectros mostraron bandas intensas y anchas generadas por el PSP en la región del infrarrojo entre 1400 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , impidiendo la interpretación de los datos. Debido al problema anterior, las películas tuvieron que lavarse con agua destilada para eliminar el exceso de las sales de persulfato.

3.3.1.1 MN-PSP

En la Figura 3.37 se muestra el espectro FTIR de la película de MN-PSP y los espectros de MN puro y PSP puro con el objetivo de comprobar si ocurrió algún cambio en la estructura molecular del biopolímero a través de sus grupos funcionales característicos, antes y después de la introducción del PSP como iniciador de la reacción radicalaria. En general, se puede ver que a pesar del lavado de la muestra MN-PSP la proporción de mucílago no se solubilizó por completo en el agua, provocando un espectro similar al MNE, aunque con señales menos intensas. En el espectro FTIR para el PSP se puede ver un escaso número de bandas que corresponden principalmente a las vibraciones S-O y S=O. La banda más intensa ubicada en 1270 cm^{-1} puede atribuirse a la vibración de estiramiento asimétrica de S-O. Otra banda intensa y aguda se presenta en 1056 cm^{-1} y corresponde a la vibración de estiramiento asimétrica del grupo S=O. Las bandas localizadas entre 700 y 400 cm^{-1} pueden ser debidas a las vibraciones del grupo SO_4 como sigue: estiramiento asimétrico (680 cm^{-1}), flexión asimétrica (589 cm^{-1}) y simétrica (589 cm^{-1}) (Gillespie and Robinson

(1963), Coates (2000), Periasamy et al. (2009)). El espectro anterior fue confirmado por el trabajo de Miiller and Wilkins (1952), quienes obtuvieron los espectros infrarrojos de 159 compuestos inorgánicos puros, uno de los cuales fue el del persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$).

Las señales para el material obtenido de MN-PSP de 3300 a 1300 cm^{-1} son generadas por las vibraciones de los grupos funcionales del MN. El pico en 1262 cm^{-1} puede atribuirse a la vibración de los grupos S-O del PSP, porque la señal en el espectro de MN es prácticamente nula. En la región 1180-918 cm^{-1} se exhibe una señal ancha con un pico en 1058 cm^{-1} asignado al PSP, y un hombro en 1092 cm^{-1} que puede ser del MN. Las bandas entre 600 y 400 cm^{-1} son propias del PSP, pero en el material híbrido aparecen menos intensas.

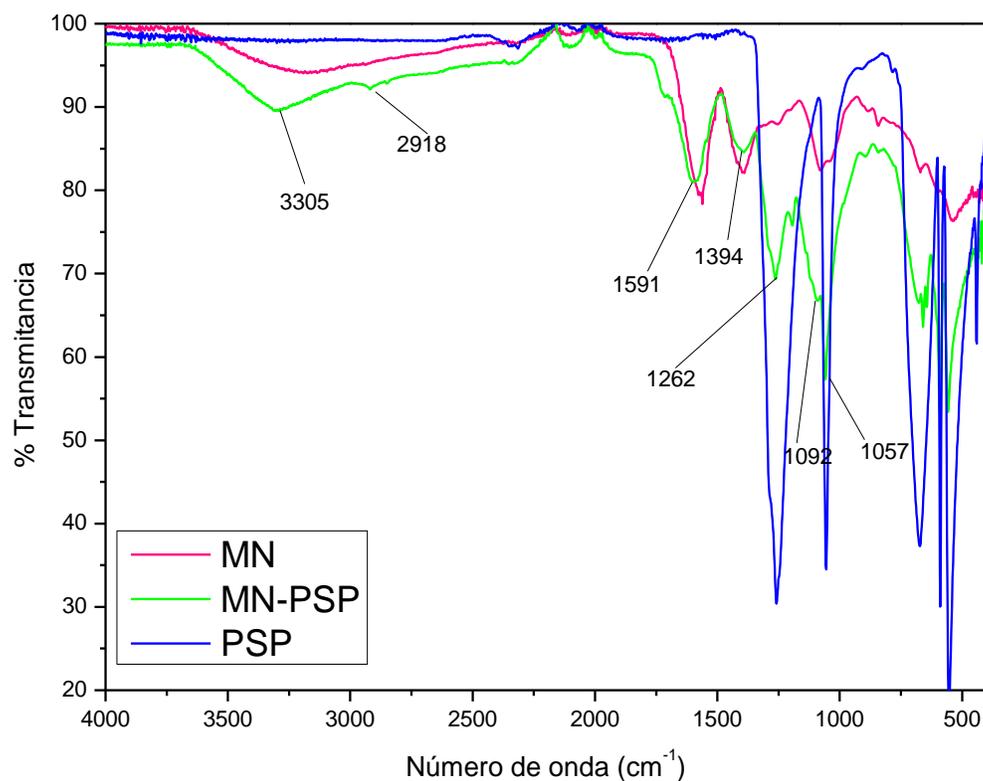


Figura 3. 37 Espectro FTIR de la película MN-PSP, MN puro y PSP puro

En la Figura 3.38 puede verse la condición en la que se encontraba la muestra de MN-PSP, de la cual no pudo obtener una película ya que el material era quebradizo.



Figura 3. 38 Película de MN-PSP

3.3.1.2 PVA-PSP

El espectro FTIR del PVA-PSP se presenta en la Figura 3.40. Puede observarse que no existen señales características del PSP porque el exceso fue eliminado durante los lavados del material. Los cambios que pueden apreciarse son en las intensidades de las señales en PVA-PSP respecto al PVA puro. En la región comprendida entre 3700 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} puede verse una disminución significativa en la banda de las vibraciones de OH, lo que sugiere que estos grupos están reaccionando y por lo tanto, existe la modificación de la estructura del PVA después de la reticulación.

La Figura 3.39 exhibe cambios en el material con la adición del PSP, principalmente en que es más blando y flexible que el PVA puro. El color de la película también cambia posiblemente por la oxidación causada por las sales de PSP.



Figura 3. 39 Película de PVA-PSP después del lavado

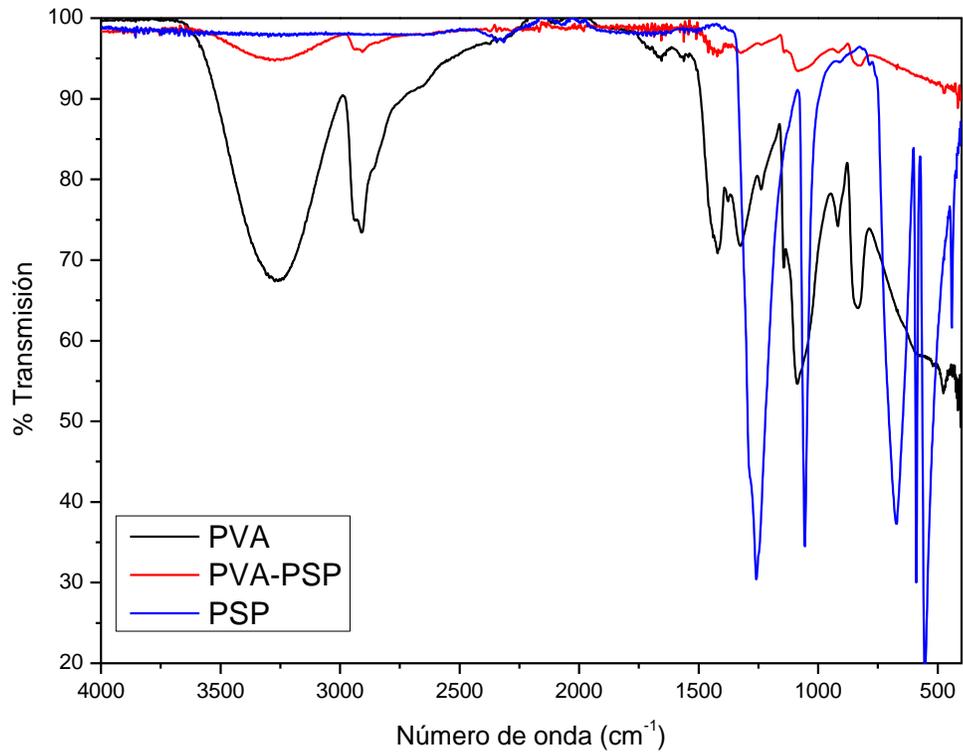


Figura 3. 40 Espectro FTIR de las películas PVA-PSP y PVA, y PSP puro

3.3.1.3 MN-PVA-PSP

En el espectro FTIR de la Figura 3.41 para los híbridos MN-PVA-PSP no se observaron diferencias entre la posición de las bandas respecto al PVA-PSP, pero sí en cuanto a su intensidad, sobre todo en la región cristalina. Se puede ver que los materiales híbridos no exhiben ninguna señal propia del MN o del PSP, lo que indica que el MN, al no ser entrecruzado, se eliminó durante el lavado junto con el PSP.

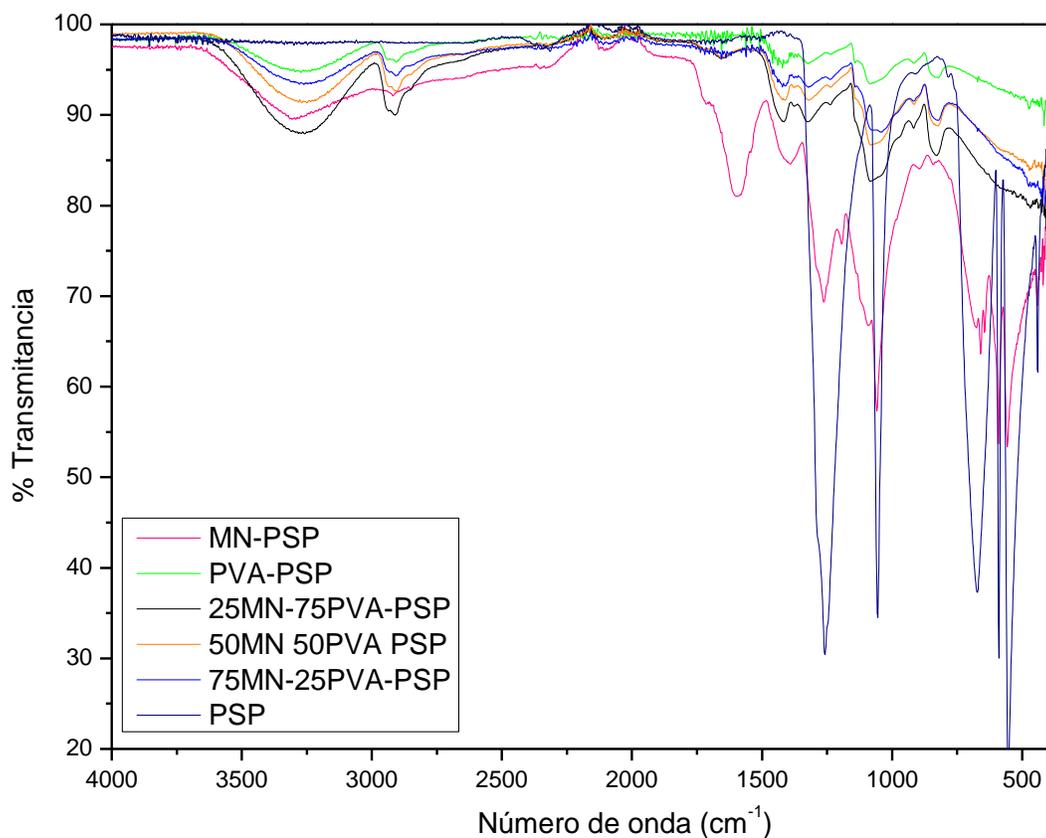


Figura 3. 41 Espectro FTIR de las películas híbridas de MN-PVA-PSP

3.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA/DTG)

El análisis de las curvas termogravimétricas y sus derivadas, TGA/DTG, para los híbridos poliméricos se realizaron con la finalidad de comprobar algún cambio en las propiedades térmicas respecto a los materiales puros. Se muestran las curvas TGA/DTG para MN-PSP y PVA-PSP, para ver los cambios que ocurren en función de la temperatura.

3.4.2.1 MN-PSP

En las Figuras 3.42 y 3.43 se muestran los termograma (TGA) y sus derivadas (DTG). En general, puede verse que el MN-PSP presenta las mismas etapas de descomposición que el MN puro, pero a temperaturas de descomposición menores, lo cual indica que es térmicamente menos estable. La primera pérdida de masa de aproximadamente 6.59 %, que se dio entre 25 °C y 180 °C, es producida por la evaporación de humedad del material y por la descomposición del PSP residual contenido en la muestra, cuya temperatura de descomposición está reportada en las fichas de seguridad en 100 °C. En seguida, ocurre otra pérdida entre 200 °C y 320 °C que conlleva el 18.62 % de la masa, asociada con eventos de descarboxilación, deshidratación, carbonización, degradación de los polisacáridos y desintegración de las cadenas del biopolímero, como se discutió para el caso del MN puro.

Entre 320 °C y 396 °C ocurre otra pérdida del 6.2 %, que aparece como un pico estrecho y muy largo en las curvas de DTG. La última etapa que puede observarse en el rango de temperaturas del análisis es a 400 °C y finaliza en 580 °C con un 8 % de pérdida de masa. La masa residual a 580 °C es mayor al 55 % de la masa total del material, lo que indica que el híbrido de MN-PSP contiene mayor cantidad de compuestos inorgánicos que son estables a 600 °C. Se observa que la introducción del iniciador PSP afecta la estabilidad térmica del MN debido a que acelera el proceso de oxidación de los compuestos del MN.

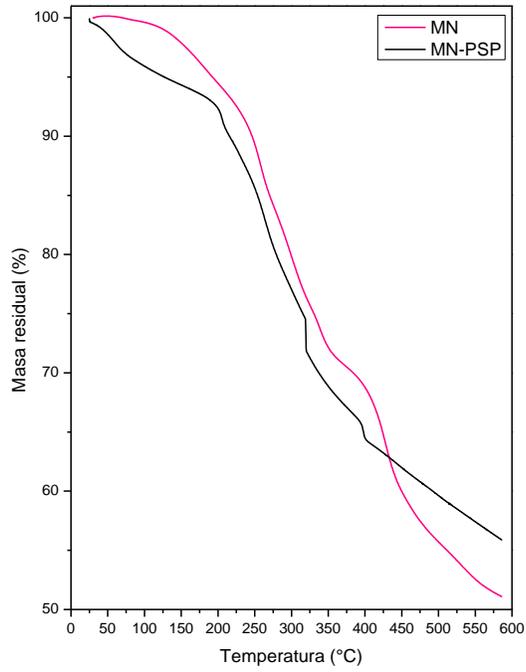


Figura 3. 42 Termograma (TGA) de la película seca del híbrido MN-PSP

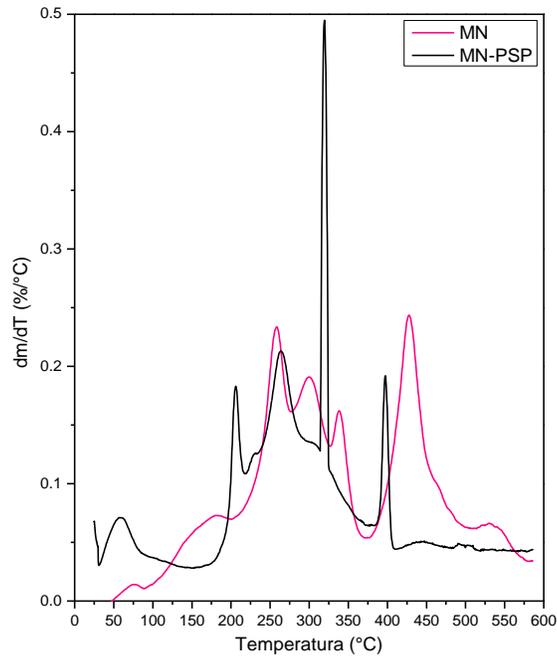


Figura 3. 43 Termograma de las derivadas (DTG) de la película seca del híbrido MN-PSP

3.4.2.2 PVA-PSP

Los termogramas y sus derivadas para el PVA y el PVA-PSP se muestran en las Figuras 3.44 y 3.45. En las curvas TGA/DTG para el híbrido PVA-PSP pueden observarse dos pérdidas de materia muy importantes. La primera, es más evidente para el híbrido que para el material puro, lo que indica que además de la pérdida de humedad del material, puede estar presente la descomposición del PSP que se presenta a 100 °C. La segunda etapa, comienza muy por encima del PVA puro, en aproximadamente 300 °C y termina en 500 °C, indicando que el material es más estable, pues la degradación principal relacionada con la cadena polimérica comienza a temperaturas mayores. Lo anterior podría deberse a que el PVA se entrecruzó con sus mismas cadenas por efecto de la adición del PSP, formando redes tridimensionales, lo que permite que la degradación de los compuestos que anteriormente acontecía a 200 °C, ahora sean más estables térmicamente, desplazándose hacia los procesos de carbonización del material.

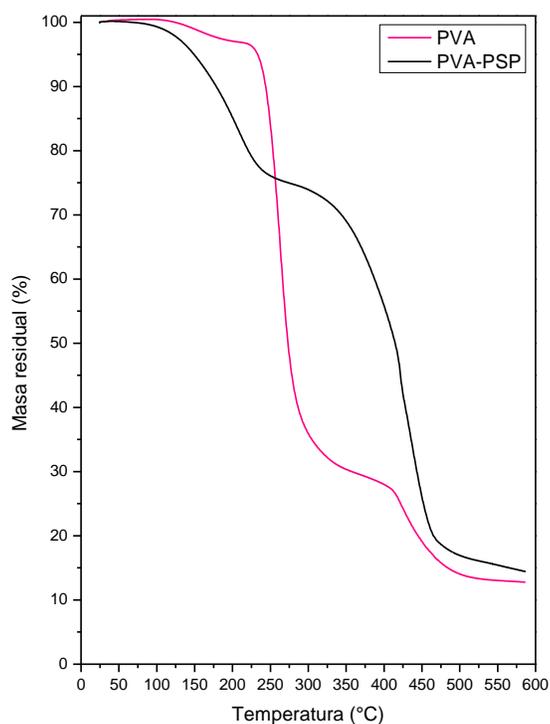


Figura 3. 44 Termograma (TGA) de la película seca del híbrido PVA-PSP

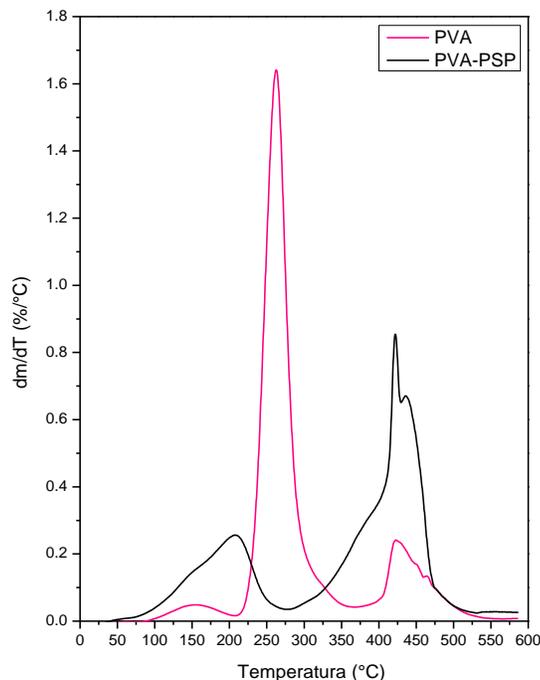


Figura 3. 45 Termograma de las derivadas (DTG) de la película seca del híbrido PVA-PSP

3.4.2.3 MN-PVA-PS

El termograma para los polímeros híbridos se muestra en la Figura 3.46, donde se puede ver que presentaron tres procesos importantes de degradación térmica, mientras que las curvas de las derivadas (DTG) muestran una disminución en la temperatura de máxima velocidad de descomposición respecto a los procesos del PVA-PSP, que puede verificarse en la Figura 3.47. La primera pérdida de masa en los materiales híbridos es entre 50 °C y 180 °C, provocada por la evaporación del agua que tienen las películas y para todas es cercana a 3%. La pérdida más significativa se encontró entre 200 °C y 500 °C, correspondiente a la despolimerización del PVA, acompañada de varios procesos simultáneos como volatilización de C₂H₅OH, pérdidas de aldehídos, cetonas y otros compuestos no identificados (Brandrup et al., 1999).

Se observan variaciones ligeras entre las temperaturas de máxima velocidad de descomposición de 25MN-75PVA-PSP y 50MN-50PVA-PSP, 368 °C y 365 °C, respectivamente. Sin embargo, al aumentar la concentración de MN disminuye la

temperatura máxima de descomposición para el caso de 75MN-25PVA-PSP a 358 °C, comportamiento que se puede atribuir a que el MN evita el entrecruzamiento del PVA. La masa residual a 580 °C para los híbridos es mucho menor respecto al MN-PSP y al PVA-PSP, con 5 % para 25MN-75PVA-PSP, 6 % para 50MN-50PVA-PSP, y 8 % para 75MN-25PVA-PSP. Esta masa puede atribuirse a la presencia de compuestos inorgánicos.

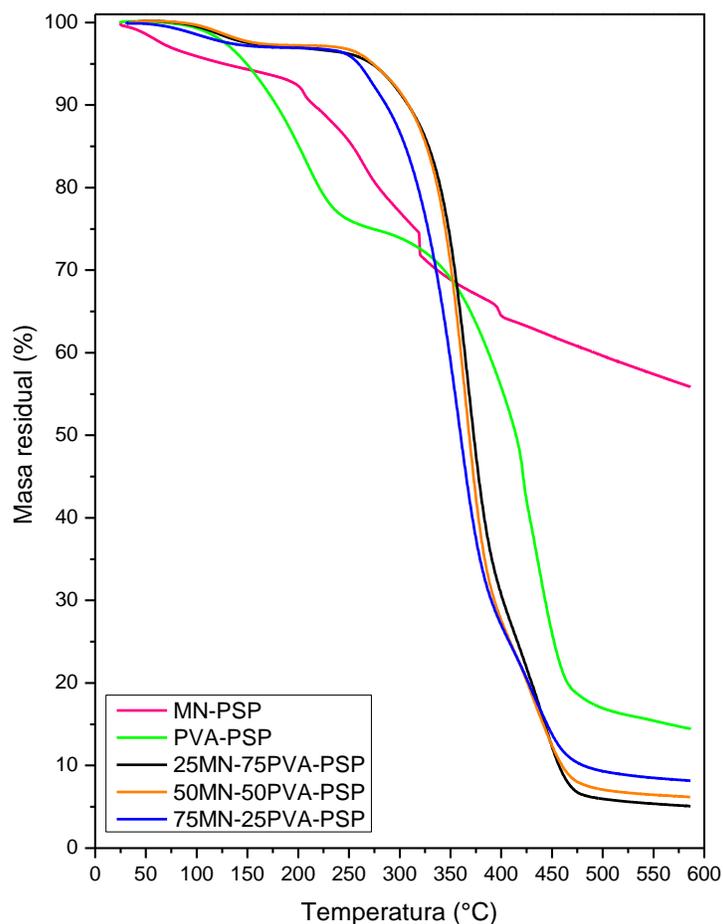


Figura 3. 46 Termograma (TGA) de las mezclas 25MN-75PVA-PSP, 50MN-50PVA-PSP y 75MN-25PVA-PSP

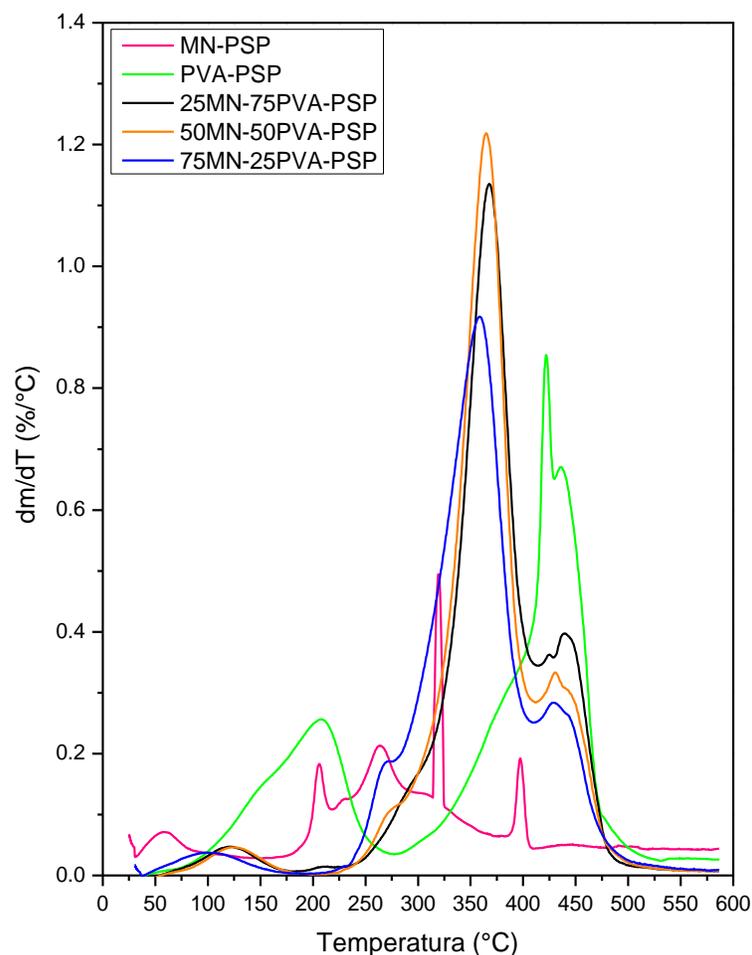


Figura 3. 47 Termograma de las derivadas (DTG) de las mezclas 25MN-75PVA-PSP, 50MN-50PVA-PSP y 75MN-25PVA-PSP

3.4.3 Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

El DSC correspondiente al primer calentamiento (Figura 3.48) muestra que las mezclas híbridas presentan picos referentes a la fusión y transiciones vítreas relacionados con la proporción del PVA. Sin embargo, la película de PVA-PSP muestra cambios endotérmicos producidos después de 120 °C, pero no un pico definido relacionado con algún proceso de fusión como en el material sin reticular. Un cambio muy particular puede verse en la curva del MN-PSP, que presenta un pico exotérmico muy intenso y angosto entre 180 °C y 225

°C. Este cambio en el proceso de descomposición del MN-PSP se relaciona principalmente con residuos de las sales de PSP.

En la curva DSC del enfriamiento puede comprobarse que la parte cristalina del PVA fue modificada con la adición de PSP, como se discutió en el espectro FTIR del PVA puro (Figura 3.49). En la curva referente al PVA, no se muestra un pico exotérmico atribuido a la recristalización del polímero como en el caso del material puro o las mezclas poliméricas, esto comprueba que el polímero se está reticulado entre sí mismo por efecto de PSP, dando lugar al reordenamiento en sus cadenas moleculares sin la aparición de una porción cristalina. Para las películas 25MN-75PVA-PSP, 50MN-50PVA-PSP y 75MN-25PVA-PSP si se presentan eventos relacionados con la parte cristalina del PVA presente en la muestra. Este comportamiento podría deberse a que el MN evita el entrecruzamiento entre el PVA y el PSP.

En las curvas DSC del segundo calentamiento, mostradas en la Figura 3.50, se puede comprobar que la transición vítrea para el MN-PSP requiere menor energía que cualquiera de las otras muestras, y la mezcla MN-PVA-PSP es la transición que requiere un mayor costo energético para realizarse, incluso por encima de PVA-PSP, y se da en un amplio rango de temperaturas. La Tabla 3.8 indica los valores termofísicos obtenidos de DSC para los polímeros híbridos. La adición de PSP modifica las temperaturas de transición vítrea de los polímeros híbridos hacia temperaturas más altas al compararlas con las mezclas poliméricas sin PSP.

Tabla 3. 8 Propiedades termofísicas de las mezclas MN-PVA-PSP

Compuesto	T ₀ (°C)	T _f (°C)	T _g (°C)	ΔC _p (J/g °C)	T _m (°C)	T _c (°C)
MN-PSP	159	194	176	0.45	-	-
PVA-PSP	81	194	140	1.56	-	-
25MN-75PVA-PSP	59	129	97	2.13	217	181
50MN-50PVA-PSP	52	139	90	1.32	217	179
75MN-25PVA-PSP	53	140	93	1.29	207	167

Los híbridos poliméricos de MN-PVA, después de los lavados y análisis por FTIR para conocer su composición real, demostraron no ser aptos para las pruebas de hinchamiento al presentar bajas concentraciones de MN e incluso la ausencia total de éste. No fue posible realizar ensayos de hinchamiento para ninguna de las mezclas anteriormente mencionadas.

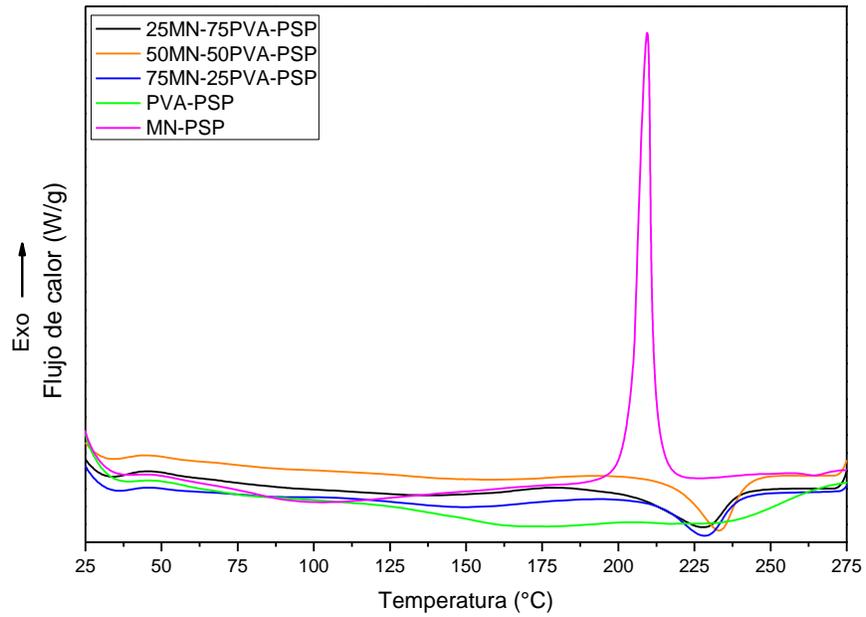


Figura 3. 48 Curvas DSC del primer calentamiento de los polímeros híbridos MN-PVA-PSP

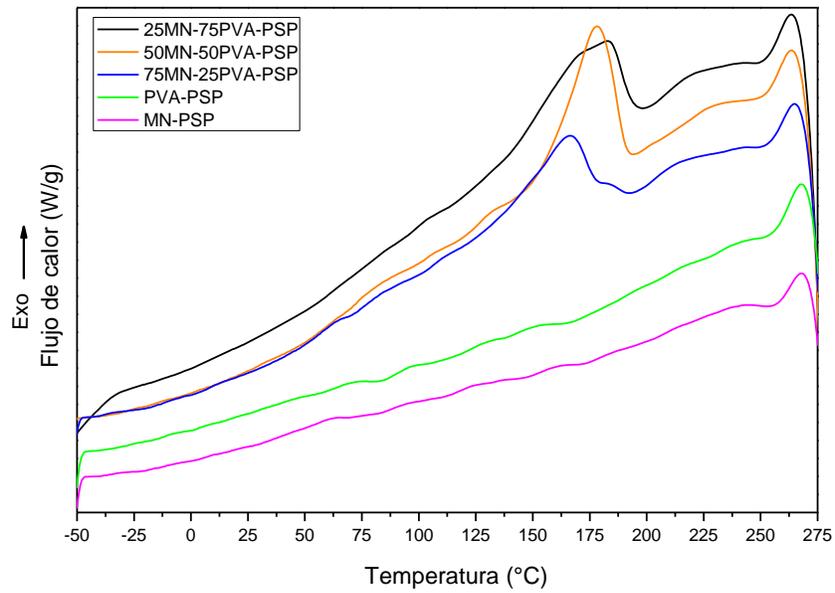


Figura 3. 49 Curvas DSC del enfriamiento de los polímeros híbridos MN-PVA-PSP

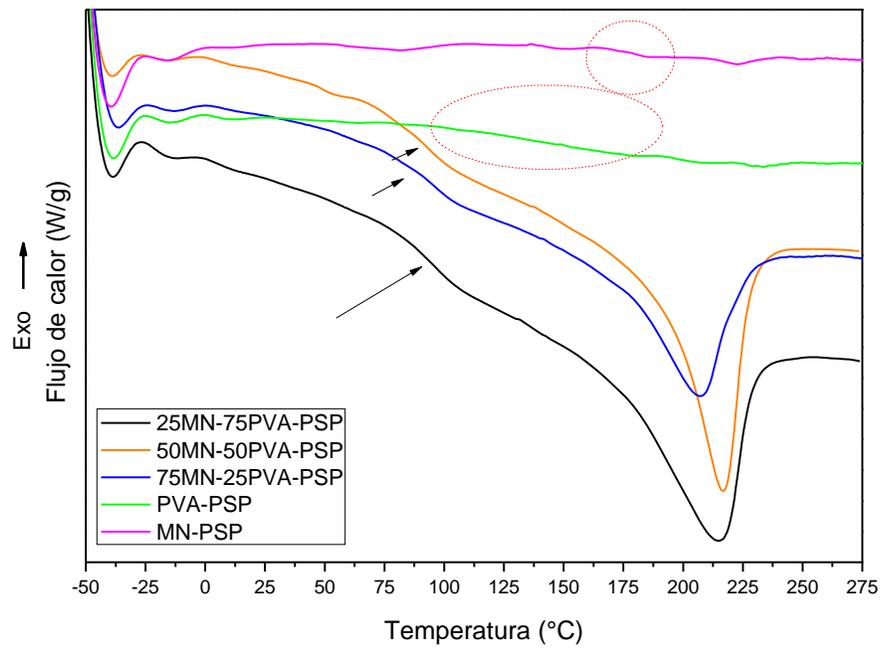


Figura 3. 50 Curvas DSC del segundo calentamiento de los polímeros híbridos MN-PVA-PSP

3.4 GRADO DE HINCHAMIENTO

Díez Peña (2002) menciona que “el comportamiento de un polímero en un medio determinado refleja el balance de las interacciones entre los propios segmentos de sus cadenas y las moléculas que los rodean”. Por lo cual, las películas de MN-PVA fueron hinchadas hasta alcanzar el equilibrio fisicoquímico en respuesta al pH y la temperatura con el objetivo de evaluar el grado o capacidad de hinchamiento a dos diferentes temperaturas (25 y 40 °C) y bajo condiciones distintas de pH (4, 7 y 10), durante 24 h. El hinchamiento fue monitoreado en intervalos de tiempo de 1 h.

El parámetro más evidente del hinchamiento fue el cambio en el diámetro de las muestras, debido a la difusión del líquido dentro del polímero y su relajación intramolecular (Mansur et al., 2008), por lo cual se tomó el diámetro antes y después del hinchamiento. Los datos fueron tomados por triplicado debido a las superficies irregulares de las películas poliméricas. También, se realizaron ensayos de hinchamiento para las películas de PVA debido a que se busca tener un blanco de referencia. No fue posible obtener películas para el MN puro, el material final de MN después del secado es frágil y muy soluble en agua. Los valores correspondientes a los eventos de hinchamiento de las películas de MN-PVA a 25 °C y 40 °C se resumen en las Tablas 3.9 y 3.10.

Tabla 3. 9 Porcentaje de hinchamiento (% H) de las películas 25MN-75PVA, 50MN-50PVA y 75MN-25PVA a 25°C

Muestra	pH	25 °C				
		D ₀ (cm)	D _f (cm)	ΔD (cm)	%H _{máx}	t _{máx} (h)
PVA	4	2.69 ± 0.05	3.49 ± 0.09	0.80	177 ± 24	10 h
	7	2.29 ± 0.01	3.22 ± 0.19	0.93	137 ± 11	12 h
	10	2.20 ± 0.09	3.17 ± 0.11	0.97	202 ± 14	12 h
25MN-75PVA	4	2.26 ± 0.01	2.99 ± 0.06	0.73	205 ± 10	24 h
	7	2.40 ± 0.09	3.18 ± 0.20	0.79	185 ± 8	12 h
	10	2.46 ± 0.01	3.20 ± 0.12	0.74	175 ± 15	12 h
50MN-50PVA	4	2.56 ± 0.05	3.54 ± 0.05	0.98	309 ± 36	6 h
	7	2.43 ± 0.09	3.32 ± 0.10	0.88	255 ± 16	6 h
	10	2.56 ± 0.04	3.14 ± 0.02	0.57	196 ± 9	6 h
75MN-25PVA	4	3.02 ± 0.02	3.77 ± 0.03	0.75	689 ± 34	6 h
	7	3.02 ± 0.02	3.64 ± 0.01	0.62	686 ± 19	6 h
	10	2.87 ± 0.02	3.29 ± 0.17	0.42	548 ± 38	4 h

Tabla 3. 10 Porcentaje de hinchamiento (% H) de las películas 25MN-75PVA, 50MN-50PVA y 75MN-25PVA a 40 °C

Muestra	pH	40 °C				
		D ₀ (cm)	D _f (cm)	ΔD (cm)	%H _{máx}	t _{máx} (h)
25MN-75PVA	4	2.04 ± 0.10	3.16 ± 0.03	1.12	290 ± 53	10
	7	2.61 ± 0.14	3.28 ± 0.05	0.67	263 ± 44	8
	10	2.25 ± 0.16	3.05 ± 0.13	0.80	239 ± 31	24
50MN-50PVA	4	2.42 ± 0.17	3.40 ± 0.14	0.98	298 ± 25	8
	7	2.48 ± 0.13	3.37 ± 0.10	0.89	262 ± 37	10
	10	2.79 ± 0.10	3.20 ± 0.05	0.41	252 ± 47	2
75MN-25PVA	4	3.23 ± 0.01	ND*	ND*	ND*	ND*
	7	3.01 ± 0.05	ND*	ND*	ND*	ND*
	10	3.01 ± 0.07	ND*	ND*	585 ± 179	2

*ND: dato no disponible

Donde, D₀ es el diámetro de las películas de MN-PVA al inicio de la prueba, D_f el diámetro después de 24 h, %H_{máx} el porcentaje máximo de hinchamiento, y t_{máx} es el tiempo en el cual las películas alcanzaron el máximo porcentaje de hinchamiento, y a partir de donde las películas comenzaron a desintegrarse o perder peso, dependiendo de la severidad del proceso.

Sin importar la miscibilidad entre los polímeros en una mezcla, puede producirse interdifusión si las condiciones son las adecuadas para producir movimiento de los segmentos poliméricos (Sperling, 2006). El diámetro y el grado de hinchamiento de las películas MN-PVA presentaron diversos efectos en su comportamiento respecto al pH, a las temperaturas, y a la proporción de los componentes en la mezcla.

El incremento en el diámetro de las películas en función del pH, a 25 °C, se favorece en medios ácidos para 50MN-50PVA y 75MN-25PVA, mientras que para la mezcla 25MN-75PVA los diámetros se mantienen estables frente a los estímulos de pH. Por el contrario, las películas de PVA muestran un incremento a pH básicos. Para 40 °C, las muestras 25MN-75PVA y 50MN-50PVA, mostraron su mayor incremento en el diámetro también a pH ácido.

El % H en función del pH es decreciente para todas las mezclas poliméricas a medida que el medio de inmersión se vuelve más alcalino. Para ambas temperaturas, 25 °C y 40 °C, las películas con mayor grado de hinchamiento son aquellas que se sometieron a pH igual a 4.

Las películas inmersas en pH neutro y alcalino mostraron una capacidad de hinchamiento menor que en el caso del medio ácido. El % H incrementó cuanto mayor fue la proporción de MN en la mezcla a 25 °C; la capacidad de hinchamiento de las películas fue mayor en las mezclas 75MN–25PVA, seguidas por 50MN–50PVA, y por último 25MN–75PVA. La temperatura influyó en la capacidad de hinchamiento y la estabilidad de las películas de manera muy diferente. Aunque algunas películas alcanzaron el %H_{máx.} en menor tiempo, también comenzaron a desintegrarse más rápido. Para el caso de las películas 75MN–25PVA a 40 °C, no fue posible tomar datos debido a que antes de la primera hora las muestras comenzaron a solubilizarse sin poder recuperarlas de la solución. Así, las películas 75MN–25PVA a pH 4, presentaron la mayor capacidad de hinchamiento en un tiempo máximo de 6 h, sin embargo, después de este tiempo, las muestras se solubilizaron sin poder recuperarlas para pruebas posteriores. Las películas 25MN–75PVA y 50MN–50PVA a 40 °C, aunque se mantuvieron estables por mayor tiempo, después de sus tiempos máximos de hinchamiento también se deshicieron por efecto de la temperatura. En cambio, las películas de 25MN–75PVA y 50MN–50PVA, a pesar de sufrir una disminución en su peso, se mantuvieron estables hasta después de 24 h.

El porcentaje de hinchamiento de las películas a pH ácidos se debió a que los grupos 1,4- α - y 1,6- α -glicosídicos, piranosas y β -glicósidos de los polisacáridos son estables en estos medios y alcanzan su máxima estabilidad en torno a un pH de 4. En medios neutros y básicos se promueven cambios conformacionales, y la despolimerización del mucílago por reacciones de β -eliminación. La proporción de mucílago en las mezclas influye en la cantidad de grupos carboxílicos presentes en los polisacáridos, a mayor cantidad de MN habrá una mayor concentración de iones COO^- . Los ácidos carboxílicos se ionizan a pH por encima de 3 y se vuelven más reactivos, lo que permite la interacción iónica de los polisacáridos con otros constituyentes, ya sean otras moléculas de polisacáridos o grupos funcionales cercanos derivados de otros polímeros, creando redes que atrapan el agua y permiten el hinchamiento de las películas. Por otro lado, los polisacáridos son inestables a temperaturas elevadas, debido a que la fuerza del enlace de hidrógeno disminuye y afecta su capacidad de formar geles (Walter (1998), Badui Dergal (2006)).

Por su parte, el PVA mostró un comportamiento de hinchamiento distinto al de las mezclas, obteniendo el mayor % H a un pH 10, debido a su estructura molecular y propiedades fisicoquímicas. En soluciones básicas, los iones OH^- se incrementan en el medio y

provocan la ionización de las cadenas poliméricas y, a su vez, la repelencia entre las mismas, aumentando el hinchamiento. Es posible también ver que el $t_{m\acute{a}x.}$ aumenta de pH 4 a pH 7 y pH 10. Estos resultados concuerdan con los reportados por Mansur et al. (2008)

3.5 PRUEBAS DE BIOSORCIÓN

La propiedad de biosorción de las mezclas poliméricas preparadas para la eliminación de colorantes se realizó utilizando azul de metileno por su facilidad de obtención, precio, solubilidad en agua y su aplicación en trabajos previos (Barka et al. (2013b), Vučurović et al. (2014), Boudechiche et al. (2016)).

Se determinó la longitud de onda de máxima absorbancia del azul de metileno (AM) por espectroscopía UV-VIS. El resultado obtenido para $\lambda_{\text{máx}}$ fue igual a 664 nm, valor muy próximo al de 661 nm obtenido por Barka et al. (2013b), y 663 nm de Sun et al. (2015) y también de Boudechiche et al. (2016). La figura del espectro UV-VIS del AM puede verse en la Figura 3.51, en la misma puede observarse la estructura molecular del colorante. Todas las soluciones fueron preparadas con agua destilada para evitar sesgos en los resultados debido al cambio de disolvente.

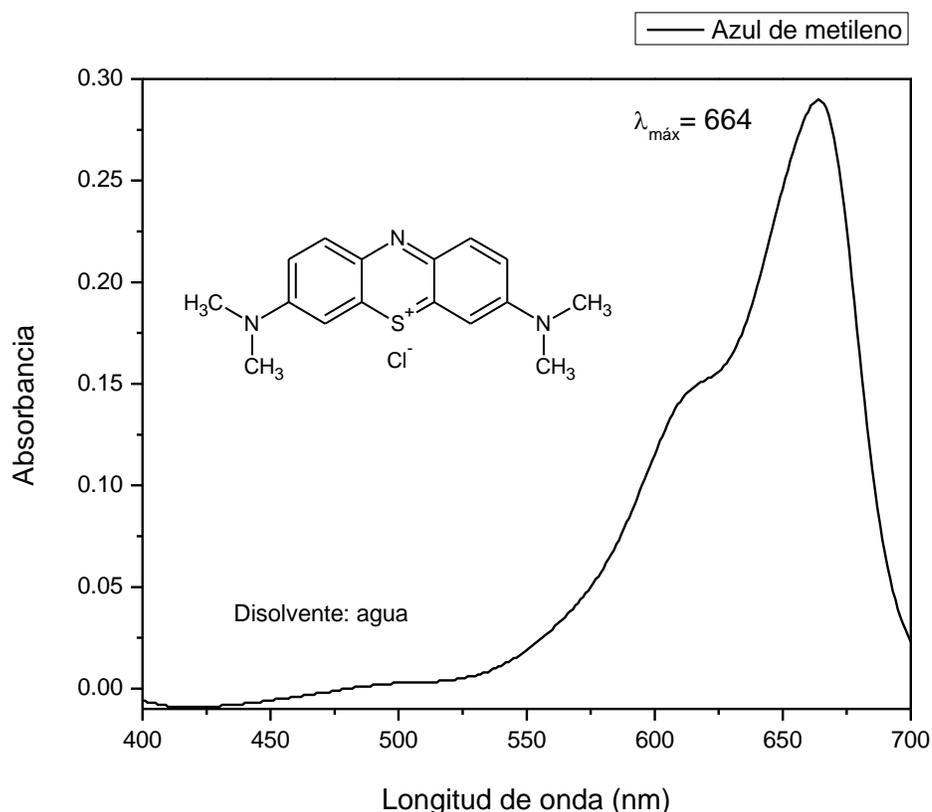


Figura 3. 51 Espectro UV-VIS del colorante azul de metileno para la determinación de la longitud de máxima absorbancia del azul de metileno

Las mezclas poliméricas utilizadas para las pruebas de biosorción fueron las que anteriormente habían sido hinchadas en diferentes soluciones buffer. Las muestras que se probaron para estos ensayos fueron 25MN-75PVA y 50MN-50PVA, previamente hinchadas a una temperatura de 25 °C, y para los pH de 4, 7 y 10. Las películas 75MN-25PVA no fueron adecuadas para estos ensayos debido a que después de 24 h sometidas a las condiciones de pH y temperatura se desintegraron en las soluciones, quedando un material inservible para pruebas posteriores (Figura 3.52).



Figura 3. 52 Película 75MN-25PVA después de 24 h de hinchamiento a pH 10

En la Figura 3.53 se presentan los resultados del proceso de biosorción del AM por las mezclas 25MN-75PVA en función del tiempo. La concentración inicial de la solución de colorante fue de 50 mg/L. Durante las primeras 6 h del ensayo se produjo la mayor cantidad de biosorción del colorante a todos los pH. Sin embargo, la biosorción fue fuertemente dependiente del pH en el que las películas fueron hinchadas. Los cuadrados, círculos y triángulos indican el valor de la concentración a la hora a la que se tomaron los datos. Las películas exhiben una alta capacidad de biosorción desde la primera hora. Las mezclas hinchadas en condiciones ácidas removieron aproximadamente 10 mg/L, las mezclas hinchadas en condiciones neutras removieron cerca de 19 mg/L, y las mezclas hinchadas en condiciones básicas removieron alrededor de 34 mg/L, siendo estas últimas las mezclas que mostraron mayor capacidad de biosorción. Las Figuras 3. 55, 3.56 y 3.57 muestran los cambios ocurridos durante la biosorción del AM por las películas 25MN-75PVA. En general, las películas hinchadas en las soluciones a pH 10 remueven la mayor cantidad de colorante en las condiciones y tiempos establecidos para los ensayos.

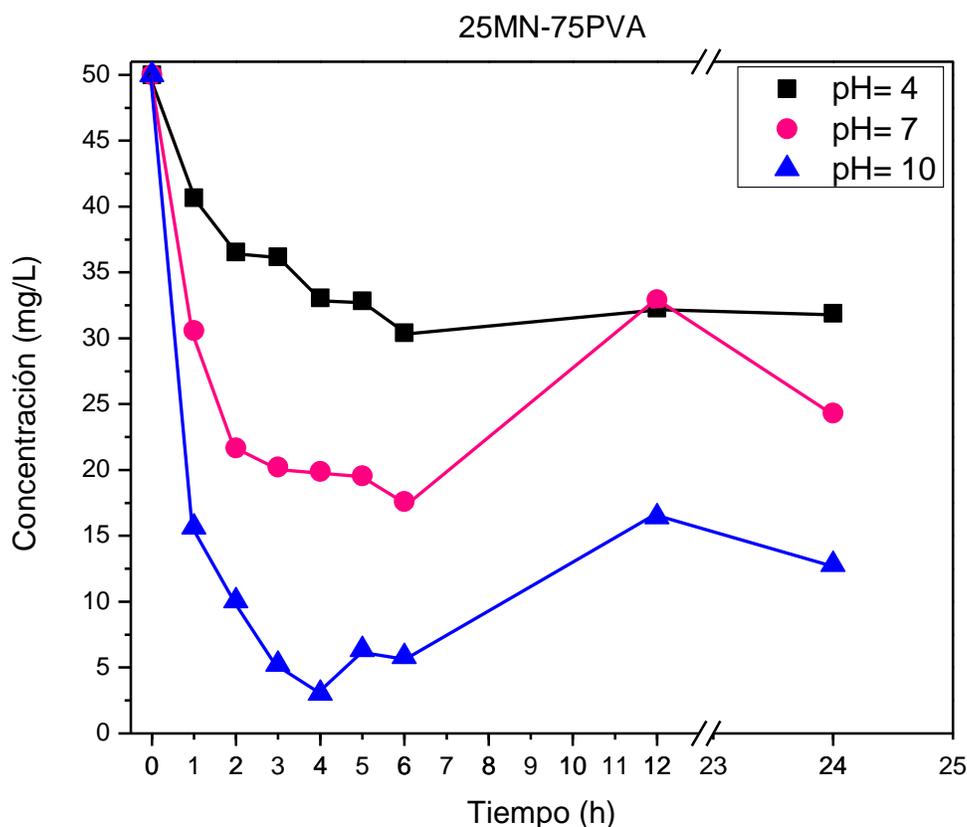


Figura 3. 53. Grafica de concentración de la solución frente al tiempo en h, para las pruebas de biosorción de las mezclas 25MN-75PVA

La Figura 3.54 presenta los resultados de la biosorción del AM por las películas poliméricas 50MN-50PVA. Como en el caso de las películas 25MN-75PVA, la biosorción del colorante aumentó en función del tiempo hasta las primeras 6 h del ensayo, independientemente del pH de las películas. La mayor eliminación del colorante durante la primera hora se presentó en las películas hinchadas a pH 7 con 20 mg/L, seguido de las muestras a pH 10 con 17 mg/L, por último, en pH ácido, con apenas 7 mg/L. Sin embargo, en el gráfico puede notarse que, en general, las películas hinchadas a pH 10 remueven mayor cantidad de colorante que las hinchadas a pH 7. Las películas con las composiciones de 50MN-50PVA, muestran un comportamiento distinto en las últimas horas del ensayo respecto a las anteriores con 25MN-75PVA, porque estas no experimentan la sorción-desorción entre 12 y 24 h, sino

que siguen sorbiendo colorante. Este hecho puede deberse a la mayor cantidad de MN contenido y a su alta capacidad de absorción de agua.

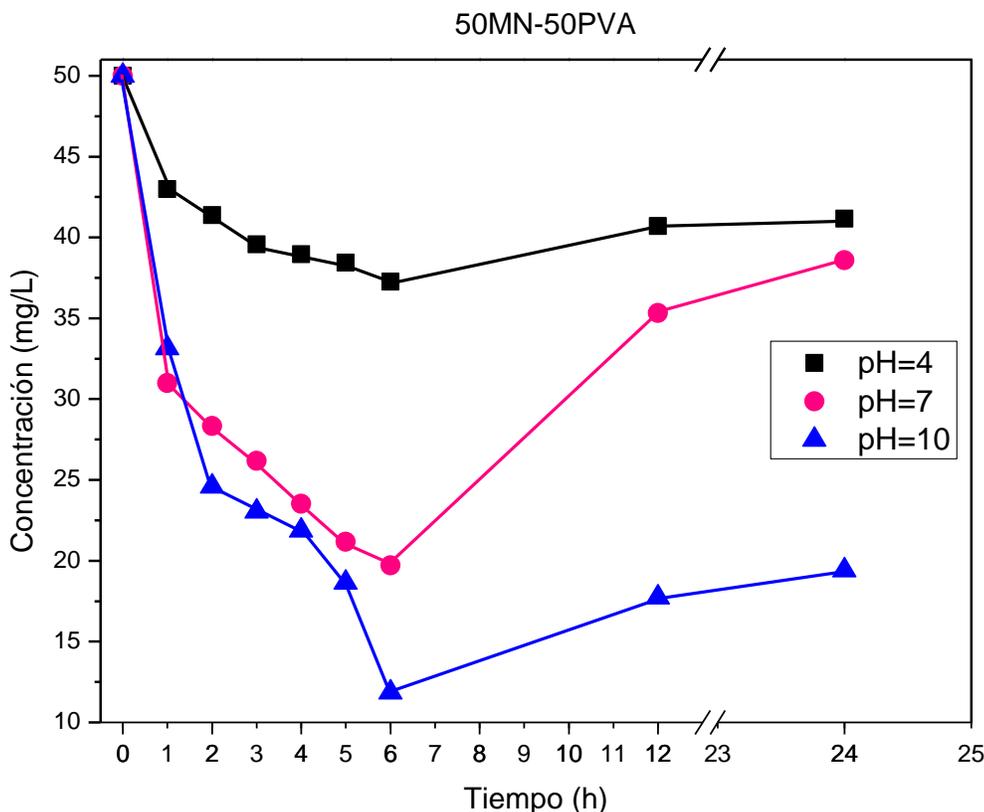


Figura 3. 54. Grafica de concentración de la solución frente al tiempo en h, para las pruebas de biosorción de las mezclas 50MN-50PVA

El comportamiento general de las mezclas tiende a la disminución en la cantidad de colorante adsorbido, en términos de concentración, a medida que aumenta el tiempo, pero a las 12 h se produjo nuevamente un aumento en la concentración, y a las 24 h se presentó otra vez una disminución. La biosorción del colorante presentó una fuerte dependencia con el pH de las muestras al cual fueron realizados los ensayos de hinchamiento. Para todas las mezclas el porcentaje de biosorción aumentó a medida que el pH cambió de ácido a básico, obteniendo la mayor remoción de color en un pH de 10. El pH básico conlleva el aumento de grupos ^-OH , mientras que a un pH ácido los iones H^+ son más abundantes. En una solución a cualquier pH, los materiales biosorbentes modificarán su superficie y por

tanto sus sitios de unión. El azul de metileno, que es un colorante catiónico, se ionizará en el agua y su biosorción dependerá en gran medida del pH, según lo sugiere Boudechiche et al. (2016), quien en su trabajo reporta que las fibras de *Luffa cylindrica*, especie comúnmente usada como esponja de baño, se ha utilizado con éxito como biosorbente para la eliminación del azul de metileno en solución acuosa. Ellos reportaron el efecto del pH en la biosorción del AM en el rango de pH (2-10) y concluyeron que, a pH ácidos, la superficie del material está cargada positivamente por efecto de los H^+ dando lugar a una competencia con los cationes del colorante, causando que la cantidad del colorante adsorbido por el biosorbente sea menor, comparado con el efecto de cargar el material negativamente, principalmente las cadenas de lignina y celulosa, generando así enlaces iónicos con el AM.

Se observa una tendencia anómala en el comportamiento de las películas frente a la biosorción del AM que es general para ambas composiciones de 25MN-75PVA y 50MN-50PVA (Figura 3.55 y 3.56) y pH (4, 7, 10). Se muestra una primera etapa de biosorción de azul de metileno desde un $t_0=0$ hasta $t=6$ h, una segunda etapa de desorción en $t=12$ h, y una tercera etapa de biosorción a 24 h. Las líneas que unen los puntos en ambas gráficas pueden interpretarse como la estabilidad de las películas ante este efecto de sorción-desorción. Este comportamiento puede explicarse como un “efecto overshooting” que es un fenómeno aplicado principalmente para hidrogeles (Díez Peña, 2002). Según explican Katime et al. (2005) y Becerra-Bracamontes et al. (2009), el fenómeno consiste en una primera etapa de sobrehinchamiento del hidrogel hasta un tiempo determinado, seguido de una disminución en el porcentaje de hinchamiento hasta alcanzar un equilibrio, y en una última etapa los hidrogeles vuelven a hincharse hasta obtener nuevamente las condiciones de equilibrio.



Figura 3. 55 Comportamiento de la biosorción del azul de metileno por las mezclas poliméricas 25MN-75PVA a diferentes tiempos

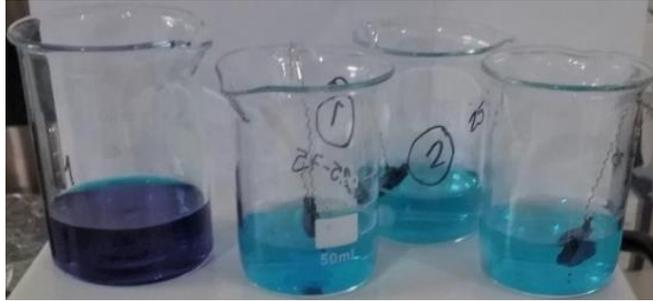


Figura 3. 56 Comparación entre la solución madre con $[J]=50$ mg/L (izquierda) y las soluciones después de 24 horas de biosorción, con las mezclas poliméricas 25MN-75PVA, a pH 10 (derecha)



Figura 3. 57 Mezclas poliméricas 25MN-75PVA, pH 10, antes (izquierda) y después de la biosorción del AM, 24 h

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas con potencial aplicación para la remoción de colorantes, como el azul de metileno, a partir de la mezcla de mucílago de nopal (OFI) y alcohol polivinílico (PVA). Estas películas presentaron una mejor biosorción de los colorantes a una temperatura de 25 °C e hinchadas previamente en pH 10, en estas condiciones la película con mayor capacidad de biosorción fue la de 25MN-75PVA.

En general, las mezclas 25MN-75PVA, 50MN-50PVA y 75MN-25PVA presentaron un contenido real de MN diferente del esperado, mostrando que las películas no son totalmente homogéneas, como fue observado por FTIR, y presentan un comportamiento térmico más estable respecto al MN y al PVA. Los análisis por DSC confirman que las mezclas no son miscibles, pues exhiben las Tg correspondientes a cada componente de la mezcla.

Por otro lado, las películas fueron hinchadas en soluciones con pH diferentes, mostrando un comportamiento de hidrogeles. Estos estudios indicaron que la proporción de los componentes en las mezclas fue el factor que más afectó el hinchamiento de las películas MN-PVA. Las películas 75MN-25PVA a 25 °C y pH de 4 tienen la mayor capacidad de hinchamiento porque 1) la concentración de grupos carboxílicos aumenta con el contenido de MN en la mezcla; 2) los grupos COO^- se ionizan e interaccionan a pH ácidos, provocando que la capacidad de interacción iónica de los polisacáridos con otros constituyentes aumente; 3) los polisacáridos son inestables a temperaturas elevadas, produciendo la desintegración de la mezcla polimérica. Sin embargo, son inadecuadas para la aplicación de medios de remoción debido a que se desintegran antes de 6 h, mostrando que los cambios en la temperatura y el pH son muy significativos en el hinchamiento de las películas.

Las mezclas de MN-PVP no formaron películas para la aplicación deseada en este trabajo, y los híbridos no mostraron las características físicas adecuadas para la aplicación de medios biosorbentes, por lo cual no presentaron potencial para ser utilizados como películas en la remoción de colorantes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADLI, B., BOUTEKRABT, A., TOUATI, M., BAKRIA, T., TOUATI, A. & BEZINI, E. 2017. Phenotypic Diversity of *Opuntia ficus indica* (L.) MILL. in the Algerian Steppe. *South African Journal of Botany*, 109, 66-74.
- AGNELLI, J. A. M. 2000. Glossário de Termos Aplicados a Polímeros. *In*: BRASKEM (ed.).
- AJJI, A. & UTRACKI, L. A. 1996. Interphase and Compatibilization of Polymer Blends. *Polymer Engineering and Science* 36, 1574-1585.
- ANASUYA, K. V., VEERAI AH, M. K., HEMALATHA, P. & MANJU, M. 2014. Synthesis and characterisation of poly (vinylpyrrolidone) – Nickel (II) complexes *Applied Chemistry*, 7, 61-66.
- ARAVAMUDHAN, A., RAMOS, D. M., NADA, A. A. & KUMBAR, S. G. 2014. Natural Polymers. 67-89.
- ASTELLO-GARCÍA, M. G., CERVANTES, I., NAIR, V., SANTOS-DÍAZ, M. D. S., REYES-AGÜERO, A., GUÉRAUD, F., NEGRE-SALVAYRE, A., ROSSIGNOL, M., CISNEROS-ZEVALLOS, L. & BARBA DE LA ROSA, A. P. 2015. Chemical Composition and Phenolic Compounds Profile of Cladodes from *Opuntia* spp. Cultivars With Different Domestication Gradient. *Food Composition and Analysis*, 43, 119-130.
- ATKINS, P. W. & DE PAULA, J. 2006. Atkins' Physical Chemistry. 8 ed. United States: Oxford University Press
- BADUI DERGAL, S. 2006. Química de los alimentos. *In*: DUARTE, E. Q. (ed.) 4 ed. México: Pearson Education
- BAHADUR, P. & SASTRY, N. V. 2005. Principles of polymer science. 2a ed. India: Alpha Science international Ltd.
- BAIRD, J. A. & TAYLOR, L. S. 2012. Evaluation of amorphous solid dispersion properties using thermal analysis techniques. *Adv Drug Deliv Rev*, 64, 396-421.
- BARKA, N., ABDENNOURI, M., EL MAKHFOUK, M. & QOURZAL, S. 2013a. Biosorption Characteristics of Cadmium and Lead Onto Eco-friendly Dried Cactus (*Opuntia ficus indica*) Cladodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 144-149.
- BARKA, N., OUZAOUIT, K., ABDENNOURI, M. & MAKHFOUK, M. E. 2013b. Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent

- for dyes removal from aqueous solutions. *Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 52-60.
- BARNES, D. K. A., GALGANI, F., THOMPSON, R. C. & BARLAZ, M. 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364, 1985-1998.
- BARRERA, J. E., RODRIGUEZ, J. A., PERILLA, J. E. & ALGECIRA, N. A. 2007. Estudio de la degradación térmica de poli(alcohol vinílico) mediante termogravimetría y termogravimetría diferencial *Ingeniería e Investigación*, 27, 100-105.
- BARRETO LUNA, C. B., FERREIRA DA SILVA, D., TRAJANO BASÍLIO, S. K., LIMA DA SILVA, A., ARAÚJO, E. M. & CAMARA BEZERRA, A. F. 2015. Desenvolvimento de Blandas Poliméricas Visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma Revisão. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina*, 36, 67-80.
- BAYAR, N., BOUALLEGUE, T., ACHOUR, M., KRIAA, M., BOUGATEF, A. & KAMMOUN, R. 2017. Ultrasonic extraction of pectin from *Opuntia ficus indica* cladodes after mucilage removal: Optimization of experimental conditions and evaluation of chemical and functional properties. *Food Chem*, 235, 275-282.
- BAYAR, N., KRIAA, M. & KAMMOUN, R. 2016. Extraction and Characterization of Three Polysaccharides Extracted from *Opuntia ficus indica* Cladodes. *Int J Biol Macromol*, 92, 441-450.
- BECERRA-BRACAMONTES, F., SÁNCHEZ-DÍAZ, J. C., ARELLANO-CEJA, J., GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, A. & MARTÍNEZ-RUVALCABA, A. 2009. Efecto del pH y la concentración del fosfato dibásico de sodio en las propiedades de hinchamiento de hidrogeles de quitosana. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 8, 121-126.
- BELEZE, F. A. & ZARBIN, A. J. G. 2001. Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hybrids Formed Between Conducting Polymers and Crystalline Antimonic Acid. *Brazilian Chemical Society*, 12, 542-547.
- BILLMEYER, F. W. 1975. *Ciencia de los polímeros* Barcelona, España, Reverté.
- BOUDECHICHE, N., MOKADDEM, H., SADAQUI, Z. & TRARI, M. 2016. Biosorption of cationic dye from aqueous solutions onto lignocellulosic biomass (*Luffa cylindrica*): characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *International Journal of Industrial Chemistry*, 7, 167-180.

- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H. & GRULKE, A. 1999. Polymer Handbook. *In:* BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H. & GRULKE, A. (eds.) 4 ed. New York, USA: Wiley-Interscience Publication.
- BROWN, M. E. 2001. Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications. *In:* BROWN, M. E. (ed.) 2 ed.: Kluwer Academic Publishers.
- CALLISTER, W. D. 2000. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. *In:* REVERTÉ (ed.) 3a. edición ed. Barcelona, España John Wiley & Sons, Inc. New York, U.S.A.
- CAMPOY, I., ARRIBAS, J. M., ZAPORTA, M. A. M., MARCO, C., GÓMEZ, M. A. & FATOU, J. G. 1995. Crystallization kinetics of polypropylene-polyamide compatibilized blends. *European Polymer*, 31, 475-480.
- CANEVAROLO JR., S. V. 2004. Técnicas de caracterização de polímeros *In:* SYMANSKI, R. (ed.). São Paulo, Brasil: Artliber Editora.
- CANEVAROLO JR., S. V. 2013. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, Sao Paulo, Brasil, Artliber
- CÁRDENAS, A., GOYCOOLEA, F. M. & RINAUDO, M. 2008. On the gelling behaviour of 'nopal' (*Opuntia ficus indica*) low methoxyl pectin. *Carbohydrate Polymers*, 73, 212-222.
- CÁRDENAS, A., HIGUERA-CIAPARA, I. & GOYCOOLEA, F. M. 1997. Rheology and aggregation of cactus (*Opuntia ficus-indica*) mucilage in solution. *Cactus Develop*, 2, 152-157.
- CARTAYA, O., MORENO, A. M., GURIDI, F. & CABRERA, A. 2017. Estudio de los complejos oligogalacturónidos-Cu(II) en solución y fase sólida. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 18, 38-46.
- COATES, J. 2000. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *In:* MEYERS, R. A. (ed.) *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester, England: John Wiley & Sons.
- CONTRERAS-PADILLA, M., RODRÍGUEZ-GARCÍA, M. E., GUTIÉRREZ-CORTEZ, E., VALDERRAMA-BRAVO, M. D. C., ROJAS-MOLINA, J. I. & RIVERA-MUÑOZ, E. M. 2016. Physicochemical and rheological characterization of *Opuntia ficus* mucilage at three different maturity stages of cladode. *European Polymer*, 78, 226-234.

- CONTRERAS, K. P., MENDOZA, Y. A., SALCEDO, G., OLIVERO, R. & MENDOZA, G. P. 2015. El Nopal (*Opuntia ficus-indica*) como coagulante natural complementario en la clarificación de agua. *Producción + Limpia*, 10, 40-50.
- CORTES-CAMARGO, S., CRUZ-OLIVARES, J., BARRAGAN-HUERTA, B. E., DUBLANGARCIA, O., ROMAN-GUERRERO, A. & PEREZ-ALONSO, C. 2017. Microencapsulation by spray drying of lemon essential oil: Evaluation of mixtures of mesquite gum-nopal mucilage as new wall materials. *J Microencapsul*, 34, 395-407.
- DE PAOLI, M. A. 2008. Degradacão e estabilização de polímeros. In: ANDRADE, J. C. D. (ed.). Sao Paulo, Brasil: Chemkeys
- DE UGAZ, O. L. S. 1997. *Colorantes Naturales*, Pontificia Universidad Católica del Perú, Fondo Editorial.
- DI LORENZO, F., SILIPO, A., MOLINARO, A., PARRILLI, M., SCHIRALDI, C., D'AGOSTINO, A., IZZO, E., RIZZA, L., BONINA, A., BONINA, F. & LANZETTA, R. 2017. The polysaccharide and low molecular weight components of *Opuntia ficus indica* cladodes: Structure and skin repairing properties. *Carbohydr Polym*, 157, 128-136.
- DÍEZ PEÑA, E. 2002. *Desarrollo y caracterización de hidrogeles poliméricos con aplicación en la liberación controlada de fármacos*. PhD, Universidad Complutense de Madrid.
- EL-SAYED, S., MAHMOUD, K. H., FATAH, A. A. & HASSEN, A. 2011. DSC, TGA and dielectric properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blends. *Physica B: Condensed Matter*, 406, 4068-4076.
- ESPINO-DIAZ, M., DE JESUS ORNELAS-PAZ, J., MARTINEZ-TELLEZ, M. A., SANTILLAN, C., BARBOSA-CANOVAS, G. V., ZAMUDIO-FLORES, P. B. & OLIVAS, G. I. 2010. Development and characterization of edible films based on mucilage of *Opuntia ficus-indica* (L.). *J Food Sci*, 75, E347-52.
- FEITOSA, M. A. F. 2008. *Compatibilização de Blenda Polimérica de Poliamida 6,6 / Polietileno de Baixa Densidade Utilizando Radiação Ionizante de Feixe de Elétrons*. Mestre em Ciências, Universidade de Sao Paulo.
- FINI, A., CAVALLARI, C. & OSPITALI, F. 2008. Raman and thermal analysis of indomethacin/PVP solid dispersion enteric microparticles. *Eur J Pharm Biopharm*, 70, 409-20.
- GAO, Y., JIANG, P., LIU, D. F., YUAN, H. J., YAN, X. Q., ZHOU, Z. P., WANG, J. X., SONG, L., LIU, L. F., ZHOU, W. Y., WANG, G., WANG, C. Y., XIE, S. S., ZHANG, J. M. &

- SHEN, D. Y. 2004. Evidence for the monolayer assembly of poly(vinylpyrrolidone) on the surfaces of silver nanowires. *Physical Chemistry B*, 108, 12877-12881.
- GARCÍA, M. 2011. El cinturón hortícola platense: ahogándonos en un mar de plásticos. Un ensayo acerca de la tecnología, el ambiente y la política. *Red Internacional de Estudios sobre Sociedad, Naturaleza y Desarrollo* [Online], 23. [Accessed 4 de junio de 2018].
- GHERIBI, R., PUCHOT, L., VERGE, P., JAOUED-GRAYAA, N., MEZNI, M., HABIBI, Y. & KHWALDIA, K. 2018. Development of Plasticized Edible Films from *Opuntia ficus-indica* Mucilage: A Comparative Study of Various Polyol Plasticizers. *Carbohydrate Polymers*, 190, 204-211.
- GILLESPIE, R. J. & ROBINSON, E. A. 1963. The sulphur-oxygen bond in sulphuryl and thionyl compounds: correlation of stretching frequencies and force constants with bond lengths, bond angles, and bond orders. *Canadian Journal of Chemistry*, 41, 2074-2085.
- GÓNGORA PÉREZ, J. P. 2014. La industria del plástico en México y el mundo *Comercio Exterior* 64, 6-9.
- GONZÁLEZ G., V. A. 1996. *Mezclas de polímeros con interacciones específicas. Quitina y quitosan con poliamidas*. . Doctorado, Universidad Autónoma de Nuevo León.
- GOOCH, J. W. 2007. Encyclopedic Dictionary of Polymers. In: GOOCH, J. W. (ed.) *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. Georgia, USA: Springer.
- GOURMELON, G. 2015. Global Plastic Production Rises, Recycling Lags. *Vital Signs* [Online], 2018. Available: http://vitalsigns.worldwatch.org/sites/default/files/vital_signs_trend_plastic_full_pdf.pdf.
- HALLEY, P. J. & GEORGE, G. A. 2009. *Chemorheology of polymers: from fundamental principles to reactive processing*, Cambridge University Press
- HAMMER, A. Thermal Analysis of Polymers. Selected applications. In: FEDELICH, N., GIANI, S., HEMPEL, E., JING, N., NIJMAN, M., RIESEN, R., SCHAWWE, J. & SCHUBNELL, M. (eds.). Greifensee, Switzerland: Mettler Toledo.
- HAN, Y. L., GAO, J., YIN, Y. Y., JIN, Z. Y., XU, X. M. & CHEN, H. Q. 2016. Extraction optimization by response surface methodology of mucilage polysaccharide from the peel of *Opuntia dillenii* haw. fruits and their physicochemical properties. *Carbohydr Polym*, 151, 381-391.

- HARRELKAS, F., AZIZI, A., YAACOUBI, A., BENHAMMOU, A. & PONS, M. N. 2009. Treatment of textile dye effluents using coagulation–flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. *Desalination*, 235, 330-339.
- HATAKEYAMA, T. & QUINN, F. X. 1999. Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science. 2 ed. Chichester, England: John Wiley & Sons.
- HERNÁNDEZ CARRILLO, C. G., GÓMEZ-CUASPUD, J. A. & MARTÍNEZ SUAREZ, C. E. 2017. Compositional, thermal and microstructural characterization of the Nopal (opuntia ficus indica), for addition in commercial cement mixtures. *Journal of Physics: Conference Series*, 935.
- HOU, X., YANG, J., TANG, J., CHEN, X., WANG, X. & YAO, K. 2006. Preparation and characterization of crosslinked polysucrose microspheres. *Reactive and Functional Polymers*, 66, 1711-1717.
- IMRE, B. & PUKÁNSZKY, B. 2013. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European Polymer Journal*, 49, 1215-1233.
- KATIME, I. A., KATIME, O. & KATIME, D. 2005. Materiales inteligentes: hidrogeles macromoleculares. Algunas aplicaciones básicas. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 35-50.
- KENARI, H. S., IMAN, M. & NODEHI, A. 2012. Full Factorial Design-of-Experiments for Preparation of Crosslinked Dextran Microspheres. *Applied Polymer Science*.
- KHAPARDE, D. 2017. Preparation and prediction of physical properties of cellulose acetate and polyamide polymer blend. *Carbohydrate Polymers*, 173, 338-343.
- KIM, S., THIESSEN, P. A., BOLTON, E. E., CHEN, J., FU, G., GINDULYTE, A., HAN, L., HE, J., HE, S., SHOEMAKER, B. A., WANG, J., YU, B., ZHANG, J. & BRYANT, S. H. 2016. PubChem Substance and Compound databases. 2016 Jan 4 ed.: Oxford Journals.
- KO, J. H. 1999. Poly(N-vinyl pyrrolidone). In: MARK, J. E. (ed.) *POLYMER DATA HANDBOOK*. New York, EUA: Oxford University Press.
- KOCZKUR, K. M., MOURDIKOU DIS, S., POLAVARAPU, L. & SKRABALAK, S. E. 2015. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. In: CHEMISTRY, R. S. O. (ed.) *Royal Society of Chemistry. Dalton Transactions*, 2015, 44 (41), pp.. <>. <>: hal-01217114.

- KRAUSE, S. & GOH, S. H. 1999. Miscible Polymers. *In*: BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A., ABE, A. & BLOCH, D. R. (eds.) *Polymer Handbook*. 4 ed. New, York, USA: Wiley.
- LEBEDEVA, V. N., DISTLER, G. I. & KORTUKOVA, Y. I. 1967. A study of the crystallization of polyvinylalcohol films. *Polymer Science U.S.S.R.*, 9, 2076-2082.
- LEBRUN, L., F., B. J. & MÉTAYER, M. 2005. Preparation of ion-exchange membranes using pullulan as polymer matrix. *Carbohydrate Polymers*, 61, 1-4.
- LEFSIH, K., DELATTRE, C., PIERRE, G., MICHAUD, P., AMINABHAVI, T. M., DAHMOUNE, F. & MADANI, K. 2016. Extraction, characterization and gelling behavior enhancement of pectins from the cladodes of *Opuntia ficus indica*. *Int J Biol Macromol*, 82, 645-52.
- LEÓN-MARTÍNEZ, F. M. 2010. *Secado por aspersion de mucilago de nopal (Opuntia ficus indica) y su efecto en las propiedades reologicas de los polvos reconstituidos*. Maestría, Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional
- LEÓN-MARTÍNEZ, F. M., CANO-BARRITA, P. F. D. J., LAGUNEZ-RIVERA, L. & MEDINA-TORRES, L. 2014. Study of nopal mucilage and marine brown algae extract as viscosity-enhancing admixtures for cement based materials. *Construction and Building Materials*, 53, 190-202.
- LEÓN-MARTÍNEZ, F. M., MÉNDEZ-LAGUNAS, L. L. & RODRÍGUEZ-RAMÍREZ, J. 2010. Spray drying of nopal mucilage (*Opuntia ficus-indica*): Effects on powder properties and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 81, 864-870.
- LIRA-VARGAS, A. A., CORRALES-GARCIA, J. J., VALLE-GUADARRAMA, S., PEÑA-VALDIVIA, C. B. & TREJO-MARQUEZ, M. A. 2014. Biopolymeric films based on cactus (*Opuntia ficus-indica*) mucilage incorporated with gelatin and beeswax. *Professional Association for Cactus Development*, 16, 51-70.
- LÓPEZ-GARCÍA, F., JIMÉNEZ-MARTÍNEZ, C., GUZMÁN-LUCERO, D., MACIEL-CERDA, A., DELGADO-MACUIL, R., CABRERO-PALOMINO, D., TERRÉS-ROJAS, E. & ARZATE-VÁZQUEZ, I. 2017. Physical and chemical characterization of a biopolymer film made with corn starch and nopal xoconostle (*Opuntia joconostle*) mucilage. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 16, 147-158
- LORÍA-BASTARRACHEA, M. I., HERRERA-KAO, W., CAUICH-RODRÍGUEZ, J. V., CERVANTES-UC, J. M., VÁZQUEZ-TORRES, H. & ÁVILA-ORTEGA, A. 2010. A

- TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinyl pyrrolidone). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 104, 737-742.
- LU, J., WANG, T. & DRZAL, L. T. 2008. Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39, 738-746.
- LUENGO R., G. 1993. *Mezclas de polímeros. Estudio de su compatibilidad*. Doctorado, Universidad de Madrid.
- MACKNIGHT, W. J., KARASZ, F. E. & FRIED, J. R. 1978. Solid State Transition Behavior of Blends *In: PAUL, D. R. & NEWMAN, S. (eds.) Polymer Blends* New York, USA: Elsevier.
- MADERA-SANTANA, T. J., VARGAS-RODRÍGUEZ, L., NÚÑEZ-COLÍN, C. A., GONZÁLEZ-GARCÍA, G., PEÑA-CABALLERO, V., NÚÑEZ-GASTÉLUM, J. A., GALLEGOS-VÁZQUEZ, C. & RODRÍGUEZ-NÚÑEZ, J. R. 2018. Mucilage from cladodes of *Opuntia spinulifera* Salm-Dyck: chemical, morphological, structural and thermal characterization. *CyTA - Journal of Food*, 16, 650-657.
- MALLAPRAGADA, S. K. & PEPPAS, N. A. 1996. Dissolution mechanism of semicrystalline poly (vinyl alcohol) in water. *Polymer Science*, 34, 1339-1346.
- MANALS-CUTIÑO, E., PENEDO-MEDINA, M. & GIRALT-ORTEGA, G. 2011. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales. *Tecnología Química* [Online], 31. Available: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852011000200005.
- MANO, E. B. & MENDES, L. C. 2004. *Introdução a Polímeros*. 2a. ed. Sao Paulo, Brasil: Edgard Blücher.
- MANSON, J. A. & SPERLING, L. H. 1976. *Polymer blends and composites*. Bethlehem, Pennsylvania: Springer Science.
- MANSOUR, H., BOUGHZALA, O., DRIDI, D., BARILLIER, D., CHEKIR-GHEDIRA, L. & MOSRATI, R. 2011. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 243, 209-238.
- MANSUR, H. S., SADAHIRA, C. M., SOUZA, A. N. & MANSUR, A. A. P. 2008. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering: C*, 28, 539-548.

- MARK, H. F. & KROSCHWITZ, J. I. 2003. Hydrogels. *In*: BIKALES, N. M., OVERBERGER, C. G. & MENGES, G. (eds.) *Encyclopedia of polymer science and technology*. 2 ed. New York, USA: Wiley Interscience.
- MATSUHIRO, B., LILLO, L. E., SÁENZ, C., URZÚA, C. C. & ZÁRATE, O. 2006. Chemical characterization of the mucilage from fruits of *Opuntia ficus indica*. *Carbohydrate Polymers*, 63, 263-267.
- MCGARVIE, D. & PAROLIS, H. 1979. The mucilage of *Opuntia ficus indica*. *Carbohydrate Research* 69, 171-179.
- MCGARVIE, D. & PAROLIS, H. 1981. Methylation analysis of the mucilage of *Opuntia ficus indica*. *Carbohydrate Research*, 88, 305-314.
- MEDINA-TORRES, L., BRITO-DE LA FUENTE, E., TORRESTIANA-SANCHEZ, B. & KATTHAIN, R. 2000. Rheological properties of the mucilage gum (*Opuntia ficus indica*). *Food Hydrocolloids* 14, 417-424.
- MIILER, F. A. & WILKINS, C. H. 1952. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions their use in qualitative analysis *Analytical Chemistry*, 24, 1253-1294.
- MOCTEZUMA N., E. M. 2008. La Teoría de Flory–Huggins en la ingeniería de soluciones y mezclas de polímeros. *ContactoS*, 68, 54-62.
- MUSHTAQ, A., MUKHTAR, H. B. & SHARIFF, A. M. 2016. Effect of Glass Transition Temperature in Enhanced Polymeric Blend Membranes. *Procedia Engineering*, 148, 11-17.
- NHARINGO, T. & MOYO, M. 2016. Application of *Opuntia ficus-indica* in bioremediation of wastewaters. A critical review. *J Environ Manage*, 166, 55-72.
- O'NEILL, C., HAWKES, F. R., HAWKES, D. L., LOURENC, N. D., PINHEIRO, H. M. & DELÉE, W. 1999. Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *chemical Technology and Biotechnology* 74, 1009-1018.
- ODIAN, G. 2004. Principles of Polymerization. 4th ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- OLABISI, O., ROBESON, L. M. & SHAW, M. T. 1979. Polymer-polymer miscibility. New York, USA: Academic Press
- OLATUNJI, O. & RICHARD, O. 2016. Processing and Characterization of Natural Polymers. 19-61.

- ORÉFICE, R. L., VASCONCELOS, W. L. & MORAES, M. A. S. 2004. Estabilidade de fases em blendas de policarbonato-poliestireno avaliada por micro-FTIR, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 14, 129-133.
- OROZCO MAGDALENO, C. E. 1999. *Análisis de algunas características físicas y químicas de un biopolímero producido por Klebsiella pneumoniae en un proceso de fermentación simple*. Maestro en ciencias, Universidad Autónoma de Nuevo León.
- OVANDO, M. 2012. *Modificación de biopolímero extraído de nopal (Opuntia ficus indica) y su aplicación para la remoción de metales pesados en agua*. Maestría, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica a.C.
- PASCOAL DAMAS, M. S., PEREIRA JUNIOR, V. A., KENJI NISHIHORA, R. & NOVY QUADRI, M. G. 2017. Edible films from mucilage of *Cereus hildmannianus* fruits: Development and characterization
Applied Polymer Science, 1-9.
- PAUL, D. R. 1978. Background and Perspective. In: PAUL, D. R. & NEWMAN, S. (eds.) *Polymer Blends*. New York, USA: Wiley.
- PELAEZ-CID, A. A., VELAZQUEZ-UGALDE, I., HERRERA-GONZALEZ, A. M. & GARCIA-SERRANO, J. 2013. Textile dyes removal from aqueous solution using *Opuntia ficus-indica* fruit waste as adsorbent and its characterization. *J Environ Manage*, 130, 90-7.
- PENICHE, C., ZALDÍVAR, D., PAZOS, M., PAZ, S., BULAY, A. & SAN ROMANS, J. 1993. Study of the thermal degradation of poly (N-vinyl-2- pyrrolidone) by Thermogravimetry-FTIR. *Applied Polymer Science*, 50, 485-493
- PEPPAS, N. A. 1997. Infrared spectroscopy of semicrystalline poly(vinyl alcohol) networks. *Makromolekulare Chemie*, 178, 595-601.
- PEPPAS, N. A. & LANGER, R. S. 1993. Biopolymers I. *Advances in Polymers Science* Berlín, Alemania Springer-Verlag.
- PEREIRA SOUZA, C. M., SILVA ALMEIDA, F., VEIGA JUNIOR, V. F., GOULART DE LIMA DAMASCENO, B. P., DANTAS MEDEIROS, A. C., PEREIRA SANTANA, D. & SILVA, J. A. 2014. Characterization of atomized extract of *Opuntia ficus indica* (L.) Mill. and assessment of its pharmaceutical potential. *Basic and Applied Pharmaceutical Sciences*, 35, 195-203.

- PERIASAMY, A., MURUGANAND, S. & PALANISWAMY, M. 2009. Vibrational studies of Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaHSO_4 and KHSO_4 crystals *Rasayan*, 2, 981-989.
- PERILLA, J. E. 1998. Tendencias en la Síntesis de Alcohol Polivinílico de Alto Peso Molecular. *Ingeniería e Investigación* 41, 29-32.
- PLASTICSEUROPE 2015. Plastics – the Facts 2014/2015. An analysis of European plastics production, demand and waste data. . Bruselas, Bélgica: Plastics Europe (the Association of Plastics Manufacturers in Europe) & EPRO (the European Association of Plastics Recycling and Recovery Organisations).
- QUINZIO, C., AYUNTA, C., ALANCAI, M., DE MISHIMA, B. L. & ITURRIAGA, L. 2017. Physicochemical and rheological properties of mucilage extracted from *Opuntia ficus indica* (L. Miller). Comparative study with guar gum and xanthan gum. *Food Measurement and Characterization*, 12, 459-470.
- RAYNAUD, J. 2014. Valuing Plastics *In: RICHENS, J. & RUSSELL, A. (eds.) The Business Case for Measuring, Managing and Disclosing Plastic Use in the Consumer Goods Industry*. Nairobi, Kenya: United Nations Environment Programme (UNEP).
- RAZAVI, S. M. A., ALGHOONEH, A. & BEHROUZIAN, F. 2018. Thermo-rheology and thermodynamic analysis of binary biopolymer blend: A case study on sage seed gum-xanthan gum blends. *Food Hydrocolloids*, 77, 307-321.
- RIERA-TORRES, M. & GUTIÉRREZ, M.-C. 2010. Colour removal of three reactive dyes by UV light exposure after electrochemical treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156, 114-120.
- RODRÍGUEZ, S., MARTÍNEZ, H. E., ÓRNELAS, J. L. & GARNICA, M. G. 2011. Optimización de la extracción del mucílago de nopal (*Opuntia ficus-indica*). *XIV Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería*. Querétaro, Querétaro.
- RUDIN, A. & CHOI, P. 2012. The Elements of Polymer Science of Polymer Science and Engineering. 3 ed. Massachusetts, USA: Academic Press.
- RUDNIK, E. 2008. Compostable Polymer Materials. 1a ed. Oxford, UK: Elsevier.
- RUNT, J. & HUANG, J. 2002. Handbook of thermal analysis and calorimetry. *In: CHENG, S. Z. D. (ed.) Applications to polymers and plastics* 1a. ed. Amsterdam, Netherlands ELSEVIER SCIENCE
- SABATIER, J. 2005. Entrecruzamiento de un almidón comercial utilizando epiclorhidrina y trimetafosfato de sodio. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 8, 16-23.

- SÁENZ, C. 2006. Utilización agroindustrial del nopal. *In: (FAO-CACTUSNET), S. D. T. D. I. A. Y. A. A. C. L. C. D. L. R. I. D. C. T. D. N. (ed.) Boletín de Servicios Agrícolas de la FAO Roma: ORGANIZACIÓN DE LAS NACIONES UNIDAS PARA LA AGRICULTURA Y LA ALIMENTACIÓN.*
- SÁENZ, C., SEPÚLVEDA, E. & MATSUHIRO, B. 2004. Opuntia spp mucilage's: a functional component with industrial perspectives. *Journal of Arid Environments*, 57, 275-290.
- SEGURA, D., NOGUEZ, R. & ESPÍN, G. 2007. Contaminación ambiental y bacterias productoras de plásticos biodegradables. *Biotecnología*, 14, 361-372.
- SEPÚLVEDA, E., SÁENZ, C., ALIAGA, E. & ACEITUNO, C. 2007. Extraction and characterization of mucilage in Opuntia spp. *Journal of Arid Environments*, 68, 534-545.
- SEYMOUR, R. B. & CARRAHER JR., C. E. 2002. Introducción a la química de los polímeros. *In: DEKKER, M. (ed.) 3a Edición ed. Barcelona, España: Editorial Reverté.*
- SILVA, M. F., DA SILVA, C. A., FOGO, F. C., PINEDA, E. A. G. & HECHENLEITNER, A. A. W. 2005. Thermal and FTIR study of polyvinylpyrrolidone/lignin blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79, 367-370.
- SIONKOWSKA, A. 2011. Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review. *Progress in Polymer Science*, 36, 1254-1276.
- SKOOG, D. A., CROUCH, S. R., HOLLER, F. J. & ANZURES, M. B. 2008. *Principios de analisis instrumental / Principles of Instrumental Analysis*, Cengage Learning.
- SONG, Y. J., WANG, M., ZHANG, X. Y., WU, J. Y. & ZHANG, T. 2014. Investigation on the role of the molecular weight of polyvinyl pyrrolidone in the shape control of high-yield silver nanospheres and nanowires. *Nanoscale Research Letters*, 9, 1-8.
- SPERLING, L. H. 2006. Introduction To Physical Polymer Science. 4Th ed. New Jersey, USA: Wiley-Interscience.
- SRINIVASAN, A. & VIRARAGHAVAN, T. 2010. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *J Environ Manage*, 91, 1915-29.
- SUGIMURA, K., TERAMOTO, Y. & NISHIO, Y. 2013. Blend miscibility of cellulose propionate with poly(N-vinyl pyrrolidone-co-methyl methacrylate). *Carbohydr Polym*, 98, 532-41.

- SUN, X.-F., GAN, Z., JING, Z., WANG, H., WANG, D. & JIN, Y. 2015 Adsorption of methylene blue on hemicellulose-based stimuli-responsive porous hydrogel. *Applied Polymer Science*, 1-10.
- SUNDARARAJAN, P. R. 1999. Poly(vinyl alcohol). In: MARK, J. E. (ed.) *POLYMER DATA HANDBOOK*. New York, EUA: Oxford University Press.
- TAHIR, N., BHATTI, H. N., IQBAL, M. & NOREEN, S. 2017. Biopolymers composites with peanut hull waste biomass and application for Crystal Violet adsorption. *Int J Biol Macromol*, 94, 210-220.
- TRACHTENBERG, S. & MAYER, A. M. 1981. Composition and properties of *Opuntia ficus-indica* mucilage. *Phytochemistry*, 20, 2665-2668.
- TUNAY, O., KABDASLI, I., EREMEKTAR, G. & ORHON, D. 1996. COLOR REMOVAL FROM TEXTILE WASTEWATERS. *Water Science & Technology*, 34, 9-16.
- UDOETOK, I. A., DIMMICK, R. M., WILSON, L. D. & HEADLEY, J. V. 2016. Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorohydrin polymers in aqueous solution. *Carbohydr Polym*, 136, 329-40.
- VÁZQUEZ, O. 1994. *Extracción de coagulantes naturales del nopal y aplicación en la carificación de aguas superficiales*. Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, .
- VIEIRA, M. G. A., ALTENHOFEN DA SILVA, M., OLIVEIRA DOS SANTOS, L. & BEPPU, M. M. 2011. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, 47, 254-263.
- VUČUROVIĆ, V. M., RAZMOVSKI, R. N., MILJIĆ, U. D. & PUŠKAŠ, V. S. 2014. Removal of cationic and anionic azo dyes from aqueous solutions by adsorption on maize stem tissue. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1700-1708.
- WALTER, H. R. 1998. *Polysaccharide Dispersions: Chemistry and Technology in food*. California, USA: Academic Press.
- WINGROVE, A. S. & CARET, R. L. 1984. *Química Orgánica*, D. F., México, Harla.
- YOUNG, K. A. 2006. *The Mucilage of Opuntia ficus indica: A Natural, Sustainable, and Viable Water Treatment Technology for Use in Rural Mexico for Reducing Turbidity and Arsenic Contamination in Drinking Water*. Maestría, Universidad del Sur de Florida

- ZHANG, W., XUE, Z., YAN, M., LIU, J. & XIA, Y. 2016. Effect of epichlorohydrin on the wet spinning of carrageenan fibers under optimal parameter conditions. *Carbohydr Polym*, 150, 232-40.
- ZHANG, X., BURGAR, I., LOURBAKOS, E. & BEH, H. 2004. The mechanical property and phase structures of wheat proteins/polyvinyl alcohol blends studied by high-resolution solid-state NMR. *Polymer*, 45, 3305-3312.
- ZIA, K. M., TABASUM, S., NASIF, M., SULTAN, N., ASLAM, N., NOREEN, A. & ZUBER, M. 2017. A review on synthesis, properties and applications of natural polymer based carrageenan blends and composites. *Biological Macromolecules*, 96, 282-301.